



COMPARAÇÃO DE DESEMPENHO DE ÓLEOS ESSENCIAIS DE LARANJA COMO SOLVENTE EM RESINA À BASE DE POLIESTIRENO EXPANDIDO (EPS)

Gabriela Olsson Schneider¹ (gabrschn@gmail.com), Paula Vieira Schwade¹ (paula.schwade@gmail.com), Cristiane Krause Santin¹ (cristianekrause@hotmail.com), Tatiana Louise Avila de Campos Rocha¹ (tlavila@unisinios.br)
1 UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS

RESUMO

Mesmo com a elaboração de metas e planos ambientais, a geração destes resíduos no Brasil cresce a cada ano, e a reciclagem dos mesmos é insuficiente para o total de lixo produzido. O potencial de resíduos sólidos como matéria-prima para novos produtos é, ainda, pouco explorado, como é o caso do poliestireno expandido (EPS), conhecido como Isopor®, e das cascas de laranja. O presente estudo compara o desempenho de dois tipos distintos de óleo essencial de casca de laranja como solventes na resina veículo de uma tinta à base de EPS, através de análises microscópicas e físico-químicas das resinas. Foram elaboradas duas formulações ditas A e B, que se distinguem pelos métodos de extração do óleo da casca de laranja, quais sejam hidrodestilação e prensagem a frio, respectivamente. Observou-se que o solvente obtido por prensagem a frio confere à resina, além de uma coloração alaranjada, maior viscosidade, maior compatibilidade e maior adesão a uma superfície de madeira pau-marfim, ao passo que a alternativa hidrodestilada demonstrou elevado brilho e viscosidade mais adequada à dispersão de pigmentos. Sabendo que os aspectos insatisfatórios observados na formulação B são de fácil correção, conclui-se que esta resina teve desempenho superior à formulação A, tornando tecnicamente viável utilizá-la como resina veículo de tinta à base de EPS.

Palavras-chave: Poliestireno expandido; Casca de laranja; Tinta.

PERFORMANCE COMPARISON OF ESSENTIAL OILS OF ORANGE PEEL AS SOLVENT IN RESIN BASED ON EXPANDED POLYSTYRENE (EPS)

ABSTRACT

Even with the elaboration of environmental goals and plans, the generation of solid residues in Brazil increases every year, and their recycling is insufficient face to the total amount of post-consume materials produced. The potential of solid residue as raw material for new products is, still, poorly explored, as is the case of expanded polystyrene (EPS) and orange peel. The present study compares the performance of two distinct kinds of the essential oil of orange peel as solvents in vehicle resin of paint based on EPS, trough microscopic and physico-chemical analysis. Two formulations, called A and B, were elaborated, and they are distinguished by the extraction methods of the orange peel oil, which are, respectively, distillation and cold pressing. It was observed that the solvent obtained by cold pressing makes the resin not only an orange tone, but also higher viscosity, greater compatibility and better adhesion to a *pau-marfim* wooden surface. However, the distilled alternative demonstrated elevated gloss and more adequate viscosity to the dispersion of pigments. Given that the unsatisfying aspects observed on formulation B are easy to correct, it is possible to conclude that this resin had a superior performance compared to formulation A, making it technically viable to use it as a vehicle in paint based on polystyrene.

Keywords: Expanded polystyrene; Orange peel; Paint.



1. INTRODUÇÃO

A geração total de resíduos sólidos urbanos no Brasil em 2014 foi de aproximadamente 78,6 milhões de toneladas, representando um aumento de 2,9% em relação ao ano anterior (ABRELPE, 2014). Mesmo com a elaboração de metas e planos ambientais como a Política Nacional de Resíduos Sólidos, a geração destes resíduos no Brasil cresce a cada ano e a reciclagem dos mesmos é insuficiente para o total de lixo produzido.

O poliestireno expandido (EPS), conhecido no Brasil como Isopor[®], é um material cuja reutilização ou reciclagem ainda necessita de maior atenção, pois, segundo Castro & Antunes (2015), quase não há interesse no quesito econômico em se destinar corretamente tal resíduo. O maior mercado para o EPS reciclado, que representa cerca de 80% do total de aproveitamento deste resíduo, é a construção civil, devido às características isolantes, leveza, resistência, facilidade de manuseio e baixo custo. Outras aplicações são, ainda, verificadas para a indústria de calçados, no setor moveleiro, na fabricação de utilidades domésticas, entre outros produtos (ABRE, 2014). Segundo a Associação Brasileira de Poliestireno Expandido – ABRAPEX, os produtos finais de EPS são 100% reaproveitáveis e recicláveis e podem voltar à condição de matéria-prima. Estima-se que a produção de poliestireno expandido (EPS) no mundo anualmente seja superior a 2,95 milhões de toneladas (ABRAPEX, 2015). Contudo, no Brasil somente 34,5% do EPS produzido foi reciclado no ano de 2014, liberando, por conseguinte, 25.770 toneladas ao ambiente natural (ABIQUIM, 2014). Surge, então, a necessidade de encontrar novos métodos de reutilização do EPS pós-consumo.

A cada ano, o Brasil colhe mais de 18 milhões de toneladas de laranja, ou seja, 30% da safra mundial desta fruta. Dentre esta quantia, aproximadamente 80% é transformada em suco industrializado, destinado majoritariamente à exportação, de modo que, em 2014, o Brasil exportou 1,9 milhão de toneladas de suco de laranja. Nesta expressiva produção, obtém-se como subproduto industrial o bagaço de citros, atualmente destinado à alimentação de ruminantes (AFNEWS, 2015). Assim, propõe-se a inserção desses resíduos também como matéria-prima, através do uso da casca da laranja para extração de seu óleo essencial, de forma a aproveitar o potencial do bagaço enquanto subproduto antes de encaminhá-lo à alimentação animal e à queima. O óleo essencial é extraído de glândulas na superfície externa da casca. O óleo pode ser extraído através de procedimentos variados, desde uma hidrodestilação simples até prensagem a frio e extração supercrítica, e seu componente majoritário (cerca de 94%) é o D-limoneno (FERNANDES et. al., 2013). O D-limoneno é um hidrocarboneto terpênico moderadamente utilizado como fluido refrigerante secundário, que já é aplicado como componente de produtos de limpeza e solvente na indústria de tintas (Florida Chemical, 2012).

Tintas são composições líquidas, geralmente viscosas, constituídas por uma dispersão de pigmentos em solução ou emulsões, que ao ser aplicadas na forma de uma película fina sobre uma superfície, forma um filme opaco e aderente ao substrato, com a finalidade de colorir, proteger e embelezar. Uma tinta é composta, basicamente, de uma parte volátil (solventes), e de uma parte sólida, constituída por pigmentos, cargas e pelos veículos secos ou resinas, que imprimem propriedades da película e agregam pigmentos e cargas (FAZANO, 1980). O solvente é um líquido volátil, geralmente de baixo ponto de ebulição, utilizado nas tintas e correlatos para dissolver a resina. (FAZENDA, 2009).

2. OBJETIVO

O presente estudo tem como objetivo comparar o desempenho do óleo essencial de casca de laranja (extraído por hidrodestilação) e do óleo de laranja orgânico comercial (extraído por prensagem a frio) como solventes em resina veículo para tinta à base de poliestireno expandido e seus efeitos nas propriedades físico-químicas das resinas.



3. METODOLOGIA

3.1 Extração de óleo essencial de casca de laranja

A primeira etapa pela qual passam os resíduos de casca de laranja é a limpeza da casca, de modo a separar o flavedo, parte mais externa, de gomos e vesículas. Fez-se a trituração das cascas e, em seguida, a hidrodestilação em aparelho Clevenger durante um período de três horas (DEITOS et. al., 2014). Este óleo essencial é utilizado como solvente na formulação A.

3.2 Elaboração de resina

Foram elaboradas duas formulações de resina através de um processo simples de dissolução gradativa de EPS (polímero-base) e plastificante polimérico em um solvente, qual seja o óleo essencial de casca de laranja. As duas formulações têm o mesmo teor de cada componente, diferindo somente pela origem do óleo utilizado: uma foi elaborada com o solvente extraído por hidrodestilação (formulação A); a outra, com óleo de laranja orgânico comercial extraído por prensagem a frio (formulação B).

3.3 Avaliação de viscosidade

Para avaliar a viscosidade das resinas, utilizou-se um viscosímetro rotacional Brookfield (modelo LVDV-II-Pro). As medidas do equipamento baseiam-se no torque produzido pelo movimento de uma ponta de prova de geometria conhecida (*spindle*) que gira no meio fluido resinoso contido em um compartimento removível e encamisado cuja temperatura é mantida em torno de 25°C por banho termostático. Para ambas as resinas, selecionou-se o *spindle* SC4-31. Com auxílio do software *Rheocalc*, obtém-se a viscosidade em função de diferentes velocidades angulares previamente programadas.

3.4 Preparação dos corpos de prova

A superfície dos corpos de prova foram preparadas de acordo com a norma técnica brasileira ABNT NBR 13245, que determina que toda superfície a ser pintada deve estar limpa, seca e lixada, isenta de partículas soltas, livre de impurezas como gordura e ferrugem, bem como restos de pintura antiga e pó. Na execução do lixamento, devem-se utilizar sucessivamente lixas de gramatura 220, 400 e 600 para nivelar a superfície. Durante as aplicações, utiliza-se uma lixa média (gramatura 400) para auxiliar na abertura dos poros do material, facilitando a aderência da sequente aplicação. Utiliza-se madeira de pau-marfim, uma vez que as fibras do material se ordenam paralelamente, ou seja, seguindo uma única direção e formando uma superfície relativamente uniforme.

3.5 Aplicação em madeira

Segue-se um padrão no revestimento de superfícies de forma a evitar erros e diferenças entre os resultados. Para aplicações feitas com pincel, apenas 2/3 do comprimento dos pelos é mergulhado na resina/tinta e posteriormente levados à superfície dos corpos de prova, com uma pequena inclinação do pincel para favorecer o deslizamento. O espalhamento é efetuado de maneira uniforme, nivelando e alisando as camadas por meio de longas pinceladas cruzadas sobre as iniciais.

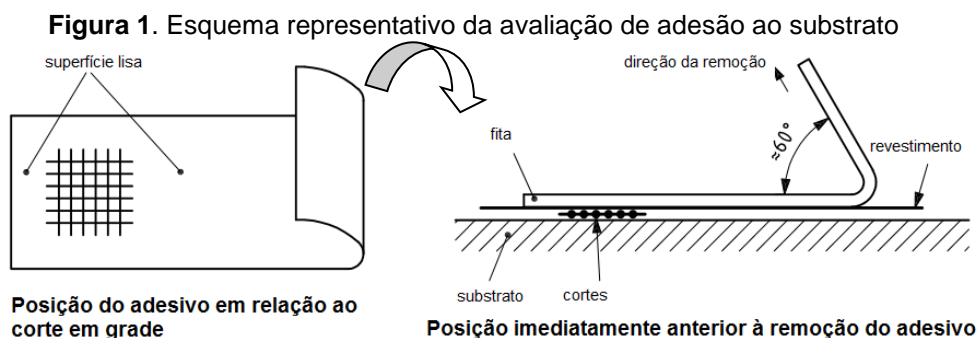
3.6 Avaliação da compatibilidade

A compatibilidade entre os componentes da resina é avaliada através da observação da superfície do filme aplicado sobre a madeira e sequente identificação de pontos de separação de fases. Para este efeito, considera-se evidência de incompatibilidade a existência de regiões acometidas por um “aspecto casca de laranja” ou mudanças de coloração.



3.7 Teste de adesão ao substrato

A adesão é um critério de grande importância para um revestimento, visto que a sua falta pode provocar descascamento e formação de bolhas de ar e de umidade, deteriorando a película. O teste é realizado pela execução de cortes em grade, formando 25 quadrados (2mmx2mm), sobre o filme, e na colocação de uma fita com adesividade de 25g/cm³ sobre a grade, mantendo-a aderida durante um minuto. Em seguida, retira-se a fita e analisa-se a fração do filme representada pela área destacada da película, obtendo resultados percentuais (ISO 2409, 2010). O procedimento é descrito na Figura 1.

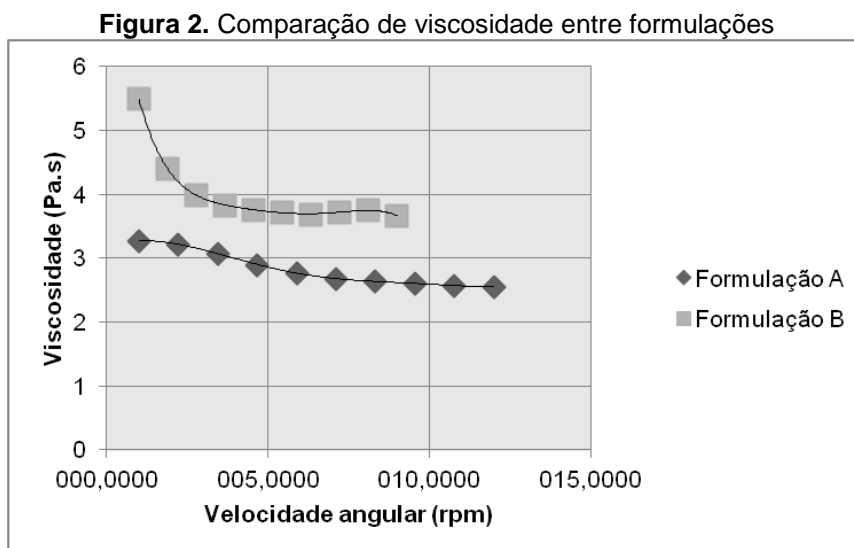


Fonte: Adaptado de ISO 2409.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Viscosidade

Os resultados obtidos são expressos nas curvas de viscosidade em função da velocidade angular. Na Figura 2, vê-se a relação de dez medidas efetuadas para cada resina. Cabe salientar que a faixa de velocidades foi diferente em cada formulação, a fim de não comprometer a confiabilidade dos resultados ao aplicar torques inadequados durante a avaliação.



Sabendo que as condições de operação (temperatura, pressão e *spindle*) foram iguais para ambas as resinas, observa-se através das curvas acima que a formulação B foi significativamente mais viscosa do que a formulação A para quaisquer velocidades angulares e, conseqüentemente, para todas as taxas de cisalhamento que puderam ser observadas ao longo do procedimento.



Com base nestes resultados, sugere-se que o óleo de laranja orgânico comercial possui componentes significativamente mais viscosos que o óleo essencial destilado, e esta característica se reflete na resina que o mesmo compõe. Estes componentes podem ser produtos de uma reação química com os polímeros que compõem a resina no momento da elaboração; ou, ainda, podem ser evidência de que a prensagem a frio é mais eficiente na extração de certas substâncias em comparação com o processo de hidrodestilação. Alternativamente, ambos os óleos podem ser compostos pelas mesmas substâncias em concentrações distintas, de modo que a formulação B contenha majoritariamente os componentes mais viscosos.

Salienta-se que outros fatores podem ter grande influência neste resultado, a exemplo da volatilidade elevada de ambos os solventes utilizados e do armazenamento das resinas em frascos não vedados e de volumes distintos. Ainda, dada a natureza residual da matéria-prima e dificuldades de limpeza do EPS, é possível haver materiais interferentes. Desconhece-se, portanto, a influência que estes e outros fatores podem ter sobre o resultado observado, e sugere-se um ajuste da metodologia e maior amostragem para realização de uma nova avaliação para obter maior confiabilidade nos resultados.

Percebe-se, por fim, que a viscosidade de ambas as resinas diminui conforme aumenta a velocidade angular. Considerando possíveis correlações da velocidade angular com a taxa de deformação do fluido, a linha de tendência obtida assemelha-se à de um fluido não-newtoniano pseudoplástico, classificação característica de tintas em geral segundo Brookfield Engineering Labs (2014). Embora seja necessária uma análise mais aprofundada da reologia das resinas, estes resultados parciais podem indicar que a viscosidade da resina é adequada para promover boa dispersão de pigmentos e aditivos e, conseqüentemente, também um elevado poder de cobertura da tinta.

4.2 Compatibilidade

Uma vez concluída a aplicação de resina sobre os corpos de prova de madeira, fez-se a comparação dos filmes das duas formulações elaboradas e observou-se variação em três aspectos: textura, cor e brilho. Os resultados são observados nas Figuras 3 e 4.

Figura 3. Corpo de prova com a formulação A



Figura 4. Corpo de prova com a formulação B



A primeira e mais marcante distinção entre os filmes se deve à presença de pequenas regiões bastante rugosas (semelhantes à textura de casca de laranja) distribuídas ao longo de todo o filme da formulação A, ao passo que, na formulação B, essa textura é aparente somente em uma pequena área. Também na formulação A são visíveis as marcas deixadas pelo pincel no momento da



aplicação, o que sugere que os componentes poliméricos não estavam uniformemente dispersos no solvente e o período de secagem não foi suficiente para que a resina se adaptasse ao formato da superfície de forma homogênea, de modo que o filme resultante não foi tão liso quanto o filme da formulação B. Imagens ampliadas cerca de 150x demonstram que houve formação de pequenas bolhas no filme de ambas as formulações. Percebe-se, também, que a formulação A possui regiões opacas mais extensas (Figura 5) onde há maior concentração de plastificante, enquanto na formulação B o mesmo mostra-se melhor distribuído (Figura 6).

Figura 5. Separação de fases na formulação A



Figura 6. Separação de fases na formulação B



Quanto à cor, ambas as resinas reproduziram a coloração do solvente utilizado. Dessa forma, a formulação B tem tonalidade alaranjada, enquanto a formulação A é predominantemente incolor, exceto nas regiões de maior concentração de plastificante (elevações na textura do filme) e nas extremidades da placa de madeira. Este último aspecto é atribuído a um possível descolamento da superfície da madeira, incompatibilidade entre os componentes ou evidência de penetração de umidade pelas laterais não revestidas da madeira.

A última característica avaliada foi o brilho, propriedade significativamente mais evidente na formulação A, embora a fase dispersa que causa heterogeneidade seja opaca. Por fim, o filme da formulação B mostrou-se majoritariamente opaco, à exceção das regiões com separação de fase visível, onde o aspecto era o mesmo observado na formulação A.

4.3 Adesão ao substrato

Ao avaliar a adesão ao substrato, observou-se que as regiões esbranquiçadas próximas às laterais do corpo de prova revestido com a formulação A foram facilmente removidas manualmente, mesmo sem a execução do teste. Assim, mesmo nas regiões mais próximas ao centro do corpo de prova, quase 50% da área do corte em grade foi removida. A formulação B, pelo contrário, teve excelente desempenho: menos de 5% do filme foi removido dentro da área de avaliação.

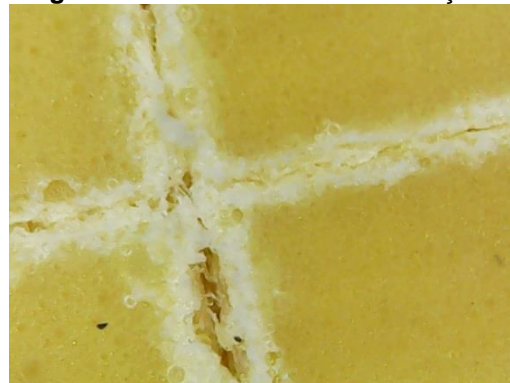
Para melhor compreender o desprendimento da resina na execução do teste, foram obtidas imagens (Figuras 7 e 8) ampliadas entre 100x e 150x.



Figura 7. Corte no filme da formulação A



Figura 8. Corte no filme da formulação B



Observa-se que ocorreu o desprendimento de ambas as resinas ao longo do corte, dado que, além de o filme ser ligeiramente levantado e separado da madeira, as regiões próximas ao corte tornaram-se esbranquiçadas. O aspecto esbranquiçado nas regiões próximas às laterais do corpo de prova, portanto, é atribuído ao desprendimento da resina, ocasionado espontaneamente após secagem do filme ou em decorrência de dilatação da madeira (efeito comum do aumento de temperatura e da penetração de umidade pelas laterais não revestidas do corpo de prova).

Acredita-se que a viscosidade da resina também tenha grande influência nos resultados observados no teste de adesão, uma vez que a maior viscosidade pode provocar maior resistência ao desprendimento no momento da execução do teste. Assim, a formulação A constituiu um filme com maior facilidade de se desvencilhar dos espaços entre as fibras da superfície de madeira, ocasionando na remoção do filme por inteiro em uma área significativa da grade de corte.

5. CONCLUSÃO

Para que uma resina seja considerada um bom veículo para tinta, seria necessário que houvesse um bom desempenho em todas as propriedades avaliadas, o que não foi observado em nenhuma das duas formulações. Sabe-se, porém, que o uso da formulação A como veículo de tinta é inviabilizado pela baixa adesão. Embora a formulação B tenha apresentado compatibilidade e adesão muito superiores àquelas observadas na formulação A, considera-se que a opacidade e coloração levemente alaranjada são aspectos insatisfatórios, mas de fácil correção através da adição de pigmentos e aditivos na fase posterior de elaboração da tinta propriamente dita. Semelhantemente, a elevada viscosidade da formulação B é desfavorável à posterior dispersão de pigmentos e aditivos inorgânicos, tornando necessária a utilização de dispersantes que reduzam a viscosidade da tinta a fim de que se obtenha um maior poder de cobertura na aplicação da mesma em superfícies planas.

A partir dos resultados supracitados, conclui-se que o óleo de laranja orgânico comercial teve desempenho significativamente superior ao óleo essencial de laranja extraído por hidrodestilação em laboratório, e considera-se tecnicamente viável a utilização da formulação B nas etapas seguintes da elaboração de tinta à base de poliestireno expandido.



REFERÊNCIAS

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química. Disponível em: <www.abiquim.org.br/home/associacao-brasileira-da-industria-quimica>. Acesso em: 08 de abril de 2016.

ABRAPEX – Associação Brasileira de Poliestireno Expandido. Disponível em: <www.abrapex.com.br>. Acesso em: 08 de abril de 2016.

ABRE – Associação Brasileira de Embalagens. Disponível em: <<http://www.abre.org.br/noticias/brasil-recicla-345-do-eps-pos-consumo/>>. Acesso em: 11 de abril de 2016.

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Disponível em: <www.abrelpe.org.br>. Acesso em: 08 de abril de 2016.

AFNEWS – Agrícola. Exportação de suco de laranja do Brasil atinge quase um bilhão de dólares até maio. Disponível em: <<http://www.afnews.com.br/importacao-e-exportacao/exportacao-de-suco-de-laranja-do-brasil-atinge-quase-um-bilhao-de-dolares-ate-maio.html>>. Acesso em 17 de maio de 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT NBR 13245 –Tintas para construção civil - Execução de pinturas em edificações não industriais –Preparação de superfície, São Paulo: 2011.

Brookfield Engineering Labs, INC. More solutions to sticky problems. Disponível em: <<http://www.viscometers.org/PDF/Downloads/More%20Solutions.pdf> > Acesso em: 23 de maio de 2016.

CASTRO, M. V.; ANTUNES, M. L. P. Incorporação de Embalagens Pós-consumo e Poliestireno Expandido (EPS) na Produção de blocos de concreto. 5th Academic International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo: 2015.

DEITOS, A.; KIELING, A. G.; FERNANDES, I. J.; MORAES, C. A. M.; BREHM, F. A. Avaliação do resíduo casca de laranja na obtenção de pectina e óleo essencial. IX Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental. Porto Alegre, 2014.

FAZANO, Carlos Alberto T.V. Tintas – Métodos de controle de pinturas e superfícies. 1. ed. São Paulo: Hemus, 1980.

FAZENDA, Jorge M. R. Tintas – ciência e tecnologia. 4 ed. São Paulo: Blucher, 2009. 10 p.

FERNANDES, I. J.; KIELING, A. G.; BREHM, F. A.; AGOSTI, A.; MORAES, C. A. M. Avaliação da Extração de Óleo Essencial do Resíduo Casca de Laranja. 4º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos. 2013.

Florida Chemical. What is d-limonene?. Disponível em: < <http://floridachemical.com/whatisd-limonene.htm>>. 2012. Acesso em: 31 mar. 2015.

RESÍDUOS SÓLIDOS E MUDANÇAS CLIMÁTICAS



15 a 17
junho de 2016
Porto Alegre, RS



Realização:

INSTITUTO VENTURI
para Estudos Ambientais

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: ISO 2409 - Paints and varnishes – Cross-cut test, Geneva: 2010.

Apoio acadêmico

ESCOLA
POLITÉCNICA
UNISINOS

 UNISINOS

 Universidade de Brasília

 IACIS | Lab. de Ambiente Construído
Inclusão e Sustentabilidade
FAU | CDS | FGA | UnB

 BIMTECH
BIRLA INSTITUTE
OF MANAGEMENT TECHNOLOGY