

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE MATERIAIS - MESTRADO PROFISSIONAL**

Lívia Nadur Novaes

**Caracterização da borra de tinta desativada gerada pela
indústria automotiva**

Dezembro de 2016
Itajubá - MG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE MATERIAIS - MESTRADO PROFISSIONAL

Lívia Nadur Novaes

Caracterização da borra de tinta desativada gerada pela
indústria automotiva

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Materiais - Mestrado Profissional.

Área de concentração: Desenvolvimento, Processamento e Caracterização de Materiais

Orientadora: Prof^ª. Dra. Regina Mambeli Barros
Co-orientador: Prof. Dr. Gilbert Silva

Dezembro de 2016
Itajubá - MG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE MATERIAIS - MESTRADO PROFISSIONAL

Lívia Nadur Novaes

Caracterização da borra de tinta desativada gerada pela
indústria automotiva

Dissertação aprovada por banca examinadora em
13/12/2016, conferindo a autora o título de ***Mestre***
em Engenharia de Materiais - Mestrado
Profissional.

Banca examinadora:

Prof^ª. Dra. Regina Mambeli Barros (Orientadora)
Prof. Dr. Gilbert Silva (Co-orientador)
Prof. Dr. Geovani Rodrigues
Prof. Dr. Valdir Schalch

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por todas as bênçãos concedidas e pela proteção nas estradas para a elaboração deste trabalho.

Aos meus pais, Leila Lúcia Nadur e Sumair dos Santos Ferreira e meu irmão Nelson, por todo incentivo, apoio e compreensão nos vários finais de semana que não pude estar junto a eles. Ao meu noivo, Thiago Xavier, pelo suporte e paciência.

Agradeço a minha orientadora Prof^ª. Dra. Regina Mambeli Barros pela oportunidade em elaborar esta dissertação e ao meu co-orientador Prof. Dr. Gilbert Silva pelo extremo apoio ao desenvolver os ensaios.

À empresa em que atuo profissionalmente, bem como à empresa geradora do resíduo caracterizado neste trabalho, agradeço pela parceria.

Aos colegas de profissão Lucas Velloso Alves pelo apoio nos ensaios laboratoriais, Maria Betânia Tavares Ribeiro e Alessandra Olímpio Rodrigues pelo incentivo e levantamento de dados, Pablo Forlan Franco Martins pelo apoio no momento da estruturação dos resultados e Carina Carvalho Ferreira pelo incentivo desde mesmo antes do processo seletivo da Unifei.

Quanto aos ensaios e orientação, agradeço imensamente a Prof^ª. Dra. Milady Renata Apolinário da Silva, Prof^ª. Dra. Geise Ribeiro e Prof^ª. Dra. Daniela Sachs.

Aos técnicos dos laboratórios Thaianne Esquierdo Silva, Rodrigo Sebastião Henrique e Flávia Mara de Oliveira minha gratidão pelo acompanhamento e aprendizagem.

"Só se pode alcançar um grande êxito quando nos mantemos fiéis a nós mesmos" (Friedrich Nietzsche).

RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido em função do grande aumento na geração de borra de tinta no segmento da indústria automotiva. O resíduo gerado nas Cabines de Pintura após a realização do tratamento de água, atualmente, é destinado ao coprocessamento de grandes cimenteiras como forma de combustível em altos fornos. Para que se possa avaliar exatamente o tipo de resíduo que está sendo enviado a outro processo, este trabalho tem o intuito de caracterizar a borra de tinta misturada e desativada entre *primer*, *base coat* e verniz e comparar com a borra de tinta desativada somente de Verniz, seja na forma *in natura* ou após o tratamento térmico. Os resíduos foram submetidos às temperaturas de queima escalonada de 200°C, 600°C e 1.000°C, em um forno elétrico, a fim de verificar a perda de massa em cada uma das etapas, sendo chamado este procedimento de tratamento térmico. As caracterizações foram realizadas por meio das técnicas de análises térmicas por Termogravimetria (TG/DTG), análise mineralógica por Difractometria de Raios X (DRX), análises químicas por Microscopia de Varredura Eletrônica e Sistema de Energia Dispersiva (MEV/EDS), Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FT-IR), Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) e Espectroscopia de Chama, e análise do tamanho das partículas, por meio do ensaio de Granulometria. Algumas caracterizações foram realizadas com os resíduos *in natura* e outras após o tratamento térmico, dependendo do tipo de caracterização. Como principais resultados, a análise térmica mostrou redução de aproximadamente 95,49% em massa para a primeira amostra e 99,49% para a amostra de verniz desativada, seguido de uma variação não significativa a partir de 533°C, em função da grande quantidade de umidade, compostos orgânicos voláteis e matéria orgânica presente nas amostras. A caracterização mineralógica por DRX apresentou como principais minerais a rutila (TiO₂), óxido de alumínio (Al₂O₃), quartzo (SiO₂) e lazurita (Na_{8,56}(Al₆Si₆O₂₄)(SO₄)_{1,56}S₄₄). A caracterização morfológica por MEV/EDS demonstrou a presença de aglomerados heterogêneos e tamanhos variando entre 2 µm e 300 µm para a amostra de borra de tinta misturada e desativada e 3 e 250 µm para a amostra de verniz desativada. As amostras na forma *in natura* apresentaram substâncias cancerígenas. Já as borras desativadas, após o tratamento térmico, não apresentaram componentes prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente, podendo ser encapsuladas em diversos tipos de materiais.

Palavras Chave: Borra de tinta, Caracterização, Resíduos sólidos

ABSTRACT

This work was developed due to the great increase in paint sludge generation in the automotive industry. The waste generated in the paint booths after water treatment is currently used for the coprocessing of large cement plants as a form of fuel in blast furnaces. In order to evaluate the type of waste that is being sent into another process, we characterized the blended and deactivated paint sludge between primer, base, and varnish and compared that sludge with the paint thinner only deactivated from Varnish, either in the in natura form or after the heat treatment. For the heat treatment, the residues were subjected to the staged burning temperatures of 200°C, 600°C, and 1,000°C in an electric oven in order to verify the loss of mass in each of the stages. The characterization was carried out by means of thermogravimetry (TG / DTG), mineralogical analysis by X-ray diffraction (XRD), chemical analyzes by Electron Scanning Electron Microscopy and Dispersive Energy System (MEV / EDS), Vibrational Spectroscopy (FT-IR), Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) and Flame Spectroscopy, and particle size analysis, by means of the Granulometry assay. Some characterizations were performed with the in natura and other residues after the heat treatment, depending on the type of characterization. As the main results, the thermal analysis showed a reduction of approximately 95.49% by mass for the first sample and 99.49% for the varnish sample deactivated, followed by a non significant variation from 533°C, due to the large amount of Moisture, volatile organic compounds and organic matter present in the samples. The mineral characterization by XRD was Rutile (TiO₂), Aluminum Oxide (Al₂O₃), Quartz (SiO₂) and Lazurite (Na_{8.56} (Al₆Si₆O₂₄) (SO₄) 1,56S₄₄). The morphological characterization by MEV / EDS demonstrated the presence of heterogeneous agglomerates and sizes ranging from 2 µm to 300 µm for the mixed and deactivated paint slurry sample and 3 and 250 µm for the discolored varnish sample. The samples in the in natura form showed carcinogenic substances. On the other hand, the lees deactivated, after the heat treatment, did not present components harmful to human health and the environment, and could be encapsulated in several types of materials.

Keywords: Paint sludge, Characterization, Solid waste.

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRAFATI	Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas
ANFAVEA	Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
CEQ	Centro de Estudo em Química
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
COV	Composto Orgânico Volátil
CP	Cabine de Pintura
CPS	Cabine de Pintura Seca
CPU	Cabine de Pintura Úmida
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
DRX	Difratometria de Raios X
EDS	Sistema de Energia Dispersiva
EPA	Environmental Protection Agency
ERE	Elétrons Retroespalhados
ES	Elétrons Secundários
ETEI	Estação de Tratamento de Efluentes Industriais
FISPQ	Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos
FT-IR	Transformada de Fourier
HF	Ácido Fluorídrico
IFQ	Instituto de Física e Química
KeV	Quilograma elétron-volt
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

NBR	Norma Brasileira Registrada
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PA	Para Análise
pH	Potencial Hidrogeniônico
PNMA	Política Nacional de Meio Ambiente
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PTACP	Programa de Tratamento de Água de Cabines de Pintura
TG/DTG	Análise Termogravimétrica
TT	Tratamento Térmico
UV	Ultravioleta

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Processo de CPU. Fonte: Europint (2013).	20
Figura 2 Processo de CPU. Fonte: Cardan minas (2013).	21
Figura 3 Etapas do processo de Tratamento de Água das CPUs. Fonte: autor (2014).	24
Figura 4 Sistema esquemático da CPU. Fonte: Thierica de Mexico (2010).	24
Figura 5 Formação da borra de tinta pelo Extrator Automático. Fonte: autor (2014).	25
Figura 6 Acondicionamento da borra de tinta no bag após o Extrator de Borra Automático. Fonte: autor (2014).	25
Figura 7 (A) Flotação da borra de verniz desativada e aglomerada após o tratamento de água das CPUs. (B) Flotação da borra de tinta misturada, desativada e aglomerada após o tratamento de água das CPUs. Fonte: autor (2013).	26
Figura 8 (A) Tratamento de água inadequado com formação de borra de tinta ativada e água turva. (B) Tratamento de água adequado com formação de borra de tinta desativada e água cristalina. Fonte: autor (2013).	27
Figura 9 Fluxograma de preparo das amostras e técnicas para a caracterização.	44
Figura 10 Moagem manual da amostra com o auxílio de: (A) um almofariz e (B) pistilo (direita) e almofariz (esquerda). Fonte: autor (2014).	47
Figura 11 (A) adição de HF para abertura das amostras. (B) amostras inseridas na estufa. (C) amostras após diluição e filtração. Fonte: autor (2015).	49
Figura 12 Equipamentos utilizados no ensaio de TT. (A) Balança Shimadzu AY 220. (B) Mufla Fornitec. (C) Dessecador. Fonte: autor (2014).	50
Figura 13 Equipamento de TG. Fonte: autor (2016).	51
Figura 14 Equipamento de Infravermelho da marca PerkinElmer (A) e amostra adicionada ao equipamento (B). Fonte: autor (2015).	52
Figura 15 Equipamento de Difração de Raios X (A) e o molde metálico posicionado no difratômetro de raios X (B). Fonte: autor (2014).	53
Figura 16 (A) representa a amostra sobre os <i>strubs</i> . (B) corresponde a Metalizadora Quorum Q150R ES.	54
Figura 17 Conjunto de equipamentos MEV/EDS. Fonte: autor (2014).	54
Figura 18 Equipamento medidor de tamanho de partículas. Fonte: autor (2014).	55

Figura 19 Análise de Absorção Atômica: (A) Equipamento de AAS (superior); (B) Solução padrão para elaboração da curva (inferior esquerdo); e (C) AAS em funcionamento (inferior direita). Fonte: autor (2014).....	56
Figura 20 Equipamento de Espectroscopia de Chama (A). Inserção da solução padrão no equipamento (B). Fonte: autor (2015).	57
Figura 21 Análise térmica da amostra de borra de tinta misturada e desativada.....	58
Figura 22 Análise térmica da amostra de borra de verniz desativada.	59
Figura 23 Curvas TG/DTG da amostra de borra de tinta misturada e desativada.....	61
Figura 24 Curvas TG/DTG da amostra de borra de verniz desativada	62
Figura 25 Espectro Vibracional no Infravermelho da amostra de borra de tinta misturada e desativada <i>in natura</i>	64
Figura 26 Espectro Vibracional no Infravermelho da amostra de borra de tinta misturada e desativada após TT	67
Figura 27 Espectro Vibracional no Infravermelho da amostra de borra de verniz desativada <i>in natura</i>	68
Figura 28 Espectro Vibracional no Infravermelho da amostra de borra de verniz desativada após TT	71
Figura 29 Difratoograma de raios X da amostra de borra de tinta misturada e desativada.....	73
Figura 30 Difratoograma de raios X da amostra de borra de verniz desativada	75
Figura 31 Micrografia da amostra de borra de tinta desativada	77
Figura 32 Micrografia da amostra de borra de tinta desativada	77
Figura 33 (A) Micrografia da amostra de borra de tinta misturada e desativada; (B) Análise química elementar por meio de EDS da micrografia apresentada em (A).	78
Figura 34 (A) Micrografia da amostra de borra de tinta misturada e desativada; (B) Análise química elementar por meio de EDS da micrografia apresentada em (A)	79
Figura 35 Micrografia da amostra de borra de verniz desativada	82
Figura 36 Micrografia da amostra de borra de verniz desativada	82
Figura 37 (A) Micrografia da amostra de borra de verniz desativada. (B) Análise química elementar por meio de EDS da micrografia apresentada em (A)	83
Figura 38 (A) Micrografia da amostra de borra de verniz desativada. (B) Análise química elementar por meio de EDS da micrografia apresentada em (A).	84
Figura 39 Distribuição granulométrica discreta e acumulada da amostra de borra de tinta misturada e desativada.....	87

Figura 40 Distribuição granulométrica discreta e acumulada da amostra de borra de verniz desativada	88
Figura 41 Curva de calibração AAS para análise de Ferro	90
Figura 42 Curva de calibração AAS para análise de titânio	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Volume produzido de tintas no Brasil (em milhões de litros). Fonte: ABRAFATI (2016).	28
Tabela 2 Tipos de Resinas utilizadas nas tintas da empresa geradora das borras em estudo. Fonte: autor (2014).	31
Tabela 3 Composição química dos solventes utilizados na preparação das tintas da empresa geradora das borras em estudo. Fonte: autor (2014).	32
Tabela 4 Aditivos e sua respectiva função. Fonte: CETESB (2008).	33
Tabela 5 Materiais e composição química adicionados a água das CPUs para a formação das borras em estudo. Fonte: autor (2016).	34
Tabela 6 Classificação dos resíduos sólidos quanto à periculosidade (ABNT, 2004a).	37
Tabela 7 Demonstração do esquema adotado para a preparação das amostras quanto a caracterização através de AAS e Espectroscopia de Chama.	48
Tabela 8 Avaliação das principais incidências do espectro da amostra de borra de tinta misturada e desativada <i>in natura</i>	65
Tabela 9 Avaliação das principais incidências do espectro da amostra de borra de verniz desativada <i>in natura</i>	69
Tabela 10 Principais minerais presentes na amostra de borra de tinta misturada e desativada.	74
Tabela 11 Principais minerais presentes na amostra de borra de verniz desativada.	75
Tabela 12 Análise química elementar da amostra de borra de tinta misturada e desativada, referente ao espectro de EDS da Fig. 37 (B).	79
Tabela 13 Análise química elementar da amostra de borra de tinta desativada, referente ao espectro de EDS da Fig. 38 (B).	80
Tabela 14 Análise química elementar da amostra de borra de verniz, referente ao espectro de EDS da Figura 39 (B).	84
Tabela 15 Análise química elementar da amostra de borra verniz, referente ao espectro de EDS da Figura 40 (B).	85
Tabela 16 Diâmetro equivalente das partículas da amostra de borra de tinta misturada e desativada	88
Tabela 17 Diâmetro equivalente das partículas da amostra de borra de verniz desativada.....	89
Tabela 18 Resultados da concentração de ferro na amostra de borra de tinta misturada e desativada <i>in natura</i>	90

Tabela 19 Resultados da concentração de ferro da amostra de borra de tinta misturada e desativada após TT	91
Tabela 20 Resultados da concentração de ferro da amostra de borra de verniz <i>in natura</i>	91
Tabela 21 Resultados da concentração de ferro da amostra de borra de verniz desativada após o TT	91
Tabela 22 Resultados da concentração de titânio da amostra de borra de tinta misturada e desativada <i>in natura</i>	93
Tabela 23 Resultados da concentração de titânio da amostra de borra de tinta misturada e desativada após o TT	93
Tabela 24 Resultados da concentração de titânio da amostra de borra de verniz <i>in natura</i>	94
Tabela 25 Resultados da concentração de titânio da amostra de borra de verniz desativada após o TT	94
Tabela 26 Comparação das médias das concentrações de ferro e titânio entre as amostras	94
Tabela 27 Concentração de sódio e potássio da amostra de borra de tinta misturada e desativada <i>in natura</i>	95
Tabela 28 Concentração de sódio e potássio da amostra de borra de tinta misturada e desativada após TT	96
Tabela 29 Concentração de sódio e potássio da amostra de verniz desativada <i>in natura</i>	96
Tabela 30 Concentração de sódio e potássio da amostra de borra de verniz desativada após o TT	97
Tabela 31 Comparação das médias das concentrações de sódio e potássio entre as amostras.	97

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 PROCESSOS DA INDÚSTRIA AUTOMOTIVA.....	18
3.1.1 Tipos de Cabines de Pintura utilizadas na Indústria Automotiva.....	19
3.1.2 Tratamento de Água das Cabines de Pintura Úmidas	21
3.2 TINTAS E VERNIZES	27
3.2.1 Resinas.....	29
3.2.2 Pigmentos	31
3.2.3 Solventes.....	32
3.2.4 Aditivos	33
3.3 RESÍDUOS SÓLIDOS.....	35
3.3.1 Classificação dos Resíduos Sólidos.....	36
3.3.2 Resíduos de Borra de Tinta Automotiva	37
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS.....	39
3.4.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTG).....	39
3.4.2 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FT-IR).....	40
3.4.3 Difractometria de Raios X (DRX)	41
3.4.4 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS)	42
3.4.5 Tamanho de Partículas.....	43
3.4.6 Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)	43
3.4.7 Espectroscopia de Chama.....	44
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1 MATERIAIS.....	45
4.1.1 Coleta das amostras	45
4.1.2 Preparação das amostras.....	46
4.1.2.1 Preparação das amostras do modo <i>in natura</i>	46
4.1.2.2 Preparação das amostras após TT.....	46

4.2 MÉTODOS.....	49
4.2.1 Análises Térmicas (TT e TG/DTG).....	49
4.2.2 Espectroscopia vibracional no infravermelho (FT-IR).....	51
4.2.3 Difratometria de Raios X (DRX)	52
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) 53	
4.2.5 Ensaio de Tamanho de Partículas	55
4.2.6 Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)	55
4.2.7 Espectroscopia de Chama.....	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 TRATAMENTO TÉRMICO (TT)	57
5.1.1 Perda de massa da amostra de borra de tinta misturada e desativada	57
5.1.2 Perda de massa da amostra de borra de verniz desativada	59
5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)	60
5.2.1 Perda de massa da amostra de borra de tinta misturada e desativada	60
5.2.2 Perda de massa da amostra de borra de verniz desativada	61
5.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO (FT-IR).....	63
5.3.1 Amostra de borra de tinta misturada e desativada <i>in natura</i>	63
5.3.2 Amostra de borra de tinta misturada e desativada após TT.....	66
5.3.3 Amostra de borra de verniz desativada <i>in natura</i>	68
5.3.4 Amostra de borra de verniz após TT	70
5.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	72
5.4.1 Amostra de borra de tinta misturada e desativada.....	73
5.4.2 Amostra de borra de verniz desativada.....	74
5.5 MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA (MEV).....	76
5.5.1 Amostra de borra de tinta misturada e desativada.....	76
5.5.2 Amostra de borra de verniz desativada.....	81
5.6 ENSAIO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS	87
5.6.1 Amostra de borra de tinta misturada e desativada.....	87
5.6.2 Amostra de borra de verniz desativada.....	88
5.7 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS).....	89
5.7.1 Análise da concentração de Ferro.....	90
5.7.2 Análise da concentração de Titânio.....	92
5.8 ESPECTROSCOPIA DE CHAMA	95
6. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	99
6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	100
BIBLIOGRAFIA	101

ANEXO A.....	107
ANEXO B.....	108

1. INTRODUÇÃO

A indústria automotiva cresceu significativamente no Brasil nos últimos anos, apesar de ser altamente dependente da economia do país. Este crescimento pode ser em função do automóvel não ser mais um item de luxo e, sim, um meio de transporte de extrema importância para a sociedade, assim como decorrente dos incentivos como crédito acessível disponível no Brasil em anos passados. Com o aumento do poder aquisitivo da população, os fabricantes nacionais elevaram a diversidade dos seus produtos até o ponto de, atualmente, quase todas as montadoras possuírem veículos em todas as categorias para suprir a competitividade.

Mesmo com a incerteza econômica que o país atualmente vem enfrentando, bem como a alta da inflação, dados da Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA, 2016) revelam que no ano de 2015 foram produzidos um total de 2.333.861 veículos leves e até outubro de 2016, 1.493.022 veículos leves.

Para suprir esta demanda e aumentar a competitividade, as montadoras elevaram os parâmetros de qualidade. Nestas condições, os setores de acabamentos como estofados, comandos eletrônicos, assim como a pintura das peças automotivas sofreram um considerável avanço. Com relação ao processo de pintura, a borra de tinta é gerada após o tratamento de água das Cabines de Pintura, nas indústrias automotivas que possuem o processo de pintura com Cabine Úmida (cortina d'água). Esta borra de tinta é o resíduo tratado no presente estudo.

Segundo a Companhia Ambiental do estado de São Paulo CETESB (2008), a tinta é composta basicamente por solventes, resinas, pigmentos e aditivos. Quanto a estatística referente ao consumo de tinta no Brasil, a Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas (ABRAFATI, 2016), menciona que o país é um dos cinco maiores mercados mundiais de tintas, com a produção de 1,318 bilhões de litros de tintas em 2015, totalizando um faturamento líquido de US\$ 3,054 bilhões ou R\$ 10,174 bilhões no mesmo ano, sendo que o segmento da indústria automotiva corresponde a 2,5% deste volume total. Desta forma, é possível mensurar a grande geração de borra de tinta.

Em virtude da grande geração de resíduos sólidos, é necessário um controle e fiscalização rígidos. No Brasil, a lei 12.305, de 02 de agosto de 2010 (BRASIL, 2010b), refere-se a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), dispondo sobre seus princípios, objetivos e instrumentos, quanto a gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos,

incluídos os perigosos, às responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis. Desta forma, a lei menciona a destinação final ambientalmente adequada de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos. A lei 12.305 é regulamentada pelo Decreto 7.404, de 23 de dezembro de 2010 que institui a PNRS, cria o Comitê Interministerial da Política Nacional de Resíduos Sólidos e o Comitê Orientador para a Implantação dos Sistemas de Logística Reversa, e dá outras providências (BRASIL, 2010a).

Na região do sul de Minas há diversas empresas do segmento automotivo que geram borra de tinta e possuem um custo com o seu tratamento e destinação final que devem ser ambientalmente corretos. O presente trabalho utiliza a borra de tinta de uma indústria automotiva da região, cuja geração do resíduo é em torno de 10 a 12 toneladas por mês, correspondendo a um custo mensal em 2016 de R\$4.380,00 a R\$5.256,00 com transporte e disposição final. Portanto, o custo anual total com a destinação pode atingir R\$63.072,00.

O resíduo de borra de tinta é classificado como Classe I pela Norma ABNT NBR 10.004/04 (ABNT, 2004a), cujo código de identificação é F017 – Resíduos e lodos de tintas provenientes de pintura industrial. Portanto, a destinação deve ser cuidadosa e seguir rigorosamente os padrões, normas e legislação ambientais. Segundo Mello (2002), atualmente, as indústrias participam mais ativamente no cumprimento de sua responsabilidade com o meio ambiente. A globalização e o incremento do arcabouço legal ambiental fomentam as indústrias a cumprirem suas obrigações ambientais e a serem mais competitivas por meio da produção de baixo custo e manutenção da qualidade e serviços.

Para que se possa aumentar a competitividade destas empresas automotivas será necessário diminuir as despesas. Portanto, a caracterização da borra de tinta misturada e desativada que é a borra de tinta geral enviada para a destinação final atual, bem como a caracterização da borra somente de verniz desativada poderá aumentar as possibilidades de novas destinações, talvez de menor custo e, também, de menor impacto ambiental.

Desta forma, o presente trabalho pretende caracterizar os dois resíduos para que possa comparar as características químicas, mineralógicas, granulométricas e morfológicas entre os mesmos, tanto na forma *in natura*, como na forma seca, ou seja, após o tratamento térmico (TT). Após a avaliação entre as caracterizações, avaliar uma nova destinação a estes resíduos sólidos que tanto vem crescendo na atualidade.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho objetiva caracterizar a borra de tinta misturada e desativada e a borra de verniz desativada gerada pela indústria automotiva, após análise da hierarquia de resíduos, para a avaliação dos riscos ambientais e para a saúde humana, consequentemente, também visa a caracterização de forma geral, para que se ofereça subsídios quanto a sua classificação visando outra possibilidade de reuso na cadeia produtiva ou ainda, destinação final.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Constituem-se objetivos específicos do presente trabalho:

- a) Realizar o tratamento térmico (TT) da borra de tinta misturada e desativada e da borra de verniz desativada gerada pela indústria automotiva;
- b) Realizar a caracterização dos resíduos antes e após o TT;
- c) Comparar as caracterizações das borras de tinta misturada e verniz, ambas desativadas, para que se possa avaliar se há diferença entre os dois resíduos;
- d) Analisar a possibilidade de uma outra alternativa quanto a possibilidade de reuso na cadeia produtiva ou, em relação à destinação final atual.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSOS DA INDÚSTRIA AUTOMOTIVA

A indústria automotiva cresceu consideravelmente nos últimos anos a despeito de uma queda em decorrência de crise na economia. Esta informação não é apenas sentida pelos fornecedores de produtos químicos para tratamento de água de Cabines de Pintura (CP) e, sim, comprovada em função do aumento nas vendas de veículos, onde a Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA, 2014) demonstra a produção de 188.600 veículos em setembro de 2006 e, no mesmo mês de 2014, a produção atingiu 300.806 unidades.

A medida que a indústria automotiva se instala em uma região, as indústrias de autopeças também se instalam naturalmente na mesma região geográfica, sendo este processo para se tornar a logística mais descomplicada e com menores custos de transporte.

Segundo Salihoglu e Salihoglu (2016), a indústria automotiva possui quatro etapas diversas de processamento, cujas as empresas de fabricação de peças para as montadoras também podem possuir. O primeiro processo corresponde a estamparia das partes metálicas ou injeção das peças plásticas, onde na estamparia as chapas de aço ou rolos de alumínio são cortados e moldados pelas prensas, como exemplos de peças estampadas são as chaparias das carrocerias e portas. Já na injeção, os granulados plásticos são inseridos nas injetoras para adquirirem o formato. Como exemplo de peças injetadas para automóveis são os para-choques, porta-copos, acionadores de vidros, painéis, etc.

O próximo processo de produção de um automóvel é o de soldagem das partes metálicas que foram estampadas ou a montagem das peças injetadas. Nesta etapa são controladas as peças que são soldadas, parafusadas e/ou coladas.

O terceiro processo é referente a pintura das partes que serão agregadas aos automóveis. Esse processo, bem como os anteriores, a própria montadora pode realizar dentro da própria planta ou pode ocorrer a terceirização de todos e quaisquer processos antecedentes. Quando ocorre a terceirização, são as indústrias de autopeças que realizam toda a fabricação e entregam as peças prontas para a montadora apenas realizar o quarto processo que seria a montagem do veículo em si.

Para que se possa enfatizar o processo de pintura, ainda de acordo com Salihoglu e Salihoglu (2016), as peças deverão ser limpas e desengraxadas por banho de imersão ou pulverização e, posteriormente, receber um tratamento de fosfato de zinco para a proteção

contra corrosão, quando se trata de peças metálicas. No processo de injeção plástica, a limpeza e o desengraxe são fundamentais, não sendo necessário o tratamento contra a corrosão.

No processo de pintura em si, as peças recebem três ou quatro camadas de pintura, sendo a primeira camada responsável pela proteção e as demais para conferir brilho de longa duração e lustro. A pintura pode ser aplicada em ambos componentes sejam fundidos, injetados e/ou estampados, pois atualmente, o acabamento veicular exige grande qualidade para a melhor forma estética e, também, serve como proteção, visando garantir a durabilidade do produto final.

É no setor da pintura que se pode realizar os diferenciais do produto, tais como pintura metálica na carroceria, mudança de cor nas maçanetas, cores diferenciadas nas partes internas, brilho nos painéis. Estes últimos utilizados principalmente, nos acessórios *touch screen*.

3.1.1 Tipos de Cabines de Pintura utilizadas na Indústria Automotiva

Como supracitado, um dos principais processos do segmento automotivo é o processo de Pintura, cujos resíduos de borra de tinta a base de solventes de uma indústria de autopeças de injeção plástica são objetos do presente estudo.

Existem dois tipos de equipamentos em que a Pintura pode ser realizada: Cabine de Pintura Seca (CPS) e Cabine de Pintura Úmida (CPU). O primeiro tipo possui filtros secos para evitar que a tinta não aderida à peça (*over spray*), seja emitida ao meio ambiente e, no segundo tipo de equipamento (CPU), também discutido neste trabalho, é aquela na qual a água tem a mesma função do filtro seco da CPS.

A instalação de CPU é a mais comum para o processo das indústrias automotivas, pois a água é tratada e mantida no circuito por muito tempo, evitando a troca constante de filtros secos (produto utilizado nas CPSs). Também, é mais utilizada nas indústrias automotivas, em função do menor risco de incêndios, pois a água faz com que o solvente não permaneça em suspensão no ar.

Salihoglu e Salihoglu (2016) explica todo o processo de pintura citando que a pulverização das tintas é realizada através de uma CPU com poderosos sistemas de exaustão, cortinas de água descendo nas laterais, frente e chão.

Portanto, grande parte da tinta que sai dos robôs e/ou pistolas não chega ao substrato que está sendo pintado e forma uma fina nevoa de tinta no ar ao redor da peça, sendo esta

porção de tinta que não se adere ao substrato chamada de *over spray*. O *over spray* tem que ser removido do ar. Para isso o ar contaminado é empurrado através da exaustão na CPU. Uma cortina circulante de água é mantida através da passagem do ar de tal maneira que o ar tem que atravessar a cortina para chegar aos exaustores. A medida que o ar passa pela cortina de água o *over spray* é retirado do ar. A cortina de água ajuda a purificar o fluxo de ar dentro da CPU ao parcialmente absorver o *over spray*.

O ar da CPU que sai do sistema passa por uma camada de filtros para remover o restante das partículas de tinta para que as mesmas não sejam enviadas ao meio ambiente. As Figuras 1 e 2 demonstram uma CPU, onde é possível observar os pintores, o substrato que será pintado e a água na parte frontal do pintor que recebe a tinta que não é aderida à peça (*over spray*).

O *over spray* de tintas líquidas, segundo Albu e Cheung (2008) é de 20% a 50%. Já Viguri (2005), menciona que 40% da tinta usada é transformada em borra de tinta. Na autopeça do presente estudo, o *over spray* é considerado em torno de 75% já que os substratos possuem tamanho pequenos e são pintados em grande quantidade de uma só vez.

Figura 1 Processo de CPU. Fonte: Europint (2013).



Figura 2 Processo de CPU. Fonte: Cardan minas (2013).



Dentro das etapas da Pintura, seja na utilização do processo na CPS ou CPU são aplicadas três camadas de tinta para a total cobertura do substrato. Salihoglu e Salihoglu (2016) cita que as pinturas automotivas são formuladas de acordo com seu propósito de uso: *primer*, *base coat* e acabamentos especiais como verniz fosco e verniz brilhoso.

A primeira camada corresponde ao *primer*, sendo este o responsável pela camada protetiva da peça. A segunda camada pode ser de esmalte ou *base coat* com a finalidade de apresentar cor ao substrato e, por último, a camada de brilho que é realizada por meio da aplicação do verniz.

3.1.2 Tratamento de Água das Cabines de Pintura Úmidas

O programa de tratamento de água das CPU vem crescendo gradativamente nos últimos anos em função do aumento significativo do processo de pintura da indústria automotiva. Este tipo de tratamento faz com que a água permaneça no circuito por, pelo menos, dois anos e, se realizado corretamente, deve incluir todo o processo de desativação, aglomeração e remoção da borra de tinta.

O circuito de água das CPUs possui bombas de recirculação de água, canaletas, tubulações, bicos aspersores que formam a cortina d'água e, essencialmente, extrator de borra

automático. A tinta, ao entrar em contato imediato com a água deve ser desativada, ou seja, deve eliminar a característica grudenta permanecendo inerte (não grudenta). Estas condições de desativação evitam entupimentos no sistema (bombas, tubulações e equipamentos), aumentando a produtividade da empresa e diminuindo consideravelmente paradas para manutenção e limpeza.

Os objetivos do tratamento de água das CPUs são romper a cadeia natural da tinta, facilitar a remoção da borra de tinta, prevenir a formação de espumas e odores, evitar a emissão atmosférica de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) e particulados para o meio ambiente e controlar os processos corrosivos por meio da manutenção do pH na faixa ideal.

Salihoglu e Salihoglu (2016) relata que a água da CPU é, geralmente, tratada com produtos químicos tais como desativantes, alcalinizantes, floculantes, agentes antiespumantes e biocida para a formação da borra de tinta. Desta maneira os produtos químicos afetam as características da borra.

Realmente todos os produtos citados acima são utilizados para a formação da borra de tinta desativada, porém o uso de biocidas não é adequado para o programa de tratamento da borra de tinta em estudo. A utilização de antiespumante também não é frequente. Outra diferença entre o estudo de Salihoglu e Salihoglu (2016) e o presente trabalho seria o valor de manutenção do pH, sendo o pH do presente estudo na faixa entre 8,00 e 8,50 e o ambiente de trabalho das empresas turcas seria com pH baixo não mencionando faixa de valores.

Ainda, segundo Salihoglu e Salihoglu (2016), a presença de resinas de pintura não curadas formam um filme mediante calor fazendo a borra ficar grossa, densa e de difícil manuseio. Por esta razão agentes desativantes são acrescentados na água para retirar a característica grudenta da própria tinta e não causar incrustações no sistema de água das CPUs. O termo matar a tinta geralmente se refere ao ato de desativação da tinta que foi pulverizada nas CPUs. O desativante é um produto especial para romper a cadeia polimérica da tinta, transformando a borra de tinta em partículas floculantes não aderentes. Estes produtos são polímeros orgânicos de cadeia longa com grupos carregados ao longo do comprimento da cadeia. Essas cargas são responsáveis pela neutralização das cargas na superfícies dos glóbulos das tintas. Todo esse processo de desativação resulta na formação de partículas neutralizadas, desativadas e não aderentes.

Os Floculantes são polímeros de emulsão líquida para um máximo de recuperação de partículas de tintas desativadas. Os floculantes fazem a borra flutuar na superfície onde a borra pode rapidamente ser removida do sistema através de um raspador.

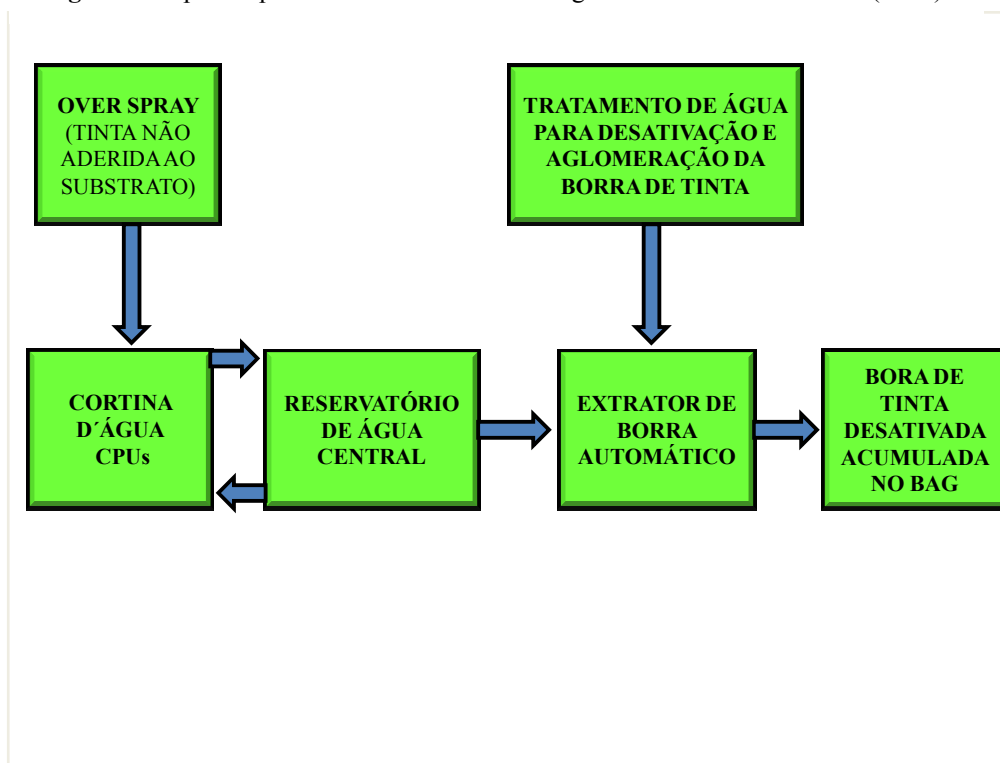
Essa mistura de água e tinta desativada floculada é chamada de borra de tinta desativada. Lembrando que a água após o tratamento químico é recirculada de volta ao sistema da CPU.

A borra de tinta desativada é um material muito complexo, pois contém resinas poliméricas não curadas, pigmentos, agentes de cura, agentes de flotação e outros ingredientes menores na formulação. Em acréscimo, a borra contém água e uma variedade de solventes orgânicos (SALIHOGU e SALIHOGU, 2016).

É possível visualizar por meio da Figura 3, o fluxo de água no circuito da CPU, na qual, primeiramente, a água da cortina d'água recebe a tinta que não é aderida ao substrato, ou seja, o *over spray*. A água com presença de tinta será encaminhada para o reservatório de água central onde parte da água será bombeada novamente do reservatório central para a cortina d'água, finalizando o primeiro circuito do sistema (reservatório central e cortina d'água). Lembrando que a tinta ao entrar em contato com a água da cortina d'água imediatamente apresentará característica não grudenta em virtude do tratamento de água.

A segunda etapa do processo ocorre no momento em que a água do reservatório central, juntamente com a borra de tinta desativada, é bombeada para o extrator de borra automático, local este em que ocorrerá a adição dos produtos químicos para a completa desativação, aglomeração e flotação da borra de tinta. Após o tratamento químico no extrator, a borra flotada, desativada e aglomerada será raspada para o bag e a água cristalina retornará para o reservatório central, finalizando o segundo circuito do processo (reservatório central e extrator de borra automático).

Figura 3 Etapas do processo de Tratamento de Água das CPUs. Fonte: autor (2014).



Para melhor entender o circuito de água das CPUs, as figuras 4, 5, 6 demonstram as imagens reais do reservatório de água, bomba de recirculação de água, tubulações, extrator de borra automático e acondicionamento da borra de tinta no bag após a remoção do circuito.

Figura 4 Sistema esquemático da CPU. Fonte: Thierica de Mexico (2010).

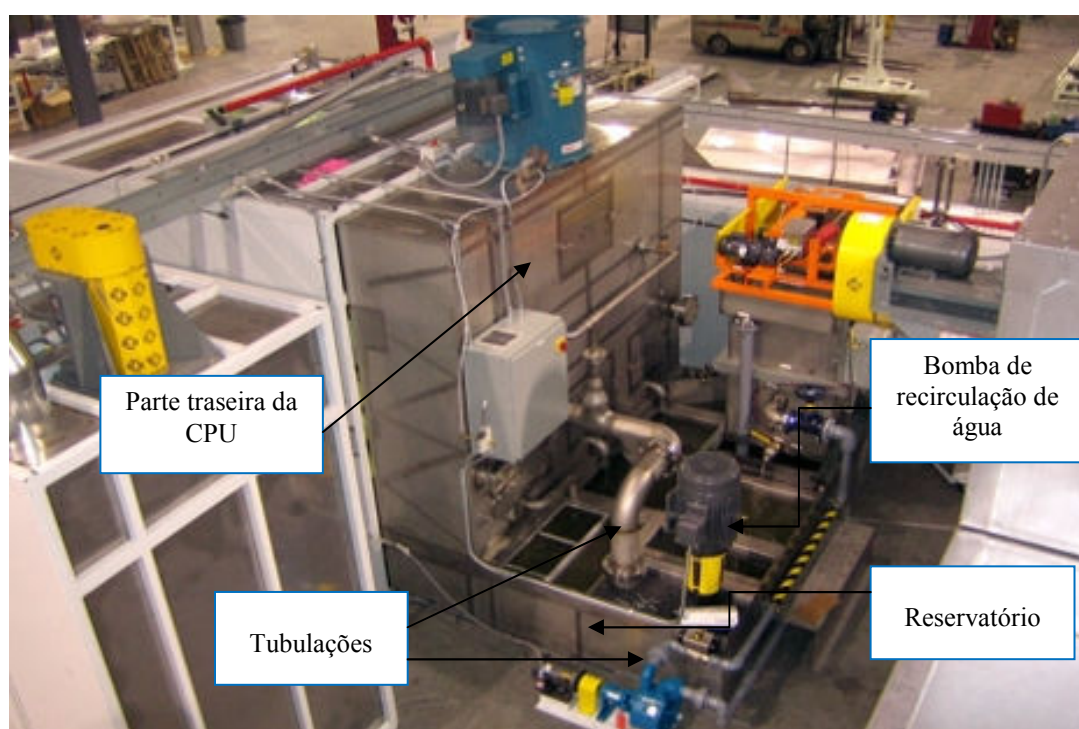


Figura 5 Formação da borra de tinta pelo Extrator Automático. Fonte: autor (2014).

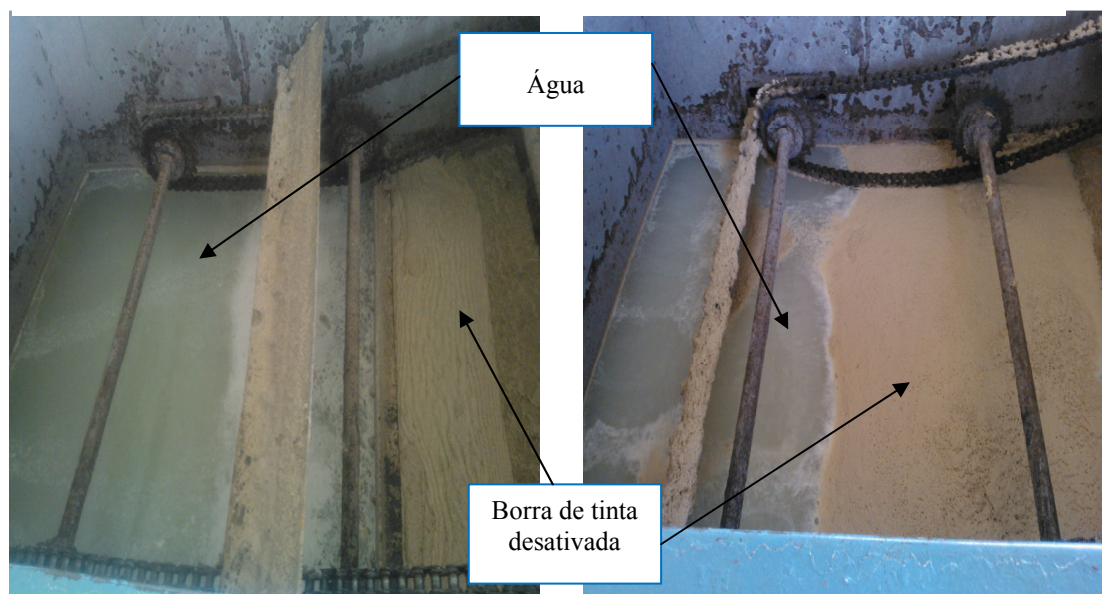
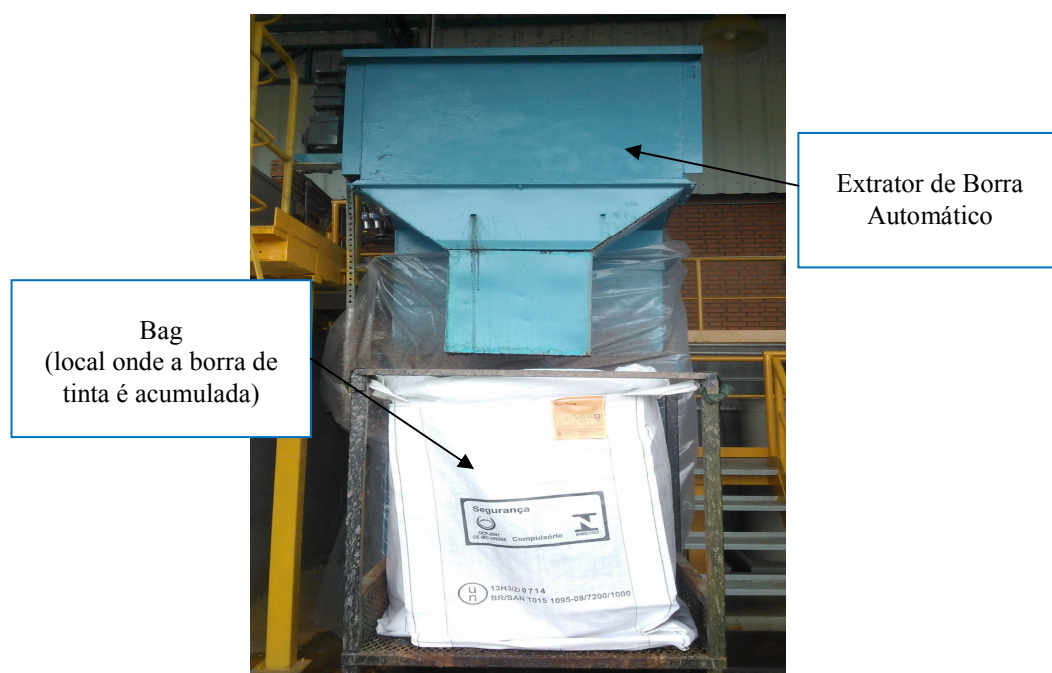


Figura 6 Acondicionamento da borra de tinta no bag após o Extrator de Borra Automático. Fonte: autor (2014).



Nas figuras 7 (A) e 7 (B) é possível observar a água cristalina na parte inferior do vidro e a borra de tinta desativada e aglomerada na superfície, após o tratamento de água das CPUs. Devido à completa separação da borra de tinta da água, ou seja, formação da borra de tinta sobrenadante, o resíduo é facilmente removido do sistema por meio do uso de uma peneira ou um raspador.

Figura 7 (A) Flotação da borra de verniz desativada e aglomerada após o tratamento de água das CPUs. (B) Flotação da borra de tinta misturada, desativada e aglomerada após o tratamento de água das CPUs. Fonte: autor (2013).



(A)



(B)

Como características marcantes, destacam-se os seguintes benefícios do Programa de Tratamento de Água das CPUs:

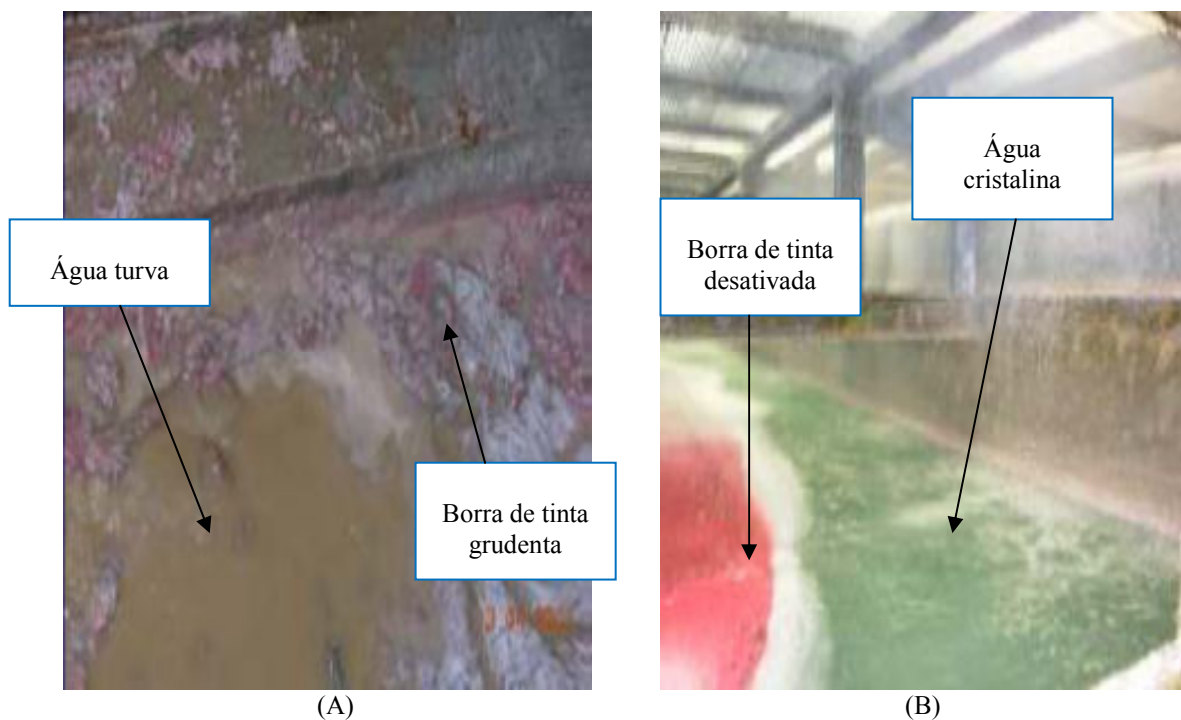
- recirculação da água da CPU por longos períodos, chegando até mesmo quatro anos;
- diminuição considerável da troca de água das CPU;
- redução na frequência de limpeza no interior e reservatórios das CPUs;
- redução na frequência de manutenção das bombas de recirculação de água;
- redução da geração do efluente;
- geração de borras desativadas com baixa umidade quando filtradas;
- redução a níveis aceitáveis de emissão de COV e particulados;
- economia de água;
- maior proteção do sistema contra corrosão quando controlado o pH corretamente.

Águas com presença de coloração e altas cargas de substâncias químicas tóxicas tais como solventes não podem ser liberadas nos corpos d'água diretamente em função da alta toxicidade e do impedimento da passagem da luz solar em função da coloração das tintas, impedindo assim a fotossíntese de plantas aquáticas (SILVA, et al., 2016).

Portanto, independente do tratamento de água realizado nas CPUs, as águas devem ainda ser tratadas na estação de tratamento de efluentes industriais (ETEI), antes de serem descartadas nos corpos d'água. Com um programa de tratamento de água de CPU eficiente, como já demonstrado, o descarte para a estação de tratamento de efluente industrial poderá ocorrer de 4 em 4 anos, sendo consideravelmente um benefício ambiental e econômico para a indústria automotiva.

A figura 8 (A) demonstra o tratamento inadequado com a água turva e formação de borra de tinta sobrenadante ativada (grudenta) com a utilização de produtos inadequados no tratamento de água das CPUs. Já a Figura 8 (B) revela o tratamento de água adequado, na mesma CPU, porém, com água limpa, borra completamente desativada e flotada.

Figura 8 (A) Tratamento de água inadequado com formação de borra de tinta ativada e água turva. (B) Tratamento de água adequado com formação de borra de tinta desativada e água cristalina. Fonte: autor (2013).



3.2 TINTAS E VERNIZES

Segundo o Guia Técnico Ambiental Tintas e Vernizes da série Produção mais Limpa (CETESB, 2008), são estimadas mais de 400 indústrias operando atualmente, colocando o Brasil como o quarto produtor mundial de tintas. A ocupação do país neste *ranking* faz com que este setor seja responsável pela geração de quase 16 mil empregos diretos.

As indústrias de tintas avançaram, somente nas últimas décadas, quanto às pesquisas científicas e a aplicação na engenharia, segundo Shreve (1977). A Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas (ABRAFATI, 2014), menciona que em 2013 o Brasil produziu 1,426 bilhões de litros de tintas, totalizando um faturamento líquido de US\$ 4,183 bilhões. Na Tabela 1 constam os dados dos últimos anos referente à produção de tinta no país, sendo a coluna em negrito referente à indústria automotiva.

Tabela 1 Volume produzido de tintas no Brasil (em milhões de litros). Fonte: ABRAFATI (2016).

Ano	Imobiliária	Repintura	Indústria automotiva	Indústria Geral	Total
2015	1.059	60	33	166	1.318
2014	1.119	61	43	174	1.397
2013	1.141	58	51	176	1.426
2012	1.119	55	49	176	1.398
2011	1.119	52	51	176	1.398
2010	1.083	51	50	174	1.359
2009	982	47	46	157	1.232
2008*	975	49	48	171	1.243
2007	800	45	42	158	1.045
2006	741	40	40	147	968
2005	722	40	39	141	942
2004	701	37	37	138	913
2003	662	34	31	133	860
2002	663	33	30	131	857

O volume de tinta imobiliária é elevada quando comparado com qualquer outra finalidade, consequentemente, a quantidade de latas vazias de tinta também é significativa. A resolução 469, de 29 de julho de 2015 altera a Resolução CONAMA 307, de 05 de julho de 2002, que estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil. Desta forma, esta resolução menciona que as embalagens de tintas usadas na construção civil serão submetidas a sistema de logística reversa, conforme a Lei 12.305/2010, que contemple a destinação ambientalmente adequados dos resíduos de tintas presentes nas embalagens (BRASIL, 2015).

Segundo Salihoglu e Salihoglu (2016), as tintas contêm polímeros orgânicos como resinas, solventes e aditivos. As resinas são polímeros que formam a matriz para reter o pigmento em seu lugar. Já os solventes orgânicos servem para reduzir a viscosidade das tintas para melhores aplicações. O conteúdo de solventes das tintas contribuem para poluição do ar na forma de COVs durante as aplicações. Os aditivos funcionam para modificar as propriedades da tinta líquida.

Independente da finalidade da tinta, o Guia Técnico Ambiental Tintas e Vernizes da série Produção mais Limpa (CETESB, 2008) retrata que a tinta pode ser considerada uma mistura estável de uma parte sólida, responsável pela parte que será aderida ao substrato, e uma parte volátil, podendo ser água ou solventes orgânicos, responsável pelo valor ideal da viscosidade para a aplicação. Um terceiro componente denominado aditivos pode estar presente na mistura, no entanto, em porcentagem pequena, mas representativa e com importância, já que é responsável pela obtenção de propriedades importantes, como exemplo proteção anticorrosiva na superfície. Já os vernizes são soluções de resinas sintéticas dissolvidos em solventes e não possuem pigmentação. Desta forma, as matérias-primas básicas para a produção de quase todos os tipos de tintas são as resinas, os pigmentos, os solventes e os aditivos.

3.2.1 Resinas

As resinas são formadoras da película da tinta e constituem o componente básico da parte não volátil. São responsáveis pela maioria das características físicas e químicas das tintas, como brilho, resistência física e química, secagem, aderência, entre outras (CETESB, 2008).

Fazano (2002) menciona que as resinas são formadas por dois grupos, tais como: resinas naturais e resinas sintéticas. As resinas naturais são provenientes do meio vegetal, como a goma laca e os óleos essenciais. Entretanto, as resinas sintéticas constituem macromoléculas obtidas a partir de reações químicas. A fim de complemento quanto à utilização, o Guia Técnico Ambiental Tintas e Vernizes da série Produção mais Limpa (CETESB, 2008) cita que as primeiras tintas e vernizes desenvolvidos utilizavam resinas naturais e, atualmente, utilizam-se de resinas sintéticas pelas indústrias de tintas.

A indústria automotiva utiliza resinas de vários tipos: segundo Praxedes (2013), as resinas mais utilizadas neste segmento são: acrílicas, alquídicas, vinílicas, epóxi e poliuretânicas. Abaixo, será mencionado cada tipo de resina automotiva:

Resinas acrílicas: são obtidas pela polimerização de monômeros acrílicos e metacrílicos. Na indústria automotiva podem ser aplicadas nas rodas e servem como proteção contra as chuvas ácidas e foto exposição;

Resinas alquídicas: também conhecida como poliéster. Utilizadas em tintas automotivas como *primers*, ou seja, primeira camada aplicada no substrato para preparar e nivelar a superfície das peças para a aplicação das próximas camadas;

Resinas vinílicas: são polímeros formados pela adição de diversos monômeros do tipo vinílico, como acetato de vinila, cloreto de vinila e estireno butadieno. São utilizadas nas tintas látex vinílicas e vinil acrílicas;

Resinas epóxi: são compostos químicos de cadeias carbônicas longas, com presença de grupamentos epoxídicos em suas extremidades. Na indústria automotiva apresenta função de anticorrosivo;

Resinas poliuretânicas: Constituem os polímeros resultantes das reações de condensação entre isocianatos ($-N=C=O$) e compostos poli-hidroxilados, como os polióis e os poliésteres. Também são utilizadas na indústria automotiva para o controle reológico dos efeitos antiescorimento durante a aplicação de tintas e vernizes.

A empresa em questão utiliza tintas e vernizes com as seguintes composições químicas, sendo que as Fichas de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQs), não poderão ser citadas em função de confidencialidade.

Tabela 2 Tipos de Resinas utilizadas nas tintas da empresa geradora das borras em estudo. Fonte: autor (2014).

Produtos	Tipo de Resina	Viscosidade original a 25 °C (segundos)	Massa específica (g/cm³)	Temperatura de trabalho (°C)
Primer	Blenda Polimérica	55 - 65	0,900 - 0,940	23 - 27
Esmalte	Resinas Poliésteres	50 - 60	0,935 - 1,015	22 - 26
	Resinas Hidroxiladas	12 - 14	0,920 - 0,980	25 - 27
Base Coat	Resinas Poliésteres	30 - 32	0,880 - 0,980	22 - 26
Verniz	Resinas Hidroxiladas e Resinas Poliisocianatos	25 - 26	0,900 - 1,000	22 - 26

3.2.2 Pigmentos

O Guia Técnico Ambiental Tintas e Vernizes da série Produção mais Limpa (CETESB, 2008) menciona que os pigmentos são substâncias insolúveis no meio orgânico ou aquoso. Segundo Fazano (2002), a principal finalidade do pigmento é conferir cor e cobertura às tintas, além de agregarem propriedades contra o efeito corrosivo e aumentar a durabilidade do material.

Possuem três categorias de pigmentos, tais como inorgânicos, orgânicos e de efeito (CETESB, 2008):

Pigmentos inorgânicos: dióxido de titânio, amarelo óxido de ferro, vermelho óxido de ferro, cromatos e molibdatos de chumbo, etc (FAZENDA, 2005).

Pigmentos orgânicos: azul ftalocianinas azul e verde, quinacridona violeta e vermelha, perilenos vermelhos, toluidina vermelha, aril amídicos amarelos, , etc (CETESB, 2008).

Pigmentos de efeito: alumínio metálico, mica, etc (CETESB, 2008).

3.2.3 Solventes

De acordo com Rink e Mayer (1998) os solventes orgânicos ou a água, este último quando a tinta apresentar base de água e não de solventes, são responsáveis pelo aspecto líquido de tintas e vernizes.

Os solventes são adicionados à tinta para ajustar a viscosidade e dar mobilidade. Desta forma, obtém-se as condições ideais para a aplicação e visa garantir o nivelamento da superfície do substrato (CUNHA, 2012).

São chamados de solventes os hidrocarbonetos aromáticos ou alifáticos ou oxigenados como os alcoóis, acetatos, cetonas e éteres (CETESB, 2008).

Cunha (2012) ainda afirma que os solventes de origem orgânica são líquidos com elevados teores de COVs, sendo poluentes atmosféricos nocivos ao homem.

Atualmente, algumas montadoras europeias exigem a aplicação de tinta à base d'água nas peças fabricadas no Brasil. Esta mudança é importante para diminuir a utilização de COV no processo de pintura.

A redução de solventes orgânicos ainda pode ser atingida por outros meios além da substituição por água, segundo a CETESB (2008), como: aplicação de tintas em pó ao invés de líquidas, elevação da concentração de sólidos e desenvolvimento de sistema de cura por radiação ultravioleta.

A tabela 3 demonstra os solventes utilizados na preparação das tintas e, conforme já mencionado, as FISPQs, não poderão ser citadas em função de confidencialidade.

Tabela 3 Composição química dos solventes utilizados na preparação das tintas da empresa geradora das borras em estudo. Fonte: autor (2014).

	Caracterização Química	Composição Química
Solvente ou Diluente Especial	Solvente Orgânico	Etilbenzeno Acetato de n-butila Xileno Acetato Isopentil Nafta Solvente Mesitileno

3.2.4 Aditivos

De acordo com Cunha (2012), os aditivos são compostos que agregam propriedades especiais às tintas, como secantes, antinata, antiespumantes, bactericidas, niveladores, anticratera e outros. Algumas substâncias são utilizadas para atingir estas propriedades, como: óxido de zinco, sais organomercuriais, fenóis clorados, fenóis substituídos e seus sais alcalinos. Ressalta-se que estes componentes apresentam alta toxicidade para a saúde humana (CARVALHO, 2002).

Segundo a CETESB (2008), na mistura da tinta, os aditivos apresentam baixas concentrações, geralmente menor que 5%, e, mesmo assim, influenciam de forma significativa na manufatura, qualidade e estabilidade das tintas. Por meio da Tabela 4 é possível entender melhor os tipos de aditivos, bem como a sua aplicação.

Tabela 4 Aditivos e sua respectiva função. Fonte: CETESB (2008).

Aditivo	Função
Fotoiniciadores	Formação de radicais livres quando submetidos à ação da radiação Ultravioleta (UV) iniciando a cura das tintas de cura por UV.
Secantes	Catalisadores da secagem oxidativa de resinas alquídicas e óleos vegetais polimerizados.
Agentes reológicos	Modificam a reologia das tintas (aquosas e sintéticas) modificação esta necessária para se conseguir nivelamento, diminuição do escorrimento, etc.
Inibidores de corrosão	Conferem propriedades anti-corrosivas ao revestimento.
Dispersantes	Melhoram a dispersão dos pigmentos na tinta.
Umectante	Nos sistemas aquosos aumentam a molhabilidade de cargas e pigmentos, facilitando a sua dispersão.
Bactericidas	Evitam a degradação do filme da tinta devida à ação de bactérias, fungos e algas.
Coalescentes	Facilitam a formação de um filme contínuo na secagem de tintas base água unindo as partículas do látex.

É de extrema importância mencionar as possíveis composições químicas que constituem o resíduo de borra de tinta desativada como um todo. Abaixo, segue a Tabela 5 que contem os possíveis componentes químicos encontrados nas tintas e nos produtos utilizados para o tratamento químico da água, formando a borra de tinta desativada. Lembrando que nem todos os componentes são mencionados nas FISPQs, em função de sigilo pelos próprios fabricantes de tintas.

Tabela 5 Materiais e composição química adicionados a água das CPUs para a formação das borras em estudo.
Fonte: autor (2016).

Materiais	Composição Química
Primer	Blenda Polimérica
Esmalte	Resinas Poliésteres Resinas Hidroxiladas
Base Coat	Resinas Poliésteres
Verniz	Resinas Hidroxiladas Resinas Poliisocianatos Resinas Acrílicas
Aditivos	Poliisocianato Alifático Di-isocianato de hexametileno Xileno Xilol Etilbenzeno Tolueno
Solvente Orgânico	Etilbenzeno Acetato de n-butila Xileno Acetato Isopentil Nafta Solvente Mesityleno Ésteres Hidrocarbonetos Aromáticos
Desativante de tinta	Derivados de metanal Aminas em solução
Aglomerante de tinta	Poliacrilamida
Alcalinizante	Barrilha (Carbonato de sódio)

3.3 RESÍDUOS SÓLIDOS

O presente trabalho caracterizará as borras de tinta automotivas que são resíduos de alta periculosidade. Entretanto, neste capítulo, serão discutidos sobre os resíduos sólidos de forma geral e, posteriormente, será referido o resíduo em estudo.

Como definição, segundo Silva *et al.*¹ (2003 *apud* Solyon, 2009), resíduos significam matérias-primas que foram desperdiçadas no processo ou em etapas de produção acarretando, em caso de destinação e/ou tratamento inadequados dos mesmos, consequências irreparáveis ao meio ambiente, consequentemente, prejuízos econômicos.

Entretanto, a Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT na NBR 10.004 (ABNT, 2004a) define resíduos sólidos como resíduos no estado sólido ou semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. São incluídos os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, que é o caso do resíduo estudado neste trabalho, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviáveis seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água.

A Lei Federal nº 12.305/2010 (BRASIL, 2010), que instituiu a PNRS, já define os resíduos sólidos como sendo quaisquer materiais, substâncias, objetos ou bens descartados provenientes de atividades antrópicas sociais, cuja destinação final se procede nos estados sólido ou semissólido. Nesta definição também estão incluídos os gases contidos em recipientes, além dos líquidos (BARROS, 2012). Já Pablos, Sichieri e Zago (2011), menciona que a PNRS reúne princípios, objetivos, instrumentos e diretrizes para a gestão dos resíduos sólidos e responsabiliza as empresas pela gestão ambiental, desenvolvendo estratégias para a destinação final.

De acordo com a NBR 10.004 (ABNT, 2004a) é realizada uma classificação decorrente dos tipos de resíduos. A borra de tinta desativada gerada nas CPUs estudada na presente pesquisa possui classificação I – perigosos, pois são resíduos que apresentam periculosidade, inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, carcinogenicidade, teratogenicidade e mutagenicidade. O resíduo ainda é classificado neste quesito como F017 sendo resíduos e lodos de tinta provenientes da pintura industrial. Salihoglu e Salihoglu (2016), menciona que a borra de tinta é classificada na Europa como

¹ SILVA, P.F.; RICELLY, L.; MAIA, L.; NAHON, S. **Aplicação da metodologia de produção mais limpa na Indústria moveleira Tramontina Belém S/A: estudo de caso cadeira Capri**. Belém: Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Pará, 2003.

resíduos perigosos devida a presença de metais tóxicos e solventes orgânicos. Contudo a composição da borra pode variar em função das diferenças de tintas utilizadas.

Todo o levantamento de classificação, caracterização e geração do resíduo de borra de tinta automotiva, bem como qualquer tipo de resíduo industrial, deve ser elaborado pelas empresas e as informações repassadas para os municípios. Este levantamento é de extrema importância, pois auxiliará no plano municipal de gestão integrada de resíduos sólidos como consta na lei 12.305/2010

3.3.1 Classificação dos Resíduos Sólidos

A ABNT NBR 10.004 (ABNT, 2004a), classifica os resíduos de acordo com o processo ou a atividade que lhes deu origem, bem como as características e a comparação destes constituintes com uma listagem de resíduos e substâncias, cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido. Abaixo, são citadas as normas da ABNT relacionadas quanto à classificação dos resíduos sólidos:

- NBR 10004 – Resíduos sólidos – Classificação (ABNT, 2004a);
- NBR 10005 – Lixiviação de resíduos (ABNT, 2004b);
- NBR 10006 – Solubilização de resíduos (ABNT, 2004c);
- NBR 10007 – Amostragem de resíduos (ABNT, 2004d).

Barros (2012) cita que a ABNT NBR 10.004 classifica os resíduos sólidos em dois grupos: Classe I e Classe II, sendo os de Classe II subdivididos em não inertes (Classe II A) e inertes (Classe II B), conforme descrito abaixo:

Resíduos Classe I – Resíduos Perigosos: Barros (2012) enfatiza que estes resíduos apresentam periculosidade traduzida em riscos potenciais à saúde pública e/ou ao meio ambiente, ou ainda caso apresente uma das características como a inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade e/ou constem nos anexos A ou B da ABNT NBR 10.004(2004a).

Resíduos Classe II – Resíduos Não Perigosos: São subdivididos em não inertes e inertes, conforme descrito a seguir:

Resíduos Classe II A – Resíduos Não inertes: Barros (2012) menciona que são resíduos conforme ABNT (2004a), que não se enquadram nas classificações de resíduos Classe I (Perigosos) ou de Classe II B (Inertes). Os resíduos não inertes podem apresentar

propriedades de biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água (ABNT, 2004a).

Resíduos Classe II B – Inertes - Resíduos sólidos que ao serem amostrados de acordo com a NBR 10.007 (2004d) e submetidos a um contato estático e dinâmico com a água destilada, à temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, exceto turbidez, cor, dureza e sabor (ABNT, 2004d).

A Tabela 6 demonstra a Classificação dos resíduos sólidos quanto à periculosidade.

Tabela 6 Classificação dos resíduos sólidos quanto à periculosidade (ABNT, 2004a).

Classificação	Características
Classe I	Perigosos – Inflamáveis, corrosivos, reativos, tóxicos ou patogênicos.
Classe II A	Não inertes – Podem apresentar propriedades de combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.
Classe II B	Inertes – Quando em contato com água não afetam os padrões de potabilidade.

3.3.2 Resíduos de Borra de Tinta Automotiva

Segundo Salihoglu e Salihoglu (2016), o processo de fabricação da indústria automotiva gera impactos ambientais significativos. O processo resulta no consumo de vários recursos naturais e geração de vários tipos de gases, resíduos líquidos e sólidos, ambos perigosos e não perigosos. A carga ambiental resultante dos processos de fabricação automotiva leva os fabricantes a fazerem investimentos no meio ambiente. A porção de maior custo é em virtude da destinação do resíduo perigoso, sendo a destinação da borra de tinta a maior parte dos custos quando lidado com resíduos perigosos, ou seja, 57,6%, dados estes de duas empresas localizadas na Turquia.

Como supracitado, a borra de tinta, mesmo que desativada, é um resíduo sólido classificado no Brasil, de acordo com a NBR 10.004 (ABNT, 2004a), como sendo um resíduo perigoso de fonte não específica com Código de identificação F017 "Resíduos e lodos de tinta provenientes de pintura industrial", cuja característica de periculosidade constitui a sua toxicidade.

Segundo Praxedes (2013), os principais fatores responsáveis pela elevada toxicidade da borra de tinta são a presença de COV nos diluentes. Já Rigoletto (2005) afirma que os pigmentos encontrados na composição das tintas apresentam metais pesados.

De acordo com Salihoglu e Salihoglu (2016), a borra de tinta constitui a fração maior do resíduo perigoso gerado no processo da indústria automotiva, em função da presença de solventes, pigmentos de metais pesados e baixo ponto de fulgor.

Khezri, Shariat e Tabibian (2013), menciona que a eliminação da borra de tinta automotiva é ambientalmente importante e é o principal e mais grave desafio para as indústrias. Estes resíduos de tinta são reconhecidos como resíduos tóxicos, cuja eliminação é muito onerosa e limitada por padrões ambientais. O descarte controlado requer espaços, que são caros e impermeáveis, porque a borra contém grande quantidade de materiais perigosos, como metais pesados, solventes e outros materiais que poluem poços, fontes e outros recursos hídricos.

A empresa WEG (2009), menciona que os resíduos relacionados à utilização de tintas necessitam de cuidados especiais. A borra de tinta tem aceitação no mercado onde empresas a utilizam como matéria prima para fabricação de novos produtos, ou seja, tintas de segunda linha. Esta hipótese não é levada em consideração no presente estudo, em função da borra de tinta desta pesquisa se encontrar desativada, impossibilitando esse tipo de reciclagem.

Atualmente, a borra de tinta gerada é enviada para o co-processamento, ou seja, o resíduo é misturado com vários outros tipos de resíduos perigosos, servindo como combustíveis para altos fornos de grandes cimenteiras. Todo resíduo fornecido como combustível é vendido para as cimenteiras, as quais enviam um laudo sobre a destinação correta realizada. O resíduo também pode ser incinerado, mas nesta situação o custo é mais elevado, sendo pelo menos o dobro do valor, segundo a empresa geradora do resíduo em estudo.

A incineração é adequada para tratamento de resíduos orgânicos e organoclorados, constituídos basicamente por carbono, hidrogênio e oxigênio, tais como hidrocarbonetos, alcatrões e solventes (SIMIÃO, 2011). No entanto, este processo representa maiores custos para a destinação, pois o processo de incineração controla a emissão de gases liberados na combustão dos resíduos e requer ainda o tratamento e destinação final adequados as cinzas e escórias tóxicas produzidas.

Ainda segundo Salihoglu e Salihoglu (2016), correntemente, a melhor maneira para descartar este tipo de resíduo na Turquia é queimar em altos fornos em cimenteiras

licenciadas, sendo a borra de tinta utilizada como combustível para recuperação de energia. Na Turquia, 37 das 66 cimenteiras são licenciadas para receber a borra de tinta.

Ruffino e Zanetti (2010) informaram que o custo de incineração ou descarte nos aterros varia entre 250 a 350 euros/ton. A indústria automotiva da Turquia menciona 250 euros/ton quando utilizada a incineração. Um forma alternativa de descarte através de fornos de cimento prova um custo menor, ou seja, de 100 a 150 euros/ton (SALIHOGU e SALIHOGU 2016).

Este trabalho tem o intuito de caracterizar os resíduos de borra de tinta misturada e desativada e de borra de verniz desativada para comparar as caracterizações tanto na forma *in natura* quanto na forma seca, após TT, para que trabalhos futuros possam encapsular estes resíduos e avaliar uma nova opção de destinação.

O encapsulamento ocorre em diversos tipos de processos, todavia, a caracterização dos resíduos que serão encapsulados deverá ocorrer de forma técnica e confiável. Segundo Lora (2012) várias são as técnicas de solidificação de resíduos perigosos, sendo:

- ✓ solidificação com cimento, inclusive, Yunping (2004) realizou um estudo sobre a inserção de resíduos sólidos, como partículas de vidro e borracha, como agregados de concreto. Pinto (2013) também realizou um estudo com o encapsulamento de areia de fundição como agregados de concreto, apresentando resistência satisfatória.
- ✓ solidificação com outros materiais pozolânicos;
- ✓ solidificação com materiais termoplásticos;
- ✓ solidificação com polímeros orgânicos;
- ✓ auto solidificação de resíduos; e
- ✓ vitrificação ou incorporação em materiais cerâmicos.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS

Serão discutidos neste capítulo a finalidade e o funcionamento de cada técnica utilizada para a caracterização dos resíduos de borra de tinta.

3.4.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

Segundo Tangerino (2010), a análise termogravimétrica (TG/DTG) fornece informações das variações de massa em função do tempo e/ou temperatura sob determinadas condições atmosféricas.

De acordo com Pontes (2012), a termogravimetria é a técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperaturas.

O equipamento possui peças principais como balança de precisão, cadinhos de material inerte, forno, termopares e um sistema de passagem de gás chamado de purga. A amostra é inserida em um cadinho e levada ao forno em um suporte ligado à balança. A temperatura é programada com a variação do tempo. Simultaneamente, a balança fornece os dados da massa da amostra em função do tempo e da temperatura. O sistema de controle atmosférico é importante, pois os gases presentes no momento da análise não devem reagir com a amostra, tendo efeitos diretos nas variações de massa (PERKINELMER, 2010).

Nas curvas termogravimétricas, as quedas bruscas em relação ao eixo das ordenadas representam as variações de massa sofridas pela amostra, permitindo a obtenção de dados quantitativos (ALVES, 2007).

Ainda, segundo PerkinElmer (2010), análise TGA é amplamente utilizada para caracterizar e verificar materiais, sendo aplicável para a maioria das indústrias como ambiental, alimentícia, farmacêutica e petroquímica.

3.4.2 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia vibracional é utilizada para:

- caracterizar os compostos em termos da força e do número de ligações químicas que estão presentes;
- detectar a presença de compostos conhecidos;
- acompanhar as variações de concentração de uma espécie durante uma reação;
- determinar os constituintes de um composto desconhecido;
- determinar a estrutura mais provável de um composto;
- medir as propriedades das ligações químicas (SHRIVER *et al.*, 2008).

De acordo com Barbosa (2013), a espectroscopia no infravermelho é uma das técnicas analíticas mais importantes. A área de aplicação desta técnica abrange estudo de polímeros, identificação de compostos orgânicos e inorgânicos, análise de misturas complexas, controle

de qualidade de produtos diversos, estudo de semicondutores, transporte de moléculas bioativas em tecidos vivos, etc.

Segundo Silvertein (2012), a radiação de infravermelho corresponde aproximadamente a parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. A região de maior estudo para os compostos orgânicos está situada no número de ondas entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .

Uma molécula absorve energias selecionadas de radiação do infravermelho que engloba frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações na maioria das moléculas. No processo de absorção, são absorvidas as frequências de radiação no infravermelho que equivalem às frequências vibracionais naturais da molécula e esta energia absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações moleculares (PAVIA, *et al.*, 2015).

Na espectroscopia infravermelha, o espectro vibracional de um composto é obtido pela exposição da amostra a radiação infravermelha e pelo registro da variação da transmissão com a frequência. O espectro é obtido de um interferograma por transformada de Fourier (FT-IR) que converte a informação do domínio do tempo para o domínio da frequência (SHRIVER *et al.*, 2008).

Já Barbosa (2013), menciona que a radiação de comprimento de onda na região UV possui energia capaz de causar transições eletrônicas em moléculas orgânicas. Desta forma, a radiação UV quando interage com moléculas orgânicas causa alterações em modos vibracionais e rotacionais das moléculas.

É normal uma molécula simples apresentar espectros complexos e os espectros de compostos orgânicos devem ser comparados com espectros de compostos já conhecidos, realizando a análise de pico a pico já que duas substâncias não apresentam o mesmo espectro (SILVERTEIN, 2012).

3.4.3 Difratometria de Raios X (DRX)

A difração de raios X é a técnica mais indicada para determinação das fases cristalinas presentes nos materiais (SCAPIN, 2003). Portanto, o difratograma gerado pelo equipamento é uma retratação da rede cristalina presente na amostra. Isso tudo é possível em grande parte dos sólidos cristalinos, pois os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por

distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X (ALBERS, *et al.*, 2002).

A incidência dos raios X sobre os átomos provocam espalhamento da radiação em todas as direções, de modo que a interferência construtiva desta radiação espalhada por vários átomos caracteriza a difração (SCAPIN, 2003).

A lei de Bragg estabelece que a condição necessária para que um feixe de raios X com comprimento de onda λ , incidindo sobre um conjunto de planos (hkl), cuja distância interplanar é d_{hkl} , fazendo ângulo θ em relação a esse plano, seja difratado (RODRIGUES, 2010).

As principais vantagens da utilização da técnica de difração de raios X para a caracterização das fases cristalinas dos materiais são rapidez, simplicidade do método e confiabilidade dos resultados, uma vez que o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina (ALBERS *et al.*, 2002).

3.4.4 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS)

A MEV é uma técnica muito utilizada na caracterização de materiais, sendo capaz de fornecer imagens do material detalhadamente com uma ampliação de até 300.000 vezes (DUARTE *et al.*, 2003). A MEV fornece com rapidez e facilidade informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida, sendo comumente utilizado em biologia, odontologia, engenharia, metalurgia, farmácia, geologia, química, física, entre outras áreas (DEDAVID *et al.*, 2007).

O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura consiste na emissão de feixes de elétrons por meio de um filamento capilar de tungstênio, sob condições à vácuo, através da aplicação de uma diferença de potencial (1 a 50 kV). Essa incidência do feixe de elétrons sobre o material promove a emissão de elétrons secundários (ES) e elétrons retroespalhados (ERE), além de raios X característicos. Dessa forma, a imagem eletrônica de varredura revela em tons de cinza o mapeamento e a contagem de ES e ERE emitidos pelo material (DUARTE, *et al.*, 2003).

O Sistema de Energia Dispersiva (EDS) é um acessório, acoplado ao MEV, a fim de possibilitar a determinação da composição química elementar das amostras, de forma qualitativa e semiquantitativa, a partir de raios X característicos emitidos de uma região

microscópica do material analisado sobre a qual incidiu o feixe de elétrons. O limite de detecção do método é da ordem de 1%, podendo variar em função das especificações utilizadas durante a análise (DUARTE *et al.*, 2003).

3.4.5 Tamanho de Partículas

De acordo com tangerino (2010), o método de espalhamento de luz laser a baixo ângulo consiste no fato de que o ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho de partícula. Assim, é possível determinar o tamanho e a distribuição de tamanhos de partículas.

O mesmo autor ainda menciona que para a realização da análise, uma pequena quantidade da amostra é dispersa em água destilada. Com o auxílio de uma bomba, motor de agitação mecânica e ultrassom, a dispersão é recirculada através da cela para suspensões de um analisador de tamanho e distribuição de tamanho de partículas.

Segundo a fabricante de equipamentos Malvern (2016), os principais benefícios para o uso do equipamento de medidor de partículas a laser são medições rápidas, repetibilidade, resposta instantânea e alta produtividade de amostras.

Para trabalhos futuros, será sugerido que a borra de tinta automotiva seja encapsulada em concretos ou materiais asfálticos, sendo o ensaio de tamanho de partículas extremamente importante para ambas finalidades.

3.4.6 Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)

De acordo com Harris (2015), na espectroscopia atômica, a substância que está sendo analisada é vaporizada na faixa de 2.000 a 3.000K decompondo-se em átomos. O líquido evapora e o sólido restante é atomizado na chama. As concentrações dos átomos no vapor são determinadas pela medição da absorção em determinados comprimentos de onda, característicos dos elementos.

Essa técnica é uma das ferramentas mais importantes da química analítica devido a sua alta sensibilidade, capacidade de distinguir um elemento de outro, possibilidade de analisar simultaneamente vários elementos e facilidade com que várias amostras podem ser analisadas automaticamente (HARRIS, 2015).

3.4.7 Espectroscopia de Chama

Segundo Harris (2015), a maioria dos espectrômetros de chama utiliza um queimador por mistura prévia, onde são misturados o combustível, o oxidante e a amostra. A amostra em solução é aspirada para dentro do nebulizador pneumático pelo fluxo do oxidante. O líquido se dispersa como uma fina névoa, sendo esta névoa direcionada em alta velocidade sobre uma pérola de vidro, onde estas gotículas ainda se dispersam em gotículas menores. As gotículas que conseguem entrar na chama evaporam e o sólido formado vaporiza e se decompõe em átomos.

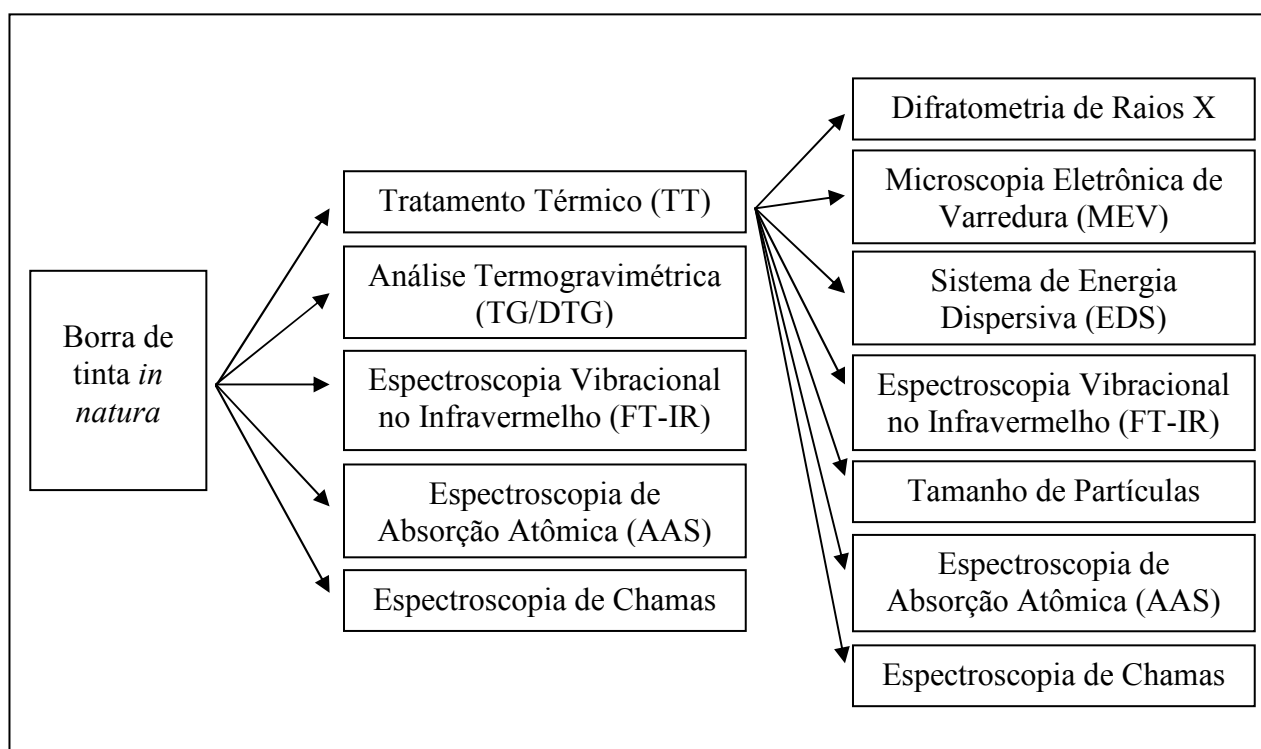
Esta análise foi realizada para a quantificação de sódio e potássio nas amostras.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e os métodos utilizados para a coleta, preparação das amostras das borras desativadas, bem como as técnicas utilizadas para a caracterização dos materiais.

Para melhor visualização, a Figura 9 demonstra o fluxograma de preparo das amostras e as técnicas utilizadas.

Figura 9 Fluxograma de preparo das amostras e técnicas para a caracterização



4.1 MATERIAIS

São abordados todos os procedimentos realizados, conforme descrito anteriormente, com a borra de tinta misturada e desativada e a borra de verniz desativada. A explicação acerca do que se constitui cada uma dessas borras é feita a seguir.

É importante mencionar que a borra de tinta desativada utilizada neste trabalho é proveniente da CPU, cujo o processo de pintura é automatizado por meio de pistolas automáticas. As aplicações são realizadas por intermédio da pintura eletrostática o que permite uma diminuição do *over spray* e, conseqüentemente, menor geração do resíduo. Portanto, a empresa confirma a aplicação da hierarquia de resíduos dentro do processo ao se evitar ao máximo a geração da borra de tinta.

4.1.1 Coleta das amostras

As amostras de borras desativadas da CPU foi cedida por uma empresa de peças e acessórios automotivos, localizada na região do Sul de Minas Gerais. Por questões de confidencialidade, seu nome não será citado neste trabalho.

Os resíduos caracterizados são originados pelo *over spray* na CPU automática, ou seja, aplicação da tinta através de pistolas e robôs, cuja a tinta é remetida para a água da CPU e, posteriormente, sofre o tratamento químico para a perda das características pegajosas (grudentas), originais da tinta.

A tinta sofre a quebra da cadeia polimérica e, a partir deste momento, o resíduo passa a se chamar borra de tinta desativada. Para se conseguir a completa desativação da borra de tinta, o tratamento de água da CPU deve ser realizado correta e proporcionalmente ao volume de tinta que é enviado para a água. Outro parâmetro importante é a manutenção do valor do pH, na faixa entre 8,00 e 8,50.

Após a completa desativação da borra de tinta, esta permanece em suspensão no meio aquoso, então, é, neste momento, que se aplica o aglomerante para a junção das partículas suspensas. Após este processo, imediatamente, ocorre a aglomeração e a flotação da borra de tinta desativada.

As amostras das borras desativadas foram coletadas após a realização do tratamento de água. O local mais apropriado para a coleta foi após o extrator de borra automático, pois neste ponto todo o tratamento já foi realizado e o resíduo já é usualmente extraído do sistema da CPU.

Os resíduos foram armazenados em frascos plásticos limpos e levados para o laboratório da empresa geradora das borras desativadas.

4.1.2 Preparação das amostras

Algumas análises foram realizadas com a borra *in natura* e outras com a borra após o TT. A escolha do tipo de cada uma das amostras foi realizada de acordo com o método e condições de aplicabilidade de cada equipamento.

4.1.2.1 Preparação das amostras do modo *in natura*

A borra de tinta e verniz desativadas na forma *in natura* são consideradas as borras que foram geradas no sistema da CPU e removidas pelo extrator de borra automático. Nesta condição, não houve preparações específicas, ou seja, a caracterização com este tipo de borra foi realizada sem nenhum preparo adicional.

Somente para as análises de AAS e Espectroscopia de Chama a borra *in natura* e a borra após o TT foram preparadas especificamente para a aquisição das mesmas em formato líquido. Portanto, este modo de preparação encontra-se discutido no final do item 4.1.2.2.

4.1.2.2 Preparação das amostras após TT

As amostras utilizadas após o TT são consideradas as amostras *in natura* que sofreram o processo de queima pela mufla em temperaturas escalonadas, conforme discutido na técnica utilizada para a caracterização por meio do TT. As amostras de borra de tinta e verniz desativadas, neste momento, encontram-se em formato de pó.

Para análise no MEV e EDS, as amostras já secas sofreram outra preparação, ou seja, processo de moagem manual com o auxílio de um almofariz e pistilo. As Figuras 10 (A) e 10 (B) demonstram o procedimento adotado nesta etapa.

Figura 10 Moagem manual da amostra com o auxílio de: (A) um almofariz e (B) pistilo (direita) e almofariz (esquerda). Fonte: autor (2014).



(A)

(B)

Para a análise granulométrica, a preparação da amostra foi moída manualmente e aproximadamente 1,0 g do resíduo foi disperso em água deionizada à temperatura ambiente e, posteriormente, levada ao equipamento medidor de tamanho de partículas a laser.

Como supra mencionado (item 4.1.2.1) da presente dissertação, a preparação das amostras para análises de AAS e Espectroscopia de Chamas foi realizada de modo mais específico às necessidades dos ensaios, já que ambos os equipamentos necessitam das amostras no formato líquido. A preparação foi feita tanto com a borra de tinta *in natura* quanto com a borra de tinta após TT.

Toda a preparação das amostras foi executada no Laboratório da empresa geradora do resíduo. A borra de tinta desativada *in natura* foi pesada no intervalo de 2,0 a 2,8 gramas em becker plástico com o auxílio de uma balança analítica de precisão Shimadzu AY 220. Entretanto, a borra de tinta desativada e já tratada termicamente foi pesada no intervalo de 0,3 a 1,3 gramas também em becker plástico.

Após a pesagem, a amostra foi diluída em 4 mL de ácido fluorídrico (HF), PA. 48/51% da marca Anidrol, lote 26.106/S, fabricação em outubro de 2013, validade em outubro de 2017, ONU 1790, classe 8, risco 86.

Esta abertura da amostra foi realizada para a análise da concentração de ferro e titânio pelo método de Absorção Atômica e análise de sódio e potássio pelo método da Espectroscopia de Chama.

Para efeito de registro, o HF utilizado na abertura das amostras não contém ferro, titânio, sódio e/ou potássio em sua composição, fazendo com que não haja interferências nos resultados.

Após a abertura das amostras com HF, estas foram inseridas na estufa em temperatura de 40°C pelo período de 24 horas. Posterior a secagem das amostras, as mesmas foram diluídas com água desmineralizada atingindo o volume total de 25 mL e, logo depois, filtradas naturalmente com a utilização de filtros de papel, cujos os quais são da marca Nalgon, referência 3551, com diâmetro de 9 cm, gramatura de 80g/m², com velocidade rápida de filtração, sendo 9 segundos por 100 mL e porosidade de 7,5 micras. A diluição com água desmineralizada é exatamente para que a ausência de sais não interfira nos resultados.

Após a realização de todos estes procedimentos, as amostras foram submetidas aos equipamentos de Absorção Atômica e Espectroscopia de Chamas.

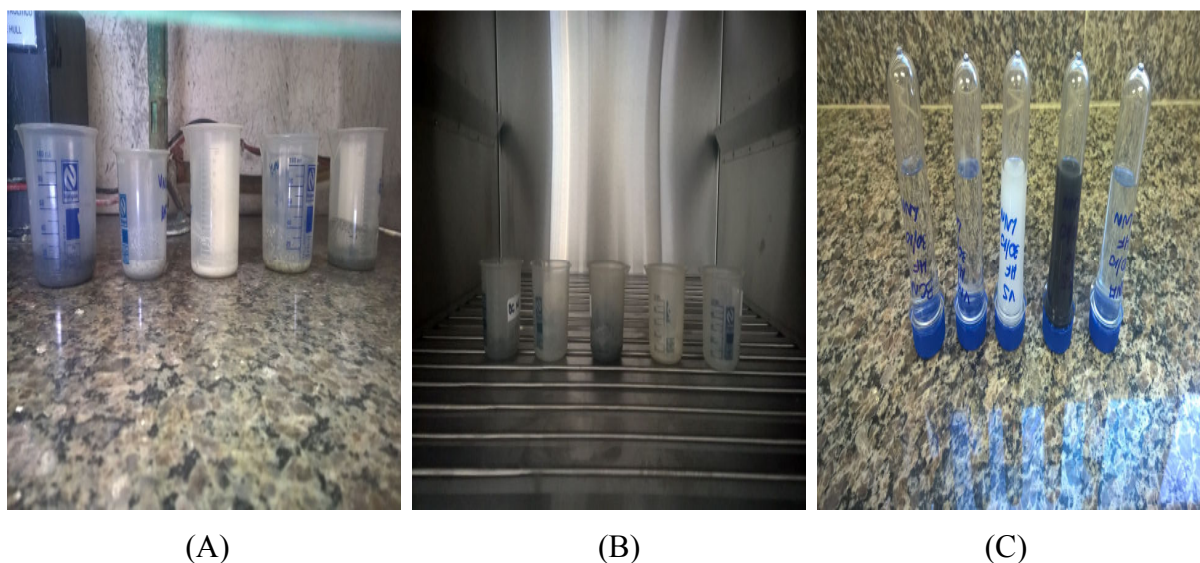
A tabela 7 revela o passo a passo da preparação como a pesagem dos cadinhos, pesagem das amostras, abertura com HF, temperatura da estufa, bem como a diluição e filtração das amostras.

Tabela 7 Demonstração do esquema adotado para a preparação das amostras quanto a caracterização através de AAS e Espectroscopia de Chama.

Ensaio laboratorial 05/11/2015 e 06/11/2015						
Amostras	Cadinhos (g)	Borra (g)	HF (mL)	Estufa (24horas)	Diluição Água Desmineralizada	Tipo de Filtração
Borra de tinta misturada e desativada <i>in natura</i>	15,4777	2,6816	4,00	40°C	25 mL	Natural
Borra de verniz desativada <i>in natura</i>	11,8118	2,7055	4,00	40°C	25 mL	Natural
Borra de tinta misturada e desativada após TT	16,5846	1,135	4,00	40°C	25 mL	Natural
Borra de verniz desativada após TT	15,4591	1,0983	4,00	40°C	25 mL	Natural

Por meio da análise da Figura 11 é possível visualizar a abertura das amostras para a realização dos ensaios de AAS e Espectroscopia de Chama, onde a imagem (A) revela o momento da adição do HF nos cadinhos de plástico. A imagem (B) demonstra as amostras na estufa a 40°C e a figura (C) revela as amostras já diluídas e prontas para serem levadas aos equipamentos.

Figura 11 (A) adição de HF para abertura das amostras. (B) amostras inseridas na estufa. (C) amostras após diluição e filtração. Fonte: autor (2015).



4.2 MÉTODOS

São abordados a seguir todos os métodos e/ou técnicas realizados com a borra de tinta desativada e borra de verniz desativada, bem como o uso dos equipamentos.

As amostras foram caracterizadas termicamente, processo este doravante mencionado como TT. Outra análise térmica realizada foi a Termogravimetria (TG/DTG). Quanto à mineralogia das amostras, foi utilizada a técnica de Difractometria de Raios X (DRX). Morfologicamente e quimicamente foram caracterizadas por meio das técnicas de Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FT-IR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Sistema de Energia Dispersiva (EDS), ensaio do tamanho de partículas, Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) e Espectroscopia de Chama.

4.2.1 Análises Térmicas (TT e TG/DTG)

O TT foi realizado no Laboratório da empresa cedente. Foram pesados 100g de borra desativada em cadinhos de porcelana com o auxílio de uma balança analítica de precisão Shimadzu AY 220 e levados a uma mufla da marca Fornitec, modelo 1870, com capacidade de queima até 1200°C.

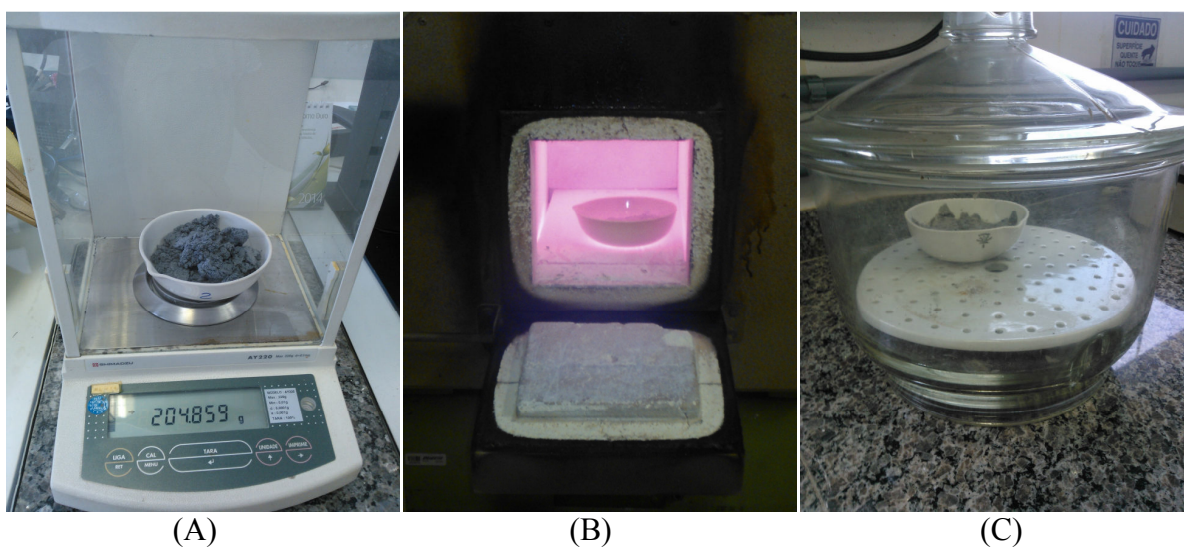
As temperaturas da mufla foram escalonadas entre 200°C, 600°C e 1000°C, com a variação de $\pm 2^\circ\text{C}$. As temperaturas foram escolhidas em função de possíveis substâncias presentes nas amostras, como umidade e COVs eliminados em baixas temperaturas, perda de matéria orgânica em torno de 600°C, segundo APHA (2012) e a permanência apenas de óxidos quando utilizadas elevadas temperaturas. Cada etapa foi mantida por uma hora na mufla.

Para a queima das primeiras amostras, a mufla ainda não possuía sistema de controle de emissão de gases. Como houve a queima de pequenas quantidades das borras desativadas, não se fez necessário o sistema de exaustão. Entretanto, logo no segundo lote de borra para a realização do TT, o sistema de exaustão já estava instalado, como modo de capela.

A cada etapa do processo de queima, as amostras foram levadas para esfriar em um dessecador pelo período de uma hora e, posteriormente, pesadas para verificar a perda de massa. Ao final desse processo, as amostras foram obtidas em forma de pó para, posteriormente, serem caracterizadas quanto a sua composição química, morfológica, granulométrica e mineralógica.

A Figura 12 demonstra as fases da caracterização por meio do TT, em que a imagem (A) revela o momento da pesagem inicial da amostra antes de ser levada à mufla. A imagem (B) demonstra o momento em que a amostra foi retirada da mufla após uma hora a temperatura de 1000 °C e, a última imagem (C), amostra no dessecador entre as etapas do TT para se evitar diferença de peso pela influência da umidade.

Figura 12 Equipamentos utilizados no ensaio de TT. (A) Balança Shimadzu AY 220. (B) Mufla Fornitec. (C) Dessecador. Fonte: autor (2014).



Quanto à análise termogravimétrica, a borra de tinta também na forma *in natura* foi inserida no equipamento de TG/DTG da marca METTLER e modelo TG50, utilizando cadinho de porcelana. A temperatura de trabalho foi de 25 à 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e gás Oxigênio com atmosfera à 30 mL/min. A realização do ensaio foi no Instituto de Física e Química (IFQ), Laboratório de Biomateriais da Unifei.

A Figura 13 demonstra o equipamento utilizado nesta fase da caracterização.

Figura 13 Equipamento de TG. Fonte: autor (2016).



4.2.2 Espectroscopia vibracional no infravermelho (FT-IR)

Nesta etapa, as amostras foram adicionadas ao equipamento de Infravermelho tanto na forma *in natura* quanto na forma de pó, ou seja, borra de tinta desativada já tratada termicamente.

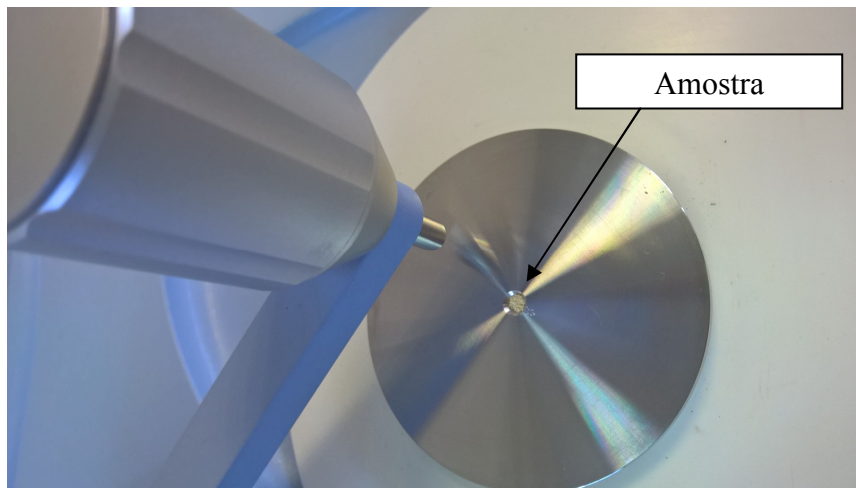
A técnica FT-IR foi realizada pelo equipamento de Infravermelho da marca PerkinElmer e modelo Spectrum 100, onde o espectro foi obtido por ATR (Reflectância Atenuada) com comprimento de onda de 650 a 4000 cm⁻¹. Este ensaio foi realizado na Unifei, no Centro de Estudo em Química (CEQ), por meio do Instituto de Física e Química (IFQ).

A Figura 14 demonstra o equipamento de Infravermelho utilizado neste trabalho, imagem (A). Já a imagem (B) revela o momento em que a amostra foi adicionada ao equipamento.

Figura 14 Equipamento de Infravermelho da marca PerkinElmer (A) e amostra adicionada ao equipamento (B).
Fonte: autor (2015).



(A)



(B)

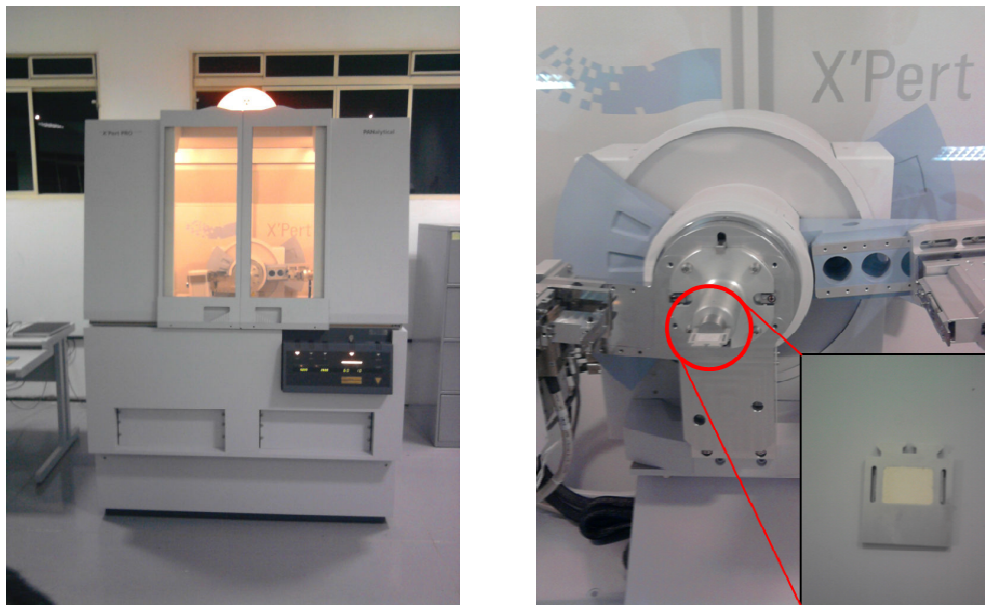
4.2.3 Difratometria de Raios X (DRX)

Para a análise da amostra no equipamento de Difração de Raios X, a amostra de borra, após TT, foi colocada em um suporte e analisada pelo difratômetro de raios X no Instituto de Engenharia Mecânica, Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UNIFEI.

O equipamento utilizado para a caracterização mineralógica das amostras foi da marca PANalytical, modelo X'Pert PRO. O tempo de análise foi de 0,5 segundos por passo. Os ângulos varridos foram de 10° a 90° sendo o passo igual 0,02°.

A Figura 17 demonstra o Difratômetro de Raios X, bem como o molde metálico posicionado no equipamento.

Figura 15 Equipamento de Difração de Raios X (A) e o molde metálico posicionado no difratômetro de raios X (B). Fonte: autor (2014).



4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS)

As amostras utilizadas nesta etapa são após o TT.

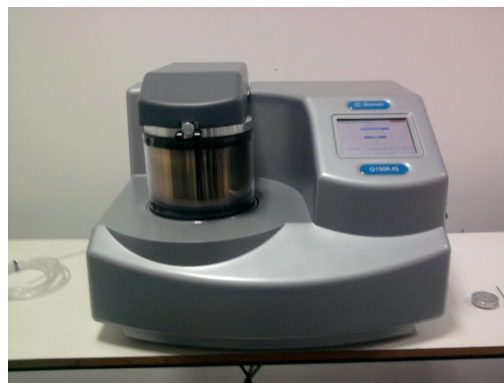
A caracterização das amostras, nesta etapa, foi realizada também no Instituto de Engenharia Mecânica, Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UNIFEI. Parte da caracterização foi realizada em conjunto com o Trabalho de Finalização de Graduação em Engenharia Ambiental do aluno Lucas Velloso Alves (Alves, 2014).

No MEV foi adicionada pequena porção da amostra sobre os *stubs*, como demonstrado na Figura 15 (A). Em seguida, a amostra sofreu a metalização à vácuo, em uma metalizadora Quorum Q150R ES, conforme a Figura 15 (B). Este procedimento de metalização foi necessário para conferir condutividade elétrica às amostras e permitir a análise de suas características químicas e morfológicas por meio de MEV.

Figura 16 (A) representa a amostra sobre os *strubs*. (B) corresponde a Metalizadora Quorum Q150R ES.
Fonte: autor (2014)



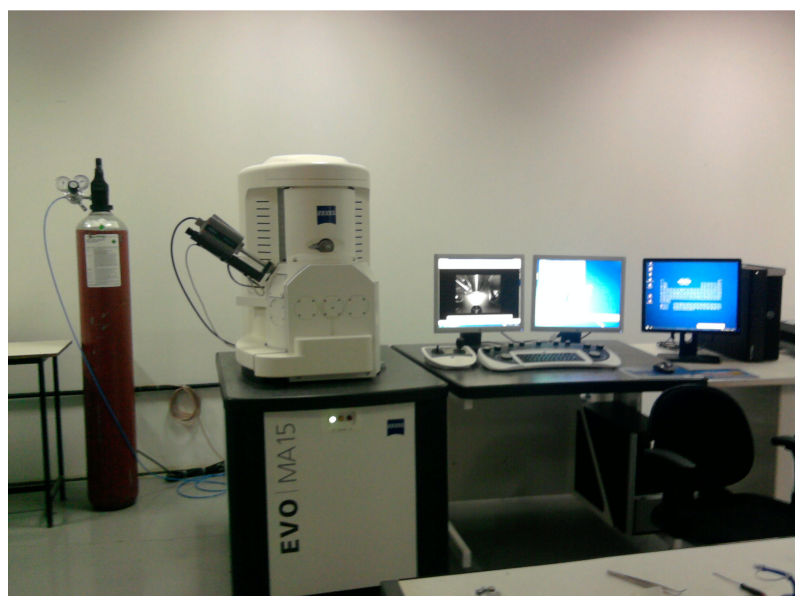
(A)



(B)

O equipamento MEV utilizado foi o da marca ZEISS, modelo EVO MA15 e equipamento EDS da marca BRUKER, modelo XFlash 6I10. O conjunto MEV/EDS pode ser visualizado na Figura 17.

Figura 17 Conjunto de equipamentos MEV/EDS. Fonte: autor (2014).



4.2.5 Ensaio de Tamanho de Partículas

A análise granulométrica foi realizada em um granulômetro Microtrac Bluewave S5822, conforme a Figura 18, que determina materiais com granulometrias variando entre 0,0107 e 2000 μm . Ensaio realizado no Instituto de Engenharia Mecânica, Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UNIFEI.

As medições foram realizadas inserindo-se as amostras no interior da câmara do equipamento, esta contém água destilada, que se movimenta por meio do fluxo gerado pelo sistema, sendo assim as partículas são espalhadas na água, permitindo uma avaliação satisfatória do tamanho médio das partículas.

A medição do tamanho médio das partículas foi realizada por meio de feixes de raio laser emitidos pelo aparelho.

Figura 18 Equipamento medidor de tamanho de partículas. Fonte: autor (2014).



4.2.6 Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)

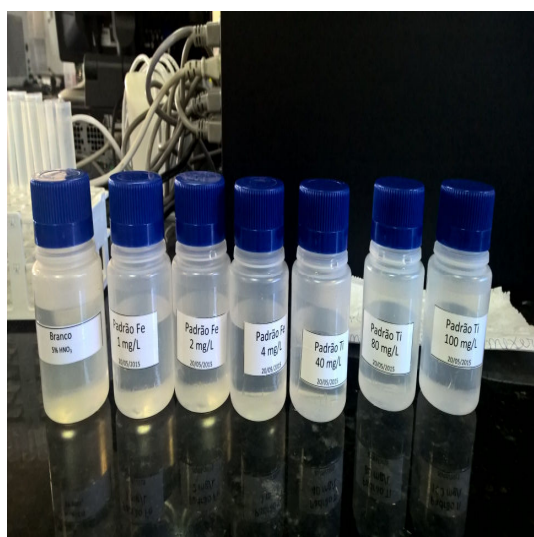
A análise de Espectroscopia de Absorção Atômica foi realizada pelo equipamento da marca Agilent Technologies 200 série AA com amostrador automático. As Figuras 19 (A), (B) e (C) demonstram o equipamento de AAS, as soluções padrão para a elaboração da curva, bem como o equipamento já em funcionamento.

Este ensaio foi realizado pelo Instituto de Física e Química (IFQ), no Centro de Estudo em Química (CEQ) da Unifei.

Figura 19 Análise de Absorção Atômica: (A) Equipamento de AAS (superior); (B) Solução padrão para elaboração da curva (inferior esquerdo); e (C) AAS em funcionamento (inferior direita). Fonte: autor (2014).



(A)



(B)



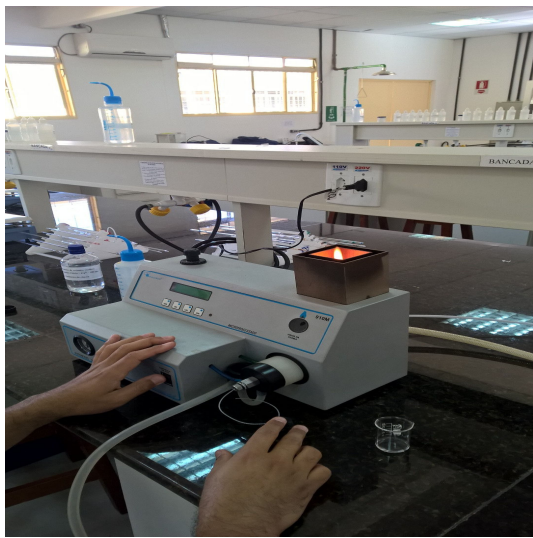
(C)

4.2.7 Espectroscopia de Chama

A análise da concentração de sódio e potássio foi realizada pelo método de Espectroscopia de Chama, equipamento da marca Analyser 910M, com número de série 5867/06. As análises também foram realizadas no Instituto de Física e Química (IFQ), Centro de Estudos em Químicas da Unifei (CEQ).

A figura 20 demonstra o equipamento de Espectroscopia de chama no momento do controle ideal da chama, de acordo com a imagem (A). Já a imagem (B) demonstra a leitura do equipamento com a solução padrão, ou seja, concentração de zero ppm para sódio e potássio.

Figura 20 Equipamento de Espectroscopia de Chama (A). Inserção da solução padrão no equipamento (B).
Fonte: autor (2015).



(A)



(B)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos em cada uma das etapas de caracterização das borras de tinta misturada e verniz, ambas desativadas, geradas na indústria automotiva.

5.1 TRATAMENTO TÉRMICO (TT)

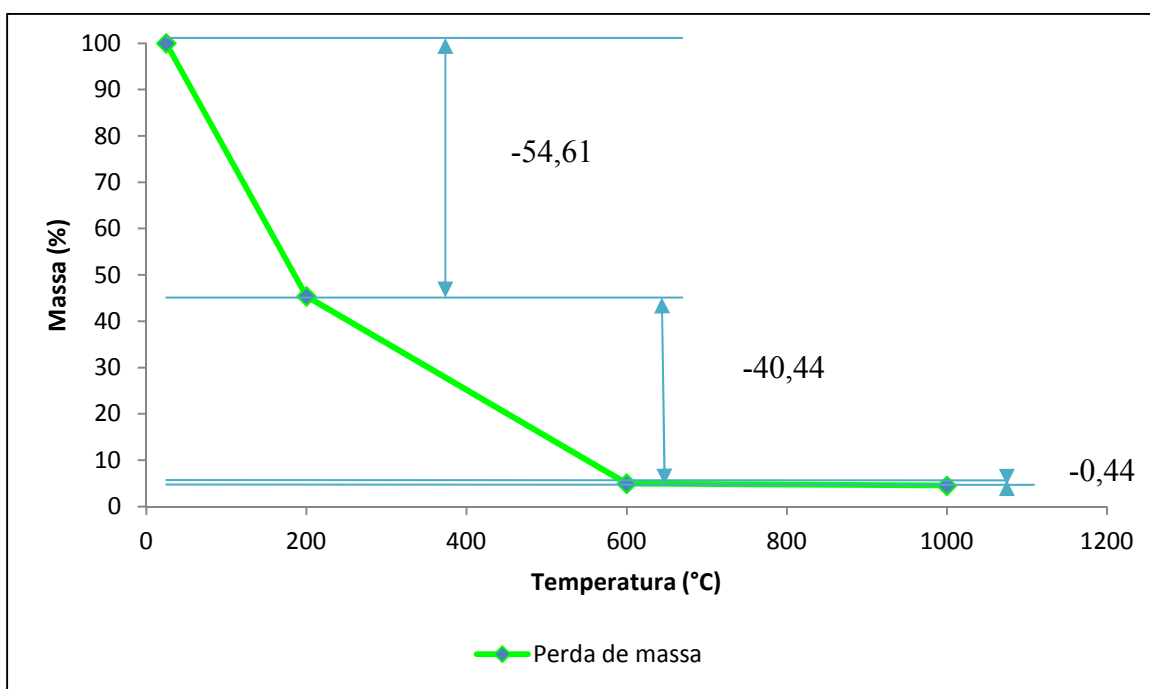
5.1.1 Perda de massa da amostra de borra de tinta misturada e desativada

A Figura 21 representa o gráfico da perda de massa nos diferentes estágios de temperatura. Por meio do TT, após uma hora da amostra na mufla a 200°C, obteve-se como resultado a perda de massa de 100,007g para 45,397g, ou seja, aproximadamente perda de

54,61%. Neste momento, é possível concluir que ocorreu perda de umidade e COVs proveniente dos solventes. Na segunda etapa, com a manutenção da amostra na mufla a 600°C, é observada mais uma perda significativa de massa de aproximadamente 40,44% em relação a massa inicial, ou seja, em relação a massa de 100,007g. A perda em massa neste estágio foi de 45,397g para 4,951g. Neste momento, possivelmente ocorreu a perda de matéria orgânica presente na amostra. Entretanto, à temperatura de 1000°C ocorreu perda de massa de 4,951g para 4,515g, correspondendo apenas à 0,44% da massa total inicial.

É importante ressaltar que a temperaturas acima de 600°C não ocorrem perdas significativas de massa, o que leva a crer que a amostra da borra de tinta misturada e desativada possui praticamente alto teor de umidade, uma vez que o resíduo é proveniente do tratamento de água das CPUs; COVs presentes, principalmente, nos solventes utilizados nas preparações das tintas para atingir a viscosidade de aplicação e, compostos orgânicos simples que se degradam à temperaturas inferiores a 600°C, oriundos dos produtos utilizados para o tratamento de água das CPUs e matéria base das próprias tintas automotivas, seja através dos solventes, resinas, pigmentos, aditivos, etc.

Figura 21 Análise térmica da amostra de borra de tinta misturada e desativada.

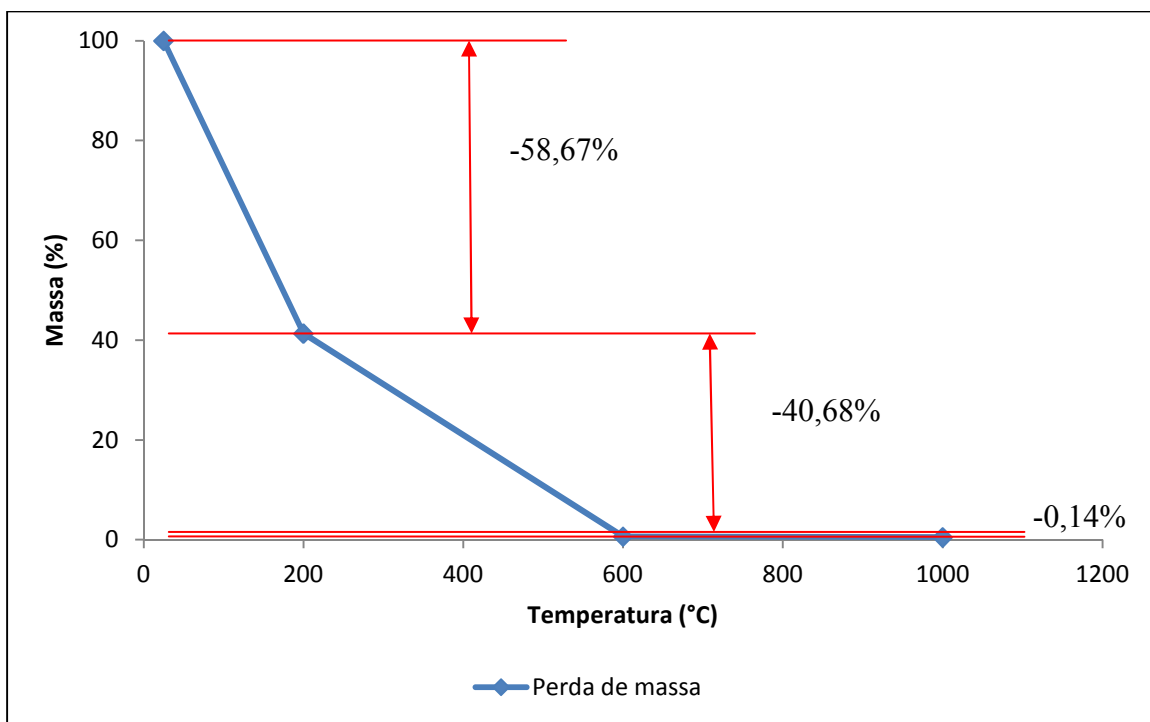


5.1.2 Perda de massa da amostra de borra de verniz desativada

Na Figura 22 é apresentado o perfil da perda de massa da amostra de borra de verniz desativada obtido a partir da queima do resíduo em temperaturas escalonadas também em 200°C, 600°C e 1000°C no forno elétrico. Observa-se uma perda de aproximadamente 58,67% de massa em relação à massa inicial do resíduo na primeira etapa, ou seja, na temperatura de 200°C. A massa inicial da amostra foi de 100,021g, atingindo a massa de 41,343g após o primeiro estágio.

No segundo estágio, utilizando a temperatura de 600°C, ocorreu mais uma perda de aproximadamente 40,70% de massa em relação a massa inicial, ou seja, massa de 41,343g e, posteriormente ao processo da segunda etapa, massa de 0,654g. Já na fase com a temperatura de 1000°C, a perda de massa ocorreu apenas em 0,14% sendo de 0,654g com pesagem inicial e 0,509g na pesagem final.

Figura 22 Análise térmica da amostra de borra de verniz desativada.



As perdas de massa nos diferentes estágios são similares tanto para a borra de tinta misturada e desativada quanto para a borra de verniz desativada, uma vez que no primeiro patamar de 200°C ambas perderam massa em torno de 56%.

Avaliando a segunda etapa, temperatura de 600°C, a perda de massa das amostras também permaneceram próximas, atingindo em torno de 40,5%. Já na última fase, temperatura de 1.000°C, a diferença de perda de massa entre as amostra de borra de tinta e borra de verniz foi de 0,3%.

A análise térmica permite concluir que a maior perda de massa se dá na temperatura até 200°C, onde mais da metade da massa da amostra é degradada. Outra grande parcela da massa é degradada na temperatura de 600°C. Essas grandes perdas nas primeiras duas fases certamente ocorrem em função da eliminação de água (umidade), COVs e pela volatilização da matéria orgânica, como supra mencionado, provenientes dos compostos orgânicos presentes nas tintas e vernizes e nos produtos utilizados no tratamento de água da CPU.

5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)

Para efeito de comprovação quanto a perda de massa com a elevação da temperatura, ou seja, para que se possa concluir o que foi demonstrado no primeiro ensaio, TT, foi realizada a caracterização térmica das amostras por meio das curvas de TG/DTG para as amostras de borra de tinta misturada e desativada e borra de verniz desativada.

5.2.1 Perda de massa da amostra de borra de tinta misturada e desativada

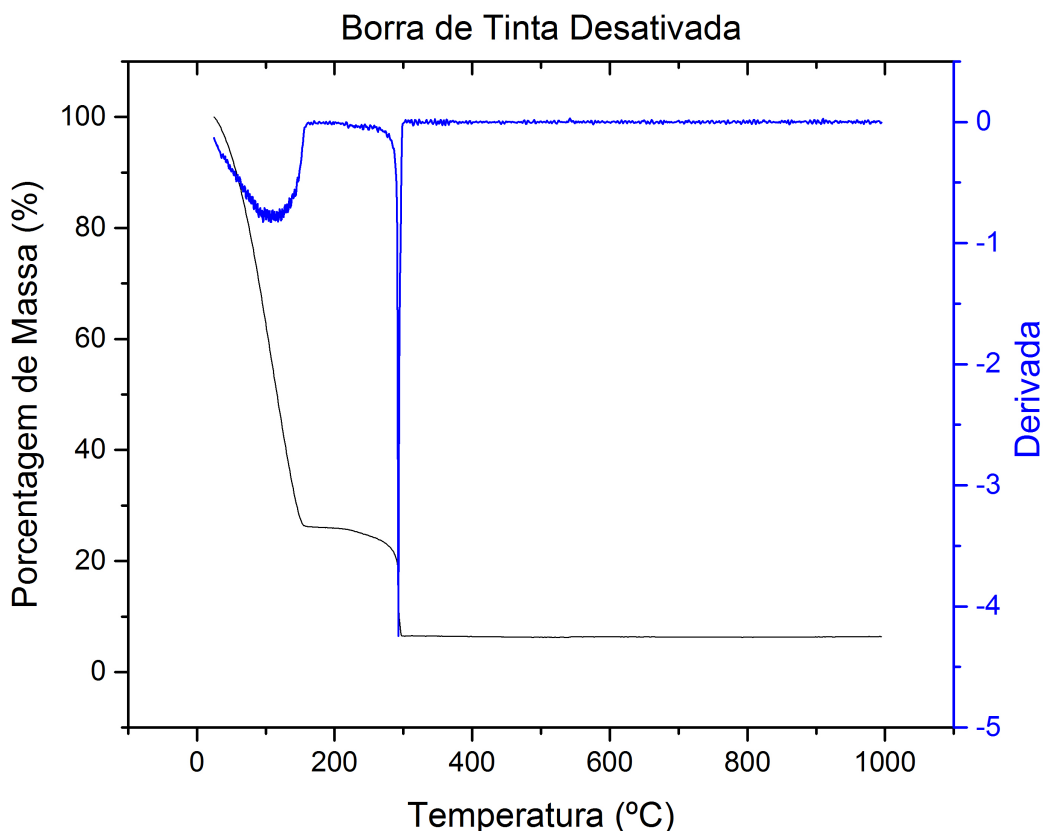
Analizando o comportamento térmico da amostra de borra de tinta misturada e desativada pelas curvas de TG/DTG na Figura 23, nota-se que a perda de massa se inicia logo em torno de 22°C até a temperatura de aproximadamente 300°C.

A maior taxa de perda de massa ocorre entre as temperaturas de 22°C e 155°C, o que comprova a maior perda de massa também pelo TT na temperatura de até 200°C. A perda de massa neste intervalo de temperatura foi em torno de 72%, podendo ser considerada as perdas de umidade (água) e COVs presentes nos solventes utilizados nas preparações das tintas.

Após a temperatura em torno de 155°C, a perda de massa continua até próximo a 300°C. Neste intervalo de temperatura ocorre a segunda e última perda de massa significativa da amostra de borra de tinta misturada e desativada. Neste estágio ocorre a perda de mais 20% em relação a massa inicial, que certamente se dá em função da degradação dos compostos orgânicos presentes nas tintas e produtos químicos utilizados no tratamento de água da CPU.

Avaliando a perda de massa através da técnica TG/DTG, pode-se observar a perda total de massa de aproximadamente 92%, comprovando que, após a temperatura de 300°C, não ocorre mais perdas significativas de massa, restando apenas os resíduos fixos e óxidos.

Figura 23 Curvas TG/DTG da amostra de borra de tinta misturada e desativada



5.2.2 Perda de massa da amostra de borra de verniz desativada

A Figura 24 demonstra as curvas de TG/DTG quanto ao comportamento térmico da amostra da borra de verniz desativada. Nota-se que a perda de massa da amostra se inicia também logo a temperatura de 22°C a até aproximadamente 300°C.

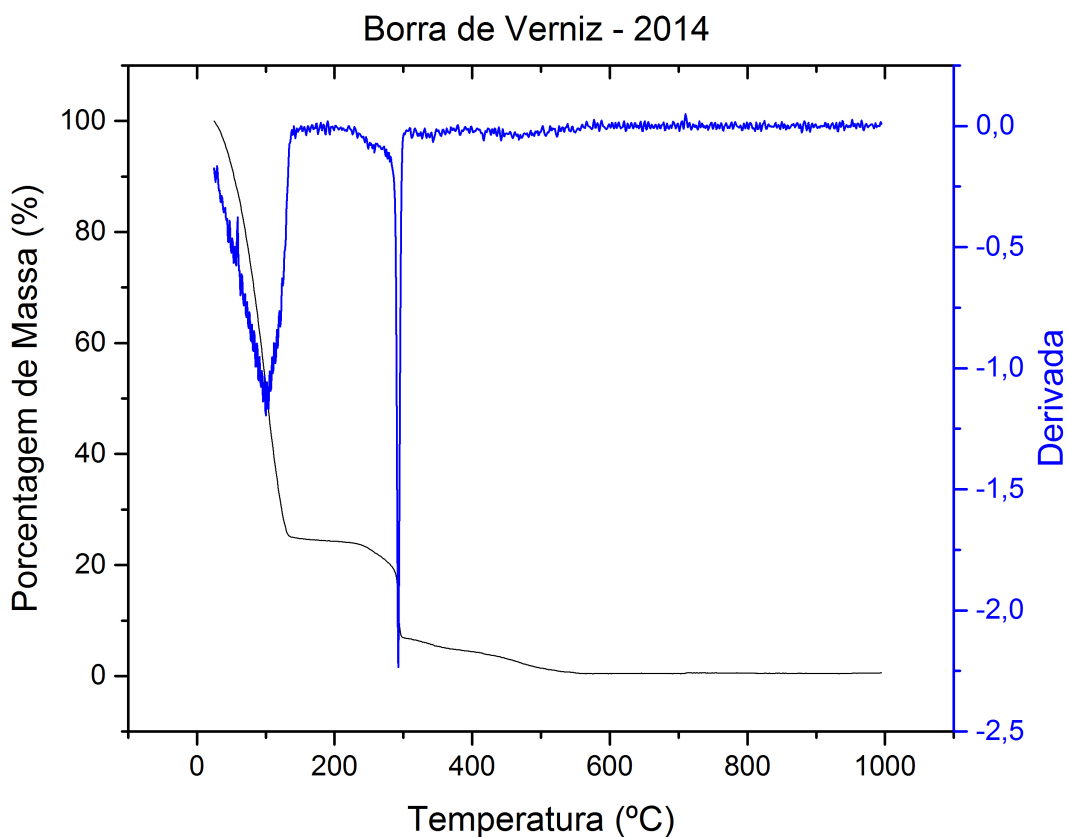
A maior taxa de perda de massa ocorre próximo entre as temperaturas de 22°C e 127°C, comprovando a maior perda de massa também pela primeira fase do TT. A perda de massa neste intervalo de temperatura foi em torno de 75%, podendo ser consideradas as perdas de umidade (água) e COVs presentes nos solventes utilizados nas preparações do verniz.

Após a temperatura em torno de 127°C, a perda de massa continua até próximo a 300°C. Neste intervalo de temperatura ainda não ocorre a última perda de massa. Até 300°C é considerada a perda de mais 17% em relação a massa inicial, totalizando também a perda de massa até 300°C de 92%, igual para a amostra da borra de tinta misturada e desativada. A perda de massa nesta etapa pode ser em função da degradação dos compostos orgânicos presentes nas tintas e produtos químicos utilizados no tratamento de água da CPU.

Entretanto, esta amostra demonstrou uma terceira fase de perda de massa, não tão significativa, mas que será avaliada. Após 300°C a amostra ainda perde massa até aproximadamente 533°C. Nesta última fase, a perda de massa foi de apenas 6%.

Avaliando a perda de massa, através da técnica TG/DTG, pode-se observar a perda total de aproximadamente 98%, comprovando que, após a temperatura de 533°C, não ocorre mais perdas significativas, restando apenas os resíduos fixos e óxidos.

Figura 24 Curvas TG/DTG da amostra de borra de verniz desativada



O comportamento de ambas as amostras comprova que não ocorrem perdas significativas de massa após 600°C, como também demonstrado por meio do TT. Entretanto,

as amostras se comportam diferentemente no intervalo de 0°C a 600°C, sendo a última perda significativa da amostra de borra de tinta misturada e desativada a 300°C e da amostra de borra de verniz desativada até aproximadamente 533°C. A perda de massa até a temperatura próximo a 600°C ainda pode ser em função da perda compostos orgânicos, compostos este que estão presentes na borra desativada de verniz e não presente na borra de tinta misturada e desativada. A diferença da perda de massa entre as amostras pode ser em função da composição da tinta, já que a CPU e o tratamento de água são únicos.

Os compostos orgânicos degradados na borra de tinta de verniz desativada, após 300°C e até 533°C, podem ser oriundos dos catalisadores e aditivos, pois estes elementos são orgânicos e são adicionados na preparação do verniz e, normalmente, não são adicionados nas tintas tipo *Base Coat*.

Conforme avaliado, tanto o TT como a análise de TG/DTG comprovam as perdas de massa nos intervalos de temperatura, todavia, a perda de massa pela técnica de TG/DTG é significativamente maior na primeira etapa quando comparada com o TT. Essa diferença de perda de massa pode ser justificada em função da heterogeneidade da amostra, sendo que a amostra utilizada na técnica TG/DTG pode ter apresentado maior concentração de compostos orgânicos voláteis e umidade do que a amostra utilizada no TT.

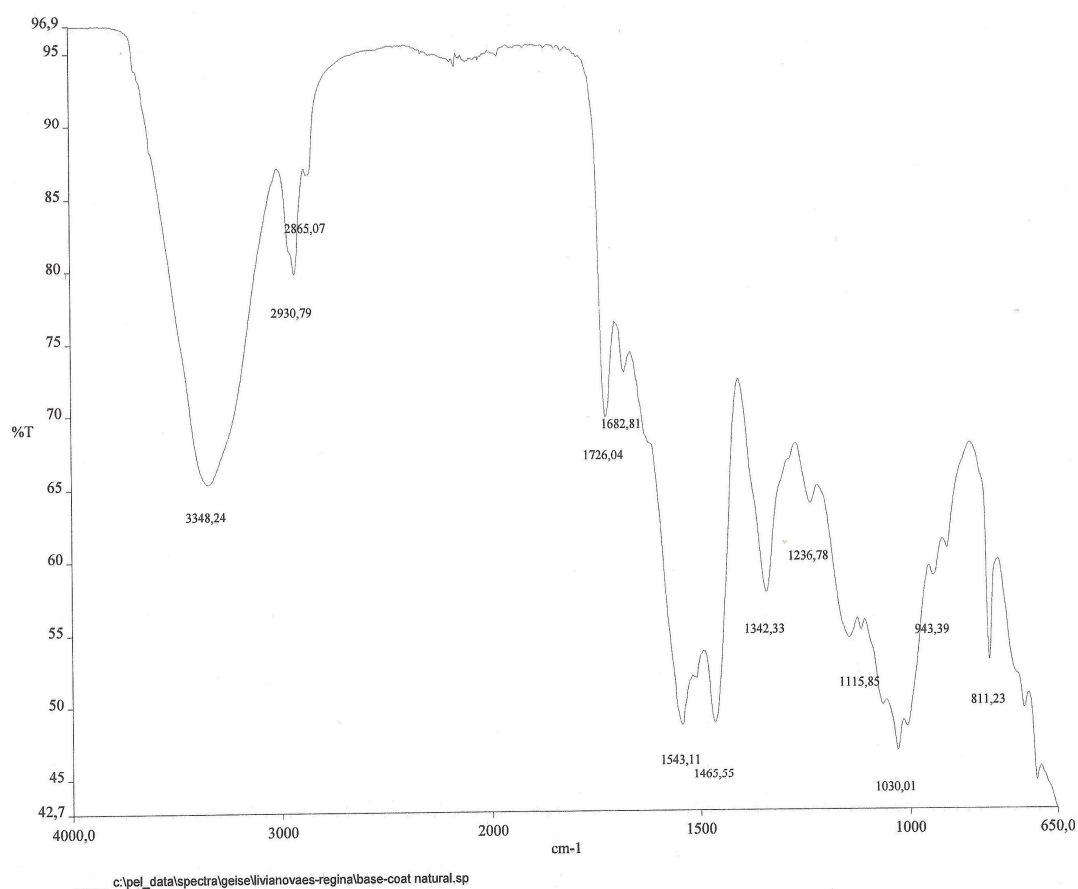
5.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO (FT-IR)

Para a comprovação qualitativa de diferentes tipos de compostos orgânicos presentes nas amostras de borra de tinta misturada e desativada e borra de verniz desativada, utilizou-se a técnica de Espectroscopia Vibracional no Infravermelho. As amostras submetidas nesta técnica foram tanto as amostras na forma *in natura* quanto as amostras após o TT.

5.3.1 Amostra de borra de tinta misturada e desativada *in natura*

A Figura 25 representa o espectro da borra de tinta misturada e desativada *in natura*.

Figura 25 Espectro Vibracional no Infravermelho da amostra de borra de tinta misturada e desativada *in natura*



Para a avaliação das incidências, foram comparados espectros de compostos orgânicos de grupos funcionais comuns. Portanto, as interpretações das transmitâncias, citadas na Tabela 8, foram comparadas utilizando as informações de Barbosa (2013).

Tabela 8 Avaliação das principais incidências do espectro da amostra de borra de tinta misturada e desativada *in natura*

Bandas Observadas (cm⁻¹)	Bandas de acordo com Barbosa (2013) (cm⁻¹)	Grupos Químicos
3348,24	3200 a 3600	Grupos O–H
2930,79 2865,07	2800 a 3300	Grupos C–H
1726,04 1682,81	1650 a 2000	Compostos Benzênicos
1726,04 1682,81	1610 a 1850	C=O Carbonila
1543,11	1500 a 1650	Ligações duplas (C=C, C=N, N=O)
1236,78 1115,85 1030,01	1000 a 1300	C–O Éteres

Após a interpretação das principais bandas do espectro da amostra da borra de tinta misturada e desativada *in natura* foi possível encontrar os principais grupos funcionais.

O primeiro grupo funcional encontrado foi O–H possivelmente em função da água presente na borra de tinta *in natura*. Outra incidência para o grupo das hidroxilas se dá por meio da composição do Esmalte e do Verniz em função das resinas hidroxiladas.

O grupo C–H, segundo Silverstein (2012), ocorre na região de 3000 a 2840 cm⁻¹ cujo qual o grupo metileno apresentam deformações entre 2926 e 2853 cm⁻¹, sendo os hidrocarbonetos variando ± 10 cm⁻¹. A presença dos compostos orgânicos referentes ao grupo C–H certamente é em função da composição dos solventes e aditivos utilizados para a preparação das tintas e vernizes.

O grupo de compostos benzênicos é bem amplo e vários destes compostos podem ser encontrados na composição dos aditivos e solventes, além, possivelmente, da composição do *primer* como blenda polimérica.

Segundo Silverstein (2012), todas as amidas mostram uma banda de absorção de carbonila, mais conhecida como banda de amida I. Desta forma, pode-se comprovar a composição do aglomerante de tintas por meio da presença da poliacrilamida. A carbonila

encontrada no espectro também pode ser em função da composição do desativante de tintas por meio dos derivados de metanal.

A amostra apresentou incidência nos grupos dos éteres e ésteres, grupo também da carbonila, que predominam bandas fracas e médias nos comprimentos de onda entre 1750 a 800 (SILVERSTEIN, 2012). É possível comprovar a presença de ésteres na amostra por meio da presença das resinas poliésteres como composição da tinta tipo *Base Coat* e Esmalte, além dos ésteres na composição dos solventes.

As ligações duplas podem ser originadas de diversas composições das tintas e, inclusive, estas ligações podem ser formadas quando ocorre a reação química entre as tintas e os produtos utilizados no tratamento de água da CPU.

A presença de nitrogênio pode fazer surgir uma opção de reutilização da borra de tinta no processo de compostagem já que o solo necessita deste elemento para produzir. Um estudo nos EUA foi realizado utilizando a borra de tinta automotiva na compostagem para a plantação de pepino, rabanete e alface, resultando positivamente (TIAN, et al., 2012). Entretanto, em função da presença de elementos perigosos e prejudiciais a saúde humana nas amostras em estudo faz com que esta alternativa seja, até o momento, descartada.

As incidências na faixa de absorção entre 900 e 650 cm^{-1} correspondem, segundo Barbosa (2013), grupos funcionais N-H e compostos benzênicos aromáticos.

A técnica foi utilizada para comprovar alguns compostos orgânicos presentes na amostra de borra de tinta misturada e desativada. Entretanto, nem todos os compostos são possíveis de se identificar quanto a origem e composição dos materiais que formam o resíduo. Não é possível esta identificação em virtude da grande quantidade de compostos orgânicos presentes nos componentes das tintas, vernizes e produtos químicos e, inclusive, por sua confidencialidade quanto a composição química da maioria dos produtos.

Por sua vez, identificar os compostos orgânicos presentes nesta amostra é relevante para se avaliar possíveis danos ao meio ambiente e a saúde humana, discussão esta que é realizada após a análise de FT-IR da borra de verniz desativada.

5.3.2 Amostra de borra de tinta misturada e desativada após

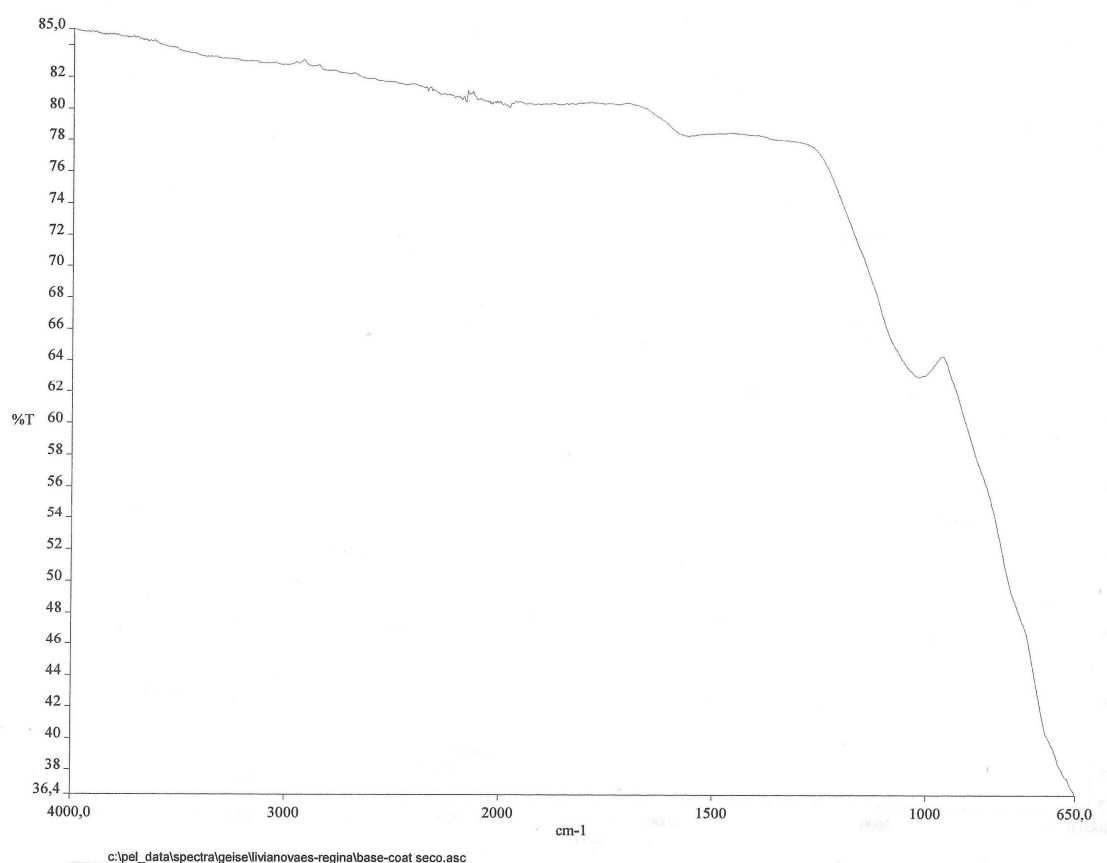
TT

Esta amostra foi submetida ao TT nas temperaturas escalonadas em 200, 600 e 1000°C, como já mencionado anteriormente. Após o processamento final do TT, há presença

apenas de óxidos na amostra. Essa afirmação pode ser concluída por meio dos resultados obtidos no ensaio de FT-IR, cujo o espectro não apresenta nenhuma incidência no intervalo de número de onda de 650 a 4000 cm^{-1} .

Na Figura 26 é possível observar o espectro de infravermelho da amostra de borra de tinta desativada após o TT.

Figura 26 Espectro Vibracional no Infravermelho da amostra de borra de tinta misturada e desativada após TT

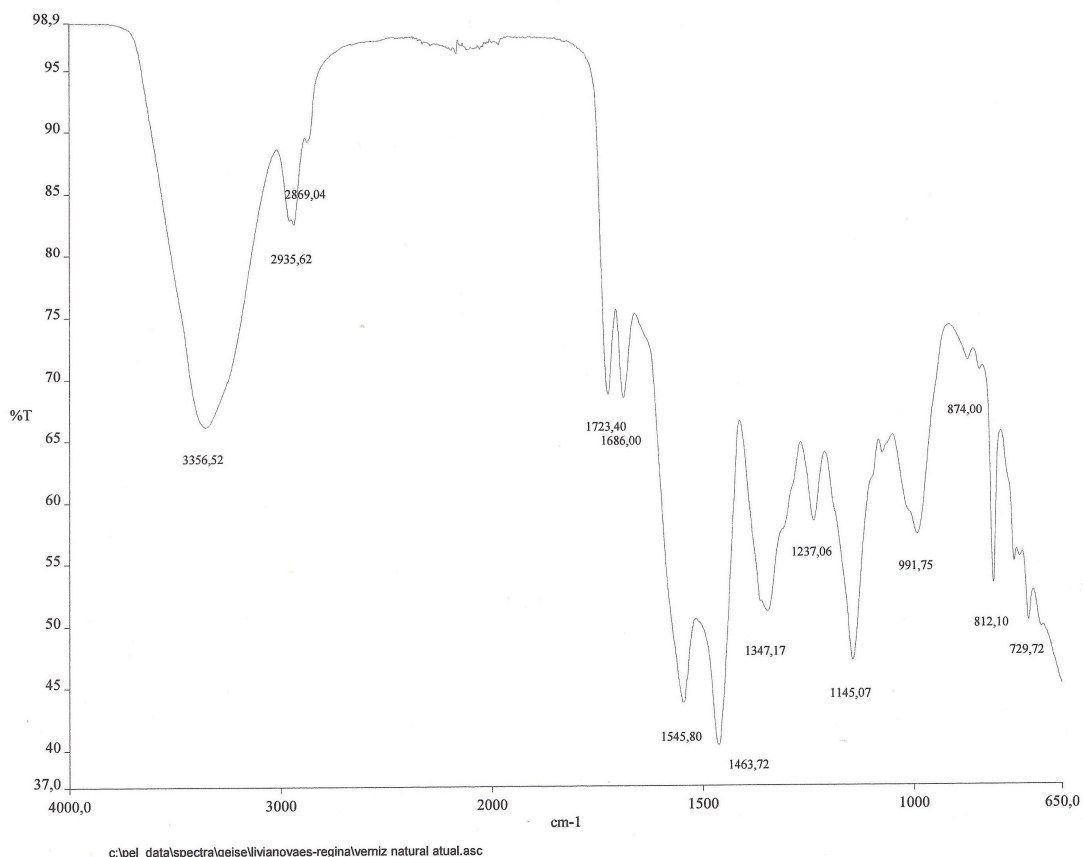


Normalmente, os óxidos apresentam transmitância no número de onda abaixo de 650 cm^{-1} . Para a verificação de óxidos nesta amostra, foi realizado o ensaio de Difração de Raios X, ensaio que é discutido posteriormente no texto da presente dissertação

5.3.3 Amostra de borra de verniz desativada *in natura*

Por meio da Figura 27 é possível verificar o espectro da borra de verniz desativada *in natura*.

Figura 27 Espectro Vibracional no Infravermelho da amostra de borra de verniz desativada *in natura*



Para a avaliação das incidências, conforme a Tabela 9, foram comparados espectros de compostos orgânicos de grupos funcionais comuns, também utilizando as informações de Barbosa (2013).

Tabela 9 Avaliação das principais incidências do espectro da amostra de borra de verniz desativada *in natura*

Bandas Observadas (cm⁻¹)	Bandas de acordo com Barbosa (2013) (cm⁻¹)	Grupos Químicos
3356,52	3200 a 3600	Grupos OH
2935,62 2869,04	2800 a 3300	Grupos C-H
1723,40	1650 a 2000	Compostos Benzênicos
1686,00	1610 a 1850	C=O Carbonila
1545,80	1500 a 1650	Ligações duplas (C=C, C=N, N=O)
1237,06 1145,07	1000 a 1300	C-O Éteres

Quando se compara os espectros da borra de tinta misturada e desativada com a borra de verniz desativada é possível identificar semelhança entre os mesmos e, inclusive, mesmos grupos funcionais. Esta afirmação também pode ser confirmada quando se sobrepõe os espectros, sendo o espectro da borra de verniz desativada apenas um pouco deslocado para a direita no intervalo de número de onda próximo a 650 cm⁻¹ e 1200 cm⁻¹.

O espectro também apresentou incidência de absorção no intervalo entre 900 e 650 cm⁻¹ e, como supracitado, correspondem grupos funcionais N-H e compostos benzênicos aromáticos.

Como a borra de tinta misturada e desativada também possui verniz em sua formação, certamente os compostos orgânicos são semelhantes. Entretanto, a borra de verniz desativada não deveria apresentar compostos orgânicos presentes na composição das tintas de *primer*, *Base Coat* e Esmalte, mas segundo o setor de Pintura da empresa geradora do resíduo, os solventes utilizados para a diluição dos vernizes podem ser os mesmos para a preparação das tintas e, quem estipula a preparação e diluição das tintas e vernizes são os fornecedores destes materiais após a homologação junto às montadoras.

Quanto aos produtos para o tratamento de água das CPUs, estes são os mesmos para a formação de ambos resíduos.

Desta forma, não é possível afirmar que se poderá encontrar diferentes compostos orgânicos entre as amostras de borra de tinta misturada e desativada e a borra de verniz

desativada. Inclusive, um estudo realizado para a caracterização das tintas automotivas demonstra vários compostos orgânicos presentes tanto no *primer* quanto no verniz, como xileno, melanimina formaldeído, etilbenzeno e butil (PAPASAVVA, *et al.*, 2001).

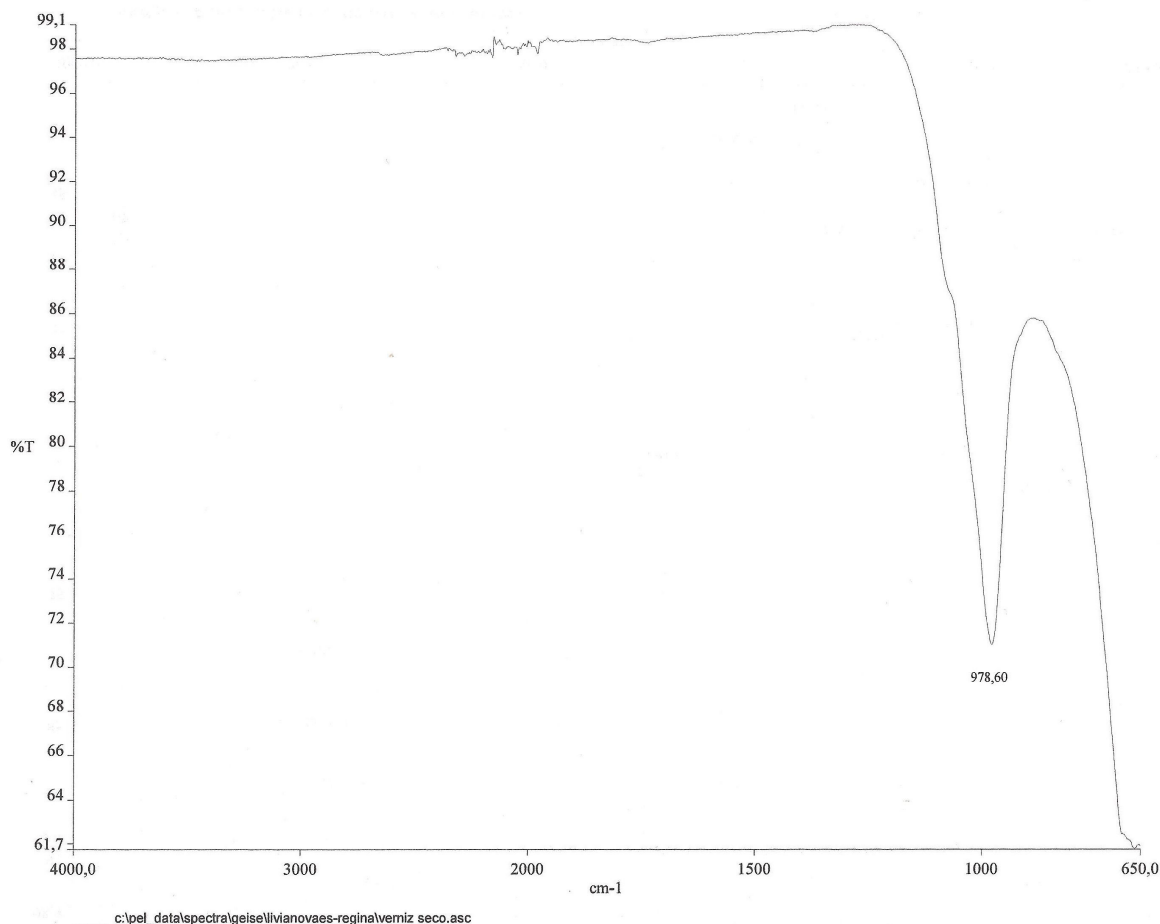
5.3.4 Amostra de borra de verniz após TT

A última amostra adicionada no equipamento de Infravermelho foi a borra de verniz desativada após a realização do TT. O espectro representado por meio da Figura 28 demonstra uma única incidência no intervalo de número de onda de 650 a 4000 cm^{-1} , ou seja, incidência em 978,60 cm^{-1} .

Como esta amostra foi submetida ao TT antes da análise de FT-IR, teoricamente, há presença somente de óxidos. Apenas uma única incidência em 978,60 cm^{-1} não representa um composto específico, inclusive, como já mencionado por meio de Silverstein (2012), moléculas simples apresentam espectros complexos e os resultados devem ser comparados pico a pico de espectros conhecidos.

Como já mencionado, os óxidos apresentam transmitância em números de onda abaixo de 650 cm^{-1} . Para a verificação de óxidos nesta amostra, foi realizado o ensaio de Difração de Raios X, ensaio que encontra-se discutido no próximo capítulo desta dissertação.

Figura 28 Espectro Vibracional no Infravermelho da amostra de borra de verniz desativada após TT



Avaliando os compostos orgânicos presentes nas amostras das borras desativadas *in natura*, a presença de vários compostos em concentrações superiores aos mencionados na Norma ABNT NBR 10004/2004 (ABNT, 2004a) faz com que o resíduo seja classificado como Classe I, perigoso, necessitando de descarte final adequado e em conformidade com as normas e legislação vigentes.

Quanto a saúde humana, os solventes e aditivos merecem extrema atenção já que em sua composição são encontrados benzenos. De acordo com Chrispino (2010), o benzeno pode ter concentração máxima permitida no ar de 25 ppm, a dose de ingestão letal é de apenas 1 g e este composto pode ser absorvido pela pele (contato dermal), inalação e ingestão.

O nível máximo de exposição do benzeno no ar é definido pela *Occupational Safety and Health Administration (OSHA)*, por meio da Norma de Segurança e Saúde Ocupacional 1910 e número padrão: 1910.1028 (US, 1996).

Ainda segundo Chrispino (2010), os efeitos para o ser humano são: depressão das funções da medula óssea, hemorragia, depressão do sistema nervoso central e

presumivelmente teratogênico e cancerígeno. A US Environmental Protection Agency (EPA) classificou o benzeno como cancerígeno do Grupo A. Assim, a exposição ao benzeno é um grave risco à saúde e seus efeitos são potencialmente fatais (US, 1980; US, 2007).

Os hidrocarbonetos causam coma e depressão respiratória. O tolueno e xileno podem ser ingeridos, inalados e absorvidos pela pele. Possuem concentração máxima permitida no ar de 200 ppm e possuem efeitos danosos a saúde como depressão das funções da medula óssea, hemorragia, depressão do sistema nervoso central e presumivelmente teratogênico e cancerígeno. Os limites destas substâncias podem ser encontrados por meio da Norma Reguladora N° 15 de 06 de julho de 1978 que dispõe sobre as atividades e operações insalubres (BRASIL, 1978a), legalizada pela Portaria N.º 3.214 que aprova as normas regulamentadoras quanto a consolidação das leis do trabalho, relativas a segurança e medicina do trabalho (BRASIL, 1978b).

Alguns dos compostos orgânicos encontrados são altamente perigosos para a saúde humana, portanto os resíduos analisados nesta dissertação na forma *in natura* não deverão apresentar manuseio e descarte inadequado ao meio ambiente. Inclusive, na Europa, segundo Salihoglu e Salihoglu (2016), aterro não é uma opção para descarte de borra em função dos altos níveis de metais e carbono orgânico dissolvido.

Um estudo com a borra de tinta foi realizado após a estabilização em peso dos resíduos em 105°C utilizando um forno de calcinação. As borras estudadas foram originadas em diferentes plantas de pintura derivadas de *base coat* e verniz. A pesquisa avaliou o comportamento das borras na produção de ligantes betuminosos modificados para aplicações em pavimentação, demonstrando viabilidade e eficácia em termos de custos e, uma alternativa compatível com a gestão atual que são processos de incineração e/ou combustíveis para altos fornos de cimenteiras. Outro benefício, além de reduzir significativamente as despesas de gestão e de transporte seria a redução no consumo de betume. (DALMAZZO, *et al.*, 2016).

5.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Pela técnica FT-IR, foi possível analisar a presença de compostos orgânicos, já nesta etapa é utilizada a técnica de difração de raios X para a análise de óxidos presentes nas amostras de borra de tinta misturada e desativada e borra de verniz desativada.

5.4.1 Amostra de borra de tinta misturada e desativada

A borra de tinta misturada e desativada apresentou como principais minerais a rutila (TiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3) e quartzo (SiO_2), conforme difratograma de raios X da Figura 29 e Tabela 10.

Analisando cada um dos três principais óxidos encontrados, a rutila é a única fase estável dos óxidos de titânio, sendo empregada na fabricação de tinta branca (CPRM, 2014).

Geralmente, a alumina é obtida a partir da bauxita e pode ser utilizada na fabricação de corantes (MACHADO *et al.*, 2014), o que nos faz crer que o óxido de alumínio pode estar presente na pigmentação da tinta.

O quartzo (dióxido de silício) apresenta forma cristalina hexagonal, elevada dureza e brilho vítreo (MACHADO *et al.*, 2014), além de ser quimicamente inerte, inodoro, insolúvel em água, abrasivo e com baixa absorção à óleo, sendo um mineral muito utilizado na fabricação de tintas, especialmente tintas de demarcação, de pisos e texturas, uma vez que promove melhoria na resistência à abrasão e no coeficiente de atrito (ALTERNATIVA MINÉRIOS INDUSTRIAIS LTDA, 2014).

Figura 29 Difratograma de raios X da amostra de borra de tinta misturada e desativada

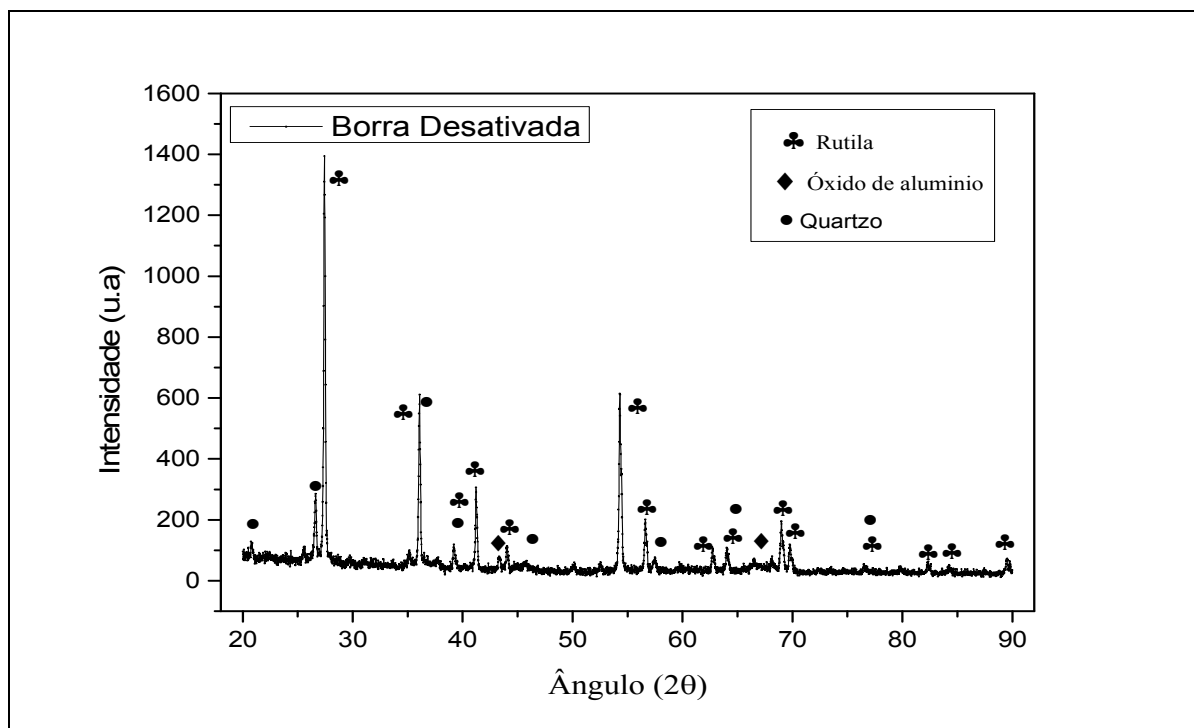


Tabela 10 Principais minerais presentes na amostra de borra de tinta misturada e desativada.

Mineral	Fórmula Química	Código de Referência
Rutila	TiO ₂	01-072-1148
Óxido de alumínio (alumina)	Al ₂ O ₃	01-075-1865
Quartzo (sílica)	SiO ₂	01-079-1906

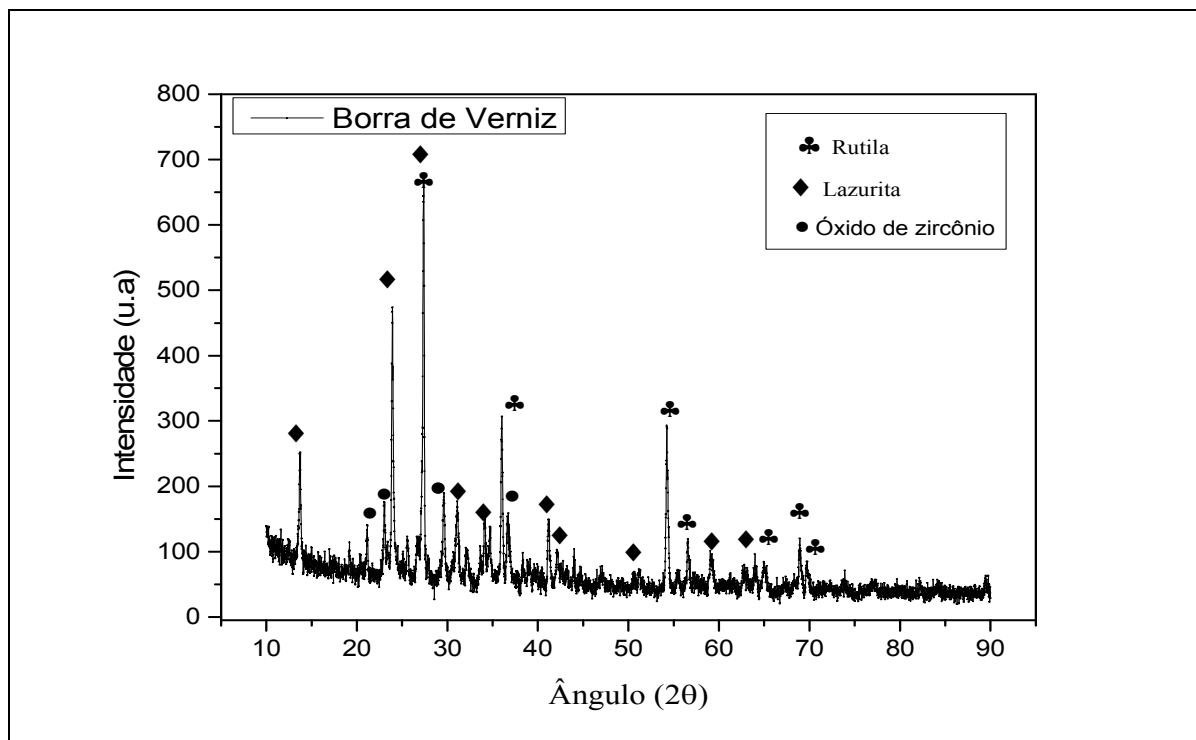
A rutila apresentou picos nas distâncias interplanares de $d=3,25 \text{ \AA}$, $d=2,49 \text{ \AA}$, $d=2,29 \text{ \AA}$, $d=2,19 \text{ \AA}$, $d=2,06 \text{ \AA}$, $d=1,68 \text{ \AA}$, $d=1,62 \text{ \AA}$, $d=1,48 \text{ \AA}$, $d=1,36 \text{ \AA}$, $d=1,34 \text{ \AA}$, $d=1,17 \text{ \AA}$ e $d=1,09 \text{ \AA}$. O óxido de alumínio (ou alumina) evidencia-se pelos picos em $d=3,48 \text{ \AA}$, $d=2,55 \text{ \AA}$, $d=2,38 \text{ \AA}$, $d=2,09 \text{ \AA}$, $d=1,74 \text{ \AA}$, $d=1,60 \text{ \AA}$ e $d=1,41 \text{ \AA}$. Já o quartzo (ou sílica) foi identificado nos picos em $d=4,26 \text{ \AA}$, $d=3,34 \text{ \AA}$, $d=1,98 \text{ \AA}$ e $d=1,82 \text{ \AA}$. Nos restantes dos picos observados houve sobreposições cristalográficas.

Khezri, Shariat e Tabibian (2013), realizaram um estudo utilizando a borra de tinta a base de água gerada por uma indústria automotiva do Irã. A pesquisa adicionou a borra de tinta a base água no forno a 100°C até 1.400°C para a realização da análise por difração de raios X, onde o resultado apresentou óxido de alumínio (21,75% em peso) em comum com o presente estudo.

5.4.2 Amostra de borra de verniz desativada

A rutila (TiO₂) e a lazurita (Na_{8,56}(Al₆Si₆O₂₄)(SO₄)_{1,56}S₄₄) são os principais minerais presentes na amostra de borra de verniz desativada, conforme difratograma da Figura 30 e Tabela 11.

Conforme mencionado no subitem anterior, a rutila constitui a única fase estável dos óxidos de titânio, sendo utilizada como um pigmento branco (VIANA NETO, 2006). A lazurita, por sua vez, é um mineral utilizado como fonte de pigmento azul, fornecendo o pigmento conhecido como ultramar (CPRM, 2014). Apresenta brilho vítreo e pode estar associada ao enxofre tanto na forma de sulfeto como na de sulfato (MACHADO *et al.*, 2014). O óxido de zircônio é um dos mais importantes minérios de zircônio, juntamente com a zirconita, utilizada na indústria de tintas como abrasivo (SILVA, 2001).

Figura 300 Difratoograma de raios X da amostra de borra de verniz desativada**Tabela 11** Principais minerais presentes na amostra de borra de verniz desativada.

Mineral	Fórmula Química	Código de Referência
Rutila	TiO ₂	01-076-0318
Lazurita	Na _{8,56} (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)(SO ₄) _{1,56} S ₄₄	01-077-1702
Óxido de Zircônio	Zr ₃ O	01-073-0958

A rutila apresenta picos em $d=2,49 \text{ \AA}$, $d=2,19 \text{ \AA}$ e $d=1,45 \text{ \AA}$. A lazurita apresenta-se mais vezes, com picos em $d=6,45 \text{ \AA}$, $d=3,72 \text{ \AA}$, $d=2,87 \text{ \AA}$, $d=1,56 \text{ \AA}$, $d=1,43 \text{ \AA}$ e $d=1,24 \text{ \AA}$. Já o óxido de zircônio aparece picos em $d=2,78 \text{ \AA}$ e $d=2,58 \text{ \AA}$.

Os demais picos apresentam sobreposição de fases cristalográficas destes minerais.

Nota-se que a única fase cristalina em comum entre a borra de verniz desativada e a borra de tinta misturada e desativada, ambas residuais do processo de Pintura de peças automotivas, é a rutila. Destaca-se ainda que esta fase cristalina também foi verificada na caracterização mineralógica da borra residual de tinta automotiva em estudo realizado por Praxedes (2013).

Segundo Khezri, Shariat e Tabibian (2013), a reciclagem e a reprodução de materiais benéficos tais como dióxido de titânio (TiO₂) e sua aplicação na produção de tinta a partir da própria borra de tinta são satisfatórios. A rutila foi extraída da borra de tinta a base d'água e,

posteriormente, uma certa quantidade do óxido foi inserido na produção de tinta. O processo de extração da rutila foi por meio da digestão química e centrifugação, e, inclusive, o volume de borra de tinta diminuiu em até 70%.

A diferença da composição química entre a tinta e o verniz faz com que a borra de tinta misturada e desativada apresente minerais diferentes quando comparada com a borra de verniz desativada, uma vez que a tinta possui alto teor de pigmentos em sua composição e o verniz necessita de aditivos e catalisadores para atingir a viscosidade ideal no momento da preparação.

Os óxidos apresentados em ambas amostras não contêm compostos que proíbem o seu encapsulamento em outros tipos de materiais, seja em concretos não estruturais, materiais asfálticos e/ou processamentos cerâmicos. Inclusive, o óxido de zircônio, normalmente é misturado em outros óxidos a fim de obter óxidos mistos mais estáveis e robustos com a aplicação final em cerâmicas de endurecimento (ARRECHE *et al.*, 2015).

5.5 MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA (MEV)

Após as análises quanto a composição química orgânica usando da técnica FT-IR e a caracterização quanto aos minerais pela DRX, as amostras após TT foram caracterizadas morfológicamente a partir da microscopia de varredura eletrônica (MEV).

5.5.1 Amostra de borra de tinta misturada e desativada

A borra de tinta misturada e desativada apresentou aglomerados de partículas heterogêneas de diferentes tamanhos, variando de 2 a 300 μm . As Figuras 31 e 32 demonstram as micrografias da amostra, que permite observar a presença de aglomerados com formas irregulares e partículas agregadas à superfície.

Figura 311 Micrografia da amostra de borra de tinta desativada

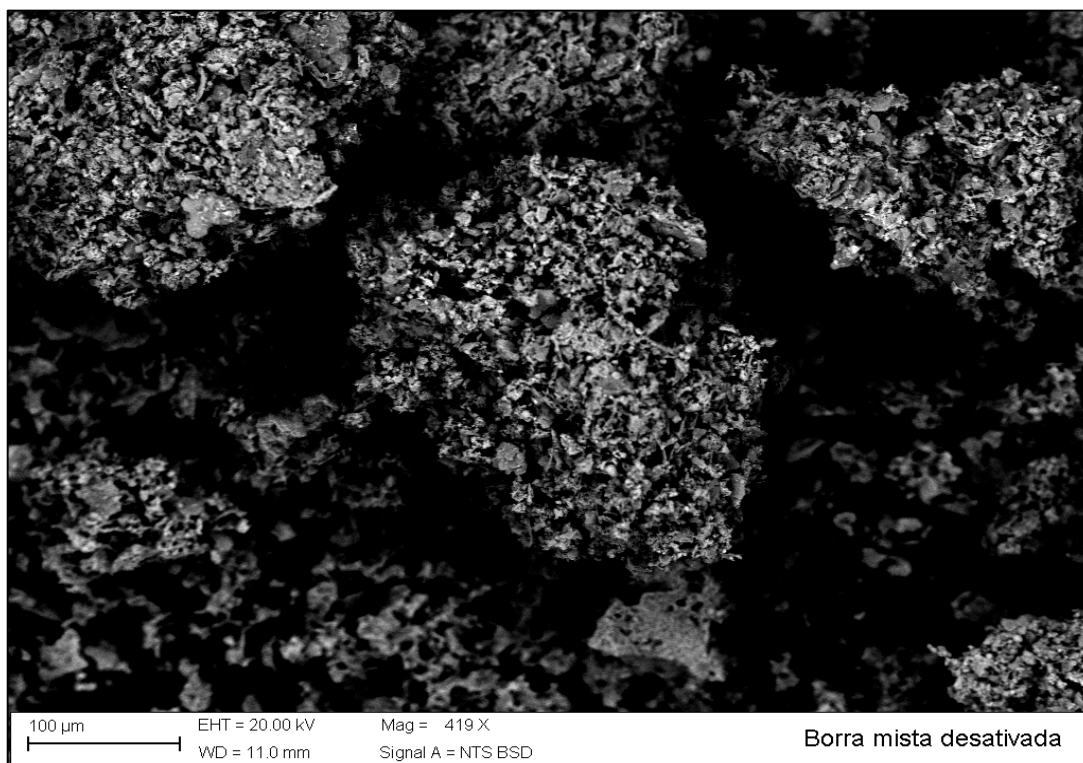
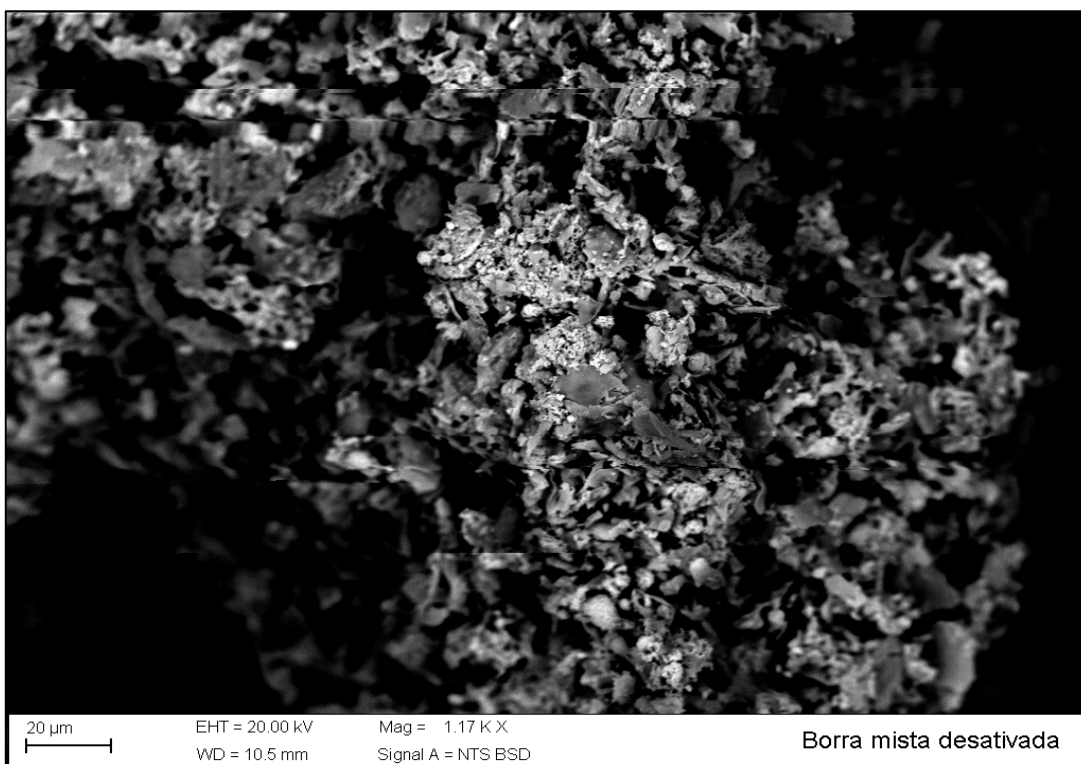


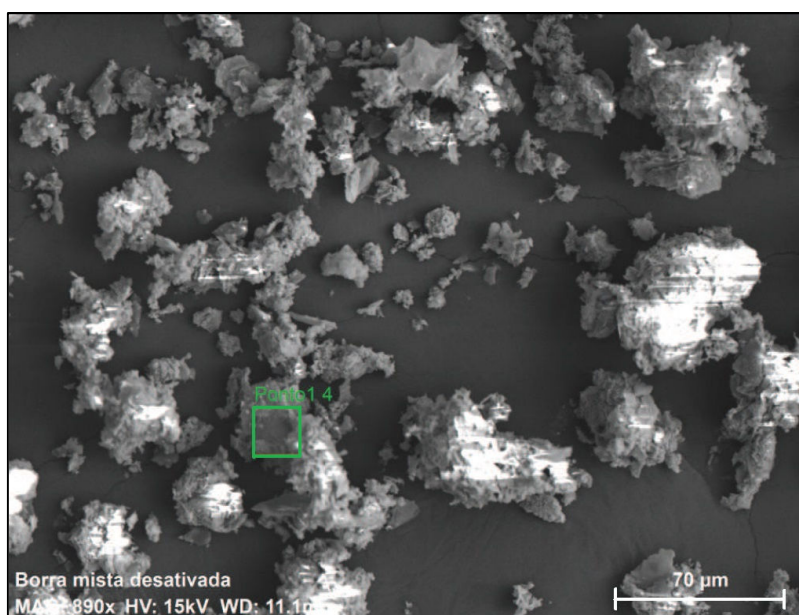
Figura 322 Micrografia da amostra de borra de tinta desativada



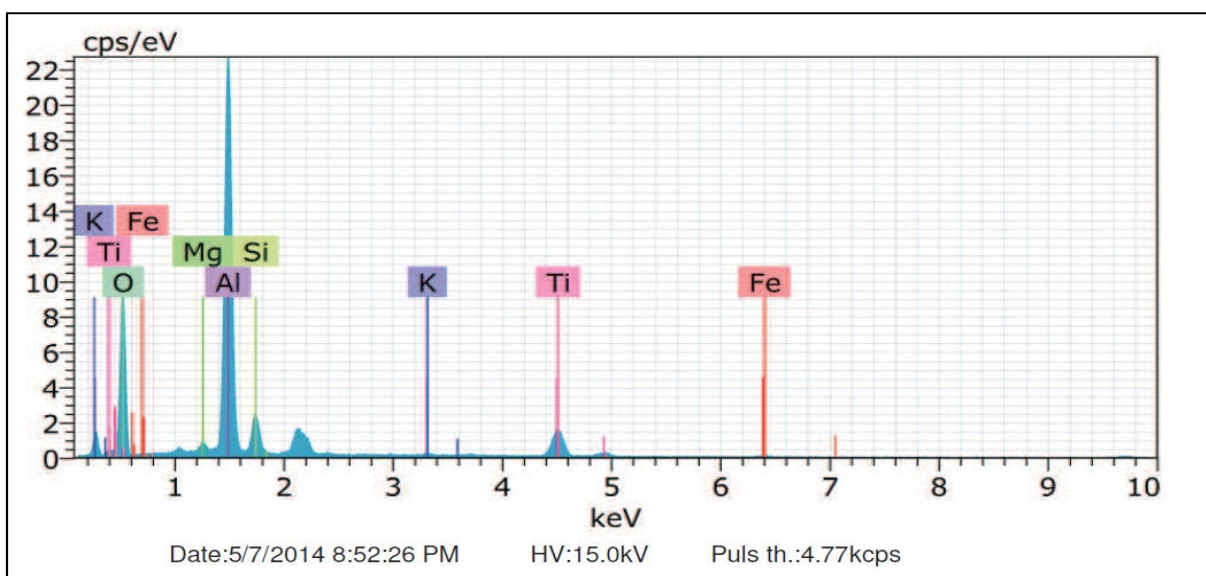
A amostra de borra de tinta misturada e desativada foi caracterizada quimicamente pela técnica de EDS, tomando como referência a área interna aos retângulos demarcados nos

pontos 1.4 e 1.5, conforme mostrados nas Figuras 33 e 34, respectivamente. Houve análise pontual e geral (área maior) com a finalidade de verificar a homogeneidade química das amostras. É importante mencionar que as regiões claras das micrografias visualizadas nas Figuras 33 (A) e 34 (A) correspondem ao carregamento dos ES e ERE emitidos pelo material.

Figura 333 (A) Micrografia da amostra de borra de tinta misturada e desativada; (B) Análise química elementar por meio de EDS da micrografia apresentada em (A).



(A)



(B)

A Tabela 12 representa os resultados da análise química elementar da amostra de borra de tinta misturada e desativada a partir dos espectros de EDS apresentados nas Figuras 35.

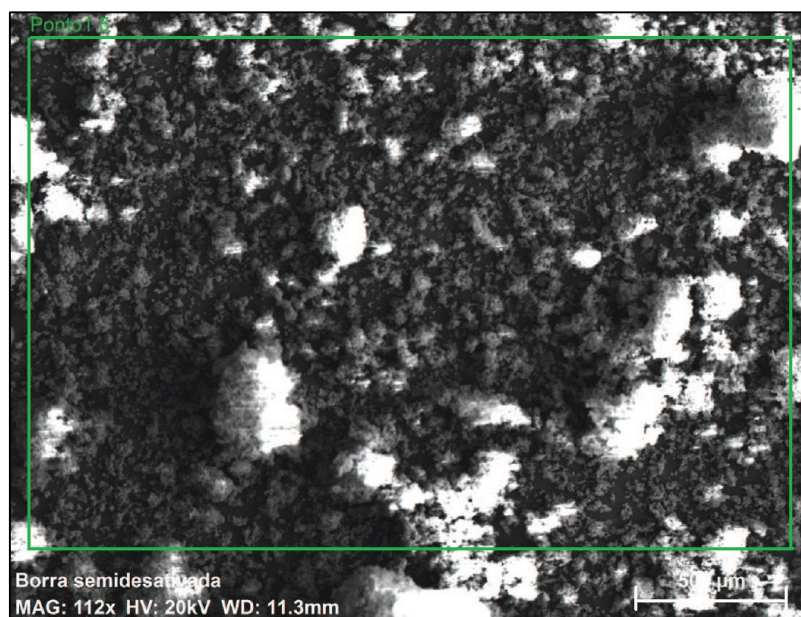
O pico próximo da 2,1 KeV, que não está identificado no gráfico, pode ser correspondente ao elemento fósforo ou enxofre. Segundo o Physical Measurement Laboratory (2016), o fósforo possui 2,014 KeV e o enxofre 2,031 KeV, ambos próximos ao valor do pico não identificado. A não identificação pode ter ocorrido por motivo de valor proximal e não exato.

Tabela 12 Análise química elementar da amostra de borra de tinta misturada e desativada, referente ao espectro de EDS da Fig. 37 (B).

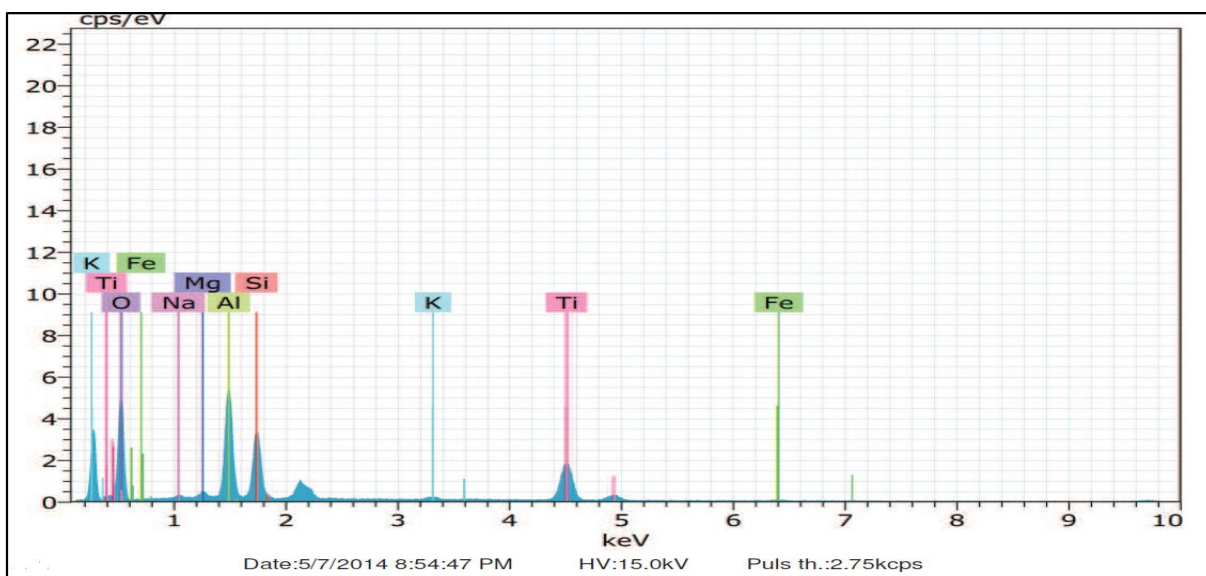
Elemento	Número Atômico	Norm. C (wt.%)
Al	13	65,97
Ti	22	21,59
Si	14	8,74
Fe	26	2,13
Mg	12	1,25
K	19	0,32
Total		100,00

A Figura 34 demonstra a Micrografia da amostra de borra de tinta misturada e desativada considerando a área maior, ponto 1.5.

Figura 344 (A) Micrografia da amostra de borra de tinta misturada e desativada; (B) Análise química elementar por meio de EDS da micrografia apresentada em (A)



(A)



(B)

A Tabela 13 representa os resultados da análise química elementar da amostra de borra de tinta misturada e desativada a partir dos espectros de EDS apresentados nas Figuras 36. O pico próximo da 2,1 KeV que não está identificado no gráfico, como já citado anteriormente, pode ser correspondente aos elementos químicos fósforo e/ou enxofre, em função do valor de KeV ser apenas proximal.

Tabela 13 Análise química elementar da amostra de borra de tinta desativada, referente ao espectro de EDS da Fig. 38 (B).

Elemento	Número Atômico	Norm C (wt.%)
Ti	22	45,80
Al	13	28,89
Si	14	19,84
Fe	26	2,42
Mg	12	1,26
K	19	1,01
Na	11	0,78
Total		100,00

A partir dos resultados da análise química por EDS demonstrados nas Figuras 33 e 34 e Tabelas 12 e 13, verifica-se que a amostra apresenta essencialmente quantidades de titânio, alumínio, silício, ferro, magnésio e potássio.

A diferença entre as micrografias foi constatada apenas no elemento sódio, identificado no EDS da micrografia de baixa ampliação (112x), embora este apresente quantidade de 0,40% em massa.

Comparando os resultados da Microscopia com os ensaios de Difractometria de Raios X, pode-se observar o titânio na forma de rutila, o alumínio como óxido de alumínio e o sílicio na constituição do quartzo. Contudo, os demais elementos químicos não estão presentes em minerais identificados pela análise por DRX. Isto ocorre devido às baixas quantidades destes elementos na amostra.

Verifica-se que todos os elementos identificados a partir da micrografia de alta ampliação estão contidos na micrografia de menor ampliação. Deste modo, é possível evidenciar boa homogeneidade química da borra de tinta misturada e desativada.

5.5.2 Amostra de borra de verniz desativada

A caracterização morfológica da amostra de borra de verniz desativada é apresentada através das micrografias nas Figuras 35 e 36. Mesmo após moagem manual da amostra com auxílio de almofariz e pistilo, observa-se a presença de aglomerados heterogêneos, com tamanhos variando entre 3 e 250 μm .

A micrografia da Figura 35 também evidencia a presença de aglomerados de morfologia irregular e com partículas agregadas à sua área superficial, com ângulos e contornos agudos.

Destaca-se que as regiões mais claras das micrografias apresentadas nas Figuras 35 e 36 são devidas ao carregamento de elétrons das partículas onde não conduz para o aterramento e contagem dos elétrons secundários e retroespalhados emitidos pelo material analisado.

Figura 355 Micrografia da amostra de borra de verniz desativada

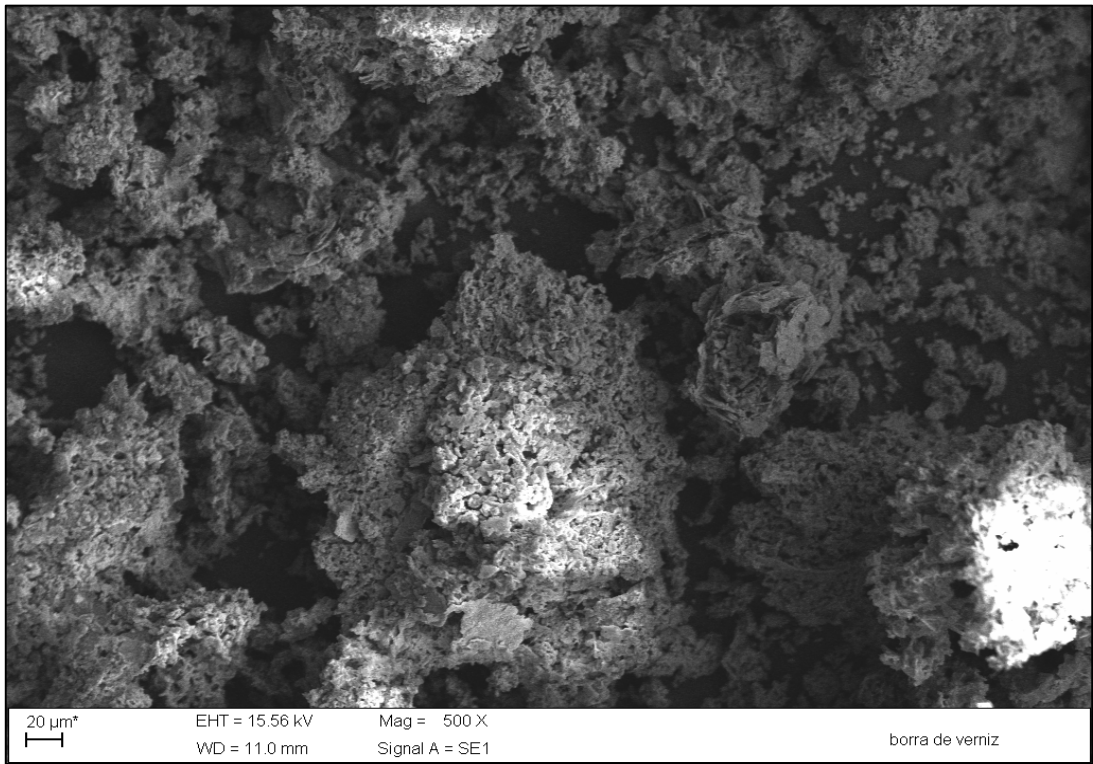
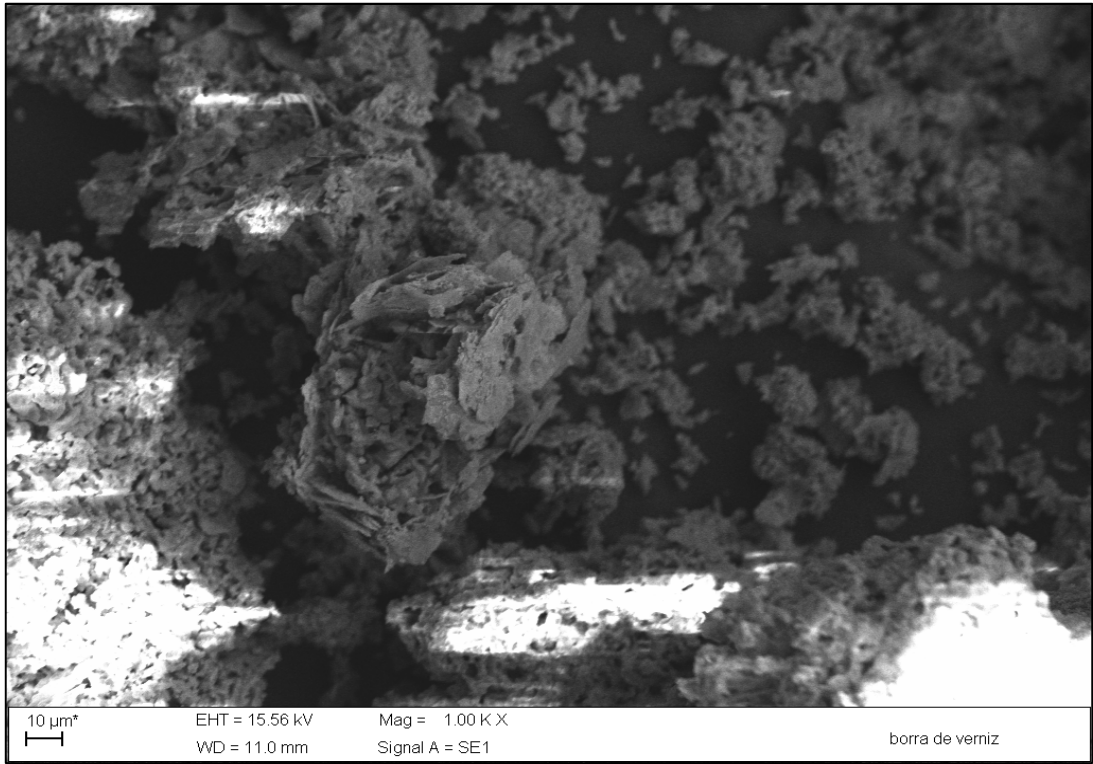
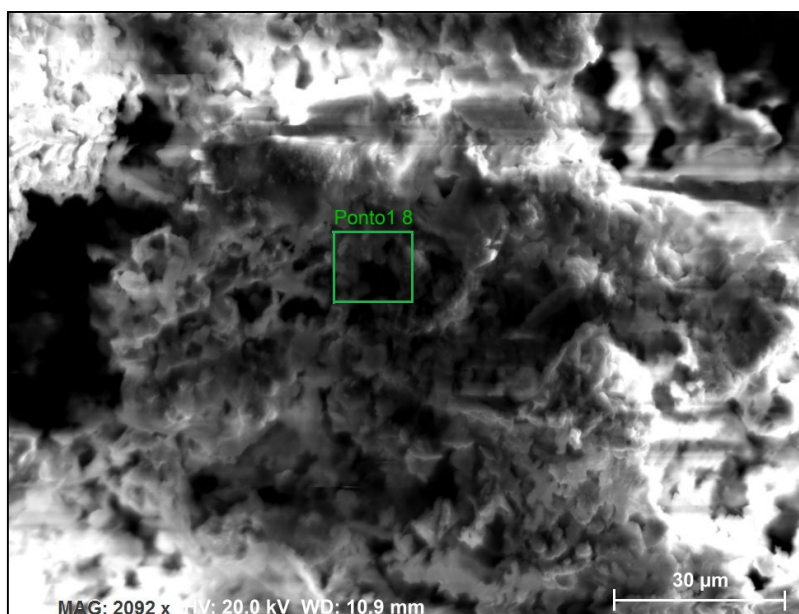


Figura 366 Micrografia da amostra de borra de verniz desativada

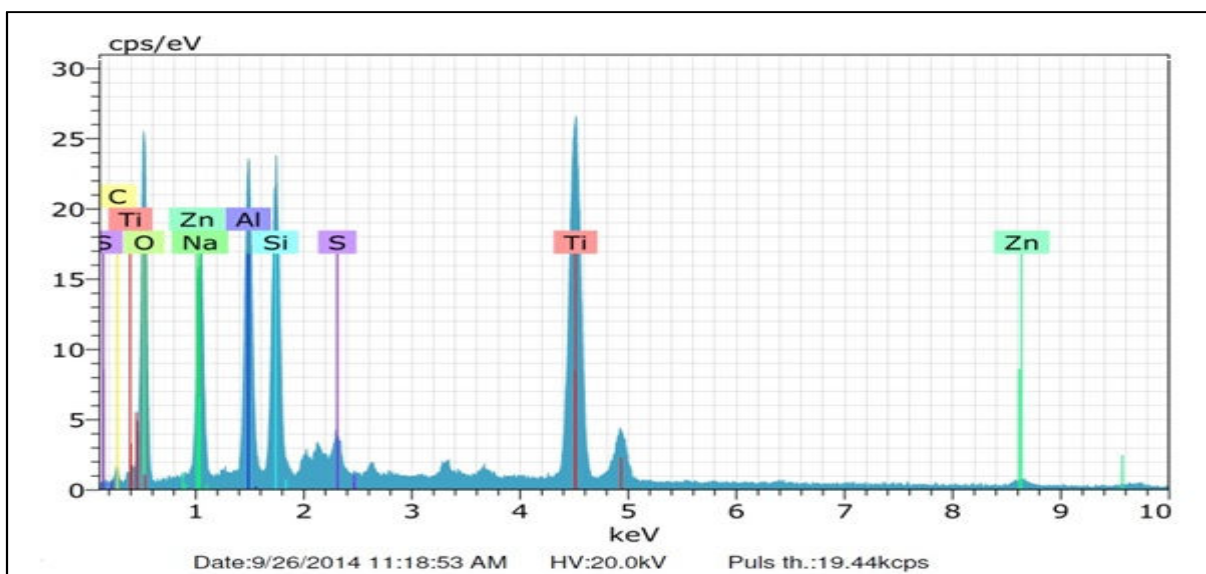


A caracterização química da amostra de borra de verniz desativada foi realizada pela técnica de EDS, tomando como referência a área interna aos retângulos demarcados nos pontos 1.8 e 1.2, conforme mostrado nas Figuras 37 e 38, respectivamente. Da mesma forma que nas amostras analisadas anteriormente, a análise por EDS tomou como referência regiões pontual e geral das micrografias a fim de permitir comparar e verificar a homogeneidade química das amostras.

Figura 377 (A) Micrografia da amostra de borra de verniz desativada. (B) Análise química elementar por meio de EDS da micrografia apresentada em (A)



(A)



(B)

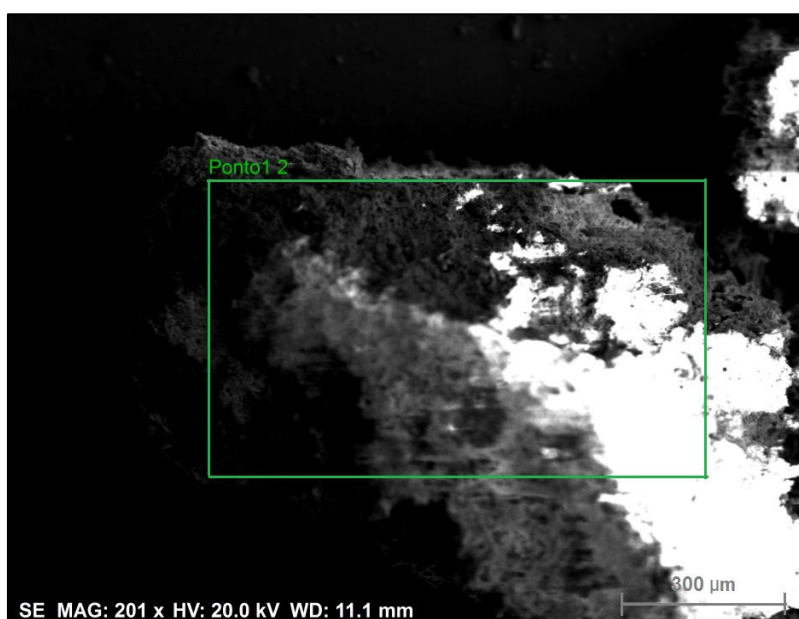
A Tabela 14 representa os resultados da análise química elementar da amostra de borra de verniz desativada a partir dos espectros de EDS apresentados na Figura 37. Esta amostra também apresentou um pico sem identificação próximo a 2,1 KeV, podendo representar os elementos químicos fósforo e enxofre já que os mesmos possuem KeV próximo a 2,1 (PHYSICAL MEASUREMENT LABORATORY, 2016).

Tabela 14 Análise química elementar da amostra de borra de verniz, referente ao espectro de EDS da Figura 39 (B).

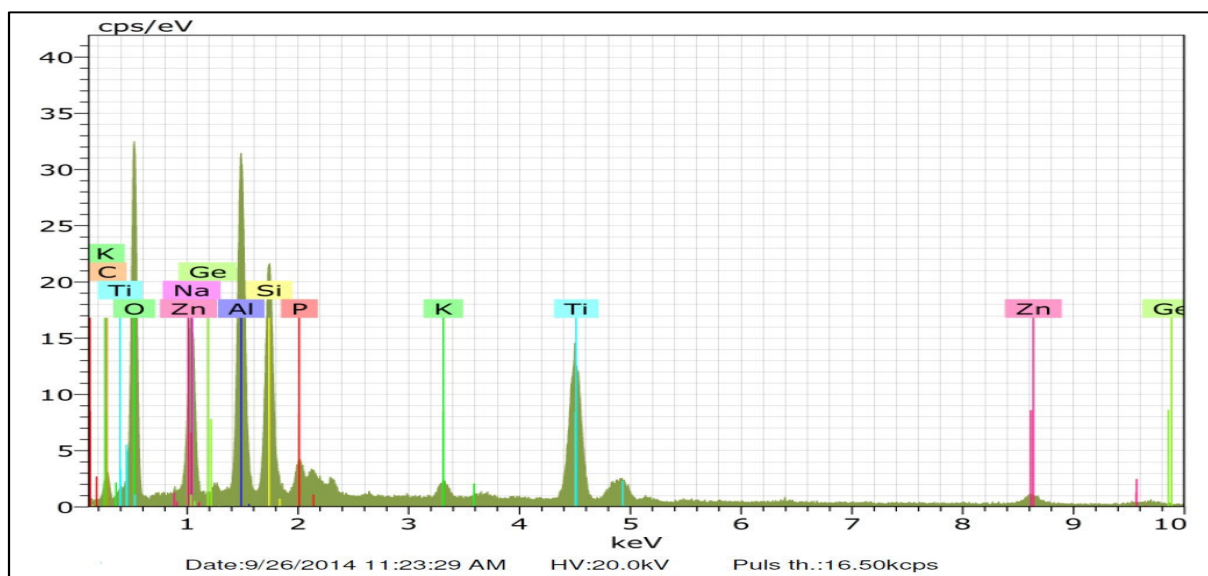
Elemento	Número Atômico	Norm. C (wt.%)
Ti	22	45,41
Na	11	17,27
Al	13	14,24
Si	14	11,51
C	6	6,23
Zn	30	3,75
S	16	1,59
Total		100,00

A Figura 38 (A) demonstra a Micrografia da amostra de borra de verniz desativada considerando a área maior, ponto 1.2.

Figura 3838 (A) Micrografia da amostra de borra de verniz desativada. (B) Análise química elementar por meio de EDS da micrografia apresentada em (A).



(A)



(B)

Os resultados da análise química elementar da amostra de borra de verniz desativada obtidos a partir das micrografias e espectros de EDS apresentados no gráfico da Figura 38 (B) são sumarizados na Tabela 15. O pico que representa o KeV do fósforo, nesta amostra, foi identificado no gráfico.

Tabela 15 Análise química elementar da amostra de borra verniz, referente ao espectro de EDS da Figura 40 (B).

Elemento	Número Atômico	Norm. C (wt.%)
Ti	22	25,06
Al	13	20,90
Na	11	16,26
C	6	14,33
Si	14	12,45
Zn	30	7,22
P	15	2,30
K	19	1,14
Ge	32	0,34
Total		100,00

A partir dos resultados da análise química por EDS apresentados nas Figuras 37 (B) e 38 (B) e Tabelas 14 e 15, verifica-se que a amostra apresenta essencialmente quantidades de

alumínio, titânio, sódio, zinco, fósforo, potássio, silício, enxofre e germânio, este último em quantidade mínima (0,19% em massa).

O elemento Germânio encontrado nesta amostra pode ser considerado como ruído, pois deve-se ter encontrado comprimento de onda próximo a deste elemento.

Nos EUA, um estudo de compostagem utilizando a borra de tinta também encontrou elevada concentração de alumínio. O estudo demonstrou que a compostagem com a borra de tinta contendo melamina é um método eficaz para produzir produtos finais estáveis e que podem ser benéficos para a agricultura. Entretanto, foi necessária a adição de gesso para que houvesse a capturação do Al^{3+} e o mesmo não se tornasse prejudicial para as plantas (TIAN, et al., 2012).

Ressalta-se que a técnica de MEV apresenta limitações na detecção de elementos leves, como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio de modo que, para o cálculo mais preciso, as tabelas 14 e 15 foram recalculadas sem a presença destes elementos.

Comparando-se os elementos identificados na análise química elementar por EDS com as fases cristalinas identificadas na análise por DRX, o titânio pode ser identificado na forma de rutila, enquanto o sódio, o alumínio, o silício e o enxofre podem ser identificados na lazurita.

Comparando os resultados da caracterização química elementar por EDS das amostras analisadas, nota-se que a borra de verniz desativada é aquela que apresenta maior número de elementos. Contudo, pode ser observada composições químicas elementares relativamente semelhantes entre as amostras, com quantidades de titânio, alumínio, silício e sódio.

Analisando a composição química entre a borra de tinta misturada e desativada e a borra de verniz desativada, a ausência de ferro na borra de verniz desativada seria uma diferença importante. Entretanto, o MEV possui capacidade de 0,02% em peso. Portanto, realmente pode ser que a amostra apresente ferro em sua composição, mas a detecção deste elemento, por meio da utilização desta técnica, não seja apresentada. Outra justificativa para o não aparecimento de ferro na segunda amostra seria o ponto de amostragem selecionado pelo MEV, uma vez que a borra de tinta não apresenta completa homogeneidade. O ensaio de Espectroscopia de Absorção Atômica revelará exatamente se há presença de ferro nas amostras e a quantidade encontrada em cada uma delas, já que o AAS é muito mais preciso para este tipo de análise elementar.

5.6 ENSAIO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

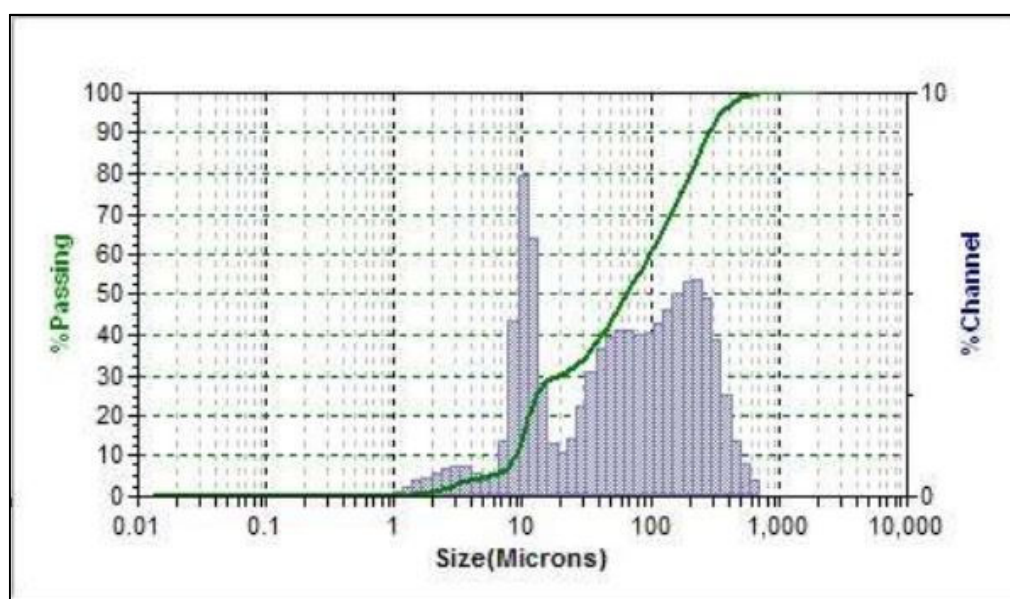
A técnica anterior demonstrou partículas heterogêneas das amostras. Portanto, para que se tenha a dimensão desta heterogeneidade, o ensaio de sedigrafia foi realizado e é discutido a seguir.

5.6.1 Amostra de borra de tinta misturada e desativada

As curvas de distribuição granulométrica discreta e acumulada da amostra de borra de tinta misturada e desativada são apresentadas na Figura 39. Verifica-se a ocorrência de partículas com diâmetros entre 1,156 e 703,9 μm .

A distribuição discreta (barras sólidas) das partículas mostra a tendência de um perfil trimodal para a borra de tinta misturada e desativada.

Figura 3939 Distribuição granulométrica discreta e acumulada da amostra de borra de tinta misturada e desativada



A Tabela 16 lista os diâmetros equivalentes das amostras analisadas, em que D_{10} , D_{50} e D_{90} representam os diâmetros de partículas abaixo dos quais se situam 10%, 50% e 90% do material, e $D_{\text{médio}}$ é o diâmetro médio das partículas.

Com base nos diâmetros equivalentes, a amostra apresenta 10% de partículas com diâmetros inferiores à 8,90. Contudo, considerando os valores de D_{90} , a amostra revela 90% de partículas com diâmetros inferiores a 255,60 μm .

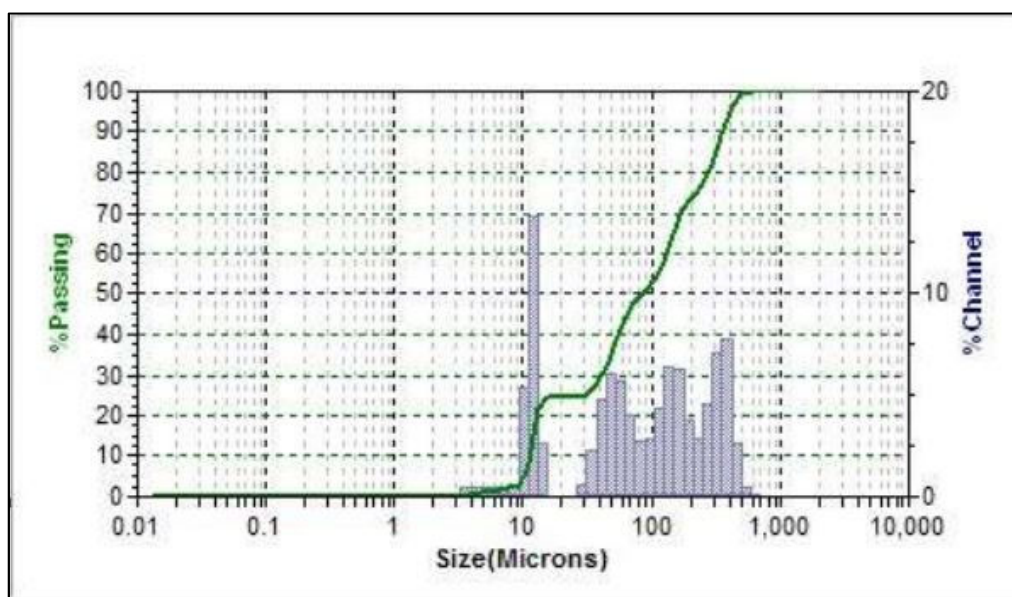
Tabela 16 Diâmetro equivalente das partículas da amostra de borra de tinta misturada e desativada

Amostra	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	D _{médio} (μm)
Borra desativada	8,90	64,06	255,60	18,80

5.6.2 Amostra de borra de verniz desativada

As curvas de distribuição granulométrica discreta e acumulada da amostra de borra de verniz desativada são apresentadas na Figura 40. Verifica-se a ocorrência de partículas com diâmetros entre 3,89 e 703,9 μm .

A distribuição discreta (barras sólidas) das partículas mostra a tendência de um perfil tetramodal, conforme evidenciado na Figura 40.

Figura 400 Distribuição granulométrica discreta e acumulada da amostra de borra de verniz desativada

A Tabela 17 também lista os diâmetros equivalentes D₁₀, D₅₀ e D₉₀ e D_{médio}.

Com base nos diâmetros equivalentes, a amostra apresenta 10% de partículas com diâmetros inferiores à 11,27 μm . Contudo, considerando os valores de D₉₀, a amostra revela 90% de partículas com diâmetros inferiores a 359,40 μm e diâmetro médio de 31,57 μm .

Tabela 17 Diâmetro equivalente das partículas da amostra de borra de verniz desativada

Amostra	D ₁₀ (μ m)	D ₅₀ (μ m)	D ₉₀ (μ m)	D _{médio} (μ m)
Borra verniz	11,27	83,87	359,40	31,57

A variação do ensaio de granulometria entre as amostras de borra de tinta misturada e desativada e borra de verniz desativada é justificada pela heterogeneidade das amostras.

Utilizando-se a técnica de sedigrafia pode-se avaliar o tamanho médio das partículas. Entretanto, as partículas das amostras apresentaram aglomerações, uma vez que estas aglomerações podem ser justificada pelo tamanho de partículas apresentadas pela técnica de MEV. Em suma, o MEV apresentou partículas bem menores que as encontradas pelo ensaio de granulometria, o que leva a concluir a aglomeração por este ensaio.

5.7 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)

O ensaio de Espectroscopia de Absorção Atômica foi realizado para a verificação da concentração de ferro e titânio nas amostras *in natura* e secas das borras desativadas. Esta técnica foi escolhida em virtude destes elementos serem detectados nos ensaios de DRX e EDS.

Foram preparadas três amostras identificadas como A, B e C, amostras realizadas em datas diferentes para que não ocorressem interferências significativas.

Foram realizadas as aberturas das amostras utilizando três tipos de ácidos, sendo a aplicação de um ácido por vez. O ácido sulfúrico, da marca Superquímica, ONU 1830, risco 88, classe de risco 8 e corrosivo não apresentou reação, deixando a amostra pastosa, altamente viscosa, com borra de tinta em decantação e alteração na coloração. O ácido nítrico PA. da marca Impex, ONU 2031, risco 80, classe de risco 8 e corrosivo, em contato com a amostra, apresentou quantidade razoável de borra de tinta decantada após a abertura. Entretanto, o HF, características já mencionadas no capítulo 4.1.2.2 desta dissertação, foi o escolhido por apresentar melhor diluição e abertura da amostra.

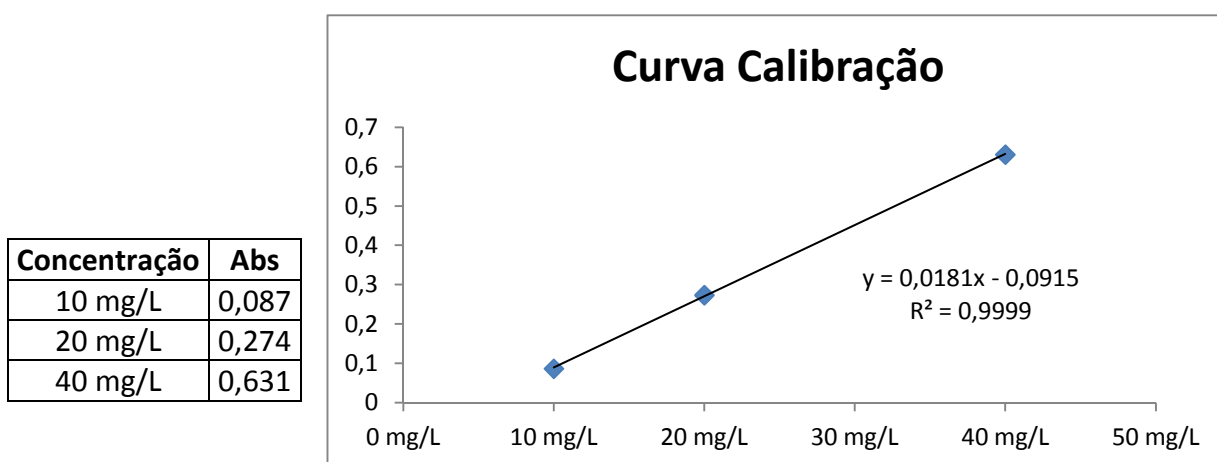
As amostras após a abertura, diluição e filtração, como já mencionado no capítulo "Preparação das amostras" nesta dissertação foram inseridas no equipamento de AAS.

5.7.1 Análise da concentração de Ferro

O equipamento gerou a curva de calibração para a análise de concentração de ferro, onde é possível verificar uma boa qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0 menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor será a incerteza dos coeficientes de regressão, segundo Ribani (2004).

O ensaio de Espectroscopia de Absorção Atômica para analisar a concentração de ferro obteve a curva de calibração conforme a Figura 41.

Figura 41 Curva de calibração AAS para análise de Ferro



$$\text{Abs} = 0,0181 \times \text{Conc} - 0,0915$$

Após a calibração, as análises foram adicionadas ao equipamento apresentando os seguintes resultados conforme as Tabelas 18, 19, 20 e 21.

Tabela 18 Resultados da concentração de ferro na amostra de borra de tinta misturada e desativada *in natura*

BORRA DE TINTA DESATIVADA E MISTURADA <i>IN NATURA</i>					
Amostras	Abs	Conc. Fe	Massa em 25 mL	Massa Pesada	% Fe na Amostra
A	0,3504	24,4 mg/L	0,61036 mg	2681,6 mg	0,0228
B	0,0849	9,7 mg/L	0,24365 mg	2678,2 mg	0,0091
C	0,2291	17,7 mg/L	0,44282 mg	2238,3 mg	0,0198

Os resultados da concentração de ferro para a análise de borra de tinta misturada e desativada *in natura* foi em torno de 0,0172% como média.

A tabela 19 demonstra a concentração de ferro da mesma amostra, todavia, amostra após o TT. Os resultados da concentração de ferro foi em torno de 0,1094%, também usada a média como referência.

Tabela 19 Resultados da concentração de ferro da amostra de borra de tinta misturada e desativada após TT

BORRA DE TINTA MISTURADA E DESATIVADA APÓS TT					
Amostras	Abs	Conc. Fe	Massa em 25 mL	Massa Pesada	% Fe na Amostra
A	0,9341	56,7 mg/L	1,41657 mg	1224,5 mg	0,1157
B	1,0002	60,3 mg/L	1,50787 mg	1135,0 mg	0,1329
C	0,5839	37,3 mg/L	0,93287 mg	1172,1 mg	0,0796

A diferença significativa entre os resultados se dá em função do TT, pois a amostra que sofreu processo de queima apresenta maior porcentagem de ferro quando comparada a borra de tinta misturada e desativada *in natura*. A elevada concentração de ferro na amostra após TT revela que este elemento não foi perdido durante o processo de TT.

A tabela 20 demonstra os resultados da concentração de ferro para a amostra de borra de tinta de verniz desativada *in natura*, cujo resultado da média é de 0,0084%.

Tabela 20 Resultados da concentração de ferro da amostra de borra de verniz *in natura*

BORRA DE VERNIZ DESATIVADA IN NATURA					
Amostras	Abs	Conc. Fe	Massa em 25 mL	Massa Pesada	% Fe na Amostra
A	0,0283	6,6 mg/L	0,16547 mg	2133,9 mg	0,0078
B	0,0703	8,9 mg/L	0,22348 mg	2602,4 mg	0,0086
C	0,0646	8,6 mg/L	0,21561 mg	2415,4 mg	0,0089

A tabela 21 revela a concentração de ferro da amostra de borra de verniz desativada após o TT. O resultado da concentração de ferro para esta amostra foi em torno de 0,1194%, também usada a média como referência.

Tabela 21 Resultados da concentração de ferro da amostra de borra de verniz desativada após o TT

BORRA DE VERNIZ APÓS TT					
Amostras	Abs	Conc. Fe	Massa em 25 mL	Massa Pesada	% Fe na Amostra
A	0,9759	59,0 mg/L	1,47431 mg	1148,5 mg	0,1284
B	0,9072	55,2 mg/L	1,37942 mg	1098,3 mg	0,1256
C	0,1914	15,6 mg/L	0,39075 mg	375,4 mg	0,1041

Como já mencionado na discussão anterior, a diferença significativa entre os resultados se dá em função do TT, já que a amostra que sofreu processo de queima apresenta maior concentração do metal.

Comparando agora as amostras *in natura*, a concentração de ferro na borra de tinta misturada e desativada é superior quando comparada a borra de verniz desativada. Esta superioridade da concentração é de 0,0088%, o que comprova que a composição da tinta pode ser diferente da composição do verniz.

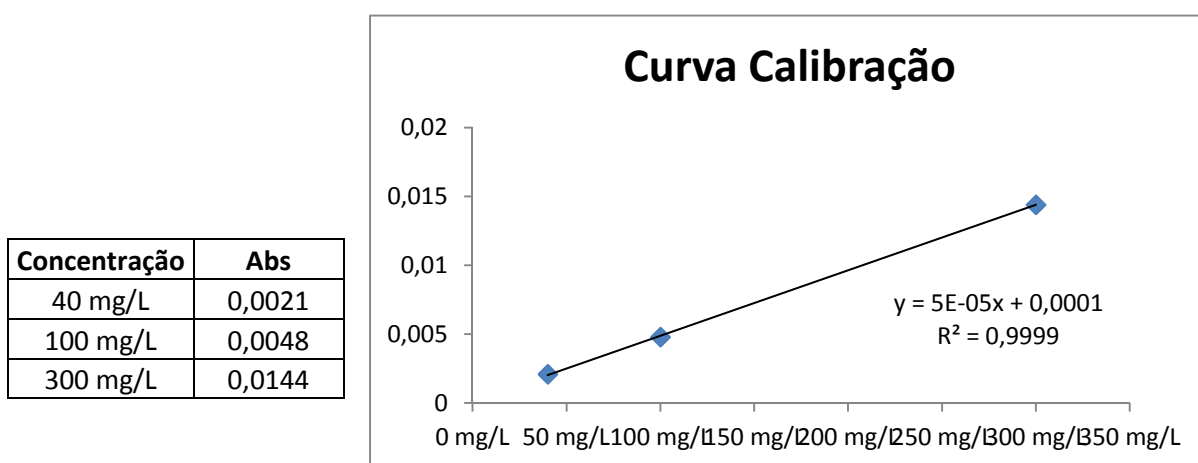
Conforme supracitado, a diferença da concentração de ferro se dá pela formulação da tinta uma vez que os outros produtos encontrados nas amostras podem ser os mesmos, seja pelo solvente para a diluição, seja pelos produtos utilizados no tratamento de água.

Entretanto, a concentração de ferro na amostra de verniz desativada após o TT apresenta valor superior quando comparada a amostra da borra de tinta misturada e desativada após o TT, sendo a diferença de 0,01%.

5.7.2 Análise da concentração de Titânio

Para o ensaio de Espectroscopia de Absorção Atômica para análise de titânio, obteve-se a curva de calibração também de boa qualidade com valor bem próximo a 1,0, conforme a Figura 42.

Figura 42 Curva de calibração AAS para análise de titânio



$$\text{Abs} = 0,00005 \times \text{Conc} + 0,0001$$

Após a calibração, as análises foram adicionadas ao equipamento apresentando os seguintes resultados, conforme as tabelas 22, 23, 24 e 25.

Tabela 22 Resultados da concentração de titânio da amostra de borra de tinta misturada e desativada *in natura*

BORRA DE TINTA MISTURADA E DESATIVADA <i>IN NATURA</i>					
Amostras	Abs	Conc. Ti	Massa em 25 mL	Massa Pesada	% Ti na Amostra
A	0,0178	35,8 mg/L	0,89500 mg	2424,0 mg	0,0369
B	0,0197	39,6 mg/L	0,99000 mg	2681,6 mg	0,0369
C	0,0223	44,8 mg/L	1,12000 mg	2678,2 mg	0,0418

Os resultados da concentração de titânio para a análise da borra de tinta misturada e desativada *in natura* foi em torno de 0,0385% como média.

A tabela 23 demonstra a concentração de titânio da mesma amostra, todavia, amostra após o TT. Os resultados da concentração de titânio para esta amostra foi em torno de 0,1141%, também usada a média como referência.

Tabela 23 Resultados da concentração de titânio da amostra de borra de tinta misturada e desativada após o TT

BORRA DE TINTA MISTURADA E DESATIVADA APÓS TT					
Amostras	Abs	Conc. Ti	Massa em 25 mL	Massa Pesada	% Ti na Amostra
A	0,0266	53,4 mg/L	1,33500 mg	1224,5 mg	0,1090
B	0,0264	53,0 mg/L	1,32500 mg	1135,0 mg	0,1167
C	0,0285	57,2 mg/L	1,43000 mg	1224,9 mg	0,1167

A diferença significativa entre os resultados também se dá em função do TT, pois a amostra que sofreu processo de queima apresenta maior porcentagem de titânio quando comparada a amostra *in natura*.

A tabela 24 demonstra os resultados da concentração de titânio para a amostra de borra de tinta de verniz desativada *in natura*, cujo resultado da média é de 0,0287%.

Tabela 24 Resultados da concentração de titânio da amostra de borra de verniz *in natura*

BORRA DE VERNIZ <i>IN NATURA</i>					
Amostras	Abs	Conc. Ti	Massa em 25 mL	Massa Pesada	% Ti na Amostra
A	0,0129	26,0 mg/L	0,65000 mg	2279,0 mg	0,0285
B	0,0144	29,0 mg/L	0,72500 mg	2705,5 mg	0,0268
C	0,016	32,2 mg/L	0,80500 mg	2602,4 mg	0,0309

A tabela 25 revela a concentração de titânio da amostra de borra de verniz desativada após o TT. O resultado da concentração de ferro para esta amostra foi em torno de 0,0901%, também usada a média como referência.

Um dos pontos apresentou valor significativamente menor que os outros dois pontos, como todas as análises foram realizadas através da média de três resultados, este valor de 0,0209% não foi descartado.

Tabela 25 Resultados da concentração de titânio da amostra de borra de verniz desativada após o TT

BORRA DE VERNIZ APÓS TT					
Amostras	Abs	Conc. Ti	Massa em 25 mL	Massa Pesada	% Ti na Amostra
A	0,0045	9,2 mg/L	0,23000 mg	1098,3 mg	0,0209
B	0,0101	20,4 mg/L	0,51000 mg	375,4 mg	0,1359
C	0,0088	17,8 mg/L	0,44500 mg	391,9 mg	0,1135

A diferença significativa entre os resultados quando comparadas as amostras *in natura* e após o TT se dá em função do próprio TT, já que a amostra que sofreu processo de queima apresenta maior concentração do metal.

A Tabela 26 demonstra mais claramente a média entre as concentrações de ferro e titânio em cada uma das amostras.

Tabela 26 Comparação das médias das concentrações de ferro e titânio entre as amostras

Amostras	Média da concentração de ferro (%)	Média da concentração de titânio (%)
Borra de tinta misturada e desativada <i>in natura</i>	0,0172	0,0385
Borra de verniz desativada <i>in natura</i>	0,0084	0,0287
Borra de tinta misturada e desativada após TT	0,1094	0,1141
Borra de verniz desativada após TT	0,1194	0,0901

Comparando as amostras *in natura*, a concentração de titânio na borra de tinta misturada e desativada também é superior quando comparada a borra de verniz desativada. Esta superioridade da concentração é de 0,0011%, o que comprova que a composição da tinta pode ser diferente da composição do verniz.

A diferença na composição de cada tipo de tinta pode ser justificada através de uma pesquisa referente a caracterização de tintas automotivas utilizando as tintas *primer*, *base coat* e verniz. O estudo encontrou dióxido de titânio nos resultados de análises, sendo a tinta tipo *primer* em pó acrílico 0,05% em peso, a tinta tipo *primer* em pó poliéster 0,08% em peso e a tinta tipo *primer* base solvente 0,19% em peso. Entretanto, o verniz a base solvente e o verniz em pó não apresentaram dióxido de titânio em sua composição (PAPASAVVA, *et al.*, 2001).

A concentração de titânio na amostra de borra de tinta misturada e desativada após o TT apresenta valor superior quando comparada a amostra da borra de verniz desativada, sendo a diferença de 0,024%.

Todas as amostras apresentaram Ferro e Titânio em sua composição, comprovando por meio desta técnica que as amostras após TT possui maior concentração destes metais.

Segundo Khezri, Shariat e Tabibian (2013), de acordo com a temperatura de permutação e desde que titânio seja um elemento estratégico na produção de tintas, as centrífugas podem ser usadas para remover titânio de outros elementos, permanecendo a borra de tinta com um grau de pureza elevado. Desta forma, é possível a reutilização do titânio presente na borra de tinta, na forma de rutila, como matéria prima da própria tinta.

5.8 ESPECTROSCOPIA DE CHAMA

A amostra para a realização deste ensaio foi aberta com HF, conforme mencionado no capítulo 4.1.2.2 desta dissertação. O ensaio foi realizado no CEQ apresentando os resultados conforme as Tabelas 27, 28, 29 e 30.

Tabela 27 Concentração de sódio e potássio da amostra de borra de tinta misturada e desativada *in natura*

BORRA DE TINTA DESATIVADA E MISTURADA <i>IN NATURA</i>		
Amostras	Concentração de Sódio (ppm)	Concentração de Potássio (ppm)
A	44	42
B	90	65
C	33	26

Tabela 28 Concentração de sódio e potássio da amostra de borra de tinta misturada e desativada após TT

BORRA DE TINTA DESATIVADA E MISTURADA APÓS TT		
Amostras	Concentração de Sódio (ppm)	Concentração de Potássio (ppm)
A	21	2
B	7	1
C	15	1

A média da concentração de sódio da amostra *in natura* é de 55,67 ppm. Já a média da concentração de sódio da borra de tinta misturada e desativada após TT é de 14,33 ppm. Comparando ambas amostras, pode se concluir que a primeira amostra apresenta 3,88 vezes mais sódio que a segunda amostra.

Contudo, a média da concentração de potássio da amostra *in natura* é de 44,33 ppm. Já a média da concentração de potássio da borra de tinta misturada e desativada após TT é de 1,33 ppm. Comparando ambas amostras, pode se concluir que a primeira amostra apresenta 33,33 vezes mais potássio que a segunda amostra.

Comparando os resultados da concentração de sódio e potássio entre as borras de tinta misturada e desativada *in natura* e após o TT pode-se observar que a concentração de sódio e potássio na borra *in natura* é maior que na amostra após TT. A diferença de concentração entre as amostras certamente pode ser no processo de TT, em que o sódio e potássio podem ter sofrido volatilização em alguma ligação química de seus compostos orgânicos.

As tabelas 29 e 30 demonstram as concentrações de sódio e potássio para as amostras de borra de verniz desativada.

Tabela 29 Concentração de sódio e potássio da amostra de verniz desativada *in natura*

BORRA DE VERNIZ DESATIVADA IN NATURA		
Amostras	Concentração de Sódio (ppm)	Concentração de Potássio (ppm)
A	63	8
B	78	8
C	46	5

Tabela 30 Concentração de sódio e potássio da amostra de borra de verniz desativada após o TT

FOTÔMETRO DE CHAMAS		
BORRA DE VERNIZ APÓS TRATAMENTO TÉRMICO		
Amostras	Concentração de Sódio (ppm)	Concentração de Potássio (ppm)
A	1200	135
B	1600	150
C	1050	78

Comparando a concentração de sódio entre as amostras de verniz, a concentração de sódio na amostra *in natura* apresenta 62,33 ppm como média, sendo a concentração na amostra após TT de 1.283,33 ppm. A avaliação entre as médias dos resultados seria em torno de 20,59 vezes maior a concentração de sódio na amostra após TT.

Todavia, comparando as concentrações de potássio entre as amostras de verniz, a concentração de potássio na amostra *in natura* é de 7,00 ppm como média, sendo a mesma concentração na amostra após TT de 121,00 ppm. A avaliação entre as médias dos resultados seria em torno de 17,29 vezes maior a concentração de sódio na amostra após TT.

A Tabela 31 demonstra a comparação entre as médias das concentrações de sódio e potássio entre as amostras *in natura* e após TT.

Tabela 31 Comparação das médias das concentrações de sódio e potássio entre as amostras

Amostras	Média da concentração de sódio (Na) (ppm)	Média da concentração de potássio (K) (ppm)
Borra de tinta misturada e desativada <i>in natura</i>	55,67	44,33
Borra de verniz desativada <i>in natura</i>	62,33	7,00
Borra de tinta misturada e desativada após TT	14,33	1,33
Borra de verniz desativada após TT	1.283,33	121,00

A borra de verniz desativada *in natura* quando comparada com a borra de verniz desativada após TT apresentou consideravelmente menor concentração de sódio e potássio.

A borra de verniz possui catalisadores e aditivos em sua composição original, quando a mesma sofre intervenção térmica, as ligações químicas nesta amostra podem não estar ligadas somente em compostos orgânicos, fazendo com que a concentração de sódio e potássio apresentem saturação.

Comparando as concentrações de sódio e potássio entre as amostras *in natura* de borra de tinta misturada e desativada e borra de verniz desativada, a concentração de sódio na primeira amostra é menor que a segunda amostra, sendo 55,67 ppm de sódio na amostra de borra tinta contra 62,33 ppm encontrado na amostra de verniz. Todavia, a concentração de potássio na primeira amostra é consideravelmente maior que na amostra de verniz, sendo 44,33 ppm na amostra de tinta contra 7,00 ppm na amostra de verniz desativada.

Quando analisadas as amostras após TT, a amostra de verniz desativada apresenta concentrações significativamente superiores de sódio e potássio, sendo 1.283,33 ppm de sódio na segunda amostra contra 14,33 ppm na amostra de borra de tinta desativada e misturada. Já a concentração de potássio confronta-se em 121 ppm na amostra de verniz contra 1,33 ppm encontrado na borra de tinta desativada e misturada.

Neste caso, comprova-se que as composições químicas entre as amostras de borra de tinta desativada e misturada e a borra de verniz desativada apresentam ligações químicas distintas que possuem sódio e potássio e que o processo de TT também ocorre diferentemente para ambas as amostras, já que a amostra de verniz apresentou saturação destes elemento após o processo de TT.

6. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da caracterização das amostras de borra de tinta desativada e misturada e borra de verniz desativada, ambas geradas pelo processo de Pintura de peças automotivas, pode-se concluir que:

- Com base nos ensaios realizados, outra destinação para os resíduos após o TT, como por exemplo o encapsulamento no concreto para fins não estruturais ou em materiais asfálticos ou, ainda, em processamentos cerâmicos poderiam ser realizados.
- A borra de verniz desativada apresenta maior número de elementos químicos. Contudo, pode ser observada composições químicas elementares relativamente semelhantes com a amostra de borra de tinta misturada e desativada, como exemplo de titânio, alumínio, silício e sódio.
- A borra de tinta misturada e desativada após TT apresentou partículas com diâmetros entre 1,156 e 703,9 μm . Já a amostra de borra de verniz apresentou ocorrência de partículas com diâmetros entre 3,89 e 703,9 μm . Ambas as amostras apresentaram partículas de tamanhos superiores na sedigrafia quando comparadas ao MEV, concluindo que as amostras apresentam aglomerações de partículas no ensaio de granulometria.
- As amostras após o TT apresentam maior concentração de ferro e titânio do que as amostras *in natura*, concluindo que estes elementos não apresentam volatilização durante o processo de TT. A borra de tinta *in natura* apresenta maior concentração de ferro e titânio quando comparada com a borra de verniz também *in natura*. Já a amostra de verniz após o TT apresenta 0,01% a mais de ferro do que a amostra de borra de tinta após TT. Todavia, a amostra de verniz após o TT apresenta 0,024% a menos de titânio do que a amostra de borra tinta após TT. Toda esta diferença certamente é em função da heterogeneidade da amostra, bem como a diferença da composição química das tintas e vernizes.
- Por meio da análise da concentração de sódio e potássio, é possível concluir que as ligações químicas entre as amostras são distintas e o processo de TT ocorre diferentemente para cada um dos resíduos.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros seguem algumas propostas:

- Caracterização da borra de *primer* desativada
- Caracterização da borra de *base coat* desativada
- Caracterização da borra de esmalte desativada
- Caracterização da borra de tinta base água misturada e desativada
- Caracterização dos gases emitidos no momento da queima dos resíduos
- Verificação da possibilidade da utilização do resíduo após o TT seja em concreto para fins não estruturais ou em material asfáltico ou, ainda, em processamentos cerâmicos.
- Caracterização do resíduo encontrado na lata de tinta imobiliária já que a geração deste tipo de resíduo é elevada, trabalho este que poderá ajudar os municípios quanto ao plano diretor.

BIBLIOGRAFIA

ALBERS, A. P. F., MELCHIADES, F. G., MACHADO, R., BALDO, J. B., BOSHI, A. O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X.** In: *Cerâmica*. São Paulo, v.48, nº 305, Mar. 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132002000100008&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 15 de maio de 2014.

ALBU M., CHEUNG S., A Green Detackifier for Paint Sludge, *Paint Coatings Ind.* Publicado em 01 de maio de 2008. Disponível em: <<http://www.pcimag.com/articles/95621-a-green-d-detackifier-for-paint-sludge>>. Acesso em 14 de novembro de 2016.

ALTERNATIVA MINÉRIOS INDUSTRIAIS LTDA. **Aditivos minerais.** Disponível em: <<http://www.alternativaminerios.com.br>>. Acesso em: 19 de novembro de 2014.

ALVES, L. V. **Caracterização da borra residual da cabine de pintura de peças automotivas visando ao uso em concreto.** Trabalho Final de Graduação. Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2014.

ALVES, R. **Estudo termoanalítico e compatibilidade fármaco-excipiente de rifampicina e alguns medicamentos utilizados na terapêutica da tuberculose.** 2007. 90p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

ANFAVEA – ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE VEÍCULOS AUTOMOTORES. Disponível em: <<http://www.anfavea.com.br/estat%C3%ADsticas.html>> Acesso em 05 de novembro de 2016.

ANFAVEA – ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE VEÍCULOS AUTOMOTORES. Disponível em: <<http://www.anfavea.com.br/tabelas2005.html>> Acesso em 13 de novembro de 2014.

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 22 ed. APHA, 2012.

ARRECHE, R. BELLOTTI, N. *et al.* Synthesis and characterization of zirconium oxides for use as antimicrobial additives in paints; *Procedia Materials Science*, Vol.9, 2015, p. 627 – 634.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10004:** Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004a.

_____. **NBR 10005:** Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004b.

_____. **NBR 10006:** Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004c.

_____. **NBR 10007**: Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004d.

_____. **NBR 10157**: Aterros de resíduos perigosos - Critérios para projeto, construção e operação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004e.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS FABRICANTES DE TINTAS – ABRAFATI. **O setor de tintas no Brasil em 2015**. Disponível em: < <http://www.abrafati.com.br/indicadores-do-mercado/numeros-do-setor/>>. Acesso em: 05 de novembro de 2016.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa. Editora UFV, 2013.

BARROS, R. M. **Tratado sobre resíduos sólidos: gestão, uso e sustentabilidade**. Rio de Janeiro: Editora Interciência; Minas Gerais: Editora Acta, 2012.

BRASIL. **Decreto N.º 7.404**, de 23 de dezembro de 2010. Regulamenta a Lei no 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, cria o Comitê Interministerial da Política Nacional de Resíduos Sólidos e o Comitê Orientador para a Implantação dos Sistemas de Logística Reversa, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasil, DF, 2010a.

_____. **Lei N.º 6.938**, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasil, DF, 1981.

_____. **Lei N.º 12.305**, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasil, DF, Seção I, 2010b.

_____. **Norma Regulamentadora N.º 15**, de 06 de julho de 1978. Atividades e Operações Insalubres. *Diário Oficial da União*, Brasil, DF, 1978a.

_____. **Portaria N.º 3.214**, de 08 de junho de 1978. Aprova as Normas Regulamentadoras - NR - do capítulo V, Título II, da Consolidação das Leis do Trabalho, relativas à Segurança e Medicina do Trabalho; considerando o disposto no Art. 200 da Consolidação das Leis do Trabalho, com redação dada pela Lei 6.514, de 22 de dezembro de 1977. *Diário Oficial da União*, Brasil, DF, 1978b.

_____. **Resolução CONAMA N.º 469**, de 29 de julho de 2015. Altera a Resolução CONAMA N.º 307, de 05 de julho de 2002, que estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil. *Diário Oficial da União*, Brasil, DF, 2015.

CARDANMINAS. Disponível em: <<http://cardanminas.com.br/pagina.php?pagina=servicos>> Acesso em: 22 de maio de 2013.

CARVALHO, Gláucio A. **Materiais Poliméricos II: Tintas e vernizes**. Material didático, Centro de Ciencias Exatas e Tecnologia da Universidade de Caxias do Sul. Departamento de Engenharia Química. UCS – GTPol, 2002.

CHRISPINO, Álvaro. **Manual de química experimental** / Álvaro Chrispino e Pedro Faria. Campinas, SP: Editora Átomo, 2010. p.76-96.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS – CPRM. Serviço Geológico do Brasil. **Pigmentos minerais.** Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=1263&sid=129>>. Acesso em: 17 de outubro de 2014.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **Guia técnico ambiental tintas e vernizes** – Série Produção mais Limpa (P+L). São Paulo, 2008.

CUNHA, V. **Tintas imobiliárias, vernizes & solventes.** In: Anais do VIII Congresso Nacional de Excelência em Gestão, Rio de Janeiro (RJ): Escola de Engenharia da Universidade Federal Fluminense, 2012.

DALMAZZO, D., Vercelli, A., Santagata, E. *et al.* Rheological characterization and performance-related evaluation of paint sludge modified binders. *Mater Struct*, vol. 50, n. 74, 2017, p. 50-74.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G.. **Microscopia eletrônica de varredura:** aplicações e preparação de amostras. Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60p.

DUARTE, L. C., JUCHEM, P. L., PULZ, G. M., DE BRUM, T. M. M., CHODUR, N., LICCARDO, A., FISHER, A. C., ACAUAN, R. B. **Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas:** exemplos brasileiros. In: *Pesquisas em Geociências*. Porto Alegre, n° 30(2), p. 3-15, 2003. Disponível em: <<http://www.pesquisasemgeociencias.ufrgs.br/3002/01-3002.pdf>>. Acesso em: 14 de maio 2014.

EUROPINT. Disponível em: <<http://www.europint.com.br/paginas/principal.asp?p=3>>. Acesso em: 22 de maio de 2013.

FAZANO, C. A. **Tintas métodos de controle de pinturas e superfícies.** 6ª ed. Hermus, 2002.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas & vernizes – Ciência e Tecnologia.** São Paulo: Edgard Blücher, 2005.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa;** tradução e revisão técnica Oswaldo Esteves Barcia, Júlio Carlos Afonso, Rio de Janeiro: LTC, 2015. p.476-536.

KHEZRI, S. M.; SHARIAT, S. M.; TABIBIAN, S., Evaluation of extracting titanium dioxide from water-based paint sludge in auto-manufacturing industries and its application in paint production, *Toxicol Ind Health*, Vol. 29, n. 8, 2013, p. 697-703.

LORA, E. E. S. **Prevenção e controle da poluição nos setores energéticos, industrial e de transporte.** 2 ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2002.

MACHADO, F.B.; MOREIRA, C.A.; ZANARDO, A.; ANDRE, A.C.;GODOY, A.M.; FERREIRA, J. A.; GALEMBECK, T.; NARDY, A.J.R.; ARTUR, A.C.; OLIVEIRA, M. A. F.de. **Enciclopédia Multimídia de Minerais**. [on-line]. ISBN: 85-89082-11-3 Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm>>. Acesso em: 29 de setembro de 2014.

MALVERN. Disponível em: < <http://www.malvern.com/br/products/technology/laser-diffraction/>>. Acesso em: 10 de novembro de 2016.

MELLO, M. C. A. **Produção mais limpa: um estudo de caso na AGCO do Brasil**, 2002. 113f. Dissertação (Mestrado em Administração) - UFRS.

PABLOS, J. M.; SICHIERI, E. P.; ZAGO, M. S. A. VI ENCONTRO NACIONAL E IV ENCONTRO LATINO-AMERICANO SOBRE EDIFICAÇÕES E COMUNIDADES SUSTENTÁVEIS, 2011, Vitória. **Estudo para utilização de resíduos sólidos industriais, gerados pelos descartes de areia de fundição aglomerada com argila e pela escória de alto-forno, na composição de concretos**. Vitória: UFPR, 2011.

PAPASAVVA, S.; KIA, S. *et al.* Characterization of automotive paints: an environmental impact analysis. **Progress in Organic Coatings**, Vol. 43, n. 1–3, 2001, p. 193-206.

PAVIA, D. L., [et al.]; revisão técnica Paulo Sérgio Santos; tradução Pedro Barros, São Paulo: CENGAGE LEARNING, 2015.

PERKINELMER. Disponível em: <http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74556GDE_TGABeginnersGuide.pdf> Acesso em: 10 de novembro de 2016.

PETRUCCI, E. G. R. **Concreto de cimento portland**. 14^a ed., revisado por Vladimir A. Paulon, São Paulo: Editora Globo, 2005. 307p.

PHYSICAL MEASUREMENT LABORATORY. [on-line, atualizado em 01 de novembro de 2016]. Disponível em: <<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Tables/kxray.html>>. Acesso em: 03 de novembro de 2016.

PINTO, F. B. **O uso de Areia Descartada de Fundição (ADF) na produção de concreto**. Dissertação de Mestrado. Itajubá (MG): Universidade Federal De Itajubá, 2013. 79p.

PONTES, A. M. M. **Síntese de ferrita de Cobalto-mangânês para fotodegradação de fenol**. Dissertação (Mestrado Ciência em Materiais para Engenharia) - UNIFEI, 2012. 80p.

PRAXEDES, P. B. **Aplicação da borra da tinta automotiva na produção de cerâmica branca refratária**. Dissertação de mestrado. Curitiba (PR): Universidade Federal do Paraná, 2013. 95p.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.; COLLINS, C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, Vol. 27, No.5, 2004, p.771-780.

RIGOLETTO, I. P. Meio ambiente, saúde e segurança na indústria de tintas. In: FAZENDA, J. M. R. **Tintas & vernizes**. São Paulo: Edgard Blücher, 2005. p.1006-1011.

RINK, H.; MAYER, B. Water-based coatings for automotive refinishing, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 34, n. 1–4, 1998, p. 175-180.

RODRIGUES, J. A. **Raio X: difração e espectroscopia**. São Carlos (SP): EdUFSCar, 2010. p.01-31.

RUFFINO, B., ZANETTI, M. C. Reuse and recycling of automotive paint sludge: a brief overview. In: *2nd International Industrial and Hazardous Waste Management Conference*. Crete, October, 2010.

SALIHOGU, G.; SALIHOGU, N. K. A review on paint sludge from automotive industries: Generation, characteristics and management, *Journal of Environmental Management*, Vol. 169, 2016, p. 223-235.

SCAPIN, M. A. **Aplicação da difração e fluorescência de raios X (WDXRF): ensaios em argilominerais**. Dissertação de mestrado. São Paulo (SP): Universidade de São Paulo, 2003. 80p.

SHREVE, R. N.; BRINK J. JR. **A indústria de processos químicos**. 4 ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Hoogan S.A., 1977, cap. 24.

SHRIVER, D. F.; [et al.]; tradução Roberto de Barros Faria. **Química Inorgânica**. 4 ed. Porto Alegre (RS): Bookman, 2008. p.192-214.

SILVA, L. F.; BARBOSA, A. D. *et al.* Treatment of paint manufacturing wastewater by coagulation/electrochemical methods: Proposals for disposal and/or reuse of treated water, *Water Research*, Vol. 101, 2016, p. 467-475.

SILVA, M. B. F. **Balanço Mineral Brasileiro 2001. Zircônio**. Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM. Brasília, 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/zirconio.pdf>>. Acesso em 29 de setembro de 2014.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. p.70-121.

SIMIÃO, J. **Gerenciamento de resíduos sólidos industriais em uma empresa de usinagem sobre o enfoque da produção mais limpa**. Dissertação de Mestrado. São Carlos (SP): Escola de engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2011. 168p

SOLYON, G. J. P. **Minimização e reaproveitamento de resíduos de uma indústria de tintas e impressão de papéis decorativos Curitiba**, 2009. 143f. Dissertação (Mestrado Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - UFPR.

TANGERINO, C. M. B. **Síntese e aplicação de partículas de vidro aluminoboro-silicato em resinas fotocuráveis**. Dissertação (Mestrado Ciência em Materiais para Engenharia) - UNIFEI, 2010. 120f.

THIERICA DE MÉXICO. Disponível em: <<http://www.cabinadepintura.com.mx/Cabinacortinadeagua.htm>>. Acesso em: 14 de novembro de 2014.

TIAN, Y. CHEN, L. *et al.* Composting of waste paint sludge containing melamine resin and the compost's effect on vegetable growth and soil water quality, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 243, 2012, p. 28-36.

VIANA NETO, B. C. **Propriedades estruturais e vibracionais de nanocristais de TiO₂ dispersos em matriz vítrea porosa**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

Viguri, J., Onandia, R., Arce, R., Irabien, A., Alkyd paint waste characterization and distillation, *Chem. Eng. Commum*, Vol. 192, 2005, p.1490-1504.

WEG. **Preparação de tintas e vernizes, limpeza e descarte de embalagens visando à preservação Ambiental**, 2009. Versão 3. 15 p.

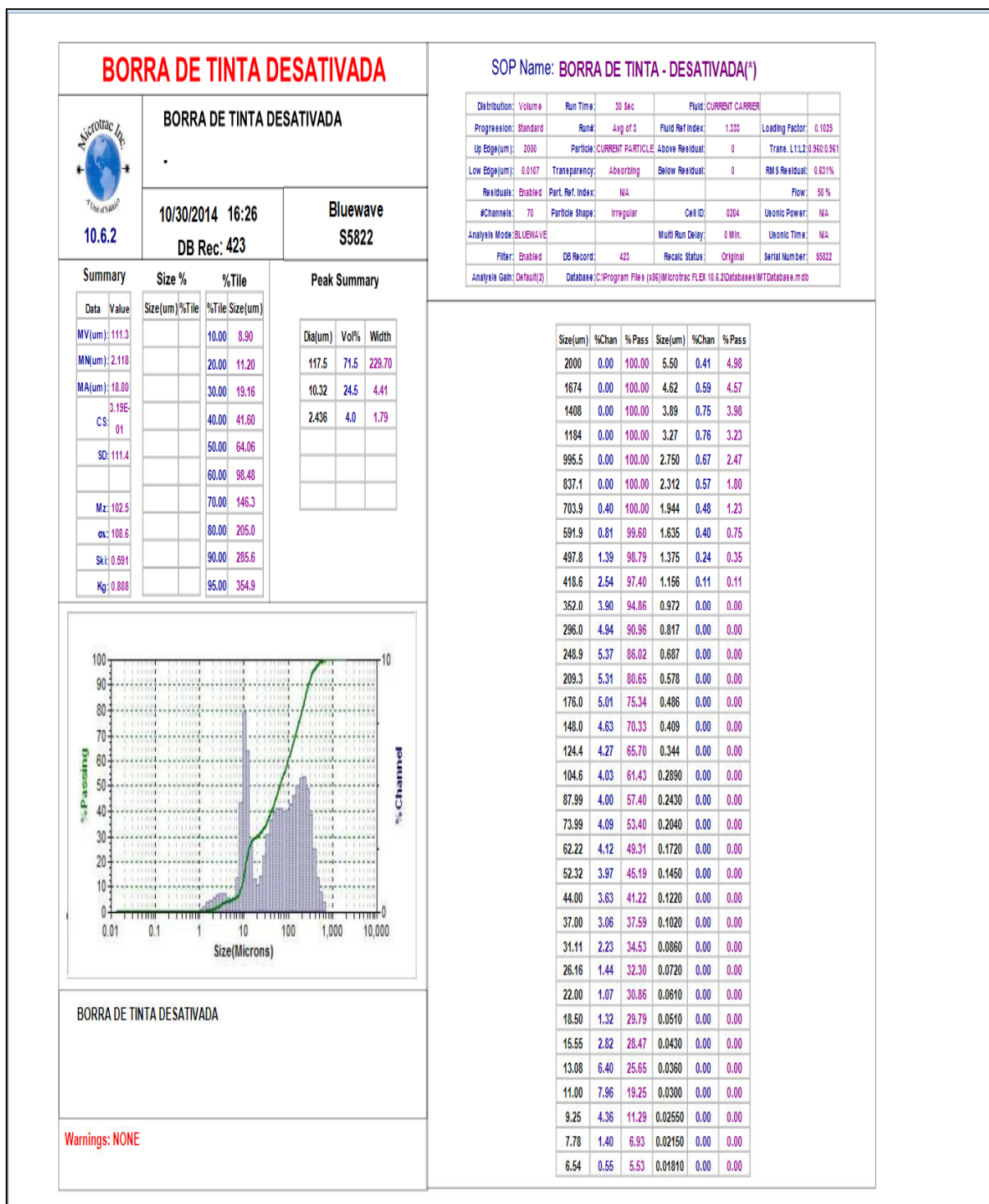
US. **Norma de Segurança e Saúde Ocupacional 1910.1028**, feb. 13, 1996. Applies to all occupational exposures to benzene. *Occupational Safety and Health Administration (OSHA)*, Washington, DC, 1996. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-03/documents/benzene_toxicological_profile_tp3_3v.pdf>. Acesso em: 21 de novembro de 2016.

_____. Environmental Protection Agency (EPA), 1980. **Ambient Water Quality Criteria Document for Benzene**. Washington, DC, 1980. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/201506/documents/ny_hh_309_w_03121998.pdf>. Acesso em: 21 de novembro de 2016.

_____. Department of Health and Human Services. **Toxicological Profile for Benzene**. Washington, DC, 2007. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-03/documents/benzene_toxicological_profile_tp3_3v.pdf>. Acesso em: 21 de novembro de 2016.

YUNPING Xi, et al. **Utilization of solid wastes (waste glass and rubber particles) as aggregates in concrete**. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON SUSTAINABLE DEVELOPMENT AND CONCRETE TECHNOLOGY, p. 45-54, (2004).

ANEXO A - ENSAIO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS PARA A AMOSTRA DE BORRA DE TINTA MISTURADA E DESATIVADA



ANEXO B - ENSAIO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS PARA A AMOSTRA DE BORRA DE VERNIZ DESATIVADA

