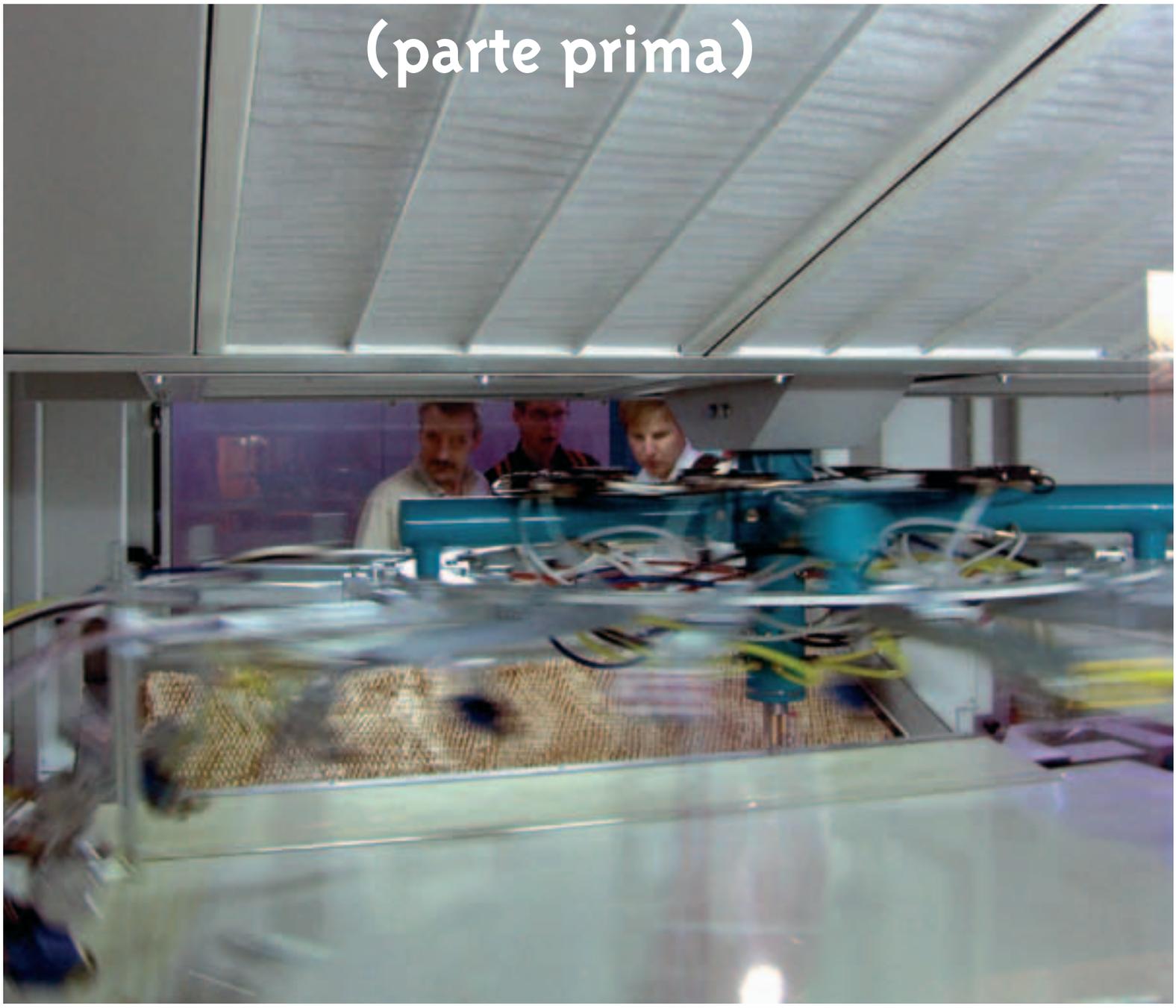
QUANTO SOLVENTE C'È NEI POLIESTERI?

(parte prima)



Presentiamo la prima parte di uno studio, realizzato dalla Provincia di Treviso, avente lo scopo di verificare gli "input" e gli "output" di solventi organici volatili di un'azienda che effettua operazioni di verniciatura di piani di tavolo, tops e basamenti per conto terzi

DESCRIZIONE DELLE AREE DI VERNICIATURA

I locali dove avvengono le operazioni di verniciatura sono i seguenti.

A - Cabina di verniciatura aperta per fondo
La cabina è dotata di aspirazione frontale, per l'applicazione manuale a spruzzo della mano di fondo ai bordi dei tavoli, che prevede l'utilizzo di prodotti vernicianti poliesteri. L'essiccazione dei manufatti avviene in prossimità della cabina.

B - Impianto in linea
Viene utilizzato per l'applicazione a spruzzo della mano di finitura, che prevede l'utilizzo di prodotti vernicianti acrilici e la successiva essiccazione con aria calda, seguita da essiccazione con lampade UV.

C- Cabina di verniciatura per anticatura
Viene utilizzata per l'applicazione manuale a spruzzo di prodotti vernicianti poliuretanici, per conferire un effetto "anticatura". L'essiccazione dei pezzi avviene all'interno della cabina.

VERIFICHE ANALITICHE

Le sperimentazioni di questa prima parte, tesa a determinare gli "input" di COV, sono state eseguite dai tecnici del CATAS sia presso le linee di verniciatura, sia presso i propri laboratori di San Giovanni al Natisone (UD).
Nelle linee di verniciatura A e B sono state eseguite le seguenti sperimentazioni:

- determinazione analitica della composizione dei solventi presenti nei prodotti vernicianti impiegati, con particolare attenzione ai prodotti vernicianti contenenti solventi reattivi;
- determinazione sperimentale del residuo secco del prodotto verniciante impiegato;
- verifica sperimentale della reale efficienza di trasferimento dei sistemi di applicazione utilizzati;
- determinazione della reale quantità di prodotto verniciante che raggiunge il pezzo.

LOCALE A - CABINA DI VERNICIATURA APERTA PER APPLICAZIONE MANUALE DEL FONDO

Questa fase prevede l'applicazione manuale a spruzzo della mano di fondo ai bordi dei tavoli con prodotti vernicianti poliesteri.
I manufatti da verniciare vengono impilati prima della verniciatura e vengono verniciati in prossimità della cabina (aperta con aspirazione frontale) da un operatore.
L'essiccazione dei manufatti verniciati avviene in prossimità della cabina.
La composizione del prodotto verniciante all'applicazione è la seguente:

- prodotto verniciante fondo poliestere
- iniziatore (perossido)
- accelerante (sale metallico)
- pasta colorata (aggiunta in diversa concentrazione per il conferimento delle colorazioni marrone chiaro e marrone scuro).

L'addetto alla verniciatura ha dichiarato di miscelare i componenti descritti ottenendo due parti (A e B) con le seguenti percentuali:

- parte A) = legante + accelerante all'1% + pasta colorata al 2% per il conferimento della colorazione marrone scuro (per il prodotto verniciante trasparente non viene aggiunta la pasta colorata);
- parte B) = legante + iniziatore all'1%.

Le parti A e B vengono miscelate in fase di applicazione con le seguenti percentuali:

- 50% di A + 20% di acetone, aggiunto in fase di spruzzatura;
- 50% di B + 20% di acetone, aggiunto in fase di spruzzatura.

Determinazione analitica della composizione dei solventi nei prodotti vernicianti impiegati

Sui singoli prodotti vernicianti prelevati sono state eseguite, presso il laboratorio del CATAS, delle analisi gascromatografiche secondo la metodologia prescritta dalla norma ISO 11890-2:2000.

I risultati sperimentali sono riassunti in Tabella 1, Tabella 2 e Tabella 3.

Tabella 1 - Risultati analisi gascromatografica fondo poliestere

FONDO POLIESTERE	
Componenti	**% in peso**
Acetone	0.8
Etil Acetato	0.2
Toluene	3.6
N butil acetato	0.2
Xileni isomeri	0.2
Totale SOV	**5.0**
Stirene	**28.2**

Tabella 2 - Risultati analisi gascromatografia parte B (legante + iniziatore all'1%)	
PARTE B (legante + iniziatore all'1%)	
Componenti	**% in peso**
Acetone MEK Etil Acetato Toluene	21.4 0.3 0.3 2.8
Totale SOV **Stirene**	**24.8** **22.8**

Nota: questa analisi è stata eseguita sulla parte B, quindi sul prodotto verniciante miscelato con l'iniziatore di reazione, dopo 4 giorni dalla data di prelevamento del campione, quindi a processo di catalisi già iniziato. Essa è stata eseguita per verificare la percentuale di acetone aggiunto in fase di spruzzatura. I risultati dell'analisi confermano le dichiarazioni del verniciatore, il quale asserisce che l'acetone aggiunto è pari a circa il 20% (21,4-0.8 = 20.6%)

Tabella 3 - Risultati dell'analisi gas cromatografica eseguita sulla pasta colorata tal quale	
PASTA COLORATA	
Componenti	**% in peso**
Acetone MEK Xileni isomeri	0.1 1.1 0.2
Totale SOV **Stirene**	**1.4** **10.4**

Sulla base dei dati precedentemente esposti (sia sperimentali sia dichiarati dal verniciatore) è possibile calcolare la composizione dei solventi nei prodotti vernicianti utilizzati nel corso delle sperimentazioni.

Calcolo della composizione dei solventi nel prodotto verniciante poliestere trasparente (all'applicazione)

Per i calcoli è stata presa in considerazione la seguente composizione:

- ❑ 50% di parte A: 100 parti di legante + 25 parti di acetone
- ❑ 50% di parte B: 100 parti di legante + 25 parti di acetone.

Nei calcoli sono stati trascurati l'iniziatore e l'accelerante.

Fondo poliestere trasparente diluito con acetone all'applicazione	
Acetone Etil Acetato Toluene n butil acetato Xileni isomeri	20.64 0.16 2.88 0.16 0.16
Totale SOV **Stirene**	**24.00** **22.56**

Calcolo della composizione dei solventi nel prodotto verniciante poliestere marrone scuro (all'applicazione)

Per i calcoli è stata presa in considerazione la seguente composizione:

- ❑ 50% di parte A: 100 parti di legante + 2 parti di pasta colorata + 25 parti di acetone
- ❑ 50% di parte B: 100 parti di legante + 25 parti di acetone.

Nei calcoli sono stati trascurati l'iniziatore e l'accelerante.

Fondo poliestere marrone scuro diluito con acetone (all'applicazione)	
Acetone Etil acetato Toluene N butil acetato Xileni isomeri	20.44 0.16 2.85 0.16 0.16
Totale SOV **Stirene**	**23.77** **22.44**

Determinazione analitica del residuo secco dei prodotti vernicianti poliestere utilizzati per l'applicazione della mano di fondo ai bordi

Per tale determinazione, un film del prodotto verniciante è stato applicato su una pellicola di alluminio che è stata pesata prima dell'applicazione, subito dopo l'applicazione del prodotto verniciante e a completa essiccazione dello stesso.

Le sperimentazioni sono state eseguite utilizzando i prodotti vernicianti e i sistemi di applicazione in uso per la normale verniciatura dei manufatti e le stesse condizioni ambientali di lavoro.

I dati sperimentali ottenuti sono riportati in Tabella 4, Tabella 5 e Tabella 6.

Tabella 4 - Residuo secco fondo poliestere di colore marrone scuro (sperimentazione mattino)				
Provino	**Peso Al (g)**	**Peso PV (g)**	**Peso Al + PV essiccato (g)**	**Calcolo residuo secco (%)**
A B C	7 5.9 6.25	23.2 18.6 14.4	21.5 17.5 15.5	62.50 62.37 64.24
Valore medio				**63.03**

Tabella 5 - Residuo secco fondo poliestere trasparente (sperimentazione mattino)				
Provino	**Peso Al (g)**	**Peso PV (g)**	**Peso Al + PV essiccato (g)**	**Calcolo residuo secco (%)**
A B	9.7 9.1	13.5 17.3	18.8 21.0	67.41 68.79
Valore medio				**68.10**

Tabella 6 - Residuo secco fondo poliestere marrone chiaro (sperimentazione pomeriggio)				
Provino	**Peso Al (g)**	**Peso PV (g)**	**Peso Al + PV essiccato (g)**	**Calcolo residuo secco (%)**
A B	8.5 7.6	18.2 14.8	20.2 17.1	64.29 64.19
Valore medio				**64.24**

Nota: i valori dei residui secchi dei prodotti vernicianti utilizzati, determinati sperimentalmente e riportati, sono stati leggermente sovrastimati, in quanto nel calcolo non è stato possibile tenere in considerazione l'acetone inevitabilmente perso nella fase di spruzzatura del prodotto verniciante.

Calcolo del residuo secco, nell'ipotesi che il 50% dell'acetone presente nel prodotto verniciante all'applicazione sia stato perso nella fase di spruzzatura

Nell'esecuzione del calcolo è stata considerata la composizione dei solventi presenti nei prodotti vernicianti, precedentemente descritta. Per il prodotto verniciante marrone chiaro è stata considerata la stessa composizione solventi del prodotto poliestere trasparente.
I dati ottenuti sono riportati in Tabella 7, Tabella 8 e Tabella 9.
Con questa ipotesi si nota una differenza dei residui secchi pari a circa il 2.2%. Tale valore non è molto elevato, in quanto molto vicino all'incertezza che accompagna il dato relativo al residuo secco nelle schede tecniche dei prodotti vernicianti.

Infine, sul prodotto verniciante poliestere sono state eseguite, inoltre, alcune sperimentazioni allo scopo di evidenziare la variabilità del valore del residuo secco in relazione alle diverse condizioni ambientali (temperatura ed umidità relativa).
I dati sperimentali hanno dimostrato come il valore del residuo secco dei prodotti vernicianti poliestere dipende dalle condizioni ambientali indotte, presso gli impianti di verniciatura, dalle condizioni di applicazione ed essiccazione e, in laboratorio, dalla temperatura ed umidità relativa e dalle modalità di preparazione del provino.

Tabella 7 - Calcolo del residuo secco per fondo poliestere di colore marrone scuro

Provino	Peso PV (g)	Peso solvente (g)	Acetone perso in fase di spruzzatura (g)	Peso PV con acetone perso (g)	Calcolo del residuo secco (%)
A	23.2	8.8	0.9	24.1	60.19
B	18.6	7.0	0.7	19.3	60.06
C	14.4	5.2	0.5	14.9	61.97
Valore medio					**60.74**

Tabella 8 – Calcolo del residuo secco per fondo poliestere trasparente

Provino	Peso PV (g)	Peso solvente (g)	Acetone perso in fase di spruzzatura (g)	Peso PV con acetone perso (g)	Calcolo del residuo secco (%)
A	13.5	4.4	0.5	14.0	65.21
B	17.3	5.4	0.6	17.9	66.64
Valore medio					**65.93**

Tabella 9 - Calcolo del residuo secco per fondo poliestere di colore marrone chiaro

Provino	Peso PV (g)	Peso solvente (g)	Acetone perso in fase di spruzzatura (g)	Peso PV con acetone perso (g)	Calcolo del residuo secco (%)
A	18.2	6.5	0.7	18.9	62.00
B	14.0	5.3	0.5	15.3	61.90
Valore medio					**61.95**

Determinazione della percentuale di stirene che reagisce chimicamente con la resina

I prodotti vernicianti poliesteri ad indurimento chimico, come quelli utilizzati per la verniciatura dei bordi, sono costituiti da polimeri insaturi sciolti prevalentemente in stirene che, durante la fase di essiccazione promossa da sostanze opportunamente aggiunte, in parte reagisce legandosi chimicamente alla resina andando a costituire un film solido, mentre in parte evapora assieme agli altri solventi.

Sulla base delle determinazioni sperimentali eseguite e dei precedenti esposti, è possibile calcolare la percentuale di stirene che prende parte alla reazione chimica e la percentuale che evapora assieme ai solventi.

I calcoli sono stati eseguiti considerando i residui secchi sperimentali dei prodotti vernicianti e la composizione solventi calcolata. Per il prodotto verniciante marrone chiaro è stata considerata un'identica composizione solventi del prodotto verniciante trasparente. In questo caso è stato trascurato l'acetone perso durante la fase di spruzzatura.

Tabella 10 – Calcolo per stirene

POLIESTERE	% Residuo secco sperimentale	% SOV (tranne stirene) da analisi	% di stirene da analisi	% di stirene evaporato	% di da stirene reagito	% di SOV reale
Trasparente	68.10	24.00	22.56	7.90	14.66	31.90
Marrone Chiaro	64.24	24.00	22.56	11.76	10.80	35.76
Marrone Scuro	63.03	23.77	22.44	13.20	9.24	36.97

I dati sono descritti in Tabella 10 e Tabella 11.

I calcoli sono stati ripetuti tenendo in considerazione i residui secchi ricalcolati nell'ipotesi che il 50% dell'acetone presente venga perso durante la fase di spruzzatura dei prodotti vernicianti. Per il prodotto verniciante marrone chiaro è stata

Tabella 11 – Calcolo per stirene (con 50% acetone perso in spruzzatura)

POLIESTERE	% Residuo secco sperimentale	% SOV (tranne stirene) da analisi	% di stirene da analisi	% di stirene evaporato	% di da stirene reagito	% di SOV reale
Trasparente	65.93	24.00	22.56	10.07	12.19	34.07
Marrone Chiaro	61.95	24.00	22.56	14.05	6.51	38.05
Marrone Scuro	60.74	23.77	22.44	15.49	6.95	39.26

Si nota come in entrambi i casi la percentuale di stirene che reagisce è superiore al 50% solo per il prodotto verniciante poliestere trasparente. I dati ottenuti dimostrano come queste determinazioni siano arbitrarie e strettamente legate alle condizioni di prova. Solo prove dirette eseguibili con un determinato prodotto verniciante applicato con un certo impianto possono fornire dati attendibili per ciascun sistema considerato.

Individuazione sperimentale della reale efficienza di trasferimento dei sistemi di applicazione impiegati

L'efficienza di trasferimento, definita come rapporto fra la quantità di prodotto verniciante depositata sul supporto e la quantità di prodotto verniciante spruzzata con l'apparecchiatura di verniciatura, è un parametro fondamentale per la determinazione dei consumi e quindi delle emissioni di un impianto di verniciatura.
L'obiettivo della sperimentazione è la valutazione della reale efficienza di trasferimento del sistema di applicazione a spruzzo utilizzato nella fase di verniciatura dei bordi.
Per l'esecuzione di questa sperimentazione si è cercato di simulare le normali condizioni operative all'interno dell'azienda.
La procedura di lavoro seguita è stata la seguente.
Dei pannelli di legno di geometria rettangolare sono stati rivestiti con una pellicola di alluminio di peso noto; i pannelli sono stati impilati ed è stata eseguita l'applicazione della vernice sui bordi.
Contemporaneamente è stata determinata la quantità di prodotto verniciante erogata nell'unità di tempo (g/s) dal sistema di applicazione.
La conoscenza del reale residuo secco e del peso del film secco di prodotto verniciante depositato sulla pellicola di alluminio ha consentito di individuare i risultati sperimentali descritti in Tabella 12 e in Tabella 13. ◆

Tabella 12 - Valutazione sperimentale dell'efficienza di trasferimento per poliestere trasparente

Provino	Peso Al (g)	Peso Al + secco vernice (g)	Secco vernice (g)	Vernice umida applicata (g)	Totale vernice spruzzata (g)	E.T. (%)
1	17	28.7	11.7	17.18		
2	20.5	32.6	12.1	17.77		
3	20.8	33.3	12.5	18.36		
4	19.2	28.9	9.7	14.24		
				67.55	**161.18**	**41.91**

L'efficienza di trasferimento sperimentale è risultata pari al 41.91%.
Il residuo secco sperimentale era pari al 68.10%; il tempo di spruzzatura di 35:07 secondi; la portata di vernice spruzzata pari a 4,6 g/s.
Nell'ipotesi, invece, di considerare che il 50% dell'acetone venga perso nella fase di spruzzatura (con conseguente residuo secco del prodotto verniciante pari al 65.93%), l'efficienza di trasferimento del sistema di applicazione diventa pari a 43.29%.

Tabella 13 - Valutazione sperimentale dell'efficienza di trasferimento per poliestere marrone chiaro

Provino	Peso Al (g)	Peso Al + secco vernice (g)	Secco vernice (g)	Vernice umida applicata (g)	Totale vernice spruzzata (g)	E.T. (%)
1	23	35.1	12.1	18.84		
2	19.1	30.5	11.4	17.75		
3	20.5	31.1	10.6	16.50		
				53.08	**123.0**	**43.09**

L'efficienza di trasferimento sperimentale è risultata pari al 43.09%.
Il residuo secco sperimentale era pari al 64.24%; il tempo di spruzzatura di 21:06 secondi; la portata di vernice spruzzata pari a 5,8 g/s.
Nell'ipotesi, invece, di considerare che il 50% dell'acetone venga perso nella fase di spruzzatura (con conseguente residuo secco del prodotto verniciante pari al 61.95%), l'efficienza di trasferimento del sistema di applicazione diventa pari a 44.75%.

(fine prima parte, continua sul prossimo numero)