

UNIVERSIDADE DE TAUBATÉ
Ailton Roberto da Conceição

**SUBSTITUIÇÃO DA TINTA À BASE DE SOLVENTES POR
TINTA À BASE DE ÁGUA NO PROCESSO DE FABRICAÇÃO
DE VOLANTES AUTOMOTIVOS**

Taubaté – SP
2012

UNIVERSIDADE DE TAUBATÉ
Ailton Roberto da Conceição

**SUBSTITUIÇÃO DA TINTA À BASE DE SOLVENTES POR
TINTA À BASE DE ÁGUA NO PROCESSO DE FABRICAÇÃO
DE VOLANTES AUTOMOTIVOS**

Dissertação apresentada para obtenção do
Certificado de Título de Mestre pelo Curso
Mestrado Profissional do Departamento de
Engenharia Mecânica da Universidade de
Taubaté.

Área de Concentração: Projeto Mecânico
Orientador: Prof. Dr. Evandro Luís Nohara

Taubaté – SP
2012

UNIVERSIDADE DE TAUBATÉ
Ailton Roberto da Conceição

**SUBSTITUIÇÃO DA TINTA À BASE DE SOLVENTES POR
TINTA À BASE DE ÁGUA NO PROCESSO DE FABRICAÇÃO
DE VOLANTES AUTOMOTIVOS**

Dissertação apresentada para obtenção do
Certificado de Título de Mestre pelo Curso
Mestrado Profissional do Departamento de
Engenharia Mecânica da Universidade de
Taubaté.

Área de Concentração: Projeto Mecânico
Orientador: Prof. Dr. Evandro Luís Nohara

Data: 05/03/2012

Resultado: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Evandro Luís Nohara Universidade de Taubaté

Assinatura _____

Prof. Dr. Aluísio Pinto da Silva Universidade de Taubaté

Assinatura _____

Prof. Dr. Luciene Dias Villar Instituto de Aeronáutica e Espaço

Assinatura _____ Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha esposa
Maria Cristina Alves dos Santos,
pelo apoio, carinho, dedicação e
compreensão nos momentos difíceis.

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer a Deus, pela realização desta dissertação.

Durante esta pesquisa pude contar com a colaboração e o incentivo de diversas pessoas, sendo todas fundamentais na realização deste estudo. Agradeço a todos, em especial:

À Universidade de Taubaté pela oportunidade de continuidade deste estudo e crescimento científico.

Ao meu estimado orientador Prof. Dr. Evandro Luís Nohara pela confiança, apoio e contribuição para o meu desenvolvimento. Com o seu incentivo tive a oportunidade de amadurecer como pesquisador.

Aos funcionários da planta de volantes da empresa Autoliv, tais como: engenheiro de processos Ednilson Pimenta, técnico da qualidade Marco Santos, encarregadas de produção Ana Mendes, Edilene Barbosa e Renata Batista, aos líderes da produção Patrícia Boaventura, Juliana Arantes e Alessandra Silva pela imensa colaboração, paciência, companheirismo e apoio em todas as horas durante o desenvolvimento desta pesquisa.

A todos os alunos e amigos da turma XXII do mestrado profissionalizante da Unitau, pelas discussões científicas relacionadas a esta pesquisa, que deram grande contribuição na realização deste trabalho.

À empresa Autoliv do Brasil pela disponibilização de recursos para confecção de amostras e ensaios laboratoriais.

A todos aqueles que infelizmente não estão descritos aqui, mas que com sua colaboração tornaram possível a realização deste trabalho.

RESUMO

O uso de tintas à base de solventes tem acarretado problemas ambientais, gerando a necessidade de pesquisas para o desenvolvimento de materiais com baixo teor de compostos orgânicos voláteis (VOC) para redução do impacto ao meio ambiente. Os efeitos do VOC ao meio ambiente motivaram este estudo, que tem como objetivos desenvolver uma nova tinta de base aquosa para a aplicação na fabricação de volantes automotivos. O presente trabalho tem como objetivo estudar o desempenho por meio de medição de camada de tinta, resistência aos reagentes químicos, combustibilidade e resistência ao desgaste da pintura obtida com tintas baseadas em 1) solventes orgânicos e 2) água, aplicadas em volantes automotivos constituídos de poliuretano (PU). Os resultados demonstram que a pintura à base de água possui uma espessura de camada maior e menor velocidade de combustão em relação à pintura à base de solventes orgânicos, porém apresenta um menor desempenho no ensaio de resistência à abrasão e aos reagentes químicos em relação à tinta à base de solventes orgânicos.

Palavras-chave: Poliuretano, volantes automotivos, tinta à base de água, VOC.

ABSTRACT

The use of solvent-based paints has caused environmental problems, creating the need for research to develop materials with low volatile organic compound (VOC) to reduce the environmental impact. The effect of volatile organic compound (VOC) to the environment motivated this study, which aims to develop a new water-based paint for application in the manufacture of automotive steering wheels. The present work aim to study the performance by measuring the layer thickness, resistance to chemical reagents, combustibility and wear resistance obtained with paints based on 1) organic solvents and 2) water, applied in automotive steering wheels made of polyurethane (PU). The results has showed that water-based paint has a layer thickness greater and lower burning rate than solvent-based paint, but it has a lower performance in the test for resistance to abrasion and resistance to chemical reagents in relation to organic solvent-based paint.

Keywords: Polyurethane, automotive steering wheels, water-based paint, VOC.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 1 | Usos de espumas moldadas especiais em automóveis. a) Apoio de cabeça; b) descansa braços; c) painéis das portas; d) protetor da cabeça; e) protetor de impacto lateral; f) teto; g) volante; h) painel de instrumentos; i) tampa do “air bag”; j) protetor do joelho; k) absorção de ruído; l) console; m) base do carpete; n) tampa do bagageiro..... | 16 |
| Figura 2 | Processo de pele integral em volante automotivo. (1) Seção do volante; (2) estrutura metálica; (3) espuma de pele integral; (4) pele integral (self skin); (5) núcleo poroso; (6) pele integral | 17 |
| Figura 3 | Formação de um polímero | 21 |
| Figura 4 | Representações esquemáticas das estruturas moleculares dos polímeros termoplásticos | 23 |
| Figura 5 | Representações esquemáticas das estruturas moleculares dos polímeros termofixos | 23 |
| Figura 6 | Efeito da temperatura em polímero | 24 |
| Figura 7 | Consumo de PU por segmento no Brasil | 26 |
| Figura 8 | Etapas na produção de MDI..... | 29 |
| Figura 9 | Ligação uretano..... | 33 |
| Figura 10 | Formação de um poliuretano..... | 34 |
| Figura 11 | Componentes básicos da tinta à base solventes e à base água..... | 35 |
| Figura 12 | Formação de filme em tintas de emulsão..... | 42 |
| Figura 13 | Osculação do contato (a) contato conforme, (b) e (c) não conforme..... | 48 |
| Figura 14 | Classificação de pares tribológicos segundo as condições de ensaio | 49 |
| Figura 15 | Ensaio de desgaste (a) pino-disco na face plana; (b) esfera-disco; (c) chapa-disco; (d) pino-disco na borda; (e) cilindro-disco; (f) bloco-roda, conhecido como roda de borracha | 49 |
| Figura 16 | Representação esquemática de dois mecanismos de desgaste abrasivo e suas consequências | 51 |
| Figura 17 | Representação esquemática do processo de combustão | 52 |
| Figura 18 | Modelo geral de um processo ou sistema | 54 |
| Figura 19 | Materiais e equipamentos utilizados na dissertação | 60 |
| Figura 20 | Caracterizações físicas e químicas realizadas no trabalho..... | 61 |

| | |
|---|----|
| Figura 21 (a) Máquina injetora de alta pressão, (b) representação esquemática da injetora de alta pressão | 65 |
| Figura 22 (a) Molde para injeção (b), porta molde de fixação | 66 |
| Figura 23 (a) Pistola de tinta (b), tanque de pressão..... | 67 |
| Figura 24 Microscópio Óptico | 69 |
| Figura 25 (a) Seção transversal do volante, (b) Pontos de referência para medição da camada de tinta | 69 |
| Figura 26 Dispositivo de ensaio de resistência à abrasão..... | 70 |
| Figura 27 Esquema do dispositivo de ensaio de resistência à abrasão | 71 |
| Figura 28 Escala de desgaste para texturas | 72 |
| Figura 29 Câmara de combustão para ensaio de combustibilidade | 73 |
| Figura 30 Equipamento para ensaio de resistência aos reagentes químicos de volantes automotivos..... | 75 |
| Figura 31 Ensaio de resistência aos reagentes químicos com a amostra de volante automotivo | 76 |
| Figura 32 Têxtil e feltro para ensaio de resistência aos reagentes químicos | 76 |
| Figura 33 Têxtil e feltro molhados com reagente..... | 77 |
| Figura 34 Escala de cinzas para análise dos volantes (d) e dos têxteis (i) | 78 |
| Figura 35 Valores comparativo de teor de VOC entre tinta à base de solventes x água | 83 |
| Figura 36 Corpo-de-prova das amostras de tinta à base de solventes e à base de água para ensaio de combustibilidade | 83 |
| Figura 37 Propagação da chama na tinta à base de solventes..... | 84 |
| Figura 38 Propagação da chama na tinta à base de água | 85 |
| Figura 39 Ensaio de combustibilidade em tinta à base de solventes | 86 |
| Figura 40 Ensaio de combustibilidade em tinta à base de água..... | 87 |
| Figura 41 Microscopia óptica das amostras 1 e 2 (tinta à base de solventes)..... | 88 |
| Figura 42 Microscopia óptica das amostras 3 e 4 (tinta à base de água)..... | 88 |
| Figura 43 Resultados obtidos no ensaio resistência à abrasão das amostras 1, 2, 3 e 4 | 89 |
| Figura 44 Amostras 1 após ensaio de resistência à abrasão na posição “10h” (tinta à base de solventes) | 90 |
| Figura 45 Amostras 2 após ensaio de resistência à abrasão na posição “14h” (tinta à base de solventes) | 90 |

| | |
|--|-----|
| Figura 46 Amostras 3 após ensaio de resistência à abrasão na posição “10h” (tinta à base de água)..... | 91 |
| Figura 47 Amostras 4 após ensaio de resistência à abrasão na posição “14h” (tinta à base de água)..... | 91 |
| Figura 48 Representação esquemática da porosidade da tinta à base de água..... | 92 |
| Figura 49 Resultado do ensaio de reagente químico com álcool etílico no têxtil da tinta à base de solventes..... | 94 |
| Figura 50 Resultado do ensaio de reagente químico com álcool etílico no têxtil da tinta à base de água..... | 94 |
| Figura 51 Resultado do ensaio de reagente químico com heptano no têxtil da tinta à base de solventes..... | 95 |
| Figura 52 Resultado do ensaio de reagente químico com heptano no têxtil da tinta à base de água..... | 95 |
| Figura 53 Resultado do ensaio a seco no têxtil da tinta à base de solventes..... | 96 |
| Figura 54 Resultado do ensaio a seco no têxtil da tinta à base de água..... | 97 |
| Figura 55 Resultado do ensaio de reagente químico com água e sabão no têxtil da tinta à base de solventes..... | 98 |
| Figura 56 Resultado do ensaio de reagente químico com água e sabão no têxtil da tinta à base de água..... | 98 |
| Figura 57 Resultado do ensaio de reagente químico com suor básico no têxtil da tinta à base de solventes..... | 99 |
| Figura 58 Resultado do ensaio de reagente químico com suor básico no têxtil da tinta à base de água..... | 99 |
| Figura 59 Resultado do ensaio de reagente químico com suor ácido no têxtil da tinta à base de solventes..... | 100 |
| Figura 60 Resultado do ensaio de reagente químico com suor ácido no têxtil da tinta à base de água..... | 101 |
| Figura 61 Gráfico de pareto do efeito no ensaio resistência à abrasão..... | 104 |
| Figura 62 Gráfico de pareto do efeito no ensaio de medição de espessura de camada de tinta..... | 105 |
| Figura 63 Teste de normalidade para resíduos do ensaio de resistência à abrasão..... | 106 |
| Figura 64 Teste de normalidade para resíduos do ensaio de espessura de camada..... | 107 |

Figura 65 Gráfico para melhoria no processo de pintura com tinta à base de água na
função “*Response Optimizer*”108

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-----------|---|-----|
| Tabela 1 | Classificação de mecanismos de desgaste..... | 50 |
| Tabela 2 | Matriz de planejamento fatorial 2^k | 59 |
| Tabela 3 | Solventes utilizados na formulação da tinta à base de solventes..... | 62 |
| Tabela 4 | Solventes utilizados na formulação da tinta à base de água..... | 63 |
| Tabela 5 | Fatores e níveis das variáveis do processo..... | 80 |
| Tabela 6 | Resultados dos ensaios de medição de VOC para tintas..... | 82 |
| Tabela 7 | Resultados do ensaio com reagentes químico álcool etílico para tinta à base de solventes e tinta à base de água | 93 |
| Tabela 8 | Resultados do ensaio com reagentes químico heptano para tinta à base de solventes e tinta à base de água | 94 |
| Tabela 9 | Resultados do ensaio a seco para tinta à base de solventes e tinta a base de água | 96 |
| Tabela 10 | Resultados do ensaio de reagente químico com água e sabão para tinta à base de solventes e tinta à base de água | 97 |
| Tabela 11 | Resultados do ensaio de reagente químico com suor básico para tinta à base de solventes e tinta à base de água | 99 |
| Tabela 12 | Resultados do ensaio de reagente químico com suor ácido para tinta à base de solventes e tinta à base de água | 100 |
| Tabela 13 | Resultados das amostras para análise de DOE..... | 102 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM – American Society for Testing and Materials

BDO – Butanoldiol

CFC – Clorofluorcarbono

CO₂ – Dióxido de carbono

CONTRAN – Código nacional de trânsito

DOE – Delineamento de experimentos

EPA – Environmental Protection Agency

HCFC – Hidroclorofluorcarbonos

HDO – Hexanodiol

KF – Karl Fischer

MDA – Difenilmetano dianilina

MDI – Difenilmetano diisocianato

NMP – N- metil pirrolidona

NO – Óxidos de nitrogênio

OH – Hidroxila

PBDE – Éteres difenílicos polibromados

PBHL – Polibutadieno líquido hidroxilado

PEG – Polietileno glicol

PEPO – Polioli poliéster

PPG – Polipropileno glicol

PTMG – Politetrametileno glicol

PVA – Poli (vinil álcool)

PU – Poliuretano

RIM – Moldagem por injeção e reação

SO₂ – Dióxido de enxofre

TDI – Tolueno diisocianato

VOC – Compostos orgânicos voláteis

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 Introdução | 16 |
| 1.1 Objetivo geral..... | 19 |
| 1.2 Objetivos específicos | 19 |
| 1.3 Justificativas..... | 19 |
| 1.4 Organização do trabalho | 20 |
| 2 Revisão bibliográfica | 21 |
| 2.1 Polímero..... | 21 |
| 2.2 História do PU..... | 24 |
| 2.3 PU na indústria automobilística | 25 |
| 2.4 Poliuretano de pele integral..... | 26 |
| 2.5 Matérias primas..... | 28 |
| 2.5.1 Isocianato (MDI) | 28 |
| 2.5.2 Polioliol | 30 |
| 2.5.3 Agentes de expansão..... | 31 |
| 2.5.4 Catalisador | 31 |
| 2.5.5 Aditivos..... | 32 |
| 2.5.6 Reações químicas para obtenção PU | 33 |
| 2.6 Definição de tinta | 35 |
| 2.6.1 Constituintes da tinta..... | 35 |
| 2.6.2 Veículo fixo (resina)..... | 36 |
| 2.6.3 Veículos voláteis (solventes) | 37 |
| 2.6.4 Pigmentos | 38 |
| 2.6.5 Aditivos..... | 39 |
| 2.7 Mecanismos de formação de películas em tintas | 40 |
| 2.7.1 Mecanismo de formação de películas em tintas à base de água..... | 41 |
| 2.7.2 Evaporação do solvente | 42 |
| 2.7.3 Coalescência..... | 44 |
| 2.7.4 Oxidação..... | 44 |
| 2.7.5 Polimerização..... | 44 |
| 2.8 Definição de VOC (norma ASTM D 3960) | 45 |
| 2.8.1 Influência do VOC na qualidade do ar | 45 |
| 2.8.2 Influência do VOC na saúde..... | 46 |
| 2.9 Ensaio de resistência à abrasão..... | 47 |
| 2.9.1 Contato entre superfícies..... | 47 |
| 2.9.2 Pressão de contato..... | 48 |
| 2.9.3 Desgaste | 48 |
| 2.9.4 Mecanismos de desgaste | 50 |
| 2.9.5 Desgaste abrasivo..... | 51 |
| 2.10 Velocidade de queima em substrato de poliuretano | 52 |
| 2.11 Definição de delineamento de experimentos (DOE) | 53 |
| 2.11.1 Princípios básicos do DOE | 55 |
| 2.11.2 Etapas do planejamento experimental e análise dos resultados..... | 56 |
| 2.12 Planejamento experimental | 58 |
| 2.12.1 Planejamento fatorial 2 ^k | 58 |

| | |
|---|------------|
| 3 Materiais e Métodos | 60 |
| 3.1 Tinta à base de solventes..... | 62 |
| 3.1.1 Tinta preta | 62 |
| 3.1.2 Agente de cura (catalisador)..... | 63 |
| 3.1.3 Diluente | 63 |
| 3.2 Tinta à base de água..... | 63 |
| 3.3 Espuma flexível de poliuretano | 64 |
| 3.3.1 Desmoldante | 64 |
| 3.3.2 Polioli | 64 |
| 3.3.3 Isocianato..... | 64 |
| 3.3.4 Colorante motoasta preto | 64 |
| 3.4 Equipamentos | 65 |
| 3.4.1 Injetora de alta pressão | 65 |
| 3.4.2 Molde para injeção do volante..... | 66 |
| 3.4.3 Pistola de pintura..... | 66 |
| 3.5 Ensaio de medição de VOC | 67 |
| 3.5.1 Sólidos por peso (sp)..... | 67 |
| 3.5.2 Massa específica (Me)..... | 68 |
| 3.5.3 Massa de água..... | 68 |
| 3.5.4 Cálculo de VOC em tintas | 68 |
| 3.6 Ensaio de microscopia óptica..... | 69 |
| 3.7 Ensaio de resistência à abrasão..... | 70 |
| 3.8 Ensaio de combustibilidade | 73 |
| 3.9 Ensaio de resistência aos reagentes químicos..... | 74 |
| 3.10 Metodologia de DOE | 79 |
| 3.10.1 Planejamento dos ensaios experimentais..... | 79 |
| 3.10.2 Variável dependente em análise..... | 80 |
| 4 Resultados e Discussão | 82 |
| 4.1 Ensaio de medição de VOC | 82 |
| 4.2 Ensaio de combustibilidade | 83 |
| 4.3 Ensaio de microscopia óptica (medição de camada de tinta) | 87 |
| 4.4 Ensaio de resistência à abrasão..... | 89 |
| 4.5 Ensaio de resistência aos reagentes químicos..... | 93 |
| 4.6 DOE para tinta à base de água | 101 |
| 4.6.1 DOE para ensaio de resistência à abrasão | 104 |
| 4.6.2 DOE para ensaio de espessura de camada de tinta..... | 105 |
| 4.6.3 DOE para análise dos resíduos do ciclo de abrasão | 106 |
| 4.6.4 DOE para análise dos resíduos de espessura de camada | 107 |
| 4.6.5 DOE para melhoria do processo pintura..... | 108 |
| 5 Conclusões e sugestões para trabalhos | 110 |
| 5.1 Conclusões | 110 |
| 5.2 Sugestões para trabalhos futuros..... | 111 |
| 6 Referências | 112 |

1. INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PUs) compreendem uma classe bastante variada de polímeros, sendo aplicáveis em diversos segmentos industriais e amplamente utilizados no setor automotivo, calçadista, de construção civil, isolamento térmico e revestimento. O termo poliuretano aplica-se a classe de polímero que contém ligação uretana, apesar de possuir outras ligações presentes. Os PUs são produzidos pela reação de poliadição de um isocianato (di ou polifuncional) com um polioliol e outros reagentes como: agentes de cura ou extensores de cadeia, catalisadores, agentes de expansão, surfactantes, cargas, agentes antienvelhecimento e retardantes de chama (POLIURETANOS, 2011).

Atualmente os poliuretanos ocupam a sexta posição no mercado dos plásticos mais vendidos no mundo, com cerca de 5%, comprovando ser um dos produtos mais versáteis empregados pela indústria. Atualmente, o mercado brasileiro para o PU consome cerca de 280.000 toneladas anuais, correspondendo a aproximadamente 55% do total latino americano. As espumas flexíveis abrangem a maior parte do mercado brasileiro de PU (colchões, estofados e automotivos), com cerca de 71%. No setor automotivo, o poliuretano assume a forma de espumas moldadas (bancos, peças do interior dos veículos, etc.), espumas flexíveis, espumas pele integral RIM (Reaction Injection Molding) para volantes, bancos, apoios, painéis e peças externas que requerem alta resistência aliada à flexibilidade, conforme Figura 1 (POLIURETANOS, 2011).

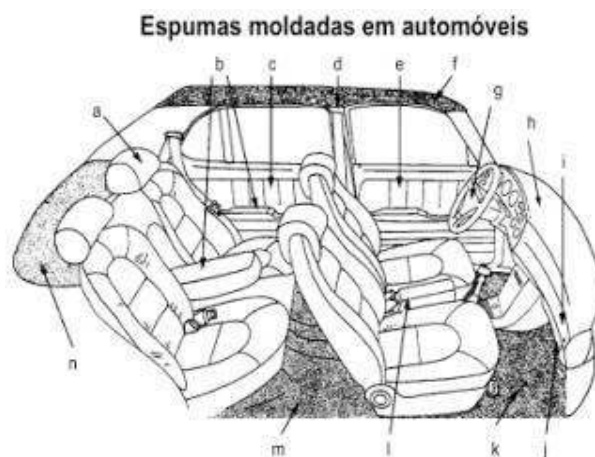


Figura 1 - Usos de espumas moldadas especiais em automóveis. a) Apoio de cabeça; b) descansa braços; c) painéis das portas; d) protetor da cabeça; e) protetor de impacto lateral; f) teto; g) volante; h) painel de instrumentos; i) tampa do "air bag"; j) protetor do joelho; k) absorção de ruído; l) console; m) base do tapete; n) tampa do bagageiro (POLIURETANOS, 2011).

O poliuretano vem evoluindo nas suas propriedades físicas e químicas, como por exemplo, na resistência à abrasão, baixa combustibilidade, resistência a intempéries e produtos químicos, entre outros, e também se torna cada vez mais importante para a indústria automobilística, devido à redução de peso das peças quando é empregado na sua fabricação. A morfologia de PU pode ser cuidadosamente controlada com a seleção apropriada de materiais de partida e de sua formulação. Sendo assim, a síntese, a caracterização e a investigação de sua estrutura e propriedades tem sido alvo de estudos científicos e tecnológicos há cerca de 70 anos, seja para a melhoria dos processos conhecidos ou no desenvolvimento de novos materiais (DODGE, 2003).

A espuma com pele integral é obtida no processo de moldagem do poliuretano. A pele integral é formada em uma reação de polimerização do poliuretano no interior de um molde aquecido, onde se obtêm uma peça final com núcleo poroso e uma pele superficial mais densa, isto é, com baixa porosidade, conforme Figura 2 (NAKAMURA, 1995).

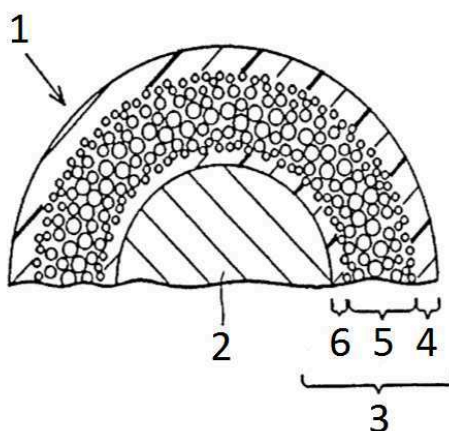


Figura 2 – Processo de pele integral em volante automotivo. (1) Seção do volante; (2) estrutura metálica; (3) espuma de pele integral; (4) pele integral (*self skin*); (5) núcleo poroso; (6) pele integral (NAKAMURA, 1995).

A qualidade e espessura da pele integral dependem da quantidade de massa dos precursores do poliuretano, velocidade de injeção dos precursores no interior do molde e, principalmente, da proporção entre os componentes do sistema bicomponente. Quanto maior a espessura da pele integral, maior será sua resistência à abrasão e produtos químicos (CONCEIÇÃO, 2003).

Os sistemas pele integral em substratos poliuretânicos mudaram o processo de fabricação da grande maioria de peças de veículos automotores, uma vez que foi eliminada a utilização de gases como CFC (clorofluorcarbonos) e pentanos na formação da pele integral em substratos poliuretânicos, pela utilização de água como agente de expansão. Esse sistema é utilizado em peças que entram em contato tátil direto com os motoristas e passageiros, por exemplo, o volante, manoplas de câmbio, painéis frontais e laterais, porta-luvas, entre outros, motivado pelo aumento da sua resistência à abrasão, resistência a produtos químicos e baixos combustibilidade, resistência à intempéries e aspecto tátil e visual parcialmente similar ao couro como se fosse uma versão mais acessível desse material nobre, com um custo médio 70-80% inferior. As peças fabricadas sem a utilização da tecnologia de pele integral possuem resistência à abrasão, produtos químicos, combustibilidade, resistência a intempéries, e aspecto tátil e visual inferiores ao sistema de pele integral. Os poliuretanos são os polímeros que apresentam maior resistência à abrasão (MANO, 1991).

Os volantes automotivos são fabricados com a utilização de um molde com duas metades, onde primeiramente é aplicado manualmente um desmoldante com pistola de pintura convencional em sua cavidade, e em seguida é aplicado manualmente a tinta, que é transferida do molde para a peça de poliuretano injetada por transferência de calor. As duas metades do molde são construídas com dutos para permitir a circulação do fluido de refrigeração que usualmente é a água. As peças de PU com pele integral são produzidas em temperaturas entre 40 e 50°C na superfície do molde. A tinta de cobertura transferida (revestimento) do molde para a peça é quimicamente reagido à superfície do PU injetado. Após a sua aplicação, forma um revestimento com boa resistência à abrasão, boa flexibilidade e, se o diisocianato for de natureza alifática, boa resistência a radiações ultravioleta (COUTINHO, 1999).

Uma grande parte do processo de fabricação de peças de poliuretano utiliza tintas à base de solventes orgânicos. O uso de tintas à base de solventes tem acarretado problemas ambientais, gerando a necessidade de os pesquisadores desenvolverem materiais de baixo impacto ao meio ambiente. As políticas públicas impuseram requisitos ambientais a inúmeras atividades, sendo a automobilística uma delas. A demanda por produtos ambientalmente menos agressivos tem crescido paralelamente. Os efeitos dos compostos orgânicos voláteis ao meio ambiente motivaram o estudo da presente dissertação, que tem como objetivos

estudar uma nova tinta de base aquosa para a aplicação na fabricação de volantes automotivos, visando testar e comparar os resultados de desempenho da tinta à base de solventes orgânicos com a tinta à base aquosa.

1.1 Objetivo Geral

O presente projeto tem como objetivo estudar uma nova tinta à base de água para a aplicação na fabricação de volantes automotivos, visando testar e comparar os resultados de desempenho da tinta atual, à base de solventes, com a tinta à base de água, visando reduzir a emissão de VOC no meio ambiente.

1.2 Objetivos Específicos

Com base nos problemas citados acima, o trabalho tem os seguintes objetivos específicos:

- Analisar a qualidade e a espessura de camada de tinta à base de solventes orgânicos e água, nas amostras de volante, por microscopia óptica.
- Avaliar a contaminação de partículas sólidas no meio ambiente, pelo ensaio de VOC “substâncias orgânicas voláteis” (ASTM D 3960-98) nas tintas à base de solventes e tinta à base de água.
- Estabelecer os parâmetros de vazão de tinta e pressão de ar da pistola de tinta para processo de pintura, utilizando a metodologia “delineamento de experimentos” (DOE).
- Comparar o desempenho de peças fabricadas com tinta à base de água X tinta à base de solventes, quanto aos ensaios de resistência à abrasão, ensaio de combustibilidade e resistência aos reagentes químicos.

1.3 Justificativas

Atualmente no processo de fabricação de volantes para indústria automobilística utilizam-se tintas à base de tolueno, acetona e xileno, estes prejudiciais ao meio ambiente, apresentando risco de explosões e incêndios e impactos à saúde dos pintores. Diante de grandes desafios que o processo de obtenção de volantes enfrenta no desenvolvimento de novas matérias primas, a gestão eficiente é consequência das exigências das especificações dos clientes, que determina as

avaliações na qualidade dos produtos, composição dos componentes e no controle de contaminação ambiental do planeta. Visando atender às necessidades dos clientes e preservação do meio ambiente, está sendo estudado uma nova tinta à base de água para o processo de pintura para a fabricação de volantes, visando a melhoria na redução dos impactos ambientais.

1.4 Organização do trabalho

Esta dissertação foi organizada em seis capítulos. O capítulo 1 introduz o objetivo geral e específico deste projeto. O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica contendo um histórico do poliuretano e seu respectivo consumo nos diversos seguimentos, principalmente no automobilístico. Também é apresentado o poliuretano de pele integral utilizado no processo de fabricação de volantes para automóveis, com aplicação de tinta para acabamento final e aumento da resistência a abrasão e reagentes químicos. O capítulo 3 define os materiais e demonstra a metodologia para fabricação das amostras para realização dos ensaios de resistência à abrasão, resistência aos reagentes químicos, microscopia óptica (medição da camada), cálculo de VOC e ensaio de combustibilidade (velocidade de combustão), a ser utilizada no comparativo de tintas à base de solventes e à base de água. O capítulo 4 apresenta os resultados e as discussões referentes aos experimentos e ensaios realizados nas tintas à base de solventes e à base de água. O capítulo 5 apresenta as conclusões apontadas ao longo do trabalho desenvolvido e as sugestões para trabalhos futuros. O capítulo 6 finaliza apresentando as referências bibliográficas que foram utilizadas durante o desenvolvimento desta dissertação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímero

Akcelrud (2007) cita que os polímeros são compostos de origem natural ou sintética, com massa molar de 10^4 e 10^6 formados pela repetição de um grande número de unidades químicas, ligadas por covalência, originando uma molécula bastante longa, ou seja, uma macromolécula. As substâncias que dão origem aos polímeros por reações químicas são chamadas de monômeros.

O monômero é uma molécula simples, pelo menos bifuncional, ou seja, capaz de reagir por pelo menos com duas de suas terminações, que em condições adequadas dá origem à unidade de repetição (mero) das muitas cadeias poliméricas que formam os polímeros. A reação que promove a união dos monômeros para formar um polímero é chamada de polimerização (RODOLFO, 2007). A Figura 3 mostra esquematicamente a formação de um polímero.

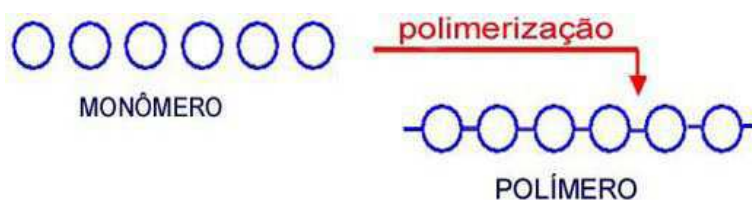


Figura 3 – Formação de um polímero (MANO, 1991).

Para que a reação de polimerização ocorra é necessário que as moléculas dos monômeros tenham no mínimo dois grupos funcionais. À medida que o número de grupos reativos aumenta, podem-se obter 2 estruturas: linear (monômeros difuncionais) e ligações cruzadas (mais de dois grupos funcionais). Além da natureza química, da estrutura e da massa molar, uma importante característica dos polímeros que define suas propriedades é o grau de polimerização (CALLISTER, 2002).

Segundo Akcelrud (2007) o comprimento de uma cadeia polimérica é determinada pelo número de unidades repetitivas. Esse número é chamado de grau de polimerização (X_n). A massa molar de um polímero (M) é produto da massa molar da unidade repetitiva (M_0) pelo grau de polimerização, conforme Equação 1.

$$M = X_n \times M_0 \quad (1)$$

O grau de polimerização pode variar em ampla faixa. Polímeros com alto grau de polimerização são chamados de altos polímeros, enquanto os com baixo grau de polimerização são chamados de oligômeros (massa molar < 10000). Um telômero é um oligômero que contém, na extremidade da cadeia, um grupo funcional diferente da unidade repetitiva. Um oligômero telequérico é aquele que contém grupamentos reativos na extremidades de suas cadeias. Um exemplo de oligômero telequérico é o polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH), cujas hidroxilas terminais são usadas para formar poliuretanos por reação com diisocianatos (AKCELRUD, 2007).

Com o desenvolvimento da ciência dos materiais poliméricos, surge a necessidade de organizar a classificação desses novos materiais. Em 1929, Carothers propôs uma classificação dos polímeros em duas categorias: polímeros de condensação e de adição. Os polímeros de condensação são aqueles formados a partir de reações de condensação da química orgânica com eliminação de pequenas moléculas, como água, ácido clorídrico ou metanol (AKCELRUD, 2007).

Os polímeros de adição são classificados como aqueles formados a partir de monômeros em que a unidade repetitiva é igual à da composição do monômero. Esses monômeros são induzidos a reagir com eles mesmos para formar polímeros, através da conversão de suas ligações duplas em ligações saturadas (AKCELRUD, 2007).

Uma das imperfeições do critério de Carothers está na classificação dos poliuretanos. Segundo esse critério, esses seriam classificados como polímeros de adição, pois na sua síntese, não há liberação de moléculas pequena. Os poliuretanos são uma exceção quanto à classificação original de Carothers, devido à unidade repetitiva do polímero ter a mesma composição dos monômeros, como na classificação dos polímeros de adição, entretanto as estruturas químicas dos poliuretanos são muito mais similares à dos polímeros de condensação (AKCELRUD, 2007).

Outra classificação mais recente define os materiais poliméricos como termoplásticos ou termorrígidos (termofixos). Os termoplásticos amolecem quando são aquecidos e endurecem quando são resfriados, processos que são totalmente reversíveis e que podem ser repetidos, permitindo a reciclagem com facilidade. Além disso, os termoplásticos são relativamente moles e dúcteis. A maioria dos polímeros lineares e aqueles que possuem algumas estruturas ramificadas com cadeias

flexíveis são termoplásticos (CALLISTER, 2002). A Figura 4 mostra as estruturas moleculares de polímeros termoplásticos.

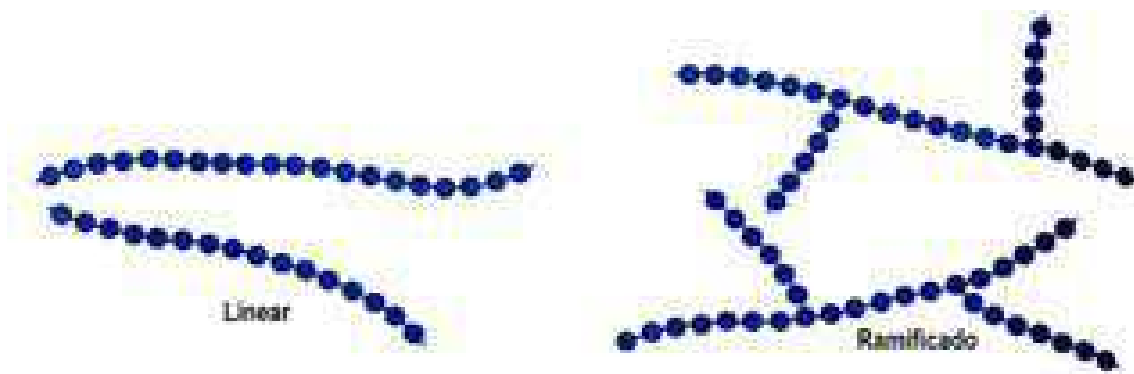


Figura 4 – Representações esquemáticas das estruturas moleculares dos polímeros termoplásticos (CALLISTER, 2002).

Os polímeros termofixos se tornam permanentemente duros quando submetidos a aplicação de calor e não amolecem. Durante o tratamento térmico inicial, ligações cruzadas covalentes são formadas entre cadeias moleculares adjacentes, essas ligações prendem as cadeias entre si para resistir aos movimentos vibracionais e rotacionais da cadeia a temperaturas elevadas. Ainda, o aumento da massa molar destes materiais, pela formação das ligações cruzadas, muitas vezes, também os tornam insolúveis. Neste caso, os polímeros contendo ligações cruzadas, em função de sua infusibilidade são chamados de polímeros termorrígidos ou termofixos (CALLISTER, 2002). A Figura 5 mostra as estruturas moleculares de polímeros termofixos.

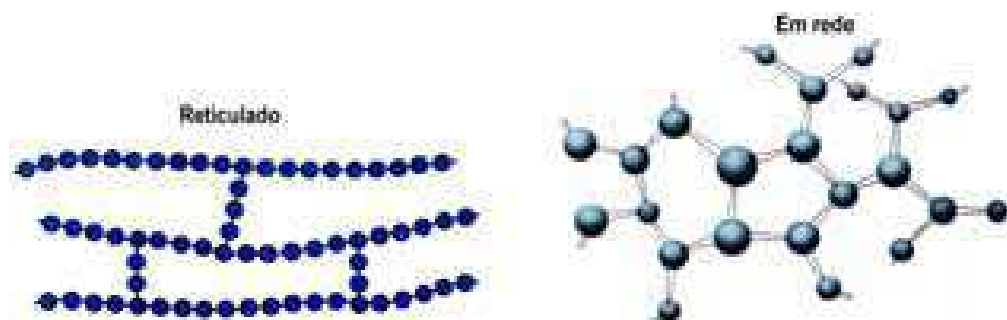


Figura 5 – Representações esquemáticas das estruturas moleculares dos polímeros termofixos (CALLISTER, 2002).

Pode-se definir o poliuretano como um polímero tradicionalmente termorrígido, amorfo, que não amolece com a temperatura, não podendo ser re-deformado após processamento inicial, embora existam também os PU termoplásticos. Os polímeros termorrígidos degradam antes de amolecer e são de difícil reciclagem (MANO, 1991). A Figura 6 demonstra o efeito da temperatura em um polímero termoplástico e termorrígido.

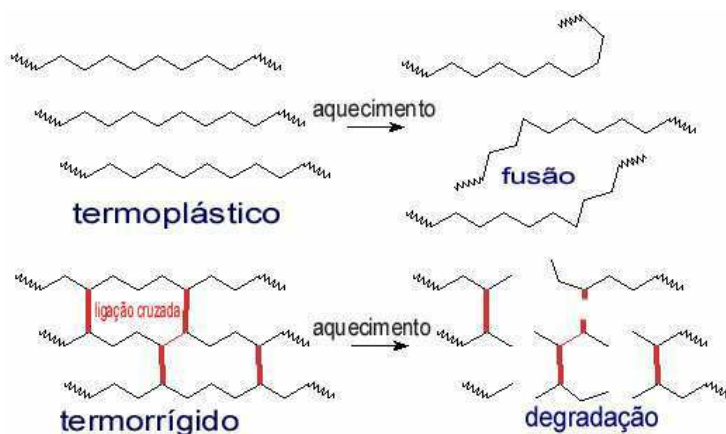


Figura 6 – Efeito da temperatura em polímero (MANO, 1991).

Os poliuretanos possuem uma flexibilidade enorme quanto à escolha de seus reagentes básicos, o que permite obter uma grande variedade de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas, conferindo-lhes uma posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho (FERNANDES, 2004).

2.2 História do PU

Em 1849, Wurtz divulgou a síntese em laboratório de uma substância que denominou uretano (ou uretana), sendo este o produto da reação química entre um grupo isocianato e outra substância com o grupo hidroxila (VILAR, 1998). No entanto, essa descoberta somente teve aplicação comercial no século XX, após Otto Bayer desenvolver na Alemanha os primeiros polímeros de PUs na década de 40. Nos anos 1950, descobriu-se a fórmula exata para a confecção de espumas diversas de PU: flexíveis para colchões e acolchoados ou rígidas para aplicações técnicas. Na década de 1960, o uso de clorofluorcarbonos (CFC) como agente de expansão das espumas rígidas resultou no grande emprego desse material em

isolamento térmico. Já nos anos 1970, as espumas semi-rígidas revestidas com materiais termoplásticos entraram de maneira definitiva na indústria automobilística. Nos anos 1980, houve crescimento da importância comercial dos PUs devido à utilização de moldagem por injeção e reação. Nos anos 1990, devido à preocupação com o meio ambiente, as indústrias renunciaram aos CFCs como propelente, considerados danosos à camada de ozônio estratosférico (VILAR, 1998). Novos propelentes que não agredem o meio ambiente começaram a ser testados como, por exemplo, dióxido de carbono (CO₂) ou ciclopentano. Outro avanço na produção do PU é que, no passado, as pessoas ficavam assustadas com a inflamabilidade do material, aspecto que atualmente está sanado, sendo que este atende a todos os padrões de segurança contra o fogo, que têm se tornado cada vez mais rigorosos (EMSLEY, 2001).

2.3 PU na indústria automobilística

O mercado latino-americano, com um consumo anual estimado em 500.000 toneladas, representa de 5 a 6% do mercado mundial, apresentando taxa de crescimento de 5% ao ano. Atualmente, o mercado brasileiro para o PU consome cerca de 280.000 toneladas anuais, correspondendo a aproximadamente 55% do total latino americano e a 68% do MERCOSUL (BECKER, 2001).

É possível obter infinitas variações de produtos pela combinação de diferentes tipos de matérias-primas como polióis, isocianatos e aditivos. Centenas de aplicações foram desenvolvidas para atender diversos segmentos de mercado. Na área de espumas flexíveis os PUs se popularizaram nos segmentos de colchões, estofados e assentos automotivos; os semi-rígidos na indústria automotiva na forma de descansa-braços, painéis, pára-choques, volantes, etc; os micro-celulares em calçados; e os rígidos no isolamento térmico de geladeiras, “freezers” e caminhões frigoríficos, na construção civil, em painéis divisórios, etc. Além destes, temos os PUs sólidos usados como elastômeros, tintas e revestimentos, adesivos e ligantes fibras, selantes e impermeabilizantes, encapsulamento elétrico, etc. Os PUs nas formas de espumas flexíveis, rígidas, revestimentos, elastômeros, fibras, etc. representam cerca de 20 kg do peso total do material usado nos carros de passeio (POLIURETANOS, 2011). Os consumos percentuais aproximados nos diferentes segmentos industriais são mostrados na Figura 7.

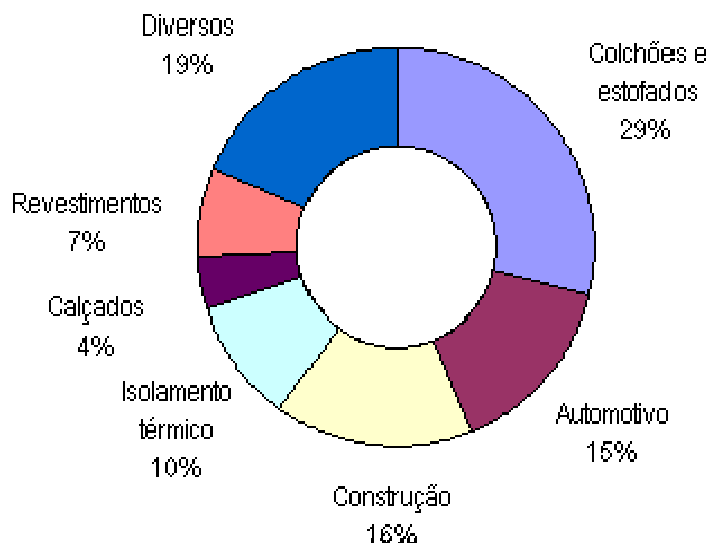


Figura 7 – Consumo de PU por segmento no Brasil (POLIURETANOS, 2011).

2.4 Poliuretano de pele integral

A pele integral foi desenvolvida nos anos 1960 quando CFC-11 foi introduzido no processo de manufatura. Porém o uso do CFCs como agente de expansão polui muito o meio ambiente. Devido a questões ambientais o uso do CFC-11 como agente de expansão vem sendo suprimido. Os hidroclorofluorcarbonos (HCFC), como o HCFC-141b, os CFCs são alternativas junto com outros sistemas à base de pentanos, ciclo-pentano e iso-pentano como agente expensor, mas devem-se ter cuidado quanto à flamabilidade. Em função da necessidade de substituição do agente de expansão CFC, na década de 1990 os pesquisadores descobriram que poderiam usar a água, reduzindo então a emissão de VOC. O uso de água requer ajustes na formulação para evitar a formação de pele muito fina (FOGG, 1990).

O emprego de agente ou mistura de agentes de expansão com ponto de ebulição elevado resulta em aumento da espessura da pele da espuma. Na fabricação das espumas com pele integral, a expansão pode vir da volatilização de produtos de baixo ponto de ebulição pelo calor desprendido na reação, ou pela reação do isocianato com a água gerando gás carbônico (FOGG, 1990).

Normalmente, a superfície do molde é mantida em temperatura inferior a de ebulição do agente de expansão auxiliar (na pressão utilizada no molde), enquanto o coração da espuma atinge o máximo da temperatura de reação (cerca de 60°C

superior à da parede). Como consequência, a parede fria do molde favorece a formação de uma pele sólida, livre de bolhas, enquanto a temperatura alta do interior do molde ($> 100^{\circ}\text{C}$) favorece a estrutura celular do coração da espuma. Nas espumas integrais as matérias-primas são formuladas em sistemas, fornecidos pelos fabricantes. Dependendo do tipo de espuma, o componente “A” pode ser difenilmetano diisocianato (MDI) puro, MDI modificado ou MDI polimérico (FOGG, 1990).

A reação de um grupo isocianato com água gera um grupo uréia e gás dióxido de carbono, agindo como o agente responsável pela ação da formação de espuma. A presença de grupos de uréia, no entanto, endurece a espuma e conduz a valores de compressão pobres. Em resposta a este problema, o MDI-polimérico foi adicionado para melhorar a compressão definida, mas a melhora veio às custas de outras propriedades físicas, como alongamento, resistência ao rasgamento e resistência à tração. Neste caso a espuma de poliuretano à base de água com pele integral possui simultaneamente uma boa compressão, alongamento, resistência ao rasgamento e resistência à tração melhor que uma espuma de poliuretano com sistema de agente de expansor CFC, apresentado melhores condições de processamento e com desmoldagem rápida (HARRISON et al., 1994).

A superfície da pele, livre de bolhas gera peças acabadas com filme de pintura mais uniforme e com menor porosidade. Isso é importante, pois quanto mais pele superficial, o resultado é uma melhor superfície pintada, reduzindo a taxa de rejeição na produção. Se a temperatura do molde for mantida em baixas temperaturas, o núcleo da espuma se tornará muito poroso, o que acarreta em um número baixo de pontos de ligação da pele no núcleo. Isso pode levar a um fenômeno de colapso em que a superfície da peça não fica perfeitamente plana e pode ter uma aparência côncava. Para evitar este problema são utilizados isocianatos que contêm difenilmetano diisocianato (MARKOVS et al., 1991).

2.5 Matérias primas

A síntese de PU requer a utilização dos componentes básicos necessários para a formação de um poliuretano elastomérico: polioliol, diisocianato e extensor de cadeia. Além destes utilizam-se também: emulsionante interno, catalisador e agente de neutralização. Em alguns processos são também utilizados solventes. De forma resumida, as matérias primas utilizadas na síntese de dispersão aquosa de poliuretano (PU) são:

- 1 - Isocianato: aromático ou alifático;
- 2 - Polioliol: de base poliéter ou poliéster;
- 3 - Agentes de expansão;
- 4 - Catalisadores: principalmente compostos à base de estanho;
- 5 – Aditivos.

2.5.1 Isocianato (MDI)

Os diferentes tipos de MDI são os isocianatos mais consumidos pelo mercado de PU. A química do MDI é mais complexa do que a do tolueno diisocianato (TDI) e permite um significativo grau de liberdade aos químicos no sentido de modificarem e aperfeiçoarem tipos diferentes de MDIs para atender às especificações desejadas para o PU. Inicialmente o MDI foi desenvolvido para utilização nas aplicações em que a volatilidade do TDI causa problemas devido à toxicidade e consequentes problemas de higiene industrial. O MDI modificado é a primeira etapa do processo de fabricação do MDI é a nitração do benzeno formando nitrobenzeno que é então hidrogenado formando anilina. A seguir ocorre a condensação da anilina com formaldeído, catalisada pelo ácido clorídrico, formando uma mistura de difenilmetano dianilinas (MDA) contendo diferentes isômeros com dois ou mais anéis aromáticos (RANDALL, 1990). Posteriormente é feita a fosgenação das MDA formando o MDI crú, conforme Figura 8.

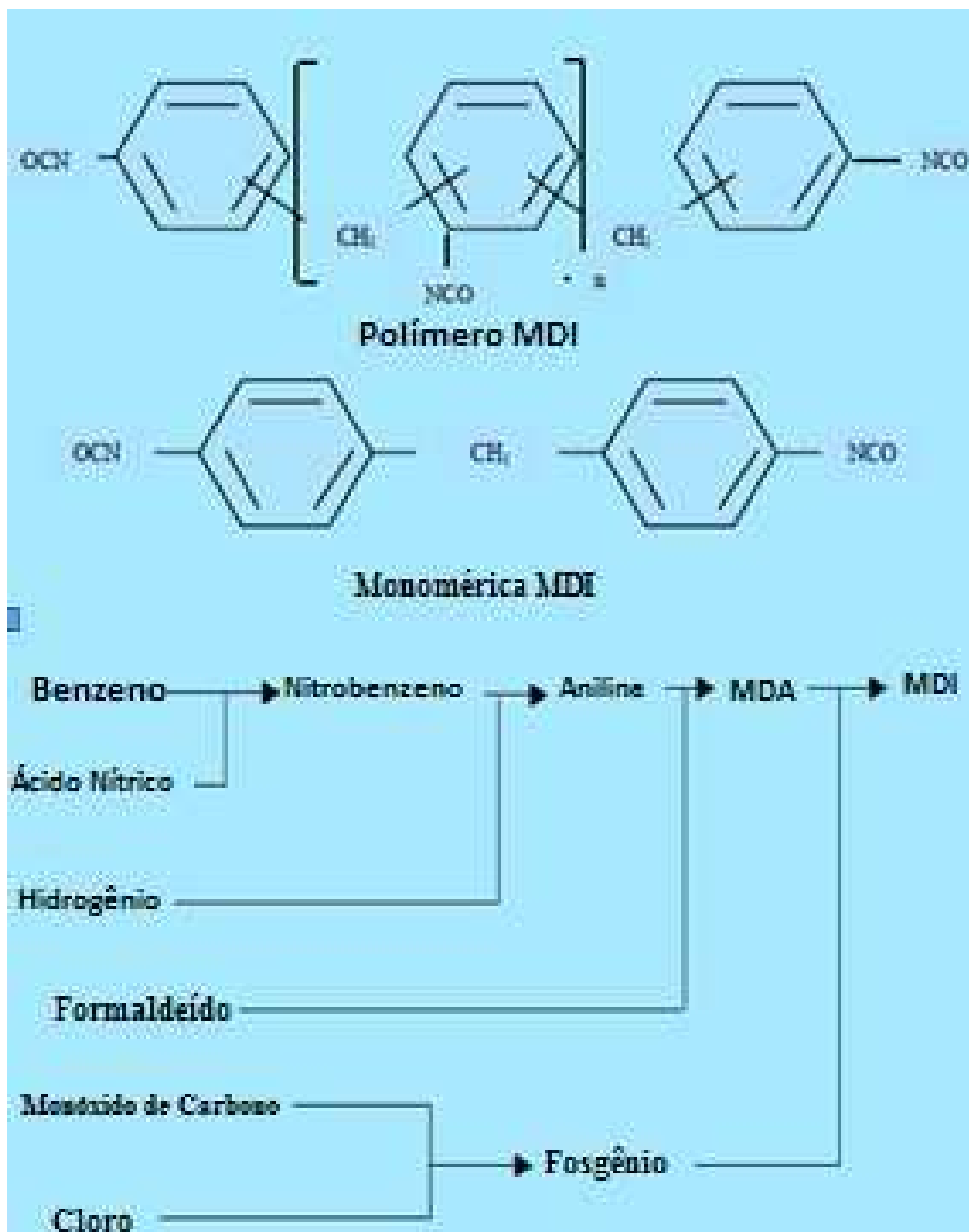


Figura 8 – Etapas na produção de MDI (HAND BOOK BASF, 2000).

2.5.2 Polioli

O termo “polioli” é a abreviação para alcoóis polifuncionais. São compostos oligoméricos, di ou polihidroxilados, os quais, ao lado dos isocianatos, são os componentes essenciais para a formação dos poliuretanos (OERTEL, 1994). Normalmente, os polióis que dão origem às espumas flexíveis e elastômeros possuem massa molar entre 1000 e 6000 g/mol e funcionalidade entre 1,8 a 3,0. Polióis de cadeia curta (250 até 1000 g/mol) e alta funcionalidade (3 a 12) produzem cadeias rígidas com alto teor de ligações cruzadas e são usados nas espumas rígidas e nas tintas de alto desempenho (VILAR, 2004).

O componente polioli de PU pode ser um poliéter polifuncional, como por exemplo, polietileno glicol (PEG), polipropileno glicol (PPG), poli(tetrametileno) glicol (PTMG), um polioli poliéster (PEPO), um polioli acrílico, óleo de mamona ou uma mistura destes. Uma grande variedade de polímeros ramificados ou com ligações cruzadas pode ser formada dependendo da funcionalidade do reagente hidroxilado, ou seja, o conteúdo de hidroxila por molécula do polioli. Os polióis mais simples são: glicóis como o etileno glicol, 1,4-butanodiol (BDO) e 1,6-hexanodiol (HDO)¹¹. Outros tipos de polióis, tais como policarbonatos, policaprolactonas e poliaminas podem ser usados na síntese de uretanos, quando se requerem propriedades específicas características destes materiais reagentes. Dependendo do campo de aplicação, polióis poliésteres ou polióis poliéteres têm sido geralmente utilizados como segmento flexível em dispersões aquosas de PU (OLIVEIRA, 2008).

Os poliésteres mais comuns na indústria dos poliuretanos são os poliadipatos, as policaprolactonas e os pólios policarbonatos. Devido às interações moleculares entre os grupos éster e as ligações uretano, os poliuretanos (PU) obtidos usando poliésteres apresentam boas propriedades de tração e elevada resistência à abrasão e flexão. Um dos seus principais inconvenientes é a sua baixa estabilidade hidrolítica, mais acentuada nos poliadipatos (CANDEIAS, 2007).

Os poliuretanos obtidos com pólios policarbonatos têm propriedades mecânicas de resistência à hidrólise e oxidação excelentes e são usados na indústria de poliuretanos para produzir elastômeros de elevadas resistências física e química. A funcionalidade do poliéter é controlada pelo tipo de iniciador que se utiliza na polimerização; para poliéteres difuncionais utiliza-se etilenoglicol ou propilenoglicol enquanto que para poliéteres trifuncionais utiliza-se o glicerol ou o trimetilolpropano

e para se obter funcionalidades superiores a 3, utiliza-se sorbitol. Os poliéteres obtidos utilizando aminas como iniciadores apresentam uma reatividade mais elevada (CANDEIAS, 2007).

2.5.3 Agentes de expansão

Os sistemas mais utilizados para expansão de polímeros são os que envolvem a dispersão de um gás em um polímero em fase líquida, seguida da estabilização do expandido resultante. Muitos experimentos com espumas de PUs mostram a grande dificuldade da geração de bolhas. Por exemplo, quando pré-polímero de PU é desgaseificado, a expansão gera somente bolhas muito grandes, que colapsam e em seguida produzem bolhas muito pequenas. Adicionando-se ar ou agente nucleante ao pré-polímero, as espumas expandem normalmente. Assim, o pré-polímero pode ser expandido com sucesso, porque este contém quantidade suficiente de microbolhas de ar, não sendo necessário a nucleação de novas bolhas. As bolhas de ar dispersas de aproximadamente 10 a 100 μm de diâmetro dão origem às células. Os PU celulares são fabricados pelo uso de agentes de expansão para formar bolhas de gás na reação de polimerização. Espumas de PU flexíveis são geralmente produzidas usando dióxido de carbono que é formado na reação da água com grupo isocianato (PACHECO, 2006).

2.5.4 Catalisador

As aminas terciárias, organometálicos (compostos essencialmente de estanho) e sais de ácido carboxílico são usados para catalisar a reação de isocianatos na polimerização com água (expansão-sopro) e polióis (polímero de gelificação). O catalisador controla as taxas de reação relativa do isocianato com o poliál e água. Catalisadores de aminas são geralmente consideradas como predominantemente um agente de expansão (polimerização), uma vez que tende a catalisar a reação de isocianato com a água e melhorar a reação de isocianato com poliál. No entanto, amina faz catalisar ambas as reações, com as taxas relativas de cada reação dependente da qualidade do catalisador de amina utilizado (ZIMMERMAN, 1990).

Os catalisadores de mercúrio são muito bons para os elastômeros, porque eles reduzem o tempo de cura e apresentam uma boa seletividade em direção à

gelificação. As aminas terciárias utilizadas para catalisar a reação de expansão com desprendimento de gás carbônico e formação de poliuréia dependendo da sua estrutura, têm efeito catalítico mais pronunciado nas reações de expansão (catalisador de expansão), gelificação (catalisador de gelificação) e cura da pele (catalisador de cura da pele). Sais de ácidos carboxílicos das aminas terciárias são empregados como catalisadores de ação retardada. Potássio e sais de sódio de ácido carboxílico são usados para catalisar a reação de trimerização (VILAR, 2004).

Os catalisadores são empregados na fabricação dos PU celulares (espumas flexíveis, semiflexíveis, semirrígidas, espumas rígidas e elastômeros microcelulares) e nos PU sólidos (elastômeros, revestimentos, selantes, adesivos, etc). Assim, os catalisadores são importantes no desenvolvimento das propriedades finais dos poliuretanos (POLIURETANOS, 2011).

2.5.5 Aditivos

Os aditivos ou agentes auxiliares atuam no controle da velocidade de reação e das características do produto final. Em relação ao controle da velocidade, as reações competitivas devem ser influenciadas ou controladas por meio da adição de catalisadores específicos. Na produção das espumas, os processos da química coloidal são muito importantes, para controle e modificação da tensão superficial. Ainda podem ser necessários agentes antienvhecimento, retardantes de chamas, pigmentos, cargas, reforços, desmoldantes, corantes e biocidas, entre outros. A seguir, serão abordados alguns aspectos dos aditivos mais usuais (CANDEIAS, 2007).

Os surfactantes ou estabilizadores de células, são responsáveis pela uniformização do tamanho das células formadas na espuma (ZIMMERMAN, 1990). Uma concentração abaixo da necessária produz células grandes e não uniformes, enquanto a quantidade apropriada produz células pequenas e uniformes. O seu efeito nas propriedades mecânicas é pequeno, em comparação com os outros componentes da formulação (CANDEIAS, 2007).

Os surfactantes, geralmente, constituem até 2% em peso da composição. Os mais utilizados são os poli(dimetilsiloxanos), cuja estrutura e composição variam de acordo com as propriedades desejadas para a espuma. A velocidade de reação não é influenciada apenas pela temperatura de reação entre as matérias-primas e suas

estruturas, mas também, pela presença de catalisadores, os quais também podem influenciar os parâmetros de processo. Conseqüentemente, podem ocorrer alterações nas propriedades físicas do produto (CANDEIAS, 2007).

2.5.6 Reações químicas para obtenção PU

É possível produzir PU de propriedades variadas, o que possibilita a escolha de materiais mais indicados para cada aplicação, podendo-se assim, optar por materiais mais elásticos e macios, por tipo duro e de estrutura reticulada e também com diferentes tipos de células, tais como fechada ou aberta (PACHECO, 2006).

O PU é um material polimérico único com uma grande variedade de propriedades físicas e químicas e constitui uma classe de polímeros muito versátil, pois por meio de técnicas sintéticas adequadas pode-se obter ampla variedade de materiais para as mais diversas aplicações, como: espumas, revestimentos, elastômeros e resinas (DODGE, 2003). É um material notável por seu alto desempenho devido à excelente resistência química à solventes, à abrasão e à hidrólise, além de possuir resistência também ao ataque de fungos, bem como proeminente dureza e tenacidade combinada com flexibilidade à baixa temperatura (SUBRAMANI, 2004).

Poliuretanos são polímeros nos quais a estrutura da cadeia principal é composta de segmentos aromáticos ou alifáticos unidos por grupos uretanos polares, conforme Figura 9.

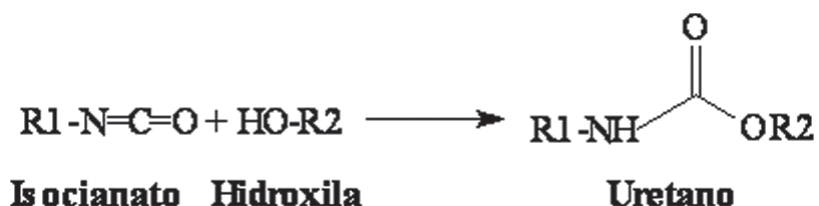


Figura 9 - Ligação uretano (KRÓL, 2007).

Em que R1 é um radical alifático, aromático ou alicíclico derivado do monômero isocianato e R2 é um grupo mais complexo derivado do componente poliálcool (poliéster, poliéter) (KRÓL, 2007). A ligação uretana (–NH–COO–) é um resultado da reação entre um grupo isocianato (–NCO) do diisocianato e um grupo hidroxila (–OH) do poliálcool. Se um excesso estequiométrico de diisocianato é utilizado, o resultado são

cadeias curtas de uretano que são terminadas em $-NCO$ e o produto é chamado de polímero com terminação NCO (SEBENIK, 2007). Assim sendo, poliuretanos são geralmente formados pela reação de policondensação de diisocianatos e polióis bi- ou multifuncionais com grupos hidroxilas terminais, conforme Figura 10, tais como poliéteres e poliésteres ou dióis de baixa massa molar ou diaminas (KRÓL, 2007).

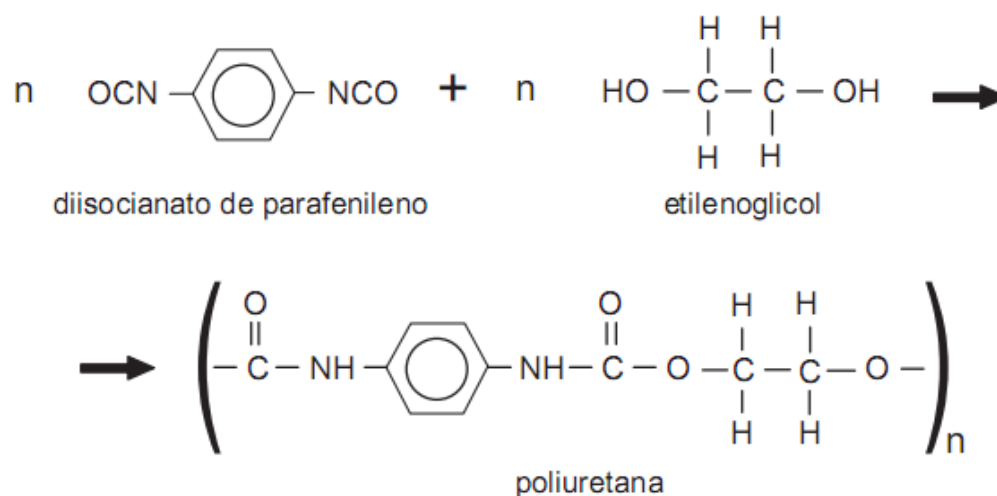


Figura 10 - Formação de um poliuretano (KRÓL, 2007).

Os compostos contendo hidroxilas podem variar quanto à massa molar, natureza química e funcionalidade. Os isocianatos podem ser aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos ou policíclicos. A reação entre o diisocianato e os extensores de cadeia forma a fase rígida, enquanto o poliálcool é responsável pela fase flexível (SILAEX, 2011).

2.6 Definição de tinta

Segundo a norma brasileira, NBR 12554 - 93, as tintas são produtos compostos de veículo, pigmentos, aditivos e solventes que, quando aplicados sobre um substrato se convertem em película sólida, devido a evaporação dos solventes e/ou reação química, com a finalidade de decoração, proteção e outras.”

2.6.1 Constituintes da tinta

Os constituintes básicos de uma tinta são: veículo fixo (resina), pigmentos, solventes (veículo volátil) e aditivos (GENTIL, 2003; FAZENDA, 2005), conforme mostrado na Figura 11.

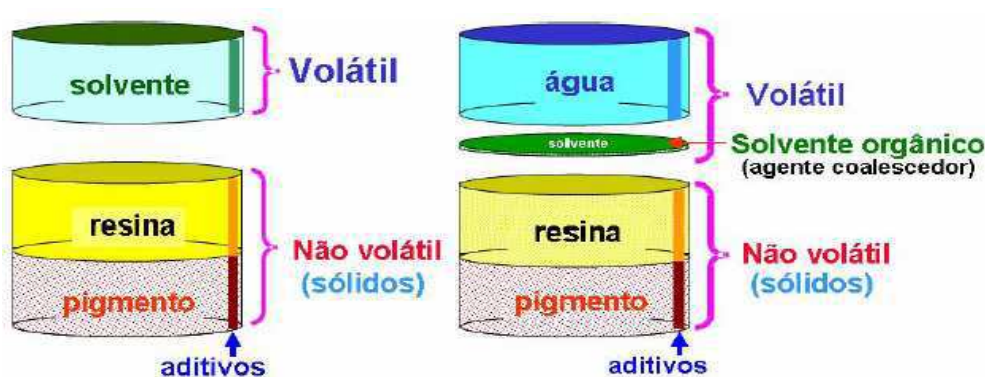


Figura 11 - Componentes básicos da tinta à base solventes e à base água (ABRAFATI, 2010).

O veículo fixo ou não-volátil (resina) é o componente das tintas, responsável por ligar ou aglomerar as partículas de pigmento, sendo o responsável pelas propriedades de aderência, impermeabilidade e flexibilidade (FAZENDA, 2009; DINIZ, 2009).

O solvente é uma substância líquida volátil com finalidade de dissolver a resina e ajustar a viscosidade da tinta (DINIZ, 2009).

Os pigmentos são partículas sólidas, finamente divididas, insolúveis no veículo fixo, usados com a finalidade de obter proteção anticorrosiva, cor, opacidade, impermeabilidade e melhoria das características físicas da película. Os pigmentos diferenciam-se dos corantes, na questão da solubilidade e opacidade, pois os

pigmentos são insolúveis no veículo e também conferem opacidade, fato que não ocorre com os corantes (ABRAFATI, 2006).

Os aditivos são ingredientes que, adicionadas às tintas, proporciona características especiais às mesmas ou melhorias nas suas propriedades. Utilizado para auxiliar nas diversas fases de fabricação e conferir características necessárias à aplicação (FAZENDA, 2009).

2.6.2 Veículo fixo (resina)

O veículo fixo é normalmente constituído por um ou mais tipos de resina, sendo na sua maior parte de natureza orgânica. A resina também conhecida como ligante, é um veículo não volátil sendo o aglutinante que adere as partículas dos pigmentos, formando uma película íntegra. Sua composição interfere diretamente nas propriedades do filme como dureza, aderência, resistência à abrasão, retenção de cor, brilho, flexibilidade e adesão. De modo geral, as resinas podem ser naturais ou sintéticas. As resinas naturais são substâncias orgânicas, sólidas, solúveis em solventes orgânicos e oriundas da secreção de algumas plantas, fósseis ou insetos. As resinas sintéticas são obtidas por processo de polimerização, que consiste na ligação de duas ou mais moléculas de duas ou mais substâncias formando uma estrutura múltipla. A escolha da resina é um dos principais parâmetros para uma boa especificação, podendo ser encontradas como resina vinílica que consiste em polímeros obtidos através do processo de adição. São processadas a partir de moléculas do tipo vinílica, dos quais destacam os acetatos de vinila, cloreto de vinila e estireno butadieno. Resinas acrílicas são compostas de alta massa molar que contém grupos reativos como hidroxila, carboxila e éster acrílico. Resinas alquídicas são resinas sintéticas usadas em tintas a óleo, esmaltes sintéticos, vernizes e complementos. São obtidas pela condensação do anidrido ftálico e ácidos graxos. Resinas tipo epóxi/poliuretanas são utilizadas em produtos sofisticados. (ABRAFATI, 2006; NETO, 2007; UEMOTO, 2005). Segundo Nunes e Lobo (1998) os veículos fixos das tintas (resinas) podem ser classificados em:

1 - Veículos não-convertíveis: são veículos que não sofrem nenhuma transformação química. A película da tinta é formada simplesmente pela evaporação do solvente. Exemplos: resinas acrílicas, vinílicas, borrachas cloradas, composições betuminosas, nitrato de celulose, estirenoacrilato, etc;

2 - Veículos convertíveis: são os veículos compostos por substâncias que sofrem reação química após aplicação da película de tinta. Neste caso, observam-se transformações físico-químicas na estrutura da resina, em virtude de oxidação, polimerização, etc. Exemplos: tintas a óleo, alquídicas modificadas com óleo, fenólicas modificadas com óleo, epóxis, poliuretanas, etc;

3 - Veículos inorgânicos: são veículos convertíveis, entretanto, são de natureza inorgânica. Exemplo: silicatos.

2.6.3 Veículos voláteis (solventes)

O solvente é um veículo volátil, de baixo ponto de ebulição, incolor e neutro usado para oferecer viscosidade adequada para a aplicação e alastramento das tintas e dissolver a resina, aumentando a aderência ao substrato. Ao ser totalmente evaporado, ele deixa a película de pigmento estruturada com a resina. Como características típicas, os solventes apresentam, além da volatilidade e poder de solvência, a inflamabilidade, toxicidade e odor forte. Quando a tinta é à base de água significa que o solvente é substituído pela água, adicionada com pequena quantidade de líquidos orgânicos compatíveis, funcionando como diluente da resina, não sendo, portanto, capaz de dissolvê-la. (ABRAFATI, 2006; NETO, 2007; UEMOTO, 2005).

Os veículos voláteis, ou seja, os solventes, podem ser classificados em (GENTIL, 2003):

1 - Solventes verdadeiros: são aqueles que dissolvem ou são miscíveis, em quaisquer proporções, com uma determinada resina. Exemplo: a água raz (solventes para óleos vegetais e resinas modificadas com óleo) e as cetonas (solventes para resinas epóxi, poliuretana e acrílica);

2 - Solventes auxiliares: são solventes que sozinhos não solubilizam o veículo, ou resina; entretanto, aumentam o poder de solubilização do solvente verdadeiro. Exemplo: tolueno (solvente para resinas acrílicas e vinílicas);

3 - Falsos solventes ou diluentes: substâncias que possuem baixo poder de solvência do veículo não-volátil, porém contribuem para diminuição da viscosidade. Ressalta-se que os diluentes são compostos elaborados com diferentes solventes que são usados para ajustar a viscosidade de aplicação da tinta.

De uma forma geral utiliza-se uma mistura de solventes com a finalidade de obter a solvência, o tempo de secagem adequado e a perfeita formação da película. Barbosa (1993) afirma que o formulador deverá conhecer as faixas de destilação dos solventes que irá utilizar na tinta e seu poder de solvência. Solventes leves ocasionam defeitos como “casca de laranja” e solventes pesados produzem “escorrimento” de tinta e aumentam o tempo de secagem.

Quintela et al. (2002) mencionam que, nos últimos anos, devido ao apelo maior pela preservação ambiental, em alguns países foram criadas leis que regulamentam o teor de compostos orgânicos voláteis o que resultou no surgimento das “tintas ecológicas”. Limites de compostos orgânicos voláteis foram especificados, inicialmente em 340 g/L de tinta e atualmente reduzidos para valores entre 240 e 270 g/L. Fragata et al. (2002) destacam que as leis de proteção ao meio ambiente e à saúde dos trabalhadores têm, em nível mundial, contribuído para que as indústrias, de uma forma geral, desenvolvam e utilizem produtos de baixo índice de toxicidade. Atualmente os esquemas de pintura de base aquosa se constituem numa alternativa viável na linha das tintas ecológicas.

2.6.4 Pigmentos

Os pigmentos são substâncias não voláteis, inorgânicas ou orgânicas, utilizados com a finalidade de promover cor, opacidade, consistência e durabilidade, que se apresentam dispersos na tinta como um pó bem fino. Os pigmentos orgânicos (ftalocianinas azul e verde, quinacridona violeta e vermelha, perilenos vermelhos, toluidina vermelha, aril amídicos amarelos, etc) possuem maior facilidade de desbotamento em exposição aos raios solares, são mais caros do que os pigmentos inorgânicos e possuem alto poder de tingimento. Os pigmentos inorgânicos (dióxido de titânio, óxido de ferro amarelo, óxido de ferro vermelho, cromatos e molibdatos de chumbo, negro de fumo, azul da prússia, etc) são classificados como inertes e ativos. Os inertes (carbonato de cálcio, talco, etc) são responsáveis pelo enchimento, textura e resistência à abrasão, enquanto que os ativos promovem a cor. Um dos pigmentos ativos mais empregados é o dióxido de titânio, pois é capaz de melhorar a qualidade da tinta, garantir maior poder de cobertura, alvura, durabilidade, brilho e opacidade (ABRAFATI, 2006; NETO, 2007; UEMOTO, 2005). Além disso, as tintas contêm alguns pigmentos que aumentam a aderência da tinta

ao substrato e alguns deles a protege contra a ação da radiação ultravioleta do sol (GIÚDICE e BENITEZ, 1999).

Existem os pigmentos que proporcionam volume, brilho, resistência à abrasão e aumentam o teor de sólidos nas tintas de alta espessura, conhecidos como cargas. Tais pigmentos usados mais frequentemente são: argila (proporciona poder de cobertura), sílica e silicatos (proporcionam resistência à abrasão), sílica diatomácea (controla o brilho), óxido de zinco (inibidor de corrosão e resistência a mofo), talco e carbonato de cálcio (ABRAFATI, 2006; NETO, 2007; UEMOTO, 2005)

2.6.5 Aditivos

Os aditivos são produtos químicos, com alto grau de eficiência, que proporcionam características especiais ou melhorias nas propriedades físicas e químicas. Os aditivos são adicionados em pequenas proporções (geralmente 0,1 a 2%) em que, conforme seu tipo, podem aumentar a resistência de fungos e bactérias, estabilizar emulsões, alterar a temperatura de formação de filmes, entre outros. Porém, seu consumo indiscriminado pode causar baixa resistência superficial no acabamento final (NETO, 2007; UEMOTO, 2005). Dentre os aditivos mais utilizados nas indústrias de tintas podemos citar:

1 - Secantes: são catalisadores metálicos, que aceleram a secagem de tintas alquídicas agindo nos óleos vegetais que as compõe e fazendo com que o oxigênio reaja mais rápido (GNECCO, 2009; MARIANO, 2009; FERNANDES, 2009);

2 - Plastificantes: têm como objetivo melhorar ou conferir flexibilidade adequada às películas. Os plastificantes, em geral, são óleos vegetais. Exemplos de plastificantes: óleo de mamona, fosfatos e hidrocarbonetos clorados (GENTIL, 2003);

3 - Dispersantes ou tensoativos: facilitam a introdução dos pigmentos durante a fabricação, ajudam a estabilidade da suspensão de pigmentos durante a estocagem e melhoram a aplicação e a umectação da superfície, melhorando a aderência das tintas enquanto estão líquidas (GNECCO, 2009; MARIANO, 2009; FERNANDES, 2009);

4 - Antinatas: são compostos voláteis que são adicionados às tintas durante sua fabricação e que impedem a reação do oxigênio do ar com óleos alquídicos,

enquanto estão fechadas na embalagem. Exemplos de antinatas: aditivos à base de cetoximas (GNECCO, 2009; MARIANO, 2009; FERNANDES, 2009);

5 - Nivelantes: são constituídos de tensoativos e têm como finalidade melhorar o espalhamento e evitam o aparecimento das marcas deixadas pelas cerdas de pincéis e trinchas (GENTIL, 2003);

6 - Antibolhas: são compostos à base de silicone, que não impedem a formação de bolhas de ar, mas possibilitam a eliminação rápida destas que são introduzidas nas tintas durante a agitação (GNECCO, 2009; MARIANO, 2009; FERNANDES, 2009);

7 – Espessantes: propiciam maior estabilidade à tinta na estocagem e possibilitam maiores espessuras por demão nas aplicações em superfícies verticais. Em algumas tintas, são usados compostos de celulose e, em outras, são usadas as sílicas pirogênicas (GNECCO, 2009; MARIANO, 2009; FERNANDES, 2009);

8 - Antifungos: têm como função prevenir a deterioração das tintas por fungo e/ou bactérias dentro da embalagem ou da película aplicada. Exemplos antifungos: sais orgânicos de mercúrio (GENTIL, 2003).

2.7 Mecanismo de formação de películas em tintas

O mecanismo de formação de películas são as etapas de passagem da película úmida, conforme aplicada, para a película seca, que é seu estado final, após secagem e/ou cura (NUNES, 1998).

A formação de uma película depende principalmente de dois fatores: a coesão entre os constituintes do revestimento e a adesão do revestimento ao substrato, estes fatores são antagônicos; assim, caso a coesão entre os constituintes seja máxima, a adesão será nula. Deste modo, para se obter uma tinta bem formulada, é necessário obter-se grande aderência, sem prejuízo da coesão molecular, resultando em películas resistentes e flexíveis (GENTIL, 2003).

A massa molar e a tensão superficial do polímero tratado são fatores de importância na qualidade da aderência da tinta. Um aumento da tensão superficial, ou energia de superfície, aumentará a transferência da tinta sobre o polímero e isto fará com que aumente a força de aderência entre o polímero e a tinta, o que não implica que um polímero com alta tensão superficial tenha boa aderência, porém, significa que aumentando a tensão superficial, aumenta-se a aderência. Por outro

lado, a existência de grupos funcionais na superfície a ser pintada faz com que aumente a força de aderência, porque os enlaces formados entre o suporte e a tinta serão de tipo covalente, contando com o oxigênio como ponto de união que é muito mais forte que o enlace, devido às forças de Van der Waals. Realmente este é o ponto diretamente mais importante para se obter uma boa aderência.

As tintas em dispersões aquosas de poliuretano geralmente contêm níveis significativos de n-metil pirrolidona (NMP), que se evapora muito lentamente a partir de filmes aplicados em moldes termicamente aquecidos (SHANE, 2008).

A superfície do molde deve ser aquecido a uma temperatura suficiente para conduzir a reação de reticulação, mas não deve ser tão elevado para causar delaminação da composição na superfície do molde. De preferência, a superfície do molde deve ser aquecido a uma temperatura na faixa de 60°C a 70°C (GARDNER, 1999).

O poliuretano à base de água e a tinta dispersa em água, devem reagir entre si, porém muitas vezes não possuem tempo suficiente para gerar as ligações cruzadas e neste caso o componente poliols pode sofrer uma reação de condensação com a hidroxila que não reagiu e / ou grupo funcional carboxila. Algumas destas ligações podem vantajosamente reforçar a ligação química interfacial, porém uma quantidade excessiva pode funcionar como um agente de nucleação e aumentar a quantidade de porosidade na camada, o que é indesejável (GARDNER, 1999).

2.7.1 Mecanismo de formação de películas em tintas à base de água

A formação do filme em tintas à base de água ocorre quando a tinta é aplicada e a água evapora. Durante esse processo, as partículas de pigmento e o ligante se aproximam. Nos últimos estágios da evaporação do líquido, a ação capilar aproxima as partículas de ligante com maior força, fazendo com que as partículas se fundam ao pigmento formando um filme contínuo (PAINT, 2012), conforme mostrado na Figura 12.

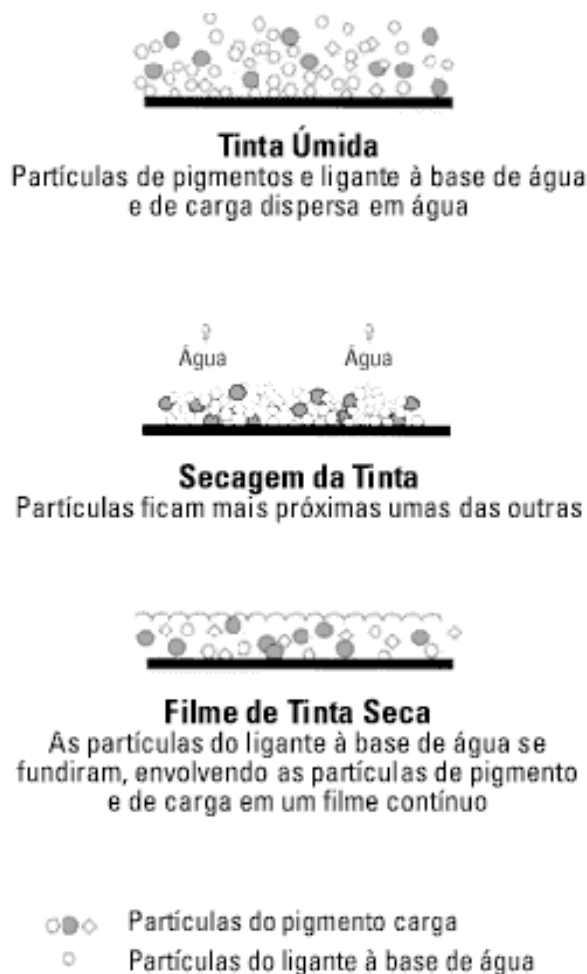


Figura 12 - Formação de filme em tintas de emulsão (PAINT, 2012).

As taxas de evaporação dos componentes voláteis nas tintas precisam ser compatíveis com a taxa de evaporação da água. A combinação da evaporação dos componentes voláteis da tinta e a aglutinação das partículas de ligante das tintas à base de água são chamadas de secagem (PAINT, 2012). Os principais mecanismos de formação de películas são os seguintes: evaporação de solventes, coalescência, oxidação e polimerização (GENTIL, 2003; NUNES, 1998).

2.7.2 Evaporação do solvente

A evaporação do solvente é definida como a mudança de uma substância de fase sólida ou líquida para fase gasosa. A taxa de evaporação é uma função da temperatura de evaporação, pressão de vapor e peso molecular do solvente. Um

solvente deve evaporar relativamente rápido durante sua secagem inicial para evitar escoamento excessivo, porém precisa evaporar suficientemente devagar para dar nivelamento e adesão no filme de tinta (FAZENDA, 2009).

A mistura de solventes que evaporam rápido ou devagar vai resultar em uma taxa de evaporação da mistura do solvente. A taxa de evaporação de uma mistura de solvente pode ser calculada como produto do coeficiente de atividade, a fração molar e a taxa de evaporação do solvente, conforme Equação 2 (FAZENDA, 2009):

$$R_m = \sum Y_i X_i R_i \quad (2)$$

R_m – Taxa de evaporação da mistura de solventes

Y_i – Coeficiente de atividade da fase líquida do componente i' na mistura

X_i – Fração molar do componente i' na mistura

R_i – Taxa de evaporação do solvente i' puro

O mecanismo de evaporação de solventes está presente em quase todas as tintas de uso industrial, mesmo nas tintas que apresentam outro mecanismo, a evaporação do solvente contribui para a formação da película. Este mecanismo está presente nas tintas monocomponentes e apresenta como vantagem, o fato de possuir uma boa aderência entre demãos e como desvantagem a própria evaporação do solvente que pode introduzir bolhas, poros ou crateras na película de tinta seca, o que implica em uma diminuição da impermeabilidade (GENTIL, 2003; NUNES, 1998).

A velocidade de evaporação é um dos principais fatores que influenciam na escolha de um solvente. Este parâmetro é importante para a adequação ao sistema de aplicação e secagem, e também influencia nas propriedades do filme seco, por exemplo: brilho, resistência e uniformidade. Os solventes podem ser classificados em 3 categorias em relação à velocidade de evaporação (SILVA, 2004):

- Solventes leves: têm ponto de ebulição inferior a 100°C. Exemplos: metiletilcetona (MEK), acetato de etila, etanol e toluol;
- Solventes médios: têm ponto de ebulição entre 100 e 150°C. Exemplos: acetato de isopentila, acetato de butila, etilglicol, xilol e isopentanol;
- Solventes pesados: têm ponto de ebulição superior a 150°C. Exemplos: butilglicol, acetato de etilglicol, acetato de butilglicol.

2.7.3 Coalescência

Neste mecanismo as partículas de resina, geralmente de forma esféricas, são reunidas após a evaporação da água e sob a ação do agente coalescedor, formando películas coesas e geralmente bastante plásticas. As tintas de emulsão mais comuns são baseadas nas resinas: emulsão aquosa de acetato de polivinila (PVA), estireno-butadieno e as emulsões ésteres acrílicas (GENTIL, 2003; NUNES, 1998).

2.7.4 Oxidação

A formação da película ocorre na polimerização dos pré-polímeros das resinas das tintas, pela reação do oxigênio do ar com as duplas ligações da cadeia de carbono. Para que tal mecanismo ocorra é necessário a presença de duplas ligações no veículo fixo da tinta. Este mecanismo ocorre nas resinas com óleos e derivados de óleos (linhaça, tungue, soja, coco, etc). Exemplos: óleos secativos, alquídicos e fenólicos a óleos modificados (GENTIL, 2003; NUNES, 1998).

2.7.5 Polimerização

É o mecanismo das principais famílias de tintas de alto desempenho e alto poder impermeabilizante. O processo acontece, geralmente, por dois modos: 1) polimerização térmica, quando se faz necessário uma energia térmica de ativação, são tintas curáveis em estufa. Exemplos: alquídicas-melamínicas, fenólicas e epóxi-fenólicas; 2) polimerização por condensação. As tintas que utilizam esse mecanismo são fornecidas em dois ou mais componentes (resina e o agente de cura ou endurecedor) e logo que estes componentes são misturados dá-se início ao processo de polimerização. Exemplos: as tintas epoxídicas, cujos agentes de cura mais usuais são as poliaminas e poliamidas e as tintas poliuretânicas, cujo agente endurecedor são os poliisocianatos (GENTIL, 2003; NUNES, 1998).

Após a polimerização completa, estas tintas se tornam imunes aos seus solventes, além de possuírem alta resistência à abrasão, alta resistência elétrica e impermeabilidade (NUNES, 1998).

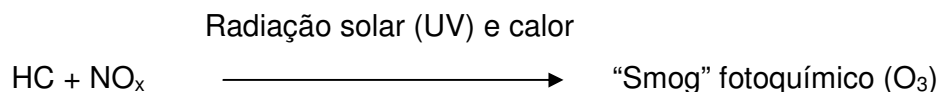
2.8 Definição de VOC (norma ASTM D 3960)

O VOC é definido pela norma ASTM D 3960 (2008) “*Standard Practice for Determining Volatile Organic Compound (VOC) Content of Paints and Related Coatings*”, como sendo qualquer composto orgânico que participa de reações fotoquímicas na atmosfera. As tintas à base de água tem uma menor emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC) que as tintas à base de solventes (NORBACK et al. 1995).

2.8.1 Influência do VOC na qualidade do ar

As tintas, principalmente aquelas de base solvente, como a tinta a óleo, o esmalte sintético e os produtos usados durante a pintura, emitem na atmosfera hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, hidrocarbonetos contendo halogênio, cetonas, ésteres, alcoóis, os quais contribuem na formação do ozônio troposférico (“smog” fotoquímico), que tem efeitos prejudiciais à saúde, principalmente para a população que faz parte de grupos vulneráveis a esse agente (JEMOTO, 2005).

Os hidrocarbonetos, em combinação com os óxidos de nitrogênio, a radiação UV presente na luz solar e o calor, reagem entre si formando compostos oxidantes, como o ozônio troposférico, que é o responsável pela formação da névoa fotoquímica urbana, conhecida popularmente por “smog” (BREZINSKI, 1995).



O ozônio é considerado pela Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (EPA) um dos principais integrantes do “smog” fotoquímico. A composição química do solvente influi nos níveis de reatividade química, produzindo diferentes teores de ozônio. A radiação solar e o calor também influem na formação do ozônio. Assim, essa substância se forma, principalmente, no verão, quando há muito sol e calor (EPA, 1999).

O nível de poluição atmosférica é medido pela quantidade de substâncias poluentes presentes no ar. Em virtude da grande variedade de substâncias, os poluentes foram classificados em duas categorias (BAIRD, 1998):

Poluentes primários – aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão, como, por exemplo, dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x) e monóxido de carbono (CO).

Poluentes secundários – aqueles formados na atmosfera através da reação química entre poluentes primários e componentes naturais da atmosfera, como, por exemplo, o ozônio que é formado pela reação fotoquímica entre hidrocarbonetos voláteis e óxidos de nitrogênio (NO_x). Entretanto, ao nível do solo, o ozônio representa um sério problema, pois é um poluente muito prejudicial para os seres vivos.

2.8.2 Influência do VOC na saúde

A toxicologia é a ciência que estuda os efeitos nocivos decorrentes das interações de substâncias químicas com os organismos (OGA, 1996).

Os principais efeitos que os compostos orgânicos podem causar à saúde e ao meio ambiente são muito abrangentes, principalmente por causa de suas características como toxicidade, reatividade, degradabilidade e a quantidade presente no meio ambiente (VIGNERON, 1994).

Estes compostos podem provocar inúmeros problemas de saúde, como: irritações da pele, dos olhos e vias respiratórias; distúrbios cardíacos, digestivos, renais ou hepáticos; dores de cabeça e mal-estar generalizado; distúrbios do sistema nervoso, como perturbações da memória, da atenção, da concentração e da fala e ansiedade; perturbações do sistema hormonal (problemas de reprodução) e desenvolvimento de cânceros das fossas nasais, dos seios frontais e pulmões, quando presentes em elevadas concentrações (TORGAL, 2010).

Recentemente, em uma reunião do grupo de trabalho interessado na atualização e revisão do “Protocolo da Secção da Califórnia 01350” sobre emissões de VOC, houve uma discussão sobre a toxicidade, nos impactos na saúde e nas características hormonais de causadas por substâncias químicas como os polibromados difenílicos éteres (PBDEs), quando expostos ao calor solar. Os PBDEs, conhecidos por causar danos ao desenvolvimento neuropsicomotor, alterações dos hormônios tireoidianos e toxicidade do fígado, são utilizados no interior de automóveis em partes como: braço de apoio de porta, isolamento de fios e outras partes de plástico de automóveis. Uma série de estudos, realizados pela

empresa Toyota em 2005, relataram que a exposição ao calor do sol e à luz ultravioleta aumenta os níveis de emissão de produtos químicos no interior dos veículos (PAT, 2010).

Todas as substâncias tóxicas produzem seus efeitos alterando as condições fisiológicas e bioquímicas normais das células. Determinados compostos atuam indistintamente sobre qualquer órgão causando irritação e corrosão nos tecidos atingidos e/ou de contato (OGA, 1996).

Produtos que apresentam VOC em sua estrutura mostram uma ampla gama de aplicações, dentre as quais podem ser citadas: combustíveis, solventes para tintas, vernizes, lacas, colas, pesticidas, produtos para limpeza e secagem de metais e instrumentos, entre outros. As principais fontes de VOC são os veículos automotores e as indústrias (GUO, 2003).

Conforme abordagem apresentada por Doren et al. (1996), a contribuição que os processos de revestimento de superfícies e de manufatura industrial tem sobre o valor total de VOC liberado para a atmosfera representa aproximadamente de 20% a 25% da quantidade de emissões orgânicas derivadas de atividades humanas.

2.9 Ensaio de resistência à abrasão

A resistência à abrasão é a capacidade de um material resistir ao desgaste produzido por fricção, geralmente medida por comparação com o desempenho de padrões. Os PUs são os plásticos que apresentam maior resistência à abrasão, determinada pela perda de peso, volume ou espessura de um corpo de prova friccionado contra um determinado material abrasivo, sob uma carga específica ASTM D 1242 - 95 "*Standard Test Methods for Resistance of Plastic Materials to Abrasion*". Materiais como poliuretano e polietileno têm sido estudados e demonstram um bom desempenho em situações envolvendo abrasão (THORP, 1982; MANO, 1991; BUDINSKI, 1997).

2.9.1 Contato entre superfícies

Quando duas superfícies são colocadas em contato, do ponto de vista macroscópico, a área de uma superfície toca por completo a área da superfície antagonista; esta região é conhecida como área aparente de contato, A_a , porém

microscopicamente esta união se dá apenas em poucos pontos, a qual é denominada área real de contato, A_r . A teoria de Greenwood e Williamson citada por Hutchings deduzida apenas para contatos elásticos pode ser utilizada para descrever também a fluidez plástica entre asperezas.

2.9.2 - Pressão de contato

A Figura 13 apresenta a concepção de contato mecânico, para a osculação entre dois corpos sólidos.

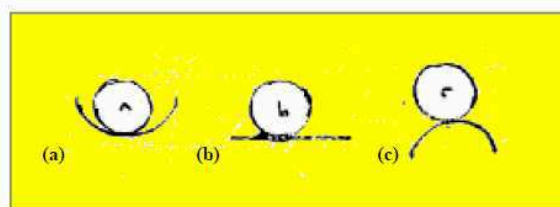


Figura 13 – Osculação do contato (a) contato conforme, (b) e (c) não conforme (MEDEIROS, 2002).

Quando duas superfícies de engenharia são postas em contato sob carregamento, deformação puramente elástica ou plástica pode ocorrer. No caso de contatos não conformes, na escala macroscópica ou na escala microscópica (asperezas) é conveniente modelar a tensão com a frequência de 1 Hz (WILLIAMS, 2004; SILVA, 2006).

2.9.3 Desgaste

Quando duas superfícies são postas em contato sob movimento relativo, o desgaste ocorrerá, gerando um dano superficial e/ou subsuperficial em uma ou ambas as superfícies de contato, geralmente envolvendo perda progressiva de material (HUTCHINGS, 1992). A solução para um problema de desgaste depende da identificação da natureza do problema. Análises de sistemas podem ser utilizadas para identificar os parâmetros do sistema tribológico (tribosistema). Tais parâmetros exercem influência no surgimento de diferentes mecanismos de desgaste. Com o deslizamento, energia térmica é gerada na superfície, decorrente do atrito. Portanto, as temperaturas superficiais são maiores que no restante do material, podendo

afetar a natureza das superfícies de duas maneiras: (1) a maioria das propriedades dos materiais é influenciada pela temperatura, principalmente no caso de materiais poliméricos; (2) a temperatura interfere nos processos de modificação de superfícies. Os tipos de movimentos relativos entre os corpos em contato também podem ser utilizados para classificar processos de desgaste, conforme Figura 14.

| Tipo | Condições de Contato Invariável | | Condições de Contato Variável | | |
|------|---|----------|-------------------------------|----------|----------|
| | 1º grupo | 2º grupo | 3º grupo | 4º grupo | 5º grupo |
| I | | | | | |
| II | | | | | |
| Tipo | I – Peças com desgaste na direção x-x ou guias com pouco desgaste | | II – Peças auto-alinhadas | | |

Figura 14 – Classificação de pares tribológicos segundo as condições de ensaio (MEDEIROS, 2002).

Diferentes técnicas são aplicadas a ensaios de desgaste, algumas sem especificação padrão, porém muitas destas têm sido aceitas por laboratórios de todo o mundo. Vários tipos de configurações de ensaios de desgaste estão descritos na Figura 15.

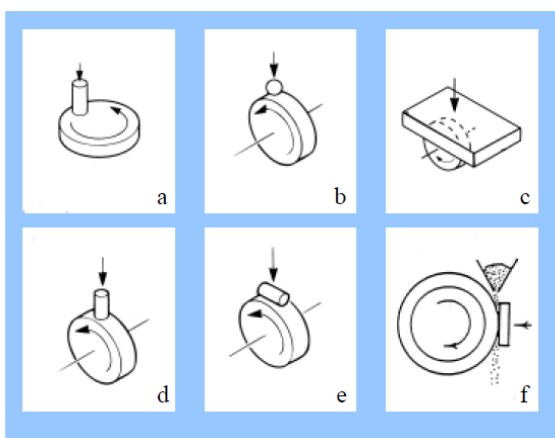


Figura 15 – Ensaios de desgaste (a) pino-disco na face plana; (b) esfera-disco; (c) chapa-disco; (d) pino-disco na borda; (e) cilindro-disco; (f) bloco-roda, conhecido como roda de borracha (MEDEIROS, 2002).

2.9.4 Mecanismos de desgaste

A norma DIN 50320 classifica e define os mecanismos de desgaste, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação de mecanismos de desgaste (DIN 50320).

| MECANISMO DE DESGASTE | DEFINIÇÃO |
|-----------------------|---|
| <i>Adesivo</i> | Formação e subsequente quebra de ligação adesiva interfacial |
| <i>Abrasivo</i> | Remoção de material devido a esclerometria (“scratching”) |
| <i>Fadiga</i> | Fadiga e formação de trincas na região superficial e subsuperficial devido à tensão cíclica tribológica que resulta na separação de material. |
| <i>Corrosivo</i> | Formação de produto de reação química como um resultado de interação química entre os elementos de um tribosistema iniciado pela ação tribológica |

Hutchings (1992) utilizou o tipo de movimento relativo para classificar o mecanismo de desgaste geral, como por exemplo, o desgaste por deslizamento. Dentro desses mecanismos estão associados diferentes tipos de desgaste. Hutchings sugeriu que no desgaste por deslizamento podem surgir fragmentos de desgaste, os quais, geram o tipo de desgaste abrasivo e, portanto, a abrasão.

Os termos “*scuffing*”, “*scoring*” e “*galling*” (desgaste pelo roçamento, arranhaduras, descamação), respectivamente (ABM, 2000) estão frequentemente associados o desgaste por deslizamento severo e sendo que o uso destes termos varia com a localização geográfica. “desgaste pelo roçamento”, usado no Reino Unido, refere-se a dano superficial localizado, associado com soldagem local entre as superfícies postas em deslizamento. O termo é normalmente utilizado para descrever a quebra de lubrificação, geralmente a altas velocidades de deslizamento. Nos Estados Unidos, o termo “arranhaduras” é algumas vezes usado como sinônimo de “desgaste pelo roçamento” como descrito acima, e ambos os termos podem resultar em riscos por partículas abrasivas, “descamação” representa uma forma mais severa de desgaste pelo roçamento, devido à soldagem local, e está associada a dano superficial grosseiro. A palavra geralmente refere-se a dano oriundo de deslizamento sem lubrificação, a baixa velocidade, caracterizado por superfície

altamente rugosa e transferência ou destacamento de grandes fragmentos de material (HUTCHINGS, 1992).

2.9.5 Desgaste abrasivo

Desgaste abrasivo é definido como a remoção ou deslocamento de material de uma superfície pela passagem de partículas duras ou asperezas em um contracorpo que desliza contra a superfície (HUTCHINGS, 1992). A superfície pode ser deformada por sulcamento sem remoção de material. Entretanto, após a superfície ser deformada várias vezes, a remoção de material pode ocorrer por mecanismo de fadiga de baixo ciclo.

Desgaste abrasivo pode ser classificado como a dois-corpos ou a três-corpos. Desgaste abrasivo a dois-corpos ocorre quando uma superfície dura e rugosa ou contendo partículas duras fixadas desliza sobre uma outra superfície deslocando material desta. Desgaste abrasivo a três-corpos ocorre quando partículas duras estão livres entre as superfícies em contato e podem se mover umas em relação às outras, possivelmente rolando durante o deslizamento. Taxas de desgaste devido à abrasão a três-corpos geralmente são menores que a dois-corpos (HUTCHINGS, 1992). Na Figura 16 representa-se esquematicamente dois mecanismos de desgaste abrasivo.

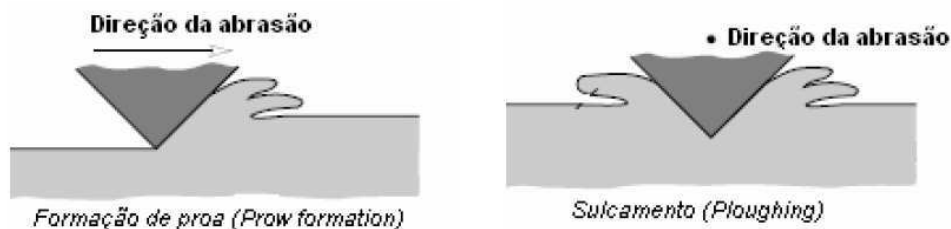


Figura 16 – Representação esquemática de dois mecanismos de desgaste abrasivo e suas consequências (STACHOWIAK, 1996).

O desgaste abrasivo ocorre a altas ou baixas taxas, dependendo da razão da dureza do abrasivo para a dureza da superfície sendo desgastada. Desgaste abrasivo pode envolver fluidez plástica ou escoamento e fratura frágil.

2.10 Velocidade de queima em substrato de poliuretano

Os materiais poliméricos são vastamente utilizados na indústria automobilística, de transporte, alimentos, entre outros, nas quais a segurança em relação ao fogo se faz necessária. Para isso, muito destes materiais poliméricos recebem adições de retardantes de chamas que irão alterar e interferir em propriedades essenciais da formação de fogo (TROMBINI, 2004).

De acordo com Rabello (2000) a combustão pode ser considerada como uma sequência de reações físicas e químicas, nas quais as substâncias reagem com o oxigênio, liberando calor e formando produtos como água e gás carbônico. O processo de combustão dos polímeros envolve cinco estágios: aquecimento, pirólise, ignição, propagação e extinção.

A Figura 17 apresenta um desenho esquemático do processo de combustão em polímeros.

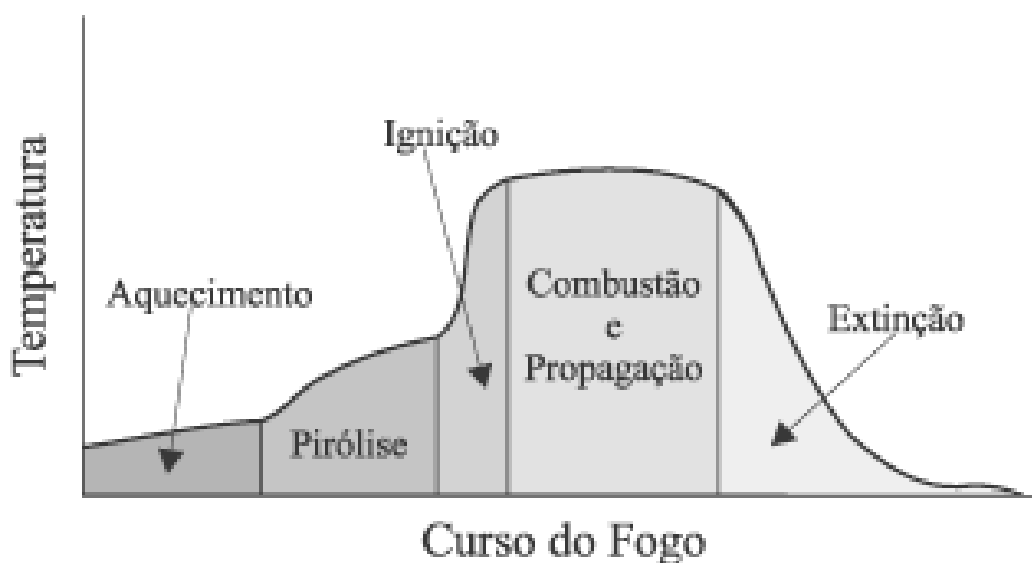


Figura 17 – Representação esquemática do processo de combustão (GALLO e AGNELLI, 1998).

Aquecimento: a evolução desta etapa depende basicamente da temperatura da chama e do tipo de polímero (RABELLO, 2000).

Pirólise: a pirólise também pode ser chamada de decomposição, na pirólise ocorrem liberações de pequenas moléculas, formando gases combustíveis

(hidrocarbonetos e hidrogênio) e gases não combustíveis, como dióxido e monóxido de carbono (RABELLO, 2000).

Ignição: poderá ocorrer se a produção de gases combustíveis for suficiente e com isso, possivelmente haverá a propagação da chama formada pela superfície do produto. A combustão ocorre pela liberação de radicais livres e a velocidade de sua propagação depende do aumento da temperatura (RABELLO, 2000).

Propagação: a propagação depende da fonte de calor e suprimento de oxigênio. Por tanto, a propagação não irá ser mantida se o polímero necessitar de mais calor do que o disponível para manter o seu processo de decomposição ou se houverem substâncias não inflamáveis na superfície do polímero (RABELLO, 2000).

Extinção: com a propagação da chama, a disponibilidade de material polimérico e oxigênio são reduzidos, até que o calor gerado pelo processo de combustão não seja mais suficiente para manter as temperaturas elevadas. Com isso a chama reduz, até sua extinção (RABELLO, 2000).

2.11 Definição de delineamento de experimentos (DOE)

Experimentos são realizados por pesquisadores em praticamente todos os campos de investigação, geralmente para descobrir algo em determinado processo ou sistema. O DOE clássico foi desenvolvido por Sr. Ronald A. Fisher em 1920, na estação de pesquisa agrícola de Rothamsted em Londres. Após 1970, os experimentos passaram a se realizar, usando-se algoritmos de otimização. (ANTONY, 2006).

Literalmente, um experimento é um teste. Um experimento planejado é um teste ou uma série de testes em que as mudanças intencionais são feitas para as variáveis de entrada do processo ou sistema de maneira a observar e identificar o motivo para mudanças na resposta de saída.

O processo ou sistema em estudo pode ser representado pelo modelo mostrado na Figura 18.

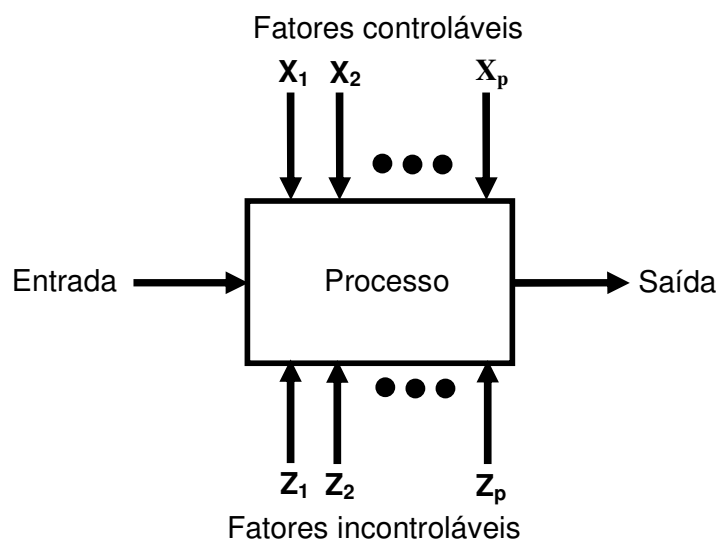


Figura 18 – Modelo geral de um processo ou sistema (MONTGOMERY, 1991).

Podemos visualizar o processo normalmente como uma combinação de máquinas, métodos, pessoas e outros recursos que transformam algumas entradas (muitas vezes um material) em uma saída que tem uma ou mais respostas. Algumas das variáveis do processo X_1, X_2, \dots, X_p são controláveis, enquanto outras variáveis Z_1, Z_2, \dots, Z_q são incontroláveis (embora possam ser controláveis para fins de teste). Os objetivos do experimento podem incluir (MONTGOMERY, 1991):

- 1 - Determinar quais variáveis possuem maior influência na resposta;
- 2 - Determinar os níveis das variáveis influentes de modo que a variabilidade da resposta seja mínima;
- 3 - Determinar os níveis das variáveis influentes, de modo que os efeitos das variáveis incontroláveis seja minimizado;
- 4 - Determinar os níveis das variáveis influentes, de modo que a resposta quase sempre seja o valor esperado.

O delineamento de experimentos (DOE – Design of Experiments) é um método de otimização estatística que busca encontrar, de maneira simultânea, os melhores níveis para um conjunto de fatores que exerçam influência sobre um certo processo. Na aplicações industriais estão sendo utilizados para ajudar a determinar em que quantidade e condições devem ser coletados os dados para análise. Para isso, utiliza-se uma série de experimentos sequenciais cuidadosamente planejados,

denominados fatoriais. Quando um planejamento fatorial utiliza todos os possíveis fatores, todas as combinações podem ser testadas e todas as interações, avaliadas. A esse tipo de procedimento dá-se o nome de planejamento fatorial completo. As mudanças deliberadas nos parâmetros pesquisados, são testadas estatisticamente, visando identificar aquelas que influenciam nos resultados. Deve-se ressaltar que, em planejamentos fatoriais, os parâmetros estudados podem ser tanto quantitativos quanto qualitativos.

2.11.1 Princípios básicos do DOE

Pelo projeto estatístico de experimentos, utiliza-se o processo de planejamento do experimento com dados adequados, que podem ser analisados por métodos estatísticos, resultando em conclusões válidas e objetivas. A abordagem estatística para projeto experimental é necessária para tirar conclusões significativas a partir dos dados. Quando o problema envolve dados que estão sujeitos a erros experimentais, a metodologia estatística é a única abordagem para análise objetiva. Assim, existem dois aspectos para qualquer problema experimental: o desenho do experimento e a análise estatística empregada durante o experimentos. Os três princípios básicos do projeto experimental são aleatorização (randomização), replicação e análise por blocos (MONTGOMERY, 1991).

A aleatorização ou randomização é uma técnica de planejamento experimental puramente estatística em que a sequência dos ensaios é aleatória e a escolha dos materiais que serão utilizados nesses ensaios também é aleatória. Uma das exigências do uso da metodologia estatística para o planejamento experimental e para a análise dos resultados é que as variáveis estudadas e os erros experimentais observados apresentem um caráter aleatório, o que é conseguido pelo emprego desta técnica. Estes métodos estatísticos determinam que as observações (ou erros) são variáveis aleatórias independentemente distribuídas.

A replicação consiste na repetição de um ensaio sob condições pre-estabelecidas. Esta técnica permite obter uma estimativa de como o erro experimental afeta os resultados dos ensaios e se esses resultados são estatisticamente diferentes. Também permite verificar qual é a influência de uma determinada variável sobre o comportamento de um processo, quando a comparação é feita pela média das amostras.

A técnica de análise por blocos permite realizar a experimentação com uma maior precisão, reduzindo a influência de variáveis incontrolláveis. Um bloco é uma porção do material experimental que tem como característica o fato de ser mais homogêneo que o conjunto completo do material analisado. O uso de blocos envolve comparações entre as condições de interesse na experimentação dentro de cada bloco. Na análise por blocos, a aleatorização é restringida à sequência de ensaios interna dos blocos e não ao conjunto total de ensaios.

2.11.2 – Etapas do planejamento experimental e análise dos resultados

Para a análise dos dados, o pesquisador deve conhecer exatamente o que deseja estudar, como obter os dados, bem como ter uma estimativa qualitativa de como esses dados serão analisados. Também é desejável, sempre que possível, o estabelecimento de um modelo físico-matemático que estabeleça funções que relacionem as diversas variáveis influentes no processo com os resultados que se deseja analisar (MONTGOMERY, 1991).

A elaboração de um modelo físico-matemático, mesmo que aproximado, possibilita um planejamento experimental mais dirigido, definindo-se valores de estudo adequados para as variáveis, reduzindo desta forma o número de ensaios.

Montgomery (1991) indica um procedimento para o planejamento e para a análise dos resultados:

- 1 - Reconhecimento e definição do problema, como discutido no parágrafo anterior, que em grande parte depende da experiência já adquirida no estudo de processos semelhantes;
- 2 - Escolha das variáveis (fatores de influência) e das faixas de valores em que essas variáveis serão avaliadas, definindo-se o nível específico (valor) que será empregado em cada ensaio. Deve-se verificar como essas variáveis serão controladas nos níveis escolhidos e como serão medidas. A avaliação intensiva de diversas variáveis pode ser necessária quando o estudo encontra-se em seus estágios iniciais e não se detém uma experiência anterior, exigindo a avaliação das variáveis em diversos níveis. Quando se deseja verificar a influência de uma variável em particular, o número de níveis deve ser reduzido, além de se manter as demais variáveis influentes em níveis tão constantes quanto possível;

3 - Escolha adequada da variável de resposta, de modo que se garanta a objetividade na análise dos resultados obtidos. O critério principal para essa escolha é de que o erro experimental de medida da variável de resposta seja mínimo, permitindo a análise estatística dos dados, com um número mínimo de replicatas;

4 - Delineamento dos experimentos: tamanho da amostra (número de replicatas), sequência de execução dos ensaios, necessidade de aleatorização ou do uso de blocos. Como afirmado anteriormente, a experimentação é um processo iterativo. Principalmente em processos complexos, com diversas variáveis influentes, não se deve partir de um conjunto extenso de experimentos, que envolva um grande número de variáveis, estudadas em diversos níveis. É mais produtivo estabelecer um conjunto inicial com número reduzido de ensaios (poucas variáveis, poucos níveis de avaliação), ir aprendendo sobre o processo e aos poucos, acrescentar novas variáveis e níveis e eliminar variáveis que não se apresentem influentes. Com essa iniciativa, reduz-se o número total de ensaios e o que é mais importante, reserva-se os recursos para aqueles ensaios realmente importantes, que normalmente não fornecem resultados objetivos nas tentativas iniciais;

5 - Execução dos experimentos, monitorando-os e controlando-os. Essa etapa é extremamente importante pois garante a validade experimental e exige do pesquisador um conhecimento profundo dos instrumentos, equipamentos e métodos de controle e monitoramento;

6 - Análise dos resultados, com o uso de métodos estatísticos, a fim de que as conclusões estabelecidas sejam objetivas. Destaca-se que esses métodos não permitem afirmar se uma dada variável apresenta ou não um determinado efeito garantindo a confiabilidade e a validade dos resultados, de modo que se possa determinar o erro associado nas conclusões, de acordo com um dado grau de confiança previamente estabelecido;

7 - Elaboração das conclusões e recomendações a partir da análise dos resultados. As conclusões e recomendações permitirão que decisões sejam tomadas a respeito do processo em estudo. Uma documentação extensa, com o uso de gráficos e tabelas permite que se apresente os resultados obtidos, a análise efetuada, bem como futuras repetições do procedimento empregado.

Montgomery (1991) faz algumas recomendações sobre o uso de métodos estatísticos para o planejamento experimental:

- o conhecimento técnico específico, não estatístico sobre o problema deve ser usado;
- o delineamento experimental deve ser o mais simples possível;
- reconhecer a diferença entre o que é significativo estatisticamente e o que é significativo na prática, seja industrial ou de pesquisa e,
- reconhecer que a experimentação é um processo interativo.

2.12 – Planejamento experimental

Um dos objetivos do planejamento experimental é a otimização do número de ensaios a ser realizado. Esse número deve ser adequado de modo a minimizar os erros experimentais (aleatórios), mas também deve contribuir para a viabilidade econômica e para a prática da experimentação. A seguir, apresenta-se alguns planejamentos experimentais (também denominados planos) e procedimentos para sua otimização, de modo que sejam adequados para a obtenção de dados experimentais. Seguem os tipos de planejamento experimentais (MONTGOMERY, 1991):

- Tratamento em pares;
- Tratamento em blocos;
- Quadrado Latino;
- Quadrado Greco-Latino;
- Quadrado Hiper-Greco-Latino ;
- Experimentos Fatoriais.

2.12.1 – Planejamento fatorial 2^k

Um caso particular é o planejamento fatorial com k fatores e 2 níveis, que é denominado planejamento fatorial 2^k . O processo experimental dessa técnica consiste em realizar testes com cada uma das combinações da matriz experimental. Após esses testes, são determinados e interpretados os efeitos principais e a interação dos fatores investigados e dessa forma pode-se determinar as melhores condições experimentais do produto ou processo de fabricação. Esse tipo de planejamento é usado normalmente nos estágios iniciais da pesquisa, permitindo o estudo de diversos fatores com um número reduzido de experimentos.

A técnica mais utilizada é com 3 fatores (x_1 , x_2 , x_3), onde cada um desses fatores possuem 2 níveis (-1, +1). Essa técnica é apresentada por vários autores que estudam as técnicas de planejamento e análise de experimentos (DEVOR et al., 1992; MONTGOMERY, 1991).

A matriz de planejamento para experimento fatorial 2^3 é representada pela Tabela 2. A resposta de cada ensaio está na coluna Z_i .

Tabela 2 – Matriz de planejamento fatorial 2^k

| Número do teste | Fatores de controle | | | Ordem do teste | Resposta Z_i |
|-----------------|---------------------|-------|-------|----------------|----------------|
| | x_1 | x_2 | x_3 | | |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 3 | Z1 |
| 2 | +1 | -1 | -1 | 8 | Z2 |
| 3 | -1 | +1 | -1 | 1 | Z3 |
| 4 | +1 | +1 | -1 | 4 | Z4 |
| 5 | -1 | -1 | +1 | 2 | Z5 |
| 6 | +1 | -1 | +1 | 6 | Z6 |
| 7 | -1 | +1 | +1 | 5 | Z7 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | 7 | Z8 |

Devor et al. (1992) descreve o procedimento que pode ser utilizado para construir a matriz genérica do experimento fatorial 2^k . Na matriz de planejamento as colunas representam o conjunto de fatores investigados (x_1 , x_2 , x_3) e as linhas representam os ensaios que devem ser realizados, variando os níveis dos fatores nos valores máximo (+1) e mínimo (-1).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho experimental consistiu de uma sequência de atividades, que incluiu a seleção e a preparação das matérias-primas, o desenvolvimento do processo de injeção sobre alta pressão de PU e a caracterização das amostras com tinta à base de solventes e tinta à base de água. Para facilitar a compreensão do texto é apresentado o fluxograma dos materiais e equipamentos utilizados no presente trabalho, esquematizado na Figura 19.

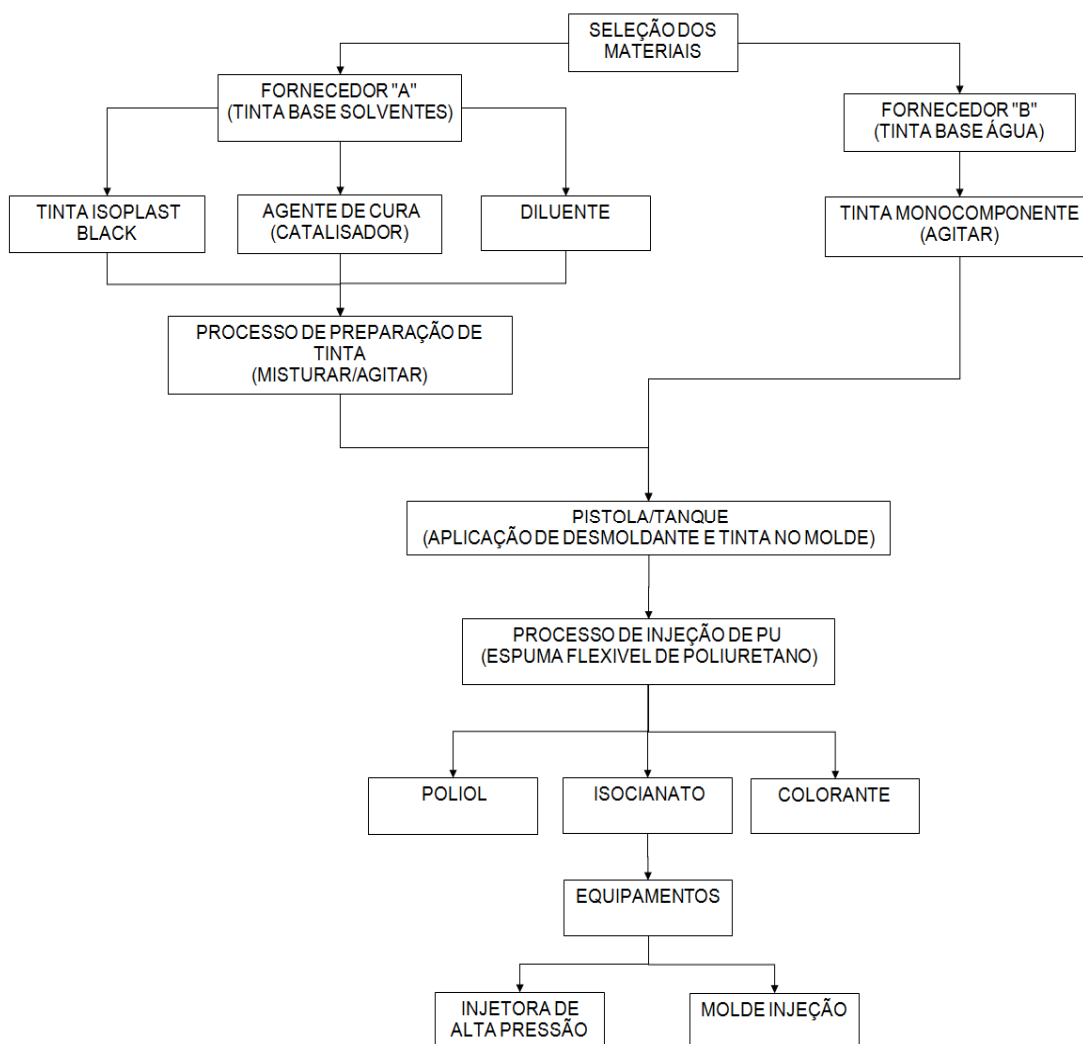


Figura 19 – Materiais e equipamentos utilizados na dissertação.

O fluxograma apresentado na Figura 20 mostra as caracterizações realizadas no presente trabalho.

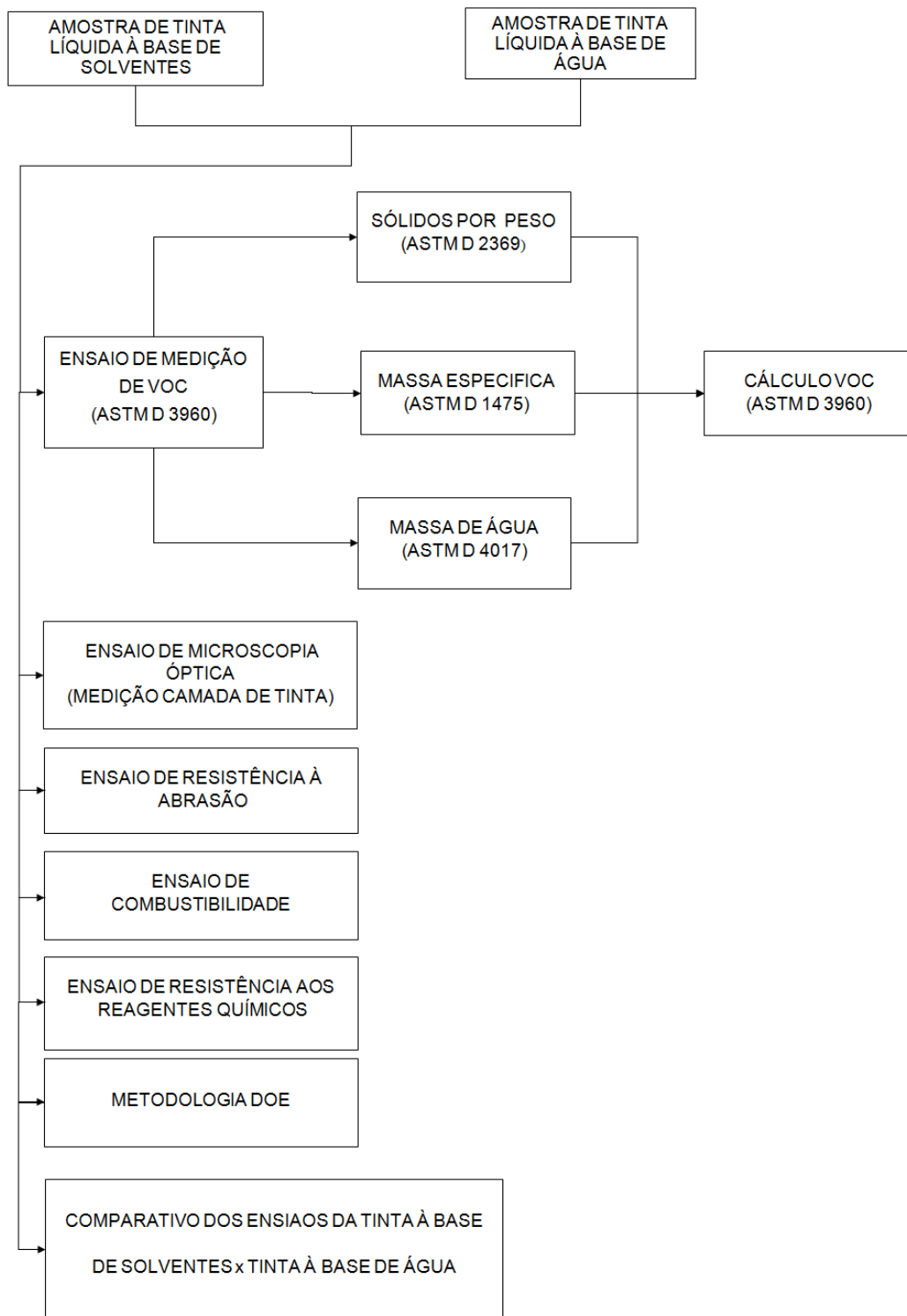


Figura 20 – Caracterizações físicas e químicas realizadas no trabalho.

3.1 Tinta à base de solventes

No processo de pintura de volante automotivo é utilizado uma tinta à base de solventes, composto de três componentes: tinta Isoplast preta Y, agente de cura (catalisador) e diluente. Neste caso, foi realizado a seguinte diluição: 1000 g de tinta, 150 g de catalisador e 1200 g de diluente. A Tabela 3 apresenta os solventes utilizados na formulação da tinta à base de solventes. Os valores de taxa de evaporação dos solventes descritos na Tabela 3, metil etil cetona (3,87), acetona (5,56), acetato de etila (4,00), xileno (0,77) e tolueno (1,96), foram calculados a partir de valores publicados na literatura (FAZENDA, 2009), em comparação com um padrão, o acetato de butila, considerado igual a 1,00. De acordo com a classificação utilizada pela indústria de tinta, taxas de evaporação menor ou igual a 0,8 são consideradas lentas, entre 0,8 e 3,0, são consideradas médias e maiores que 3,0, são consideradas rápidas.

Tabela 3 – Solventes utilizados na formulação da tinta à base de solventes.

| Sistema | Solventes | Composição (%) | Taxa de evaporação* (Acetato Butila = 1) | Classificação da taxa de evaporação |
|--------------------------|-------------------|----------------|--|-------------------------------------|
| Tinta à base de solvente | Metil Etil Cetona | 2,5 | 3,87 | Rápido |
| | Acetona | 2,5 | 5,56 | Rápido |
| | Acetato de etila | 5 | 4,00 | Rápido |
| | Xileno | 25 | 0,77 | Lento |
| | Acetato butila | 15 | 1,00 | Médio |
| | Tolueno | 50 | 1,96 | Médio |

*Classificação da taxa de evaporação: < 0,8 = lenta; 0,8 a 3,0 = média e > 3,0 = rápida.

3.1.1 Tinta preta

A tinta utilizada foi de procedência francesa, apresentando uma viscosidade no copo Ford nº 4 de 85 s, massa volumétrica de 0,97 g/cm³ e brilho de 3%.

3.1.2 Agente de cura (catalisador)

O catalisador utilizado foi de procedência francesa, apresentando uma massa volumétrica de 1,015 kg/L, viscosidade no copo Ford nº 4 de 22 s.

3.1.3 Diluente

O diluente utilizado foi de procedência francesa, apresentando uma densidade de 0,872 g/cm³.

3.2 Tinta à base de água

A tinta à base de água para aplicação em poliuretano utilizada foi de procedência americana, apresentando uma viscosidade no copo Zahn nº 3 de 16 s, espessura de filme de 20 µm e volume sólidos de 31,28%. A Tabela 4 apresenta os solventes utilizados na formulação da tinta à base de água. Os valores de taxa de evaporação dos solventes descritos na Tabela 4, água (0,36), N-metil pirrolidona (0,03) e propilenoglicol (0,20), foram calculados a partir de valores informado pelo fabricante, em comparação com um padrão, o acetato de butila, considerado igual a 1,00.

Tabela 4 – Solventes utilizados na formulação da tinta à base de água.

| Sistema | Solventes | Composição (%) | Taxa de evaporação* (Acetato Butila = 1) | Classificação da taxa de evaporação |
|----------------------|---------------------|----------------|--|-------------------------------------|
| Tinta à base de água | Água | 61,3 | 0,36 | Lento |
| | N-metil pirrolidona | 1,2 | 0,03 | Lento |
| | Propilenoglicol | 37,5 | 0,20 | Lento |

*Classificação da taxa de evaporação: < 0,8 = lenta; 0,8 a 3,0 = média e > 3,0 = rápida.

3.3 Espuma flexível de poliuretano

No processo de obtenção da espuma flexível de poliuretano ocorre a reação da água presente no polioliol, com o isocianato, que resulta na formação de dióxido de carbono (CO_2), que propicia a expansão do polímero.

Durante o processo de fabricação de volante automotivo é utilizado desmoldante para facilitar a extração da peça do molde e também é adicionado colorante que proporciona a pré-cor para acabamento do produto final.

3.3.1 Desmoldante

O desmoldante utilizado foi de procedência nacional, apresentando uma densidade de $0,69 \text{ g/cm}^3$, matéria seca de $0,003 \text{ g/cm}^3$ e índice de refração de 1,393 nD20.

3.3.2 Polioliol

O Polioliol utilizado foi de procedência nacional, apresentando uma densidade $1,03 \text{ g/cm}^3$, viscosidade de 1190 mPa.s, com teor de água de 0,73 %, tempo de início de reação química de 6 s, tempo de fio de 21 s, tempo de fim de reação química de 31 s e densidade livre de 111 g/cm^3 .

3.3.3 Isocianato

O MDI (Difenil metil diisocianato modificado) utilizado foi de procedência nacional, apresentando uma densidade $1,21 \text{ g/cm}^3$, teor de NCO de 27,49% e viscosidade de 80 mPa.s.

3.3.4 Colorante motoasta preto

O colorante utilizado foi de procedência nacional, apresentando uma densidade de $1,03 \text{ g/cm}^3$ conforme NBR 5829, viscosidade BROOKFIELD LVT DI+ de 6560 cps, voláteis de 2,0% e grau de moagem GRINDOMETRO de 6,0 Hg.

3.4 Equipamentos

No processo de fabricação das amostras de PU foi utilizado a injeção por pressão em máquina injetora e moldes bi-partidos. Nas máquinas injetoras, os componentes do sistema são cuidadosamente dosados e injetados de modo a preencher totalmente a cavidade.

3.4.1 Injetora de alta pressão

Na fabricação das amostras de volantes automotivos com espumas flexíveis foi utilizado uma injetora de alta pressão modelo ISO 17, fornecido pela empresa francesa Isodelta. A máquina esquematizada na Figura 21 é constituída de: 1 - sistema de controle de temperatura, 2 - pressurização com ar ou nitrogênio, 3 - tanques de uso diário, 4 - bombas para recirculação, 5 - filtros, 6 - bombas dosadoras, 7 - indicador digital, 8 - cabeça misturadora e 9 - sistema hidráulico de acionamento da cabeça misturadora.

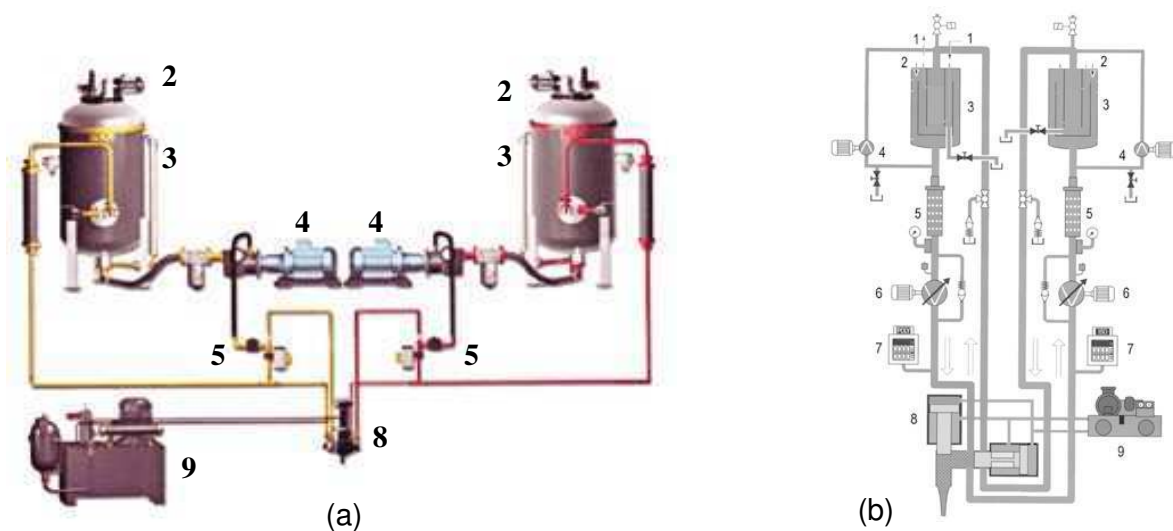
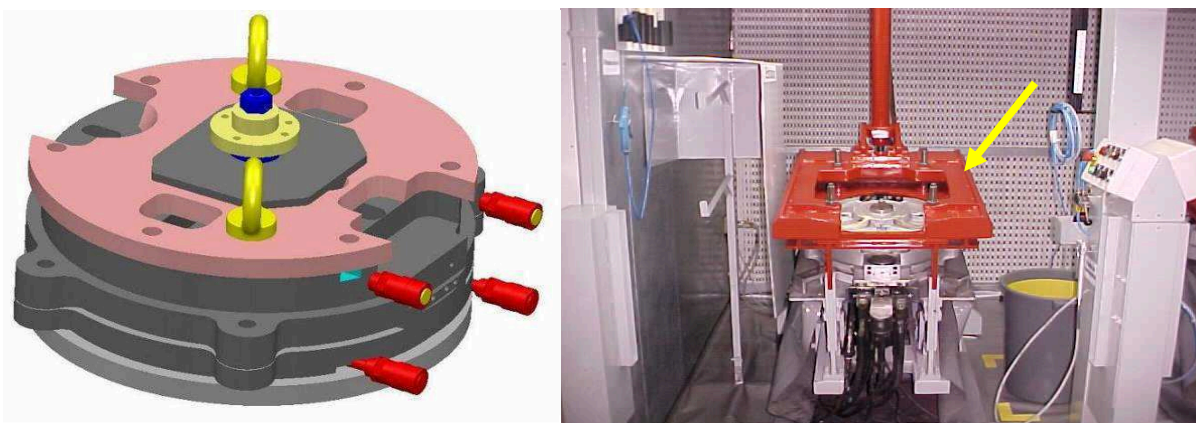


Figura 21 – (a) Máquina injetora de alta pressão; (b) representação esquemática da injetora de alta pressão (CANNON, 2011).

3.4.2 Molde para injeção do volante

A Figura 22 (a) representa o molde em aço P20 utilizado e fornecido pela empresa Anselmo & Gritti, para fabricação das amostras de volante. O molde é constituído de 2 cavidades (inferior e superior), conforme blocos em cinza na Figura 22 (a). O molde é fixo no porta-molde, conforme Figura 22 (b), que possibilita a abertura e fechamento das cavidades. As duas metades do molde são construídas com dutos para permitir a circulação de água entre as temperaturas de 70 °C a 90 °C, conforme tubos vermelhos na Figura 22 (a). O sistema de canal de alimentação (entrada de PU) é oposto aos tubos de aquecimento (tubos vermelhos) em 180 °.



(a)

(b)

Figura 22 – (a) Molde para injeção, (b) porta molde de fixação.

3.4.3 Pistola de pintura

A pistola utilizada no processo de aplicação de tinta foi a Walther Pilot, modelo Maxi-ND-K, constituído de uma agulha e bico de 1,2 mm, interligados ao sistema de tanque de pressão, conforme Figura 23. Todas as amostras foram fabricadas com os mesmos parâmetros de processo de injeção e pintura.

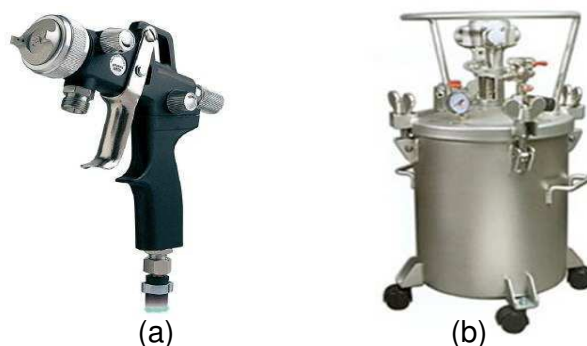


Figura 23 – (a) Pistola de tinta, (b) tanque de pressão.

3.5 Ensaio de medição de VOC

O ensaio de VOC consiste em determinar a quantidade de componentes orgânicos voláteis presente na tinta. O método utilizado foi baseado na norma ASTM D 3960-98 e segundo o método é necessário determinar a quantidade de sólidos por peso, conforme norma ASTM D 2369-95 “*Test Method for Volatile Content of Coatings*”, quantidade de massa de água, conforme norma ASTM D 4017-08 “*Standard Test Method for Water in Paints Materials by Karl Fischer Method*” e massa específica em picnômetros de alumínio, conforme norma ASTM D 1475-08 “*Test Method for Density of Paint, Varnish, Lacquer and Related Products*”.

3.5.1 Sólidos por peso (Sp)

O método consiste em determinar em porcentagem a massa não-volátil da tinta, ou seja, aquilo que permanece após a volatilização, principalmente do solvente. Esta parte não volátil é constituída pelo veículo, pelos pigmentos e aditivos não-voláteis. Em linhas gerais, o procedimento consiste em se tomar certa massa de tinta e colocá-la para secar no ar ou em estufa. Decorrido o tempo fixado no método e nas condições descritas, determina-se a massa e, com isso, obtém-se o teor de sólidos por massa pela seguinte (Equação 3):

$$\text{Matéria não volátil} \\ \text{massa residual \%} = Sp = \frac{\text{Massa residual X 100\%}}{\text{Massa de tinta líquida}} \quad (3)$$

3.5.2 Massa específica (Me)

A determinação da massa específica foi feita à temperatura de 25°C, utilizando-se de um picnômetro de alumínio com volume conhecido, obtida da seguinte forma:

- determina-se a massa do picnômetro vazio;
- determina-se a massa do picnômetro cheio, com um volume conhecido de tinta (o volume do picnômetro pode ser previamente determinado com água destilada);
- determina-se a massa específica que é dada pela diferença de massa entre o picnômetro cheio com o material ensaiado e o picnômetro vazio, dividindo-se o valor por 100, encontrando assim a massa específica expressa em g/cm³.

3.5.3 Massa de água

O método de ensaio consiste em determinar o teor de água em tintas baseado na norma ASTM D 4017-02, através da metodologia padrão de Karl-Fischer (KF). No KF o material é dissolvido em um solvente adequado e titulado diretamente com padrões de reagente Karl Fischer. O reagente KF utilizado foi uma mistura de iodo, amina, dióxido de enxofre e um álcool. Na reação com a água, o iodo é reduzido a iodeto de hidrogênio. Uma vez que toda a água é consumida, o aparecimento de iodo livre é detectado eletroquimicamente e imediatamente pela titulação.

3.5.4 Cálculo de VOC em tintas

Para tinta à base de solventes, o VOC é calculado de acordo com a Equação 4:

$$\text{VOC} = (100 - \text{Sp}) \times \text{Me} \times 10 \quad (4)$$

Para tinta à base de água, o VOC é calculado de acordo com a Equação 5:

$$\text{VOC} = (A - W) \times \text{Me} \times 10 \quad (5)$$

Em que: VOC = conteúdo de compostos orgânicos voláteis (g/L) em tintas

Sp = sólidos por peso (%).

Me = massa específica da tinta líquida (g/cm³).

A = massa de todos os voláteis da tinta pronta, contendo inclusive água (%).

W = massa de água em 100 g de tinta pronta (%).

10 = fator para conversão de % e g/cm³ em g/L.

3.6 Ensaio de Microscopia Óptica

Este ensaio tem o objetivo de determinar a camada de tinta aplicada à superfície do volante. Neste caso foi utilizado um microscópio óptico, marca Topcon, o qual permite uma ampliação de até 400X. Este equipamento está interligado ao software “Honestech TVR2.5”, que possui um sistema de captura de imagens e medição de espessura na unidade de medida μm , conforme Figura 24.

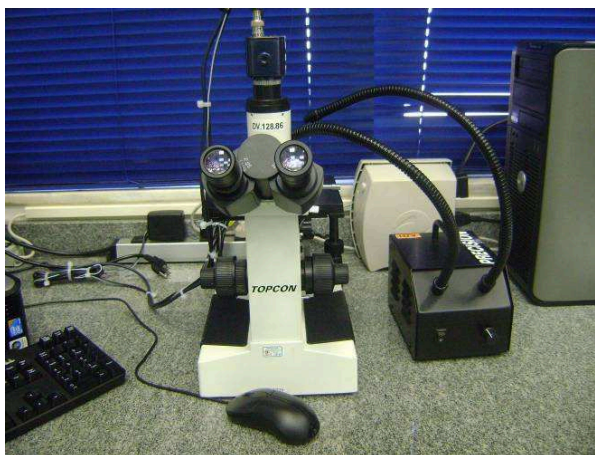


Figura 24 – Microscópio óptico.

As duas amostras pintadas com tinta à base de solventes e as duas amostras pintadas com tinta à base de água utilizadas neste ensaio foram obtidas a partir de uma seção transversal dos volantes, com o diâmetro maior ou igual a 15 cm, conforme Figura 25 (a), e a espessura avaliada em vários pontos do volante, indicado na Figura 25 (b).

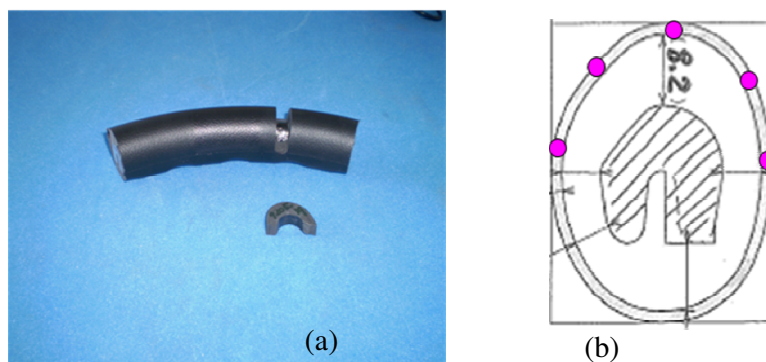


Figura 25 – (a) Seção transversal do volante, (b) pontos de referência para medição da camada de tinta.

3.7 Ensaio de resistência à abrasão

As três amostras distintas de tinta à base de solventes e tinta à base de água foram previamente colocadas em uma estufa a uma temperatura de 100 ± 2 °C durante 30 ± 5 minutos e em seguida estabilizadas durante 16 horas em sala climatizada a 23 ± 2 °C. Todas as amostras foram submetidas ao ensaio de resistência ao desgaste no equipamento de ensaio de resistência à abrasão, conforme Figura 26.

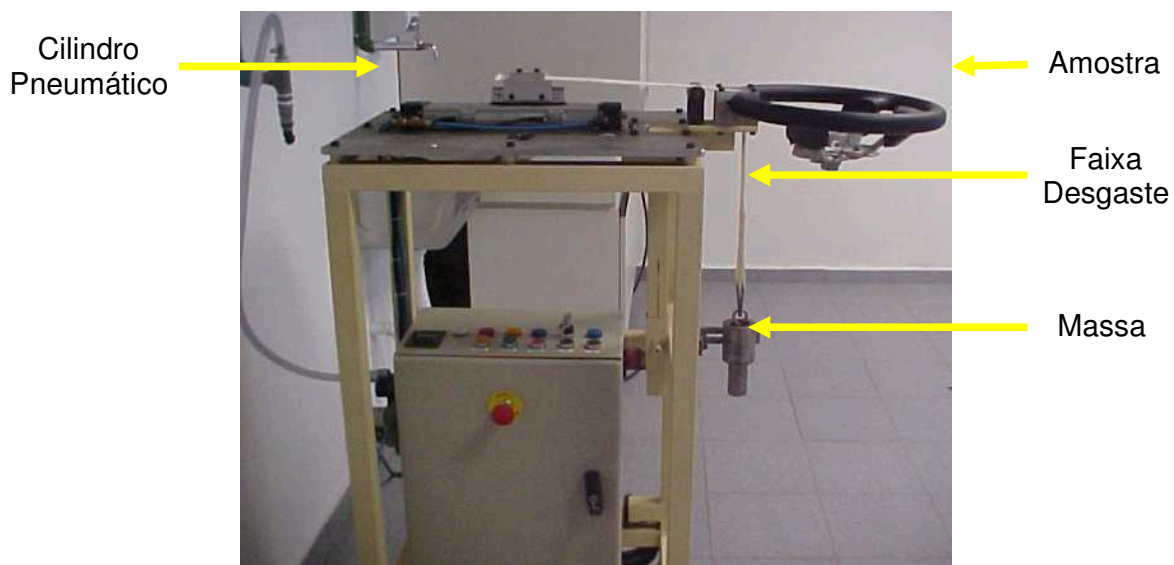


Figura 26 – Dispositivo de ensaio de resistência à abrasão.

O equipamento para ensaio de resistência à abrasão possui um sistema pneumático, com cilindro e válvulas para controle de vazão de ar, que regula a velocidade do movimento, pela aplicação de fricções repetidas com um tecido de algodão como faixa de desgaste nas posições “10 horas” e “14 horas” do aro externo do volante, com velocidade de 13 idas e retornos por minuto e um curso de 140 mm. Em uma das extremidades, a faixa de desgaste foi fixada a este dispositivo e à outra extremidade foi fixada uma massa 0,5 kg, conforme Figura 27. As amostras submetidas à resistência à abrasão foram analisadas comparando a zona desgastada da amostra, a cada 1000 ciclos, com o aspecto da escala de desgaste para texturas, conforme Figura 28. Essa avaliação foi completada por observação com o auxílio de uma lupa e microscópio. A amostra foi considerada desgastada após atingir o nível 3 da escala de desgaste da textura.

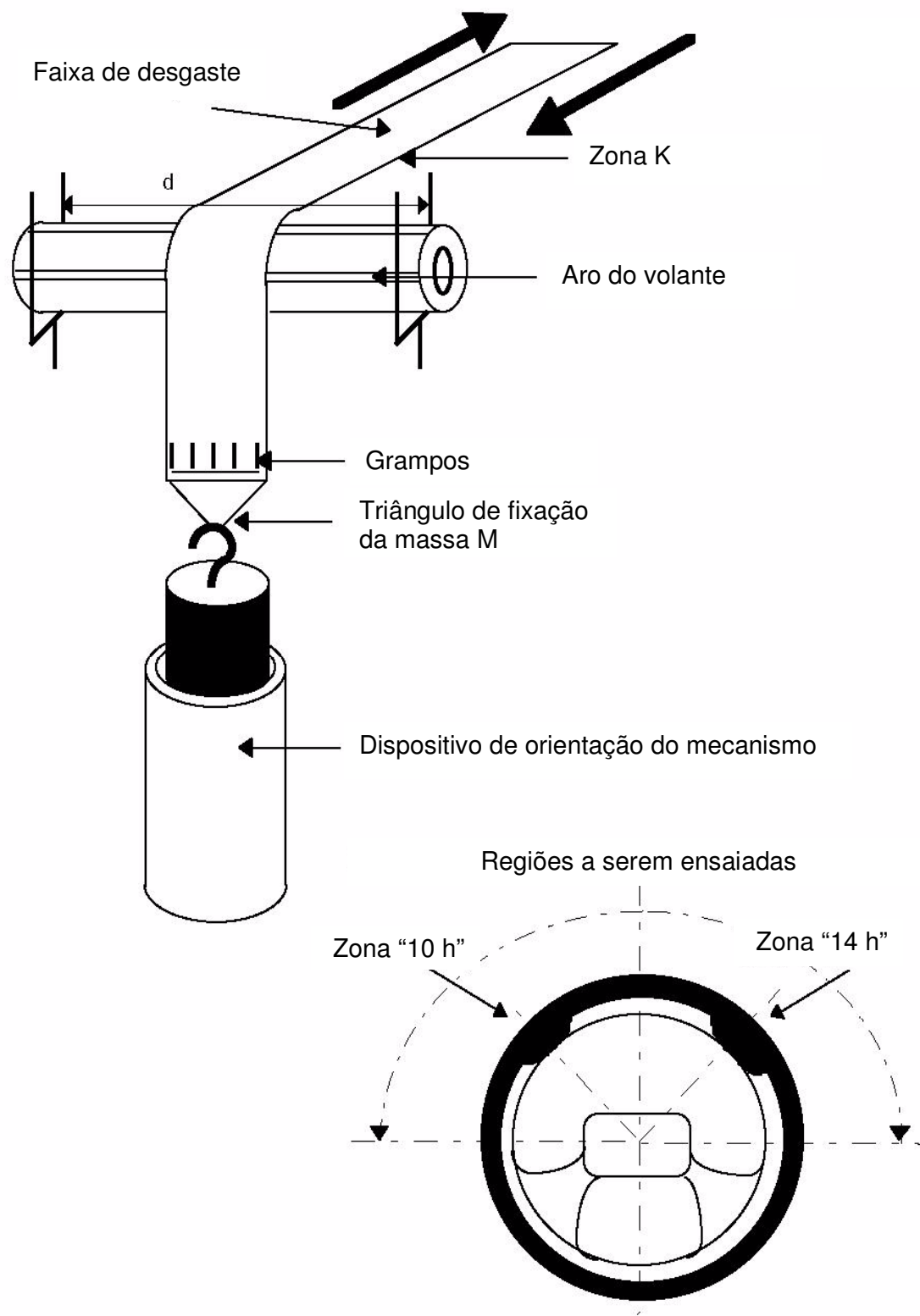


Figura 27 – Esquema do dispositivo de ensaio de resistência à abrasão.

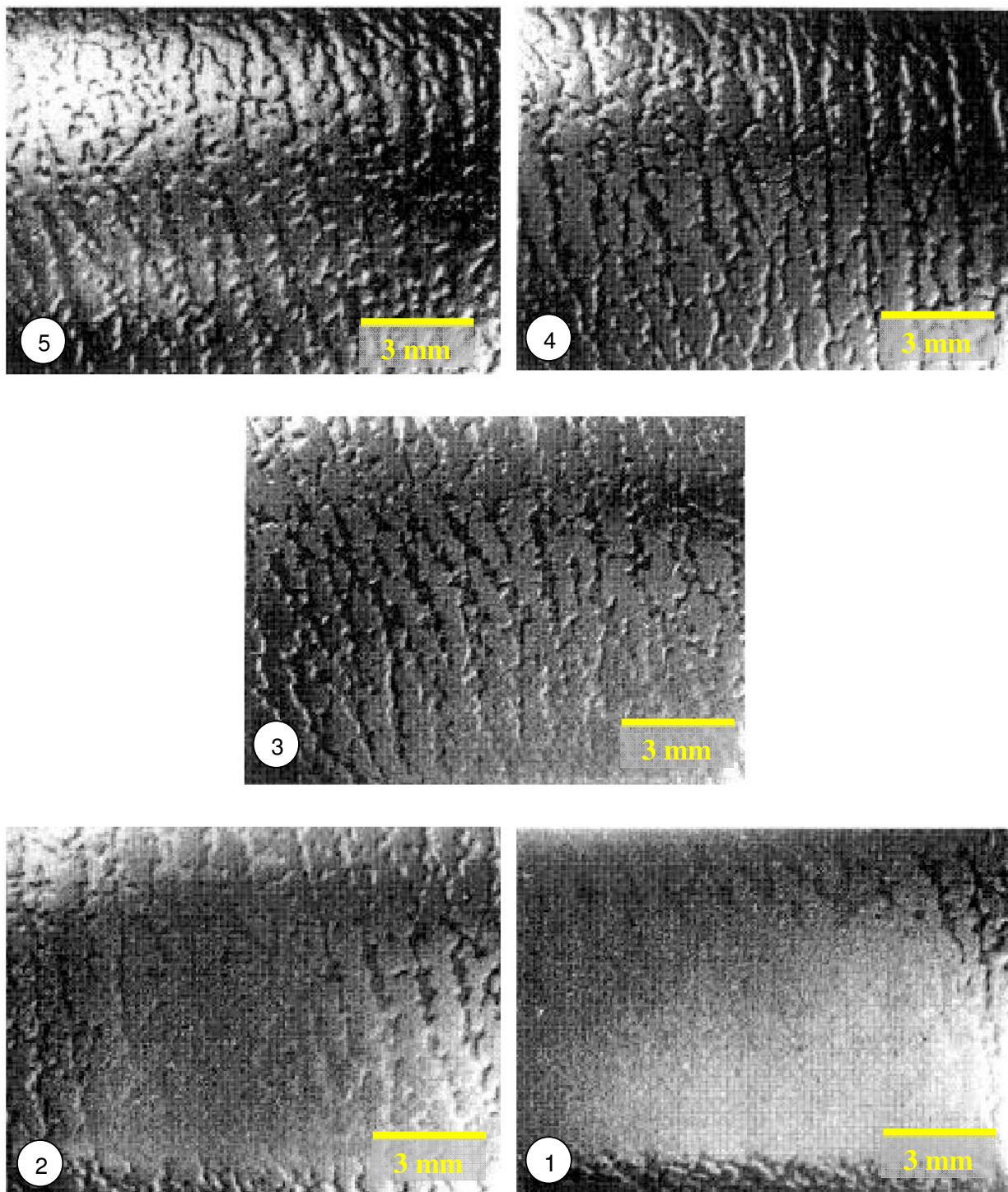


Figura 28 – Escala de desgaste para texturas 5 = sem desgaste, 4 = início de desgaste, 3 = pouco desgaste, 2 = médio desgaste e 1 = muito desgaste.

3.8 Ensaio de combustibilidade

O ensaio de combustibilidade tem por objetivo determinar a velocidade de combustão ou a resistência à queima da espuma de poliuretano juntamente com a tinta. O ensaio é realizado numa câmara de combustão, fabricada de aço, nas dimensões de 385 mm x 204 mm x 360 mm (comprimento x largura x altura), conforme Figura 29. Para permitir a observação da combustibilidade da amostra, esta câmara possui em seu lado frontal uma janela de inspeção provida com vidro temperado. No fundo da câmara existem furos de ventilação e em seu lado superior, uma fenda circundante de exaustão. Além disso, a câmara contém em um dos lados uma abertura para introdução do porta amostras com prendedor; no lado oposto uma abertura para o duto de gás do queimador, com trilhos guia para movimentação.

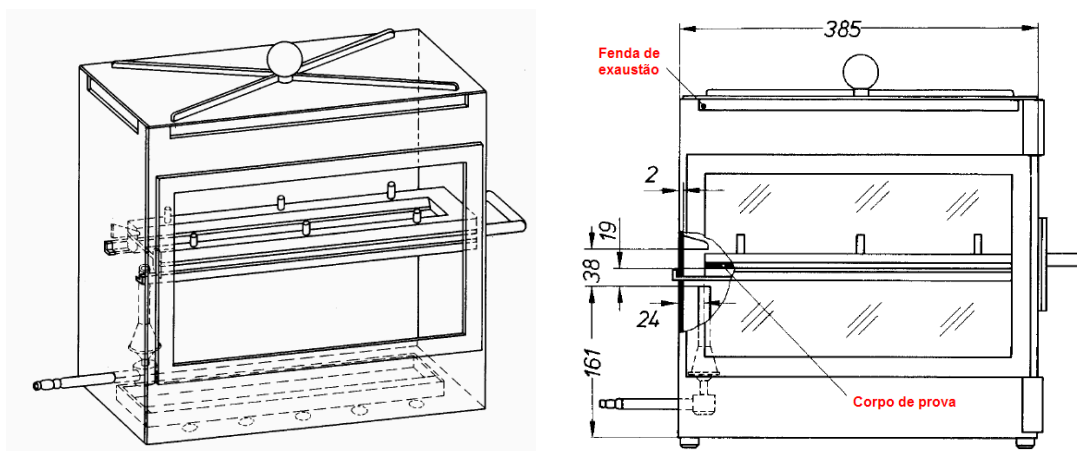


Figura 29 – Câmara de combustão para ensaio de combustibilidade.

O ensaio de combustibilidade foi baseado na norma do CONTRAN 675/86, que consiste em incendiar uma extremidade do material com bico de Bunsen. Em cada corpo de prova, foi marcado um primeiro traço de referência, com distância de 38 mm da borda e um segundo traço de referência com distância de 254 mm do primeiro traço. Os corpos de prova foram obtidos por meio de injeção de poliuretano em uma máquina de alta pressão (200 Bar), injetando-se 1 segundo de espuma em um copo plástico de 500 mL e imediatamente despejando-o no molde já pintado com tinta, com as dimensões de 350 mm x 100 mm x 12 mm (comprimento x largura x espessura). A velocidade de combustão foi determinada baseada nos seguintes tipos:

Foram utilizadas 3 amostras para cada condição de pintura do poliuretano com as tintas à base de solventes e água.

- Tipo A (não combustível): O material se recusa a queimar ou logo se apaga, após retirar o contato com o bico de Bunsen;

- Tipo B (auto-extinguível): O material queima e a combustão acaba antes que a chama tenha atingido o primeiro traço de referência;

- Tipo C: O material pára de queimar em menos de 60 segundos e não queima mais do que 50 mm;

- Tipo D: O material queima e a chama se extingue entre os dois traços de referência;

- Tipo E (combustível): A combustão continua até o segundo traço de referência.

Para os tipos D e E, é calculada a velocidade de combustão em mm/min.

a) Se a combustão atingiu o segundo traço de referência, tipo E, a velocidade de combustão “V” é expressa em milímetros por minuto (mm/min) e é obtida por meio da seguinte Equação 6:

$$V = 254 \times \frac{60}{t} \quad (6)$$

Em que: t = duração da combustão, em segundos, até queimar 254 mm (distância entre os traços de referência).

b) Se a combustão parou antes do segundo traço de referência, tipo D, a velocidade de combustão “V”, expressa em milímetros por minuto (mm/min), é obtida por meio da seguinte Equação 7:

$$V = L \times \frac{60}{t} \quad (7)$$

Em que: L = comprimento da queima, em milímetros,

t = duração da combustão, em segundos, até queimar “L”.

3.9 Ensaio de resistência aos reagentes químicos

Neste ensaio foi utilizado quatro amostras pintadas com tinta à base de solventes e quatro amostras pintadas com tinta à base de água. Este ensaio tem por objetivo determinar a resistência da cor do aro externo do volante ao atrito. O ensaio de resistência aos reagentes químicos foi baseado em norma utilizada na indústria

automobilística, que consiste em colocar o aro externo do volante no equipamento. Este equipamento é constituído de uma base, com uma coluna de encaixe do cubo do volante. Na outra extremidade do dispositivo tem-se um pêndulo com uma carga de $900 \text{ g} \pm 30 \text{ g}$ e com formato de raio, para encaixe no aro externo do volante, conforme Figura 30.

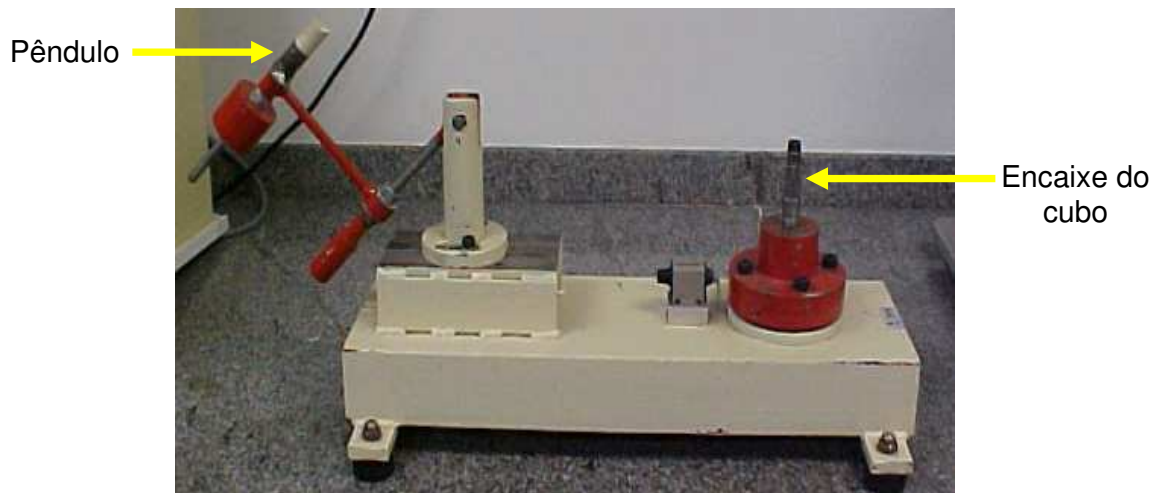


Figura 30 – Equipamento para ensaio de resistência aos reagentes químicos de volantes automotivos.

Para realização deste ensaio foram utilizados os seguintes reagentes químicos:

- Água com sabão, contendo 0,5% de sabão neutro e 0,5% de carbonato de sódio;
- Álcool etílico 95% em volume;
- Heptano;
- Suor ácido, contendo por litro de água destilada:
 - 0,5 g de histidina monoclóridato monohidratada ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$);
 - 5 g de cloreto de sódio (NaCl);
 - 2,2 g de diidrogenofosfato de sódio dihidratada ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

A solução é ajustada em pH 5,5 com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH).

- Suor básico, contendo por litro de água destilada:
 - 0,5 g de histidina monoclóridato monohidratada ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$);
 - 5 g de cloreto de sódio (NaCl);

- 5 g de dissódio hidrogenofosfato de sódio diidratada ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

A solução é ajustada em pH 8,0 com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH). Em uma das extremidades do dispositivo, a amostra de volante foi fixada e à outra extremidade do dispositivo, que tem o pêndulo, foi colocado, primeiramente, o feltro de absorção do reagente químico e depois fixado o têxtil sobre o mesmo, conforme Figura 31.

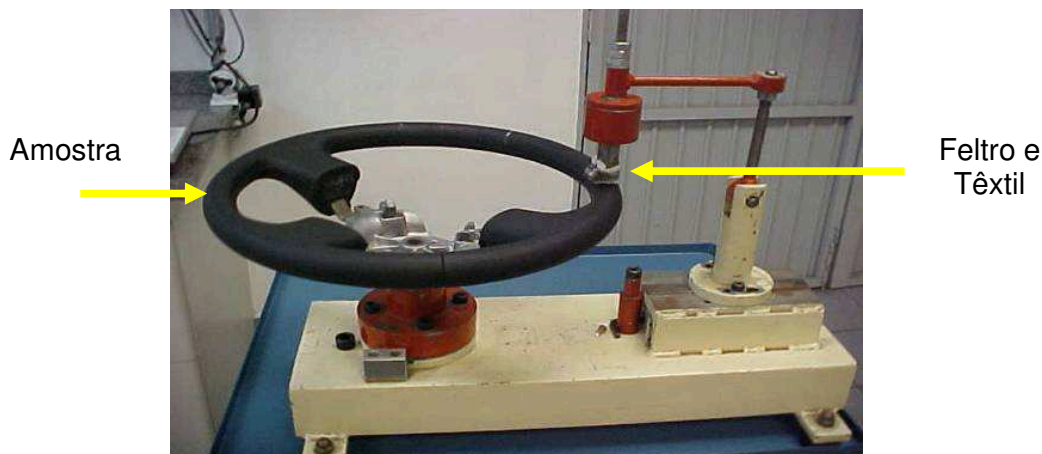


Figura 31 – Ensaio de resistência aos reagentes químicos com a amostra de volante automotivo.

O feltro utilizado é constituído de 100% de lã branca, com gramatura de 250 g/m^2 e 1 mm de espessura, recortado em círculo com 18 mm de diâmetro. O têxtil utilizado é constituído de 70% viscose e 30% poliéster na cor branca, 0,2 mm de espessura, recortado em quadrado de 35 mm, conforme Figura 32.

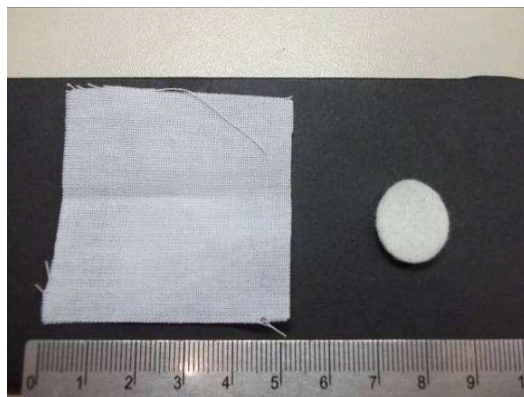


Figura 32 – Têxtil e feltro para ensaio de resistência aos reagentes químicos.

O têxtil não tingido e o feltro foram molhados com auxílio de uma seringa, aplicando uma quantidade de 0,5 mL de reagente no centro, conforme Figura 33.



Figura 33 – Têxtil e feltro molhados com reagente.

Os volantes foram testados, friccionando o têxtil sobre o aro, efetuando-se 10 movimentos de vai-e-vem, com amplitude de $100 \text{ mm} \pm 10 \text{ mm}$ e razão de um movimento por segundo. As amostras de volantes e os têxteis foram avaliados após o teste com escalas de cinza volante (d) e têxteis (i), conforme Figura 34.

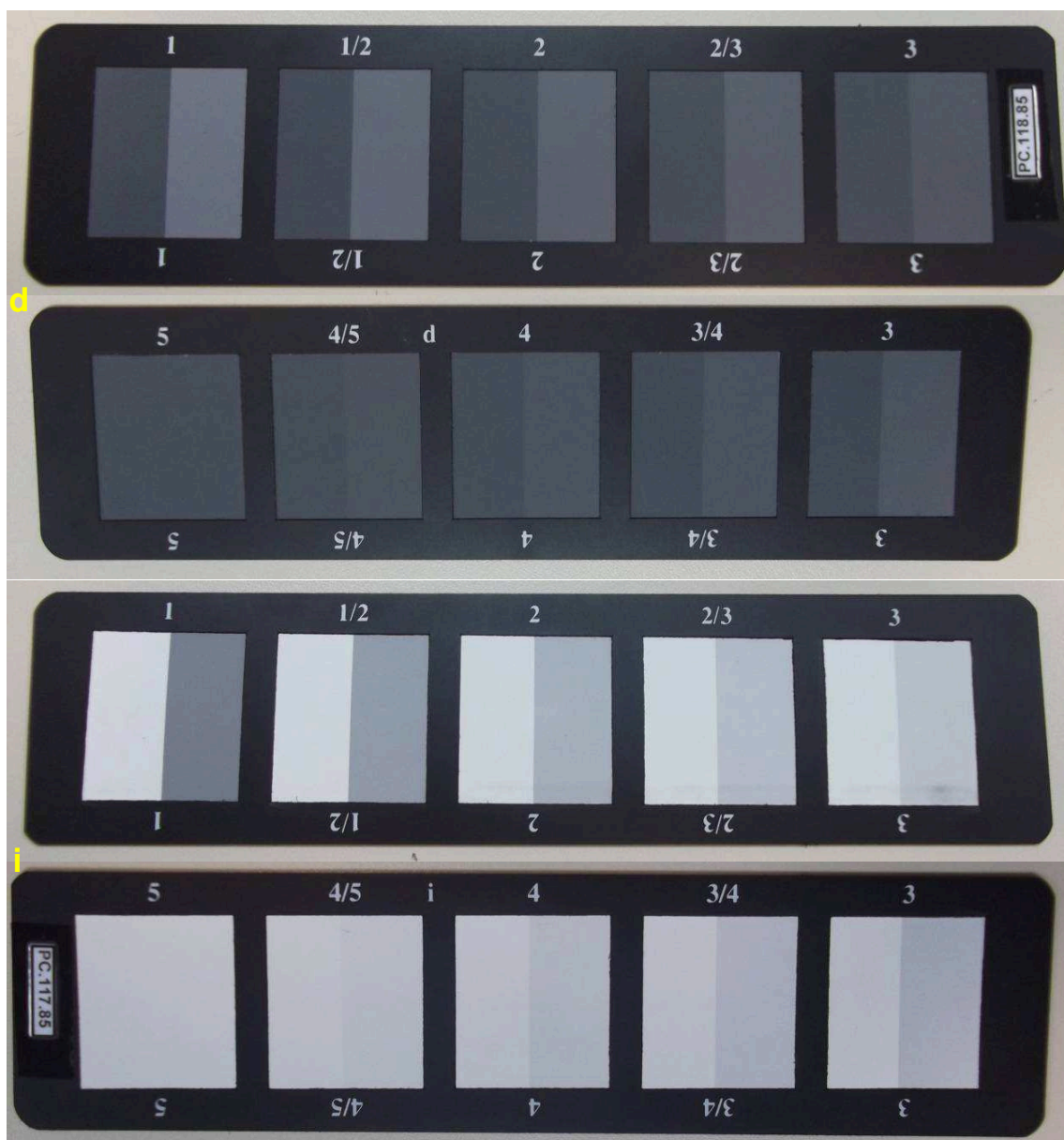


Figura 34 – Escala de cinzas para análise dos volantes (d) e dos têxteis (i) 5 = sem descoloração, 4 = início de descoloração, 3 = pouca descoloração, 2 = médio descoloração e 1 = muita descoloração.

3.10 Metodologia de DOE

Com o propósito de realizar um experimento baseado em variáveis com uma abordagem quantitativa, explorando todas as possibilidades para a otimização do processo de pintura por tinta à base de água, visando obter o mesmo nível de resistência à durabilidade da tinta atualmente utilizada, à base de solventes, utilizou-se o método DOE, investigando-se simultaneamente os efeitos de múltiplas variáveis em uma variável de saída (resposta). Esses experimentos consistem em uma série de ensaios, ou testes, nos quais são feitas alterações intencionais nas variáveis de entrada ou fatores e os dados são coletados em cada ensaio.

3.10.1 Planejamento dos ensaios experimentais

Na investigação dos parâmetros de processo de pintura para tinta à base de água foi utilizado a ferramenta de planejamento de experimentos (DOE) fatorial, utilizando o software “Minitab”, para obter-se a quantidade de amostras e a composição das variáveis de cada amostra.

Para os experimentos foi estabelecido um conjunto inicial de 3 variáveis independentes e 2 níveis de avaliação, totalizando uma quantidade de 40 amostras. A técnica adotada nos experimentos foi o de uso de réplicas que consiste na repetição de um ensaio em condições pré-estabelecidas, permitindo obter-se uma estimativa de como o erro experimental afeta os resultados dos ensaios e se esses resultados são estatisticamente diferentes. Essa técnica também permite verificar qual a influência de uma determinada variável sobre o comportamento de um processo, quando a comparação é feita pela média das amostras.

Nos experimentos em questão foram adotados dois níveis para cada fator, de um total de três fatores ou variáveis independentes do processo que foram previamente escolhidas. As variáveis escolhidas e os respectivos níveis estão detalhadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Fatores e níveis das variáveis do processo

| Fatores | Nível 1 | Nível 2 |
|----------------------------------|----------------|----------------|
| Pressão de ar | 30 PSI | 60 PSI |
| Vazão de tinta | 54 g/min | 84 g/min |
| Temperatura do aquecedor (molde) | 70°C | 90°C |

Os parâmetros do processo que sofreram variação durante os experimentos com as amostras de tinta à base de água são: pressão de ar da pistola de tinta, que está diretamente relacionado ao leque de abertura da pistola de tinta; a vazão de tinta na pistola, que é o volume de tinta que sai durante o processo de aplicação da tinta e a temperatura do aquecedor do molde, que está diretamente relacionado à secagem do filme da camada de tinta no molde. Para todas estas variáveis foram utilizados dois níveis de avaliação que foram escolhidos com base na tolerância do processo de aplicação de tinta à base de solventes.

Estes parâmetros são chamados de variáveis independentes do processo que foram cuidadosamente escolhidos tendo em vista os resultados procurados e as características dos equipamentos disponíveis para aplicação do processo de pintura de moldes para fabricação de volantes automotivos. Inicialmente, realizou-se uma ampla série de experimentos do processo de pintura na fabricação de amostras com a tinta à base de água, utilizando-se as três variáveis independentes do processo, as quais sofreram variações com o intuito de se pesquisar a sua influência sobre a variável dependente. Antes das amostras serem submetidas aos ensaios experimentais de abrasão, foi realizada uma medição da camada superficial de tinta com o objetivo de verificar o impacto da espessura de camada de tinta no ensaio de resistência à abrasão.

3.10.2 Variável dependente em análise

As medidas realizadas nas unidades experimentais, após serem submetidas aos experimentos, constituem os valores da variável dependente ou variável de resposta. O critério principal para essa escolha é de que o erro experimental de medida da variável de resposta seja mínimo, permitindo a análise estatística dos dados, com um número mínimo de réplicas.

Nos experimentos realizados com amostras de volantes com tinta à base de água, a variável dependente em análise foi a espessura de camada de tinta superficial medida com uso de um microscópico e da durabilidade quanto ao ensaio de resistência à abrasão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Ensaio de medição de VOC

A Tabela 6 apresenta resultados do ensaio de medição de VOC, das tintas à base de solventes e tinta à base de água. A tinta à base de solvente e a tinta à base de água possuem massa específica de $0,950 \text{ g/cm}^3$ e $1,075 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. O maior valor de massa específica da tinta à base de água deve-se à sua maior porcentagem de sólidos por peso (31,28%) em relação à tinta à base de solvente (23,14%).

Tabela 6 - Resultados dos ensaios de medição de VOC para tintas

| Ensaio | Tinta à base de solvente | Tinta à base de água |
|---|--------------------------|------------------------|
| Sólidos por peso (Sp) | 23,14% | 31,28% |
| Massa específica (Me) | $0,950 \text{ g/cm}^3$ | $1,075 \text{ g/cm}^3$ |
| Massa de todos os voláteis com água (A) | ----- | 68,72% |
| Massa água (W) | ----- | 61,27% |
| VOC | 730,2 g/L | 80,1g/L |

Os fabricantes de tinta à base de água normalmente utilizam maiores porcentagens de sólidos por peso em relação à tinta à base de solventes, com o objetivo de obter propriedades mecânicas iguais ou superiores em relação às tintas à base de solventes. Baseado nos valores da Tabela 6, o valor de VOC encontrado na tinta à base de água apresenta uma quantidade 9,1 vezes menor ($80,1 \text{ g/L}$), obtidos a partir da Equação 5, em relação à amostra de tinta à base de solventes ($730,2 \text{ g/L}$), obtida a partir da Equação 4, representada na Figura 35.

A emissão do VOC da tinta influi tanto na qualidade do ar presente na troposfera, pela formação do ozônio, considerado um dos principais poluentes atmosféricos, quanto na qualidade do ar de ambiente fechados, devido à geração de problemas típicos, relacionados com a qualidade do ar. Algumas das substâncias encontradas nas tintas à base de solventes são consideradas nocivas à saúde das pessoas, como os solventes clorados, compostos aromáticos (benzeno, tolueno, xileno), metil etil cetona (MEK) as quais contribuem para a destruição do ozônio da troposfera (UEMOTO, 2005).

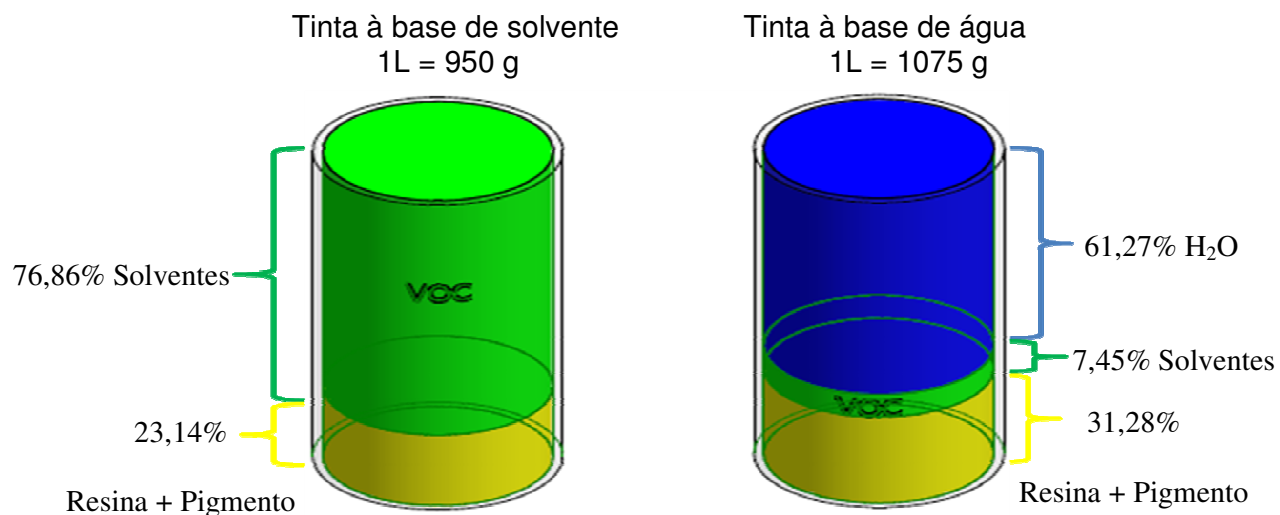


Figura 35 – Valores comparativo de teor de VOC entre tinta à base de solventes x água.

4.2 Ensaio de combustibilidade

A Figura 36 apresenta os três corpos-de-prova das amostras de tinta à base de solventes (parte superior) e três corpos-de-prova das amostras de tinta à base de água (parte inferior) obtidos por meio de injeção de poliuretano no molde.

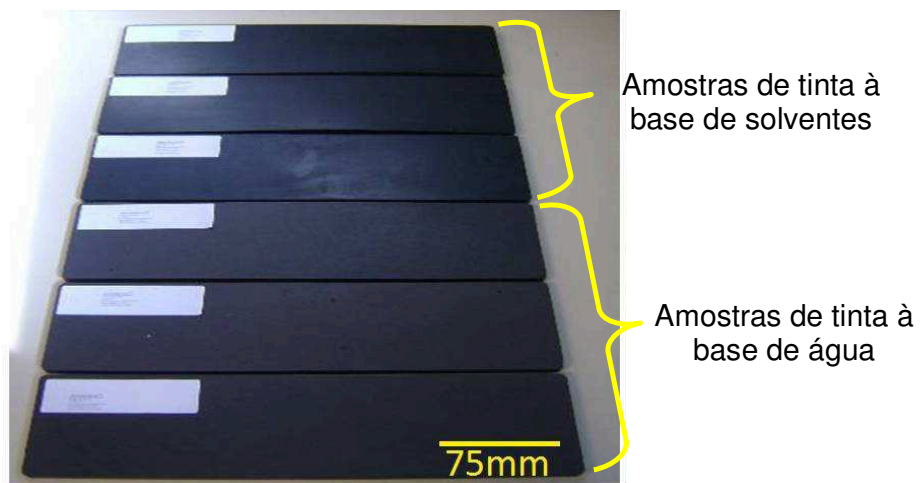


Figura 36 – Corpo-de-prova das amostras de tinta à base de solventes e à base de água para ensaio de combustibilidade.

A Figura 37 apresenta a propagação da chama das três amostras de tinta à base de solventes. Neste ensaio foi observado o comportamento dos corpos-de-prova quanto à velocidade de queima (combustibilidade) das amostras pintadas com tinta à base de solventes.










| Amostra | Início | Meio | Fim |
|---------|---|--|---|
| 1 |  |  |  |
| 2 |  |  |  |
| 3 |  |  |  |

Figura 37 – Propagação da chama na tinta à base de solventes.

A amostra 1 da tinta à base de solventes apresentou chamas altas e constantes, durante o ensaio de combustibilidade, com muita fumaça na cor cinza claro e uma queima lenta com pouca formação de gotas de material. O fogo se propagou até distância de 53 mm do 1º traço de referência, com um tempo de 4'26" e a chama se apagou entre os 2 traços de referência.

O mesmo comportamento foi observado na amostra 2, no entanto, o fogo se propagou até distância de 45 mm do 1º traço de referência, com um tempo de 3'50" e a chama se apagou entre os 2 traços de referência.

A amostra 3 da tinta à base de solventes apresentou chamas altas e constantes, durante o ensaio de combustibilidade, com muita fumaça na cor cinza escuro e uma queima lenta sem formação de gotas de material. O fogo se propagou até distância de 39 mm do 1º traço de referência, com um tempo de 3'46" e a chama se apagou entre os 2 traços de referência.

A Figura 38 apresenta a propagação da chama das 3 amostras de tinta à base de água. Neste ensaio foi observado o comportamento dos corpos-de-prova quanto à velocidade de queima (combustibilidade) das amostras pintadas com tinta à base de água.










| Amostra | Início | Meio | Fim |
|---------|---|--|---|
| 1 |  |  |  |
| 2 |  |  |  |
| 3 |  |  |  |

Figura 38 – Propagação da chama na tinta à base de água.

A amostra 1 da tinta à base de água apresentou chamas altas e constantes, durante o ensaio de combustibilidade, com pouca fumaça na cor cinza claro e uma queima lenta sem formação de gotas de material. O fogo se propagou até distância de 48 mm da borda e a chama se apagou. A amostra 2 da tinta à base de água apresentou chamas altas e constantes, durante o ensaio de combustibilidade, com pouca fumaça na cor cinza claro e uma queima lenta sem formação de gotas de

material. O fogo se propagou e ao chegar próximo ao 1º traço de referência a chama se apagou. A amostra 3 da tinta à base de água apresentou chamas altas e constantes, durante o ensaio de combustibilidade, com pouca fumaça na cor cinza claro e uma queima lenta sem formação de gotas de material. O fogo se propagou e ao chegar próximo ao 1º traço de referência a chama se apagou.

A chama nas amostras de tinta à base de solventes e à base de água propagaram-se de forma lenta no substrato de PU, porém as amostras de tinta à base de solventes emitiram uma maior quantidade de gases (fumaça), em relação às amostras de tinta à base de água. A combustibilidade dos polímeros abrange também a questão ambiental indiretamente, pois a maioria dos retardantes comerciais adicionados aos polímeros são compostos aromáticos, os quais contêm halogêneos (cloro e bromo) e metais pesados, podendo ser poluentes. Quando acontece a combustão dos polímeros com estas adições, produtos formam dioxanos e estes emitem gases tóxicos para atmosfera (LOMAKIN, 1999).

As Figuras 39 e 40 apresentam os resultados do ensaio de combustibilidade das três amostras de tintas à base de solventes e das três amostras de tinta à base de água, respectivamente. Na qual as amostras 1, 2 e 3 apresentaram um mesmo tipo de queima, classificada como D de acordo com a norma CONTRAN 675/86 (item 3.8), ou seja, “o material queima e a chama se extingue entre os dois traços de referência”. Neste caso, foi possível calcular a velocidade de combustão das amostras. As amostras 1, 2 e 3 apresentaram velocidades de combustão de: 11,95 mm/min, 11,73 mm/min. e 10,35 mm/min., respectivamente.

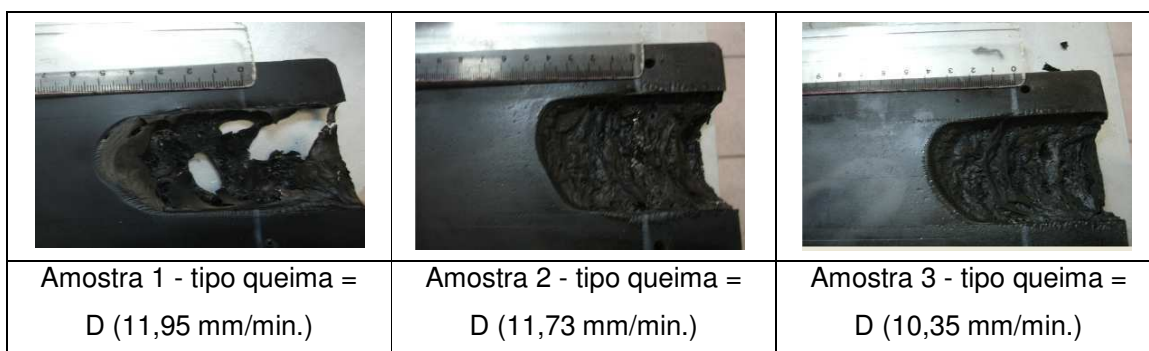


Figura 39 – Ensaio combustibilidade em tinta à base de solventes.

A Figura 40 apresenta o ensaio de combustibilidade das três amostras de tinta à base de água, na qual a amostra 1 apresentou um tipo de queima, classificada como C de acordo com a norma CONTRAN 675/86 (item 3.8), ou seja, “o material pára de queimar em menos de 60 segundos e não queima mais do que 50 mm” e as amostras 2 e 3 apresentaram um tipo de queima, classificada como B de acordo com a mesma norma; ou seja, “o material queima e a combustão acaba antes que a chama tenha atingido o primeiro traço de referência”.



Figura 40 – Ensaio combustibilidade em tinta à base de água.

As amostras 2 e 3 da tinta à base de água apresentaram resultado auto-extinguível, devido ao conteúdo menor de VOC em sua formulação. A velocidade de combustão na tinta à base de água foi menor, provavelmente por possuir uma menor quantidade de solventes na formulação, porém a quantidade de solventes presentes na tinta à base de solventes é muito maior que na tinta à base de água, mas os testes mostraram que não foi observada a mesma proporcionalidade no aumento da velocidade de combustão, uma vez que é o substrato de PU que tem maior influência na velocidade de combustão.

4.3 Ensaio de microscopia óptica (medição de camada de tinta)

As Figuras 41 e 42 apresentam, respectivamente, micrografias obtidas por microscopia óptica das 4 amostras da seção transversal do volante depois de injetado: 2 pintadas com tintas à base de solventes e 2 pintadas com tintas à base de água.

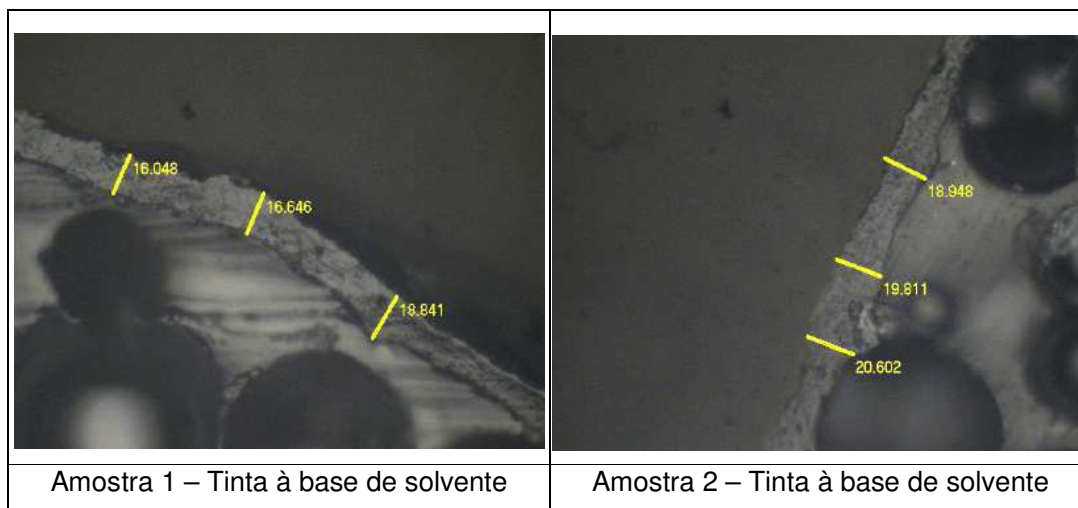


Figura 41 – Microscopia óptica das amostras 1 e 2 (tinta à base de solventes).

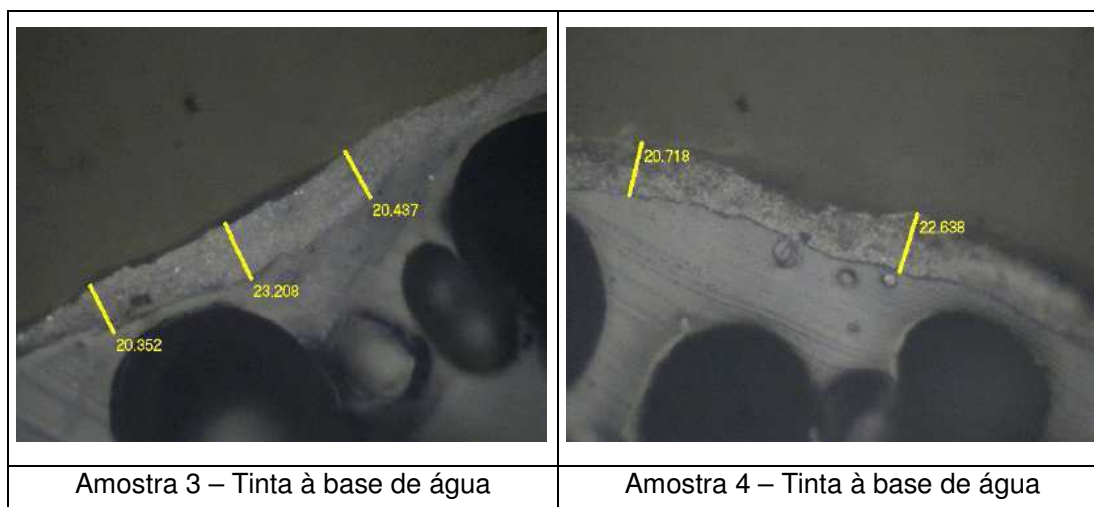


Figura 42 – Microscopia óptica das amostras 3 e 4 (tinta à base de água).

A amostras 1, 2, 3 e 4 possuem uma espessura média calculada de camada de pintura de 17,178 μm ; 19,787 μm ; 21,332 μm e 21,678 μm , respectivamente. A partir dos valores obtidos das amostras 3 e 4, com tinta à base de água, observa-se uma maior espessura de camada de pintura da ordem 14% em média superior às amostras 1 e 2. A pintura à base de água apresentou uma maior espessura de camada, devido ao maior conteúdo de sólidos em sua formulação de 31,28% em relação à tinta base de solventes com 23,14% de teor de sólidos (Tabela 6).

4.4 Ensaio de resistência à abrasão

A Figura 43 apresenta os resultados do número de ciclos obtidos no ensaio de abrasão das amostras 1 e 2 pintadas com tinta à base de solventes e as amostras 3 e 4, pintadas com tinta à base de água, até atingir o estágio 3 (Figura 28), nas posições 10h e 14h do volante. A amostra 1 resistiu a um valor médio de 57.667 ciclos de resistência à abrasão e enquanto que amostra 2 resistiu a 55.667 ciclos. Por outro lado, a amostra 3 da tinta à base de água resistiu a 48.000 ciclos e a 4 resistiu a 47.000 ciclos. As amostras 1 e 2 possuem valores médio, mínimo e máximo semelhantes, o mesmo ocorre com as amostras de tinta à base de água.

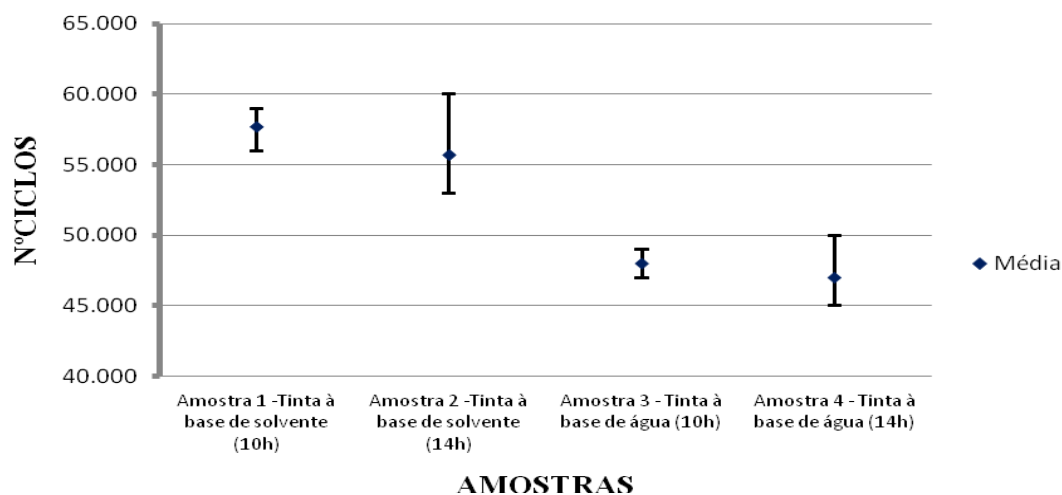


Figura 43 - Resultados obtidos no ensaio resistência à abrasão das amostras 1, 2, 3 e 4.

O número médio de ciclos das amostras de tinta à solvente foi de 16% superior em relação às amostras de tinta à base de água. A tinta à base de solvente apresentou uma maior resistência no ensaio de abrasão, porque a reatividade química da tinta a base de solvente é maior com o substrato de PU em relação à tinta à base de água. A tinta à base de solvente possui na sua formulação o mesmo poliálcool básico encontrado no poliuretano do volante, por esse motivo as amostras 1 e 2 possuem números superiores de resistência à abrasão.

A Figura 44 apresenta as fotografias do ensaio de resistência à abrasão da superfície da amostra 1 (tinta à base de solvente) na posição “10h” do volante. Na Figura 44 é observado um desgaste superficial na textura do volante, após o ensaio

de resistência a abrasão, atingindo um nível 4 na escala de desgaste para textura (Figura 28).



Figura 44 – Amostras 1 após ensaio de resistência à abrasão na posição “10h” (tinta à base de solventes).

A Figura 45 apresenta as fotografias do ensaio de resistência à abrasão da superfície da amostra 2 (tinta à base de solvente) na posição “14h” do volante. Na amostra 2 da posição “14h” apresentou um menor desgaste que na posição “10h”, atingindo um nível 3 na escala de desgaste para textura (Figura 28). Isto ocorreu pela característica de homogeneidade da espuma de poliuretano, que apresenta uma dureza superficial não uniforme em todo o perfil da amostra do volante. Outro fator é a rugosidade superficial da textura na posição “10h”, que apresenta uma rugosidade maior em relação à posição “14h”, aumentando o atrito com o tecido abrasivo.

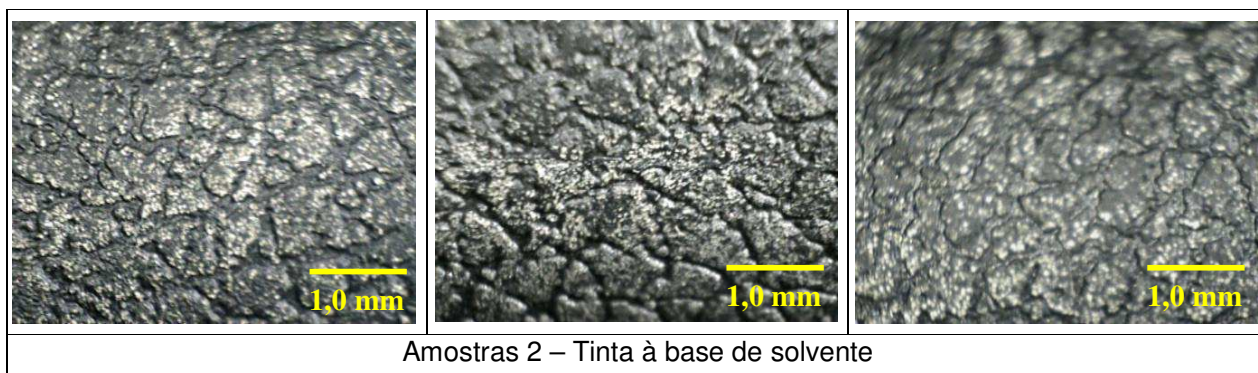


Figura 45 – Amostras 2 após ensaio de resistência à abrasão na posição “14h” (tinta à base de solventes).

A Figura 46 apresenta as fotografias do ensaio de resistência à abrasão da superfície da amostra 3 (tinta à base de água) na posição “10h” do volante. É observado um desgaste superficial na textura do volante, após o ensaio de resistência a abrasão, atingindo um nível 4 na escala de desgaste para textura e pode-se observar uma porosidade aparente na camada superficial da tinta (conforme indicado nas setas).

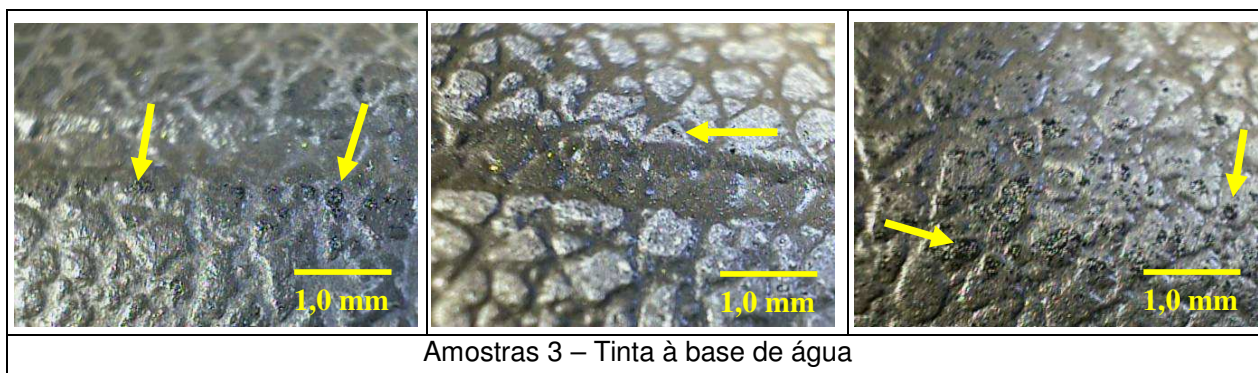


Figura 46 – Amostras 3 após ensaio de resistência à abrasão na posição “10h” (tinta à base de água).

A Figura 47 apresenta as fotografias do ensaio de resistência à abrasão da superfície da amostra 4 (tinta à base de água) na posição 14h do volante.

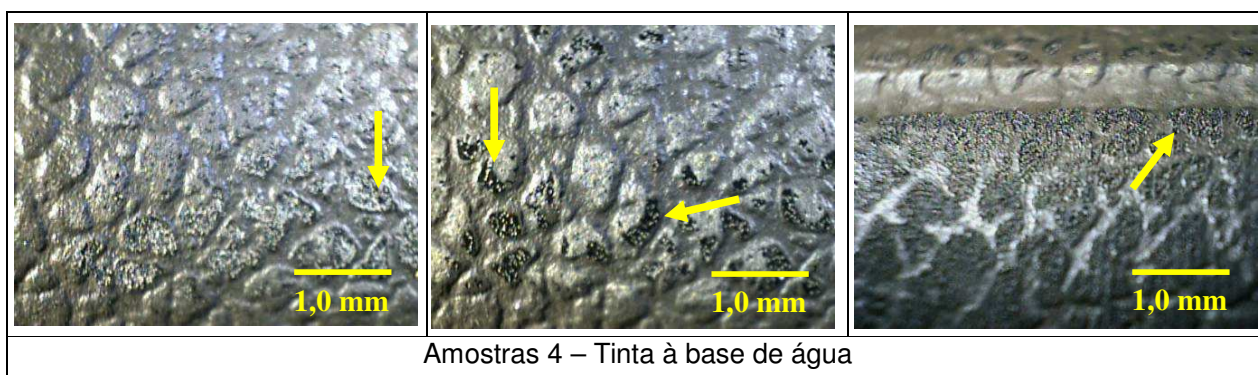


Figura 47 – Amostras 4 após ensaio de resistência à abrasão na posição “14h” (tinta à base de água).

É observado na fotografia da amostra 4 (tinta à base de água), o mesmo comportamento de porosidade aparente na camada superficial da amostra 3 (tinta à

base de água). A amostra de tinta à base de água utilizada contém o solvente n-metil pirrolidona (NMP), que se evapora lentamente, com taxa de evaporação igual a 0,03 (em relação ao acetato de butila – Tabela 4). Visando balancear a proporção de solvência, tempo de cura e formação da película seca, o fabricante da tinta adiciona o solvente propilenoglicol com taxa de evaporação igual 0,20 (Tabela 4), o que resulta em uma taxa de evaporação da tinta à base de água igual a 0,3 (calculado a partir da Equação 2 e dados da Tabela 4).

A tinta à base de solvente tem uma taxa de evaporação calculada a partir da Equação 2 e dados da Tabela 3 igual a 1,8, ou seja, superior em relação à tinta à base de água. Durante a aplicação da tinta à base de água e a tinta à base de solvente, é observado que a tinta à base de solvente seca com uma velocidade maior, uma vez que possui uma maior taxa de evaporação. Assim, os componentes voláteis presentes na tinta à base de água, como a água, n-metil pirrolidona e propilenoglicol (Tabela 4), ficam aprisionados em um maior grau na tinta durante sua consolidação em relação à tinta à base de solventes. Na etapa subsequente de fabricação do volante, durante o aquecimento do molde entre 70°C e 90°C, os voláteis presentes na tinta à base de água aplicada na superfície do volante irão atuar como espumantes, resultando em uma maior porosidade na camada de tinta do volante fabricada com tinta à base de água (amostras 3 e 4).

A Figura 48 apresenta um esquema da presença de porosidade na camada de tinta aplicada na superfície do volante, em função da atuação dos componentes da tinta terem atuado como espumantes.

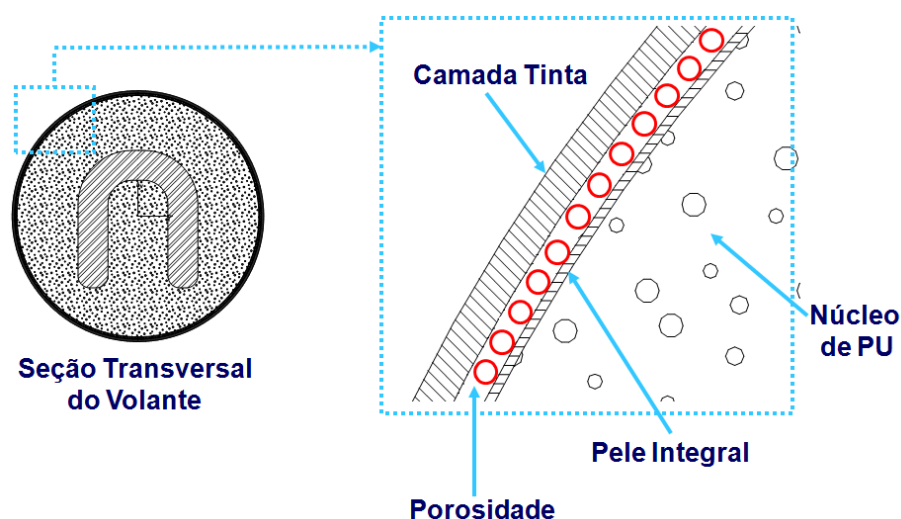


Figura 48 – Representação esquemática da porosidade da tinta à base de água.

4.5 Ensaio de resistência aos reagentes químicos

A Tabela 7 apresenta os resultados de 3 amostras de tinta à base de solventes e 3 amostras de tinta à base de água, submetidas ao ensaio de resistência ao reagente químico álcool etílico, comparando com a escala de cinza para análise dos volantes (d) e têxteis (i) (Figura 34).

Tabela 7 - Resultados do ensaio com reagentes químico álcool etílico para tinta à base de solventes e tinta à base de água

| Amostras | Álcool etílico (tinta base solventes) | | Álcool etílico (tinta base água) | |
|----------|--|-----|-------------------------------------|-----|
| | d | i | d | i |
| 1 | 5,0 | 3,0 | 3,0 | 1,0 |
| 2 | 5,0 | 3,0 | 3,0 | 1,0 |
| 3 | 5,0 | 2,0 | 3,0 | 1,0 |

A partir dos dados da Tabela 7 pode-se observar que as amostras 1, 2 e 3 da tinta à base de solventes, ensaiadas com o reagente químico álcool etílico, não apresentaram variação de cor na amostra de volante com valor de 5,0 (d), na escala de cinza que varia de 0 a 5 e apresentaram uma variação de 2,0 a 3,0 nos têxteis (i), na escala de cinza. As amostras 1, 2 e 3 da tinta à base de água ensaiados com reagente químico álcool etílico, apresentaram uma variação de cor na amostra de volante na escala 3 e uma variação nos têxteis na escala 1,0. Os resultados do ensaio de reagente químico com álcool etílico nas amostras estão detalhados nas Figuras dos têxteis 49 e 50 (tinta à base de solventes e tinta à base de água, respectivamente).

Pode-se observar que as amostras da tinta à base de água (Figura 50) apresentaram um maior desprendimento de tinta no tecido e maior variação na tonalidade de cor do volante em contato com álcool etílico, em comparação com a tinta à base de solventes (Figura 49). O maior desprendimento de tinta é função da sua porosidade, bem como da maior susceptibilidade química ao reagente químico.

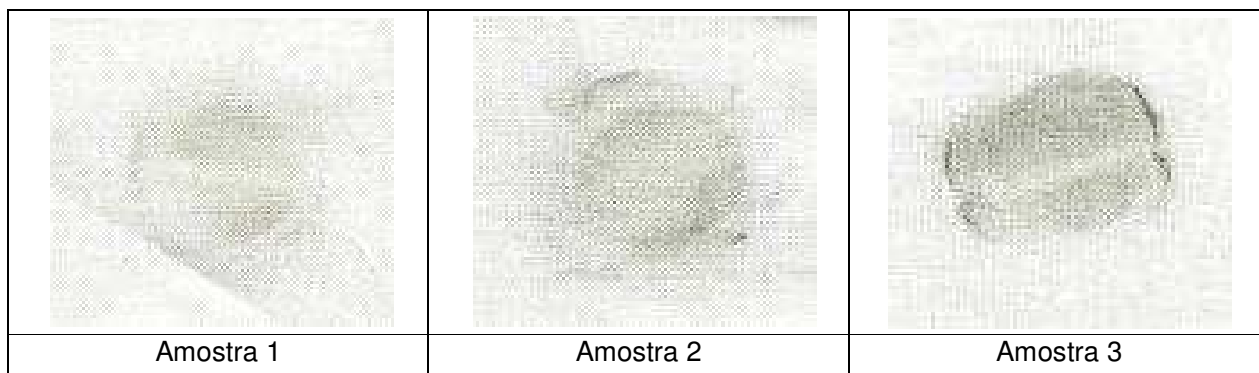


Figura 49 – Resultado do ensaio de reagente químico com álcool etílico no têxtil da tinta à base de solventes.

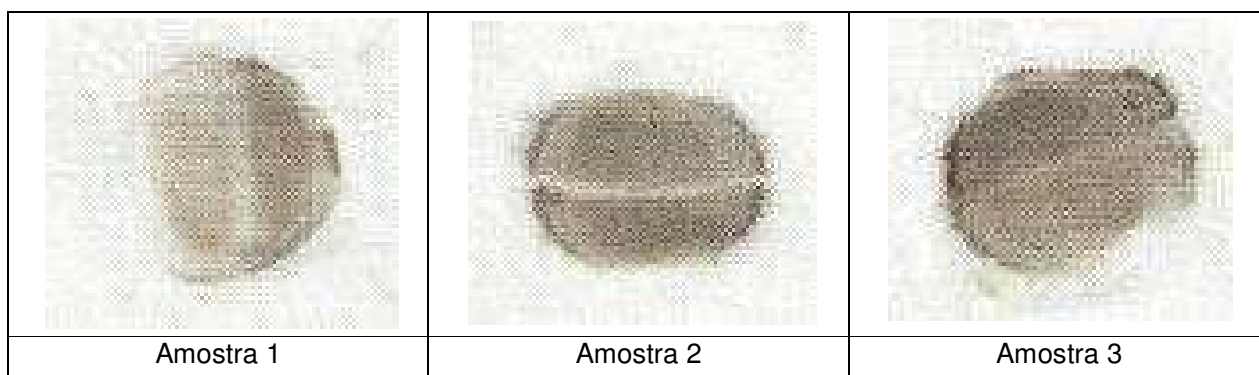


Figura 50 – Resultado do ensaio de reagente químico com álcool etílico no têxtil da tinta à base de água.

A Tabela 8 apresenta os resultados de 3 amostras de tinta à base de solventes e 3 amostras de tinta à base de água, submetidas ao ensaio de resistência ao reagente químico heptano, comparando com a escala de cinza para análise dos volantes (d) e têxteis (i) (Figura 34).

Tabela 8 - Resultados do ensaio com reagentes químico heptano para tinta à base de solventes e tinta à base de água.

| Amostras | Heptano (tinta base solventes) | | Heptano (tinta base água) | |
|----------|-----------------------------------|-----|------------------------------|-----|
| | d | i | d | i |
| 1 | 4,0 | 1,0 | 4,0 | 1,0 |
| 2 | 4,0 | 3,0 | 4,0 | 1,0 |
| 3 | 4,0 | 2,0 | 4,0 | 1,0 |

A partir dos dados da Tabela 8 pode-se observar que as amostras 1, 2 e 3 da tinta à base de solvente e da tinta à base de água, ensaiadas com o reagente químico heptano, apresentaram a mesma variação de cor na amostra de volante com valor igual a 4,0 (d), na escala de cinza. Os dados obtidos nos têxteis (i) das amostras 1, 2 e 3 da tinta à base de solventes e à base de água, indicam que todas as amostras de tinta à base de água apresentaram menor resistência ao reagente químico heptano ($i=1,0$), do que a tinta à base de solventes ($i=1,0$ a $3,0$). Os resultados do ensaio de reagente químico com heptano nas amostras estão detalhados nas Figuras 51 e 52.

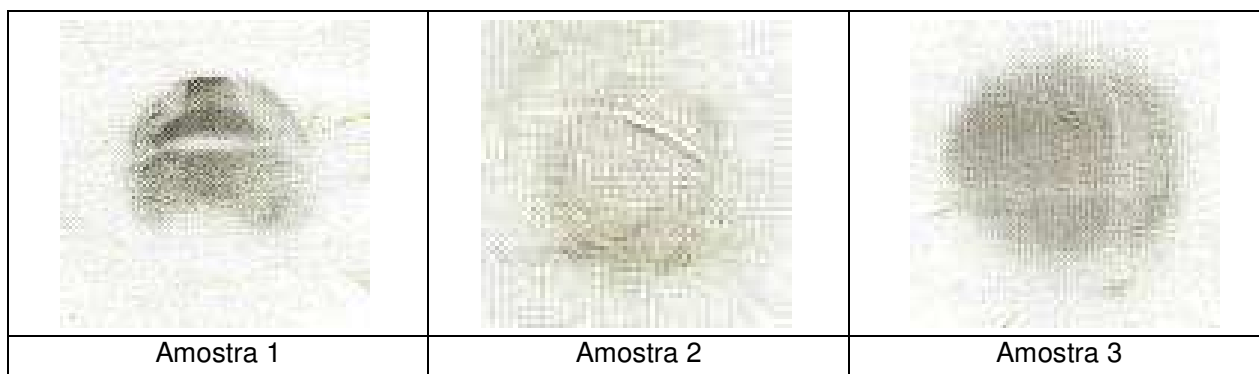


Figura 51 – Resultado do ensaio de reagente químico com heptano no têxtil da tinta à base de solventes.

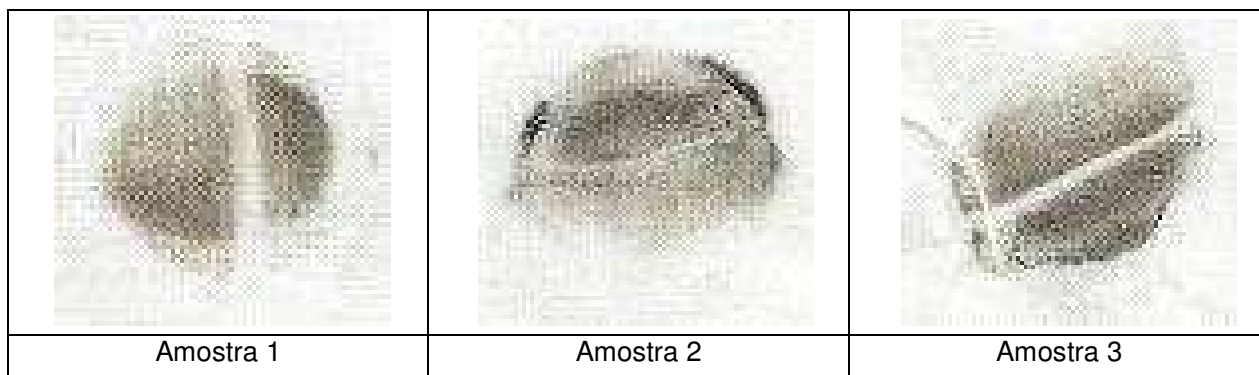


Figura 52 – Resultado do ensaio de reagente químico com heptano no têxtil da tinta à base de água.

Pode-se observar na Figura 52, correspondente às amostras dos têxteis da tinta à base de água, um maior desprendimento de tinta, causado porque durante o

ensaio o heptano provocou um inchaço na superfície do volante pintado, gerando o desprendimento da camada superficial da tinta do substrato de PU.

A Tabela 9 apresenta os resultados de 3 amostras de tinta à base de solventes e 3 amostras de tinta à base de água submetidas ao ensaio de resistência ao têxteis secos, comparando com a escala de cinza para análise dos volantes (d) e têxteis (i) (Figura 34).

Tabela 9 - Resultados do ensaio a seco para tinta à base de solventes e tinta à base de água.

| Amostras | Seco (tinta base solventes) | | Seco (tinta base água) | |
|----------|--------------------------------|-----|---------------------------|-----|
| | d | i | d | i |
| 1 | 5,0 | 4,0 | 5,0 | 5,0 |
| 2 | 5,0 | 4,0 | 5,0 | 4,5 |
| 3 | 5,0 | 3,5 | 5,0 | 4,5 |

A partir dos dados da Tabela 9, pode-se observar que as amostras 1, 2 e 3 da tinta à base de solvente, apresentaram uma variação de desprendimento de tinta nos têxteis de 3,5 a 4,0 (i) e não apresentaram variação de cor na amostra de volante com valor de 5,0 (d), na escala de cinza. As amostras 1, 2 e 3 da tinta à base de água apresentaram uma variação de desprendimento de tinta nos têxteis de 4,5 a 5,0 (i) e não apresentaram variação de cor na amostra de volante com valor de 5,0 (d), na escala de cinza. Pode-se observar que as amostras de tinta à base de água apresentaram maior resistência a fricção a seco do que a tinta à base de solventes. Os resultados do ensaio a seco nas amostras estão mostrados nas Figuras 53 e 54.

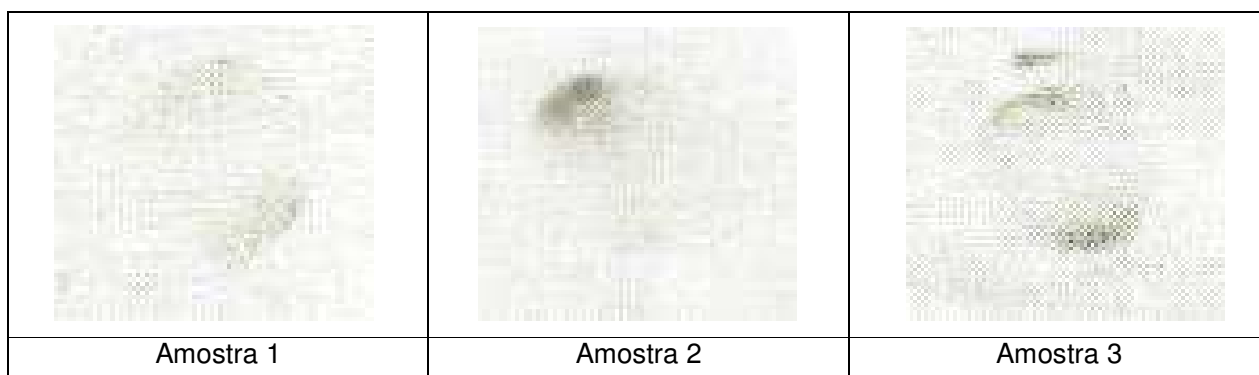


Figura 53 – Resultado do ensaio a seco no têxtil da tinta à base de solventes.

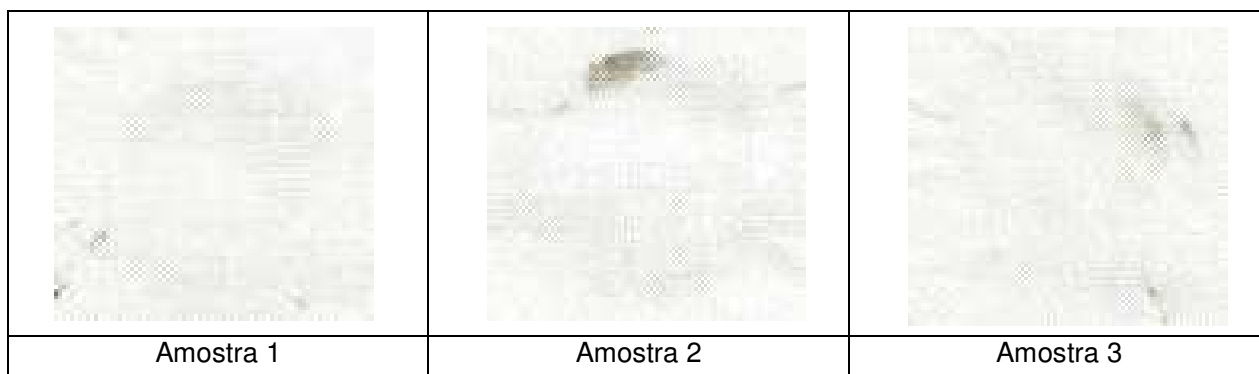


Figura 54 – Resultado do ensaio a seco no têxtil da tinta à base de água.

A Tabela 10 apresenta os resultados de 3 amostras de tinta à base de solventes e 3 amostras de tinta à base de água submetidas ao ensaio de resistência ao reagente químico água e sabão, comparando com a escala de cinza para análise dos volantes (d) e têxteis (i) (Figura 34).

Tabela 10 - Resultados do ensaio de reagente químico com água e sabão para tinta à base de solventes e tinta à base de água.

| Amostras | Água e sabão (tinta base solventes) | | Água e sabão (tinta base água) | |
|----------|--|-----|-----------------------------------|-----|
| | d | i | d | i |
| 1 | 4,5 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| 2 | 4,5 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| 3 | 4,5 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |

A partir dos dados da Tabela 10 pode-se observar que as amostras 1, 2 e 3 da tinta à base de solvente, ensaiadas com o reagente água e sabão, apresentaram uma pequena variação de cor na amostra de volante com valor de 4,5 (d) e não apresentaram variação nos têxteis mantendo o valor 5,0 (i), na escala de cinza. As amostras 1, 2 e 3 da tinta à base de água ensaiadas com reagente água e sabão, não apresentaram nenhuma variação de cor na amostra de volante e nos têxteis, com resultado 5,0 (d) e 5,0 (i) na escala de cinza. Os resultados do ensaio de reagente químico com água e sabão nas amostras estão detalhados nas Figuras 55 e 56.

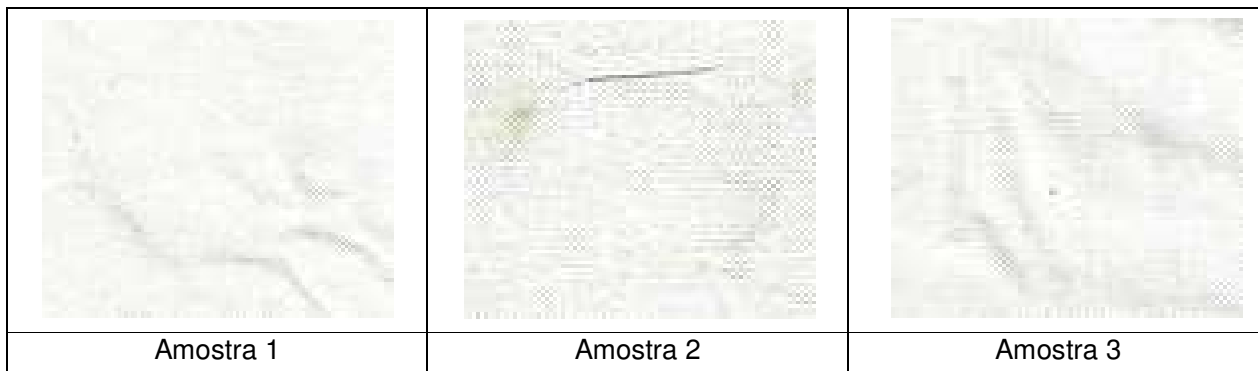


Figura 55 – Resultado do ensaio de reagente químico com água e sabão no têxtil da tinta à base de solventes.

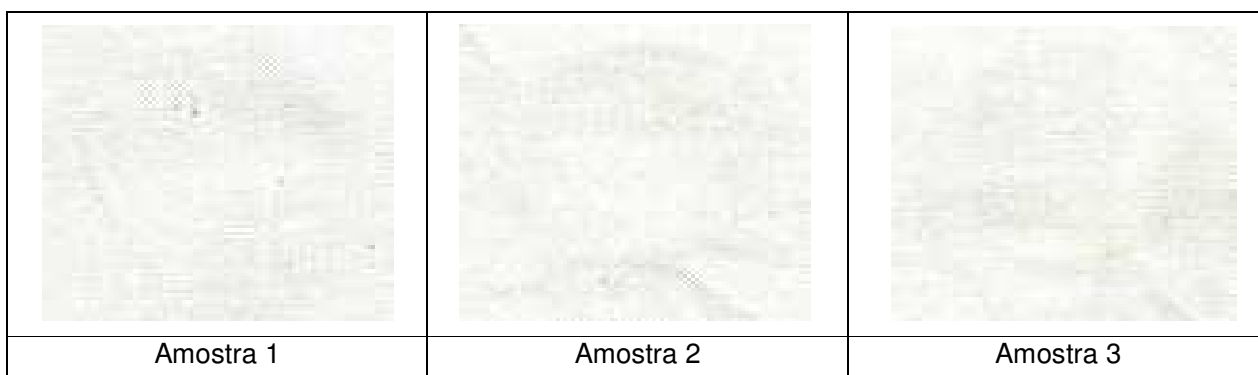


Figura 56 – Resultado do ensaio de reagente químico com água e sabão no têxtil da tinta à base de água.

Pode-se observar nas Figuras 55 e 56 das amostras dos têxteis que tanto na tinta à base de solventes, quanto na tinta à base de água não apresentaram nenhum desprendimento de tinta nos têxteis, ou seja, todas apresentaram uma grande tolerância à ação da água e sabão.

A Tabela 11 apresenta os resultados de 3 amostras de tinta à base de solventes e 3 amostras de tinta à base de água submetidas ao ensaio de resistência ao reagentes químico com suor básico, comparando com a escala de cinza para análise dos volantes (d) e têxteis (i) (Figura 34).

Tabela 11- Resultados do ensaio de reagente químico com suor básico para tinta à base de solventes e tinta à base de água.

| Amostras | Suor básico (tinta base solventes) | | Suor básico (tinta base água) | |
|----------|---------------------------------------|-----|----------------------------------|-----|
| | d | i | d | i |
| 1 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| 2 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| 3 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |

A partir dos dados da Tabela 11, pode-se observar que as amostras 1, 2 e 3 da tinta à base de solventes ensaiado com o reagente suor básico, não apresentaram nenhuma variação de cor na amostra de volante e nos têxteis, com resultado 5,0 (d) e 5,0 (i) na escala de cinza. As amostras 1, 2 e 3 da tinta à base de água ensaiadas com reagente suor básico, também não apresentaram nenhuma variação de cor na amostra de volante e nos têxteis, com resultado 5,0 (d) e 5,0 (i) na escala de cinza. Os resultados do ensaio de reagente químico com suor básico nas amostras estão detalhados nas Figuras dos têxteis 57 e 58.

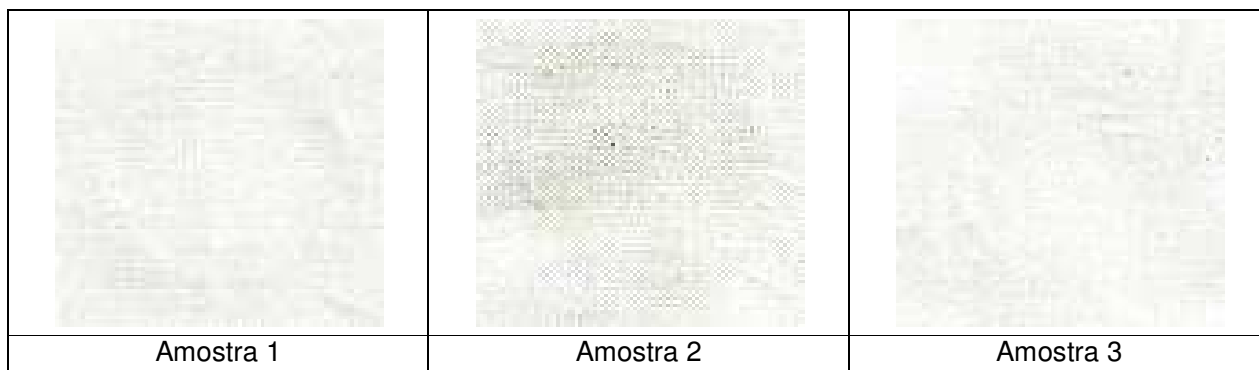


Figura 57 – Resultado do ensaio de reagente químico com suor básico no têxtil da tinta à base de solventes.

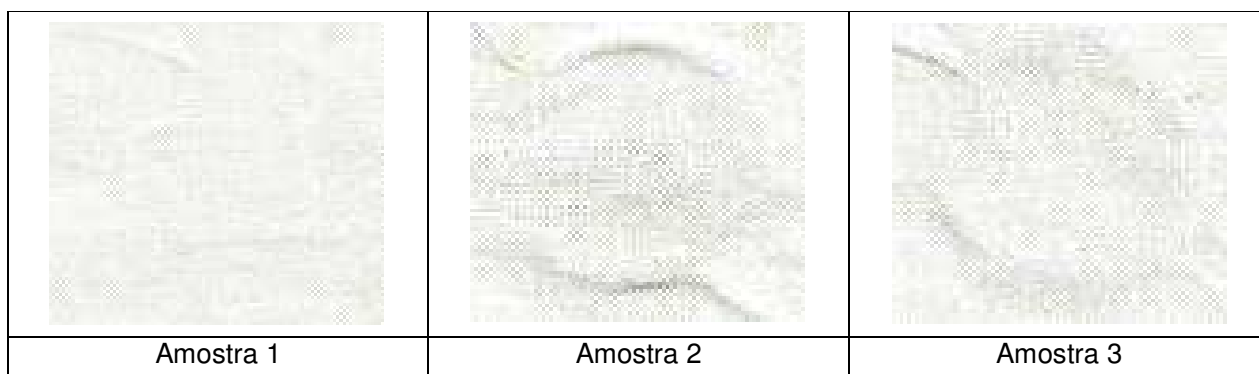


Figura 58 – Resultado do ensaio de reagente químico com suor básico no têxtil da tinta à base de água.

Pode-se observar nas Figuras 57 e 58 das amostras dos têxteis que tanto na tinta à base de solventes quanto na tinta à base de água não apresentaram nenhum desprendimento de tinta nos têxteis, ou seja, todas apresentaram uma grande tolerância à ação do reagente químico suor básico.

A Tabela 12 apresenta os resultados de 3 amostras de tinta à base de solventes e tinta à base de água submetidas ao ensaio de resistência ao reagentes químico suor ácido, comparando com a escala de cinza para análise dos volantes (d) e têxteis (i) (Figura 34).

Tabela 12 - Resultados do ensaio de reagente químico com suor ácido para tinta à base de solventes e tinta à base de água.

| Amostras | Suor ácido (tinta base solvente) | | Suor ácido (tinta base água) | |
|----------|-------------------------------------|-----|---------------------------------|-----|
| | d | i | d | i |
| 1 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| 2 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| 3 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |

A partir dos dados da Tabela 12 pode-se observar que as amostras 1, 2 e 3 da tinta à base de solventes ensaiado com o reagente suor ácido, não apresentaram nenhuma variação de cor na amostra de volante e nos têxteis, com resultado 5,0 (d) e 5,0 (i) na escala de cinza. As amostras 1, 2 e 3 da tinta à base de água ensaiado com reagente suor ácido, não apresentaram nenhuma variação de cor na amostra de volante e nos têxteis, com resultado 5,0 (d) e 5,0 (i) na escala de cinza. Os resultados do ensaio de reagente químico com suor ácido nas amostras estão detalhados nas Figuras dos têxteis 59 e 60.

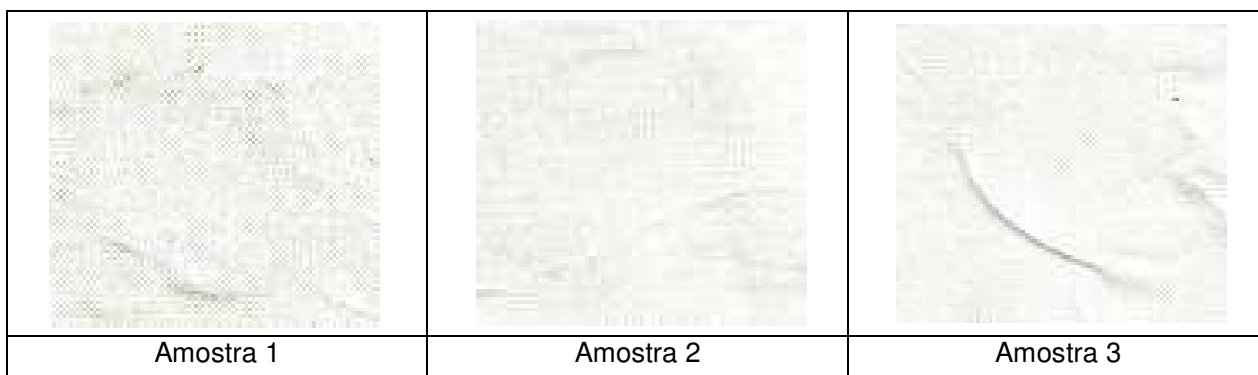


Figura 59 – Resultado do ensaio de reagente químico com suor ácido no têxtil da tinta à base de solventes.

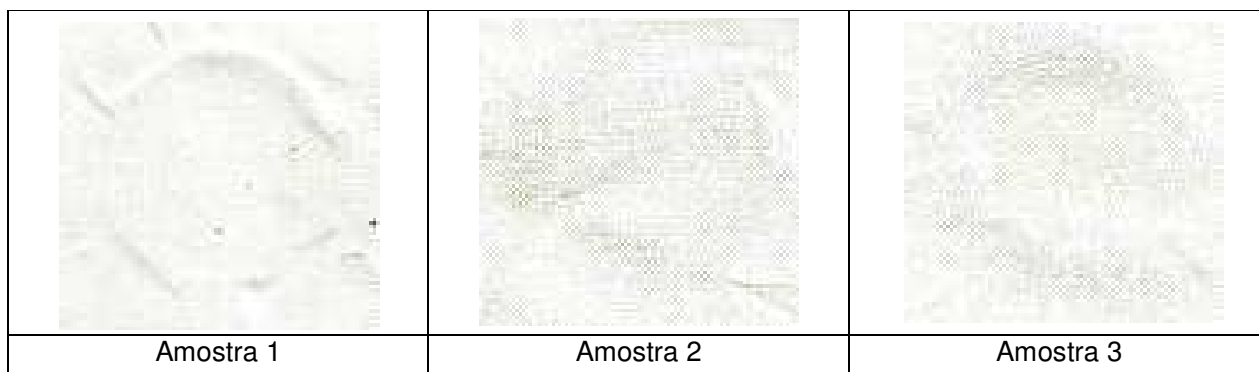


Figura 60 – Resultado do ensaio de reagente químico com suor ácido no têxtil da tinta à base de água.

Pode-se observar que nas Figuras 59 e 60 das amostras dos têxteis que tanto na tinta à base de solventes quanto na tinta à base de água não apresentaram nenhum desprendimento de tinta nos têxteis, ou seja, todas apresentaram uma grande tolerância à ação do reagente químico suor ácido. Os resultados dos ensaios de reagentes químicos com suor básico e suor ácido nas tinta à base de solventes e tinta à base de água, mostraram que a composição química das tintas não possuem componentes sensíveis tanto à água como a ácidos.

4.6 DOE para tinta à base de água

Para definição dos melhores parâmetros de processo para a tinta à base de água, foi realizado um estudo de DOE fatorial com cinco replicações, utilizando-se o software Minitab. Neste caso, foi possível gerar uma matriz de experimentos com 40 amostras (combinações). A Tabela 13 apresentam a matriz do Minitab, com os resultados das amostras de tinta à base de água.

Tabela 13 – Resultados das amostras para análise de DOE

| Ordem Padrão | Ordem Teste | Pressão de Ar | Fluxo de Tinta | Temperatura do Aquecedor | Ciclo de Abrasão | Espessura |
|--------------|-------------|---------------|----------------|--------------------------|------------------|-----------|
| 40 | 1 | 60 | 84 | 90 | 52000 | 0,023 |
| 20 | 2 | 60 | 84 | 70 | 50000 | 0,023 |
| 5 | 3 | 30 | 54 | 90 | 46000 | 0,018 |
| 21 | 4 | 30 | 54 | 90 | 47000 | 0,019 |
| 17 | 5 | 30 | 54 | 70 | 46000 | 0,018 |
| 35 | 6 | 30 | 84 | 70 | 49000 | 0,019 |
| 33 | 7 | 30 | 54 | 70 | 45000 | 0,017 |
| 27 | 8 | 30 | 84 | 70 | 48000 | 0,018 |
| 30 | 9 | 60 | 54 | 90 | 48000 | 0,021 |
| 2 | 10 | 60 | 54 | 70 | 48000 | 0,021 |
| 15 | 11 | 30 | 84 | 90 | 51000 | 0,023 |
| 12 | 12 | 60 | 84 | 70 | 50000 | 0,022 |
| 32 | 13 | 60 | 84 | 90 | 53000 | 0,021 |
| 24 | 14 | 60 | 84 | 90 | 51000 | 0,023 |
| 9 | 15 | 30 | 54 | 70 | 44000 | 0,017 |
| 14 | 16 | 60 | 54 | 90 | 48000 | 0,019 |
| 22 | 17 | 60 | 54 | 90 | 47000 | 0,018 |
| 13 | 18 | 30 | 54 | 90 | 46000 | 0,021 |
| 37 | 19 | 30 | 54 | 90 | 48000 | 0,020 |
| 23 | 20 | 30 | 84 | 90 | 50000 | 0,021 |
| 38 | 21 | 60 | 54 | 90 | 50000 | 0,020 |
| 34 | 22 | 60 | 54 | 70 | 47000 | 0,018 |
| 28 | 23 | 60 | 84 | 70 | 48000 | 0,021 |
| 10 | 24 | 60 | 54 | 70 | 47000 | 0,017 |
| 18 | 25 | 60 | 54 | 70 | 49000 | 0,019 |
| 39 | 26 | 30 | 84 | 90 | 53000 | 0,023 |
| 1 | 27 | 30 | 54 | 70 | 44000 | 0,017 |
| 36 | 28 | 60 | 84 | 70 | 49000 | 0,021 |
| 25 | 29 | 30 | 54 | 70 | 45000 | 0,018 |
| 7 | 30 | 30 | 84 | 90 | 50000 | 0,022 |
| 3 | 31 | 30 | 84 | 70 | 45000 | 0,016 |
| 8 | 32 | 60 | 84 | 90 | 52000 | 0,023 |
| 4 | 33 | 60 | 84 | 70 | 50000 | 0,022 |
| 6 | 34 | 60 | 54 | 90 | 48000 | 0,019 |
| 11 | 35 | 30 | 84 | 70 | 48000 | 0,018 |
| 31 | 36 | 30 | 84 | 90 | 51000 | 0,022 |
| 29 | 37 | 30 | 54 | 90 | 48000 | 0,021 |
| 16 | 38 | 60 | 84 | 90 | 52000 | 0,024 |
| 19 | 39 | 30 | 84 | 70 | 46000 | 0,017 |
| 26 | 40 | 60 | 54 | 70 | 51000 | 0,021 |

A primeira coluna da matriz apresenta a ordem padrão dos experimentos definido pelo software Minitab. A segunda coluna expressa a ordem em que cada experimento deve acontecer. As terceira, quarta e quinta colunas referem se aos dados de entrada do projeto de experimentos, tais como:

- 1 – Pressão de ar;
- 2 – Fluxo de tinta;
- 3 – Temperatura do aquecedor do molde.

Na definição das variáveis de entrada do projeto de experimentos definiu-se os valores máximo e mínimo para cada variável e a matriz base de combinação das variáveis do processo foi gerada. Após elaboração da tabela, foram fabricadas as amostras (volantes) conforme sequência descrita pelo software Minitab, variando os parâmetros pré-estabelecidos no início dos experimentos. Para cada amostra foi realizado o ensaio de medição da camada de tinta e resistência à abrasão, gerando os dados de respostas.

Na matriz gerada pelo software Minitab também traz informações dados de respostas do projeto de experimentos, que neste caso são:

- 1 – Resistência à abrasão (ciclos);
- 2 – Espessura de camada de tinta (μm).

Com estes dados, realizou-se gráficos para visualizar qual o impacto de cada variável nos dados de resposta (espessura de camada e ensaio de resistência à abrasão). O objetivo foi determinar quais as combinações e variáveis possuem maior impacto nos dados de respostas, para tentar definir os melhores parâmetros de processo para a nova tinta à base de água.

4.6.1 DOE para ensaio de resistência à abrasão

A Figura 61 apresenta o resultado do efeito das variáveis no ensaio de resistência a abrasão.

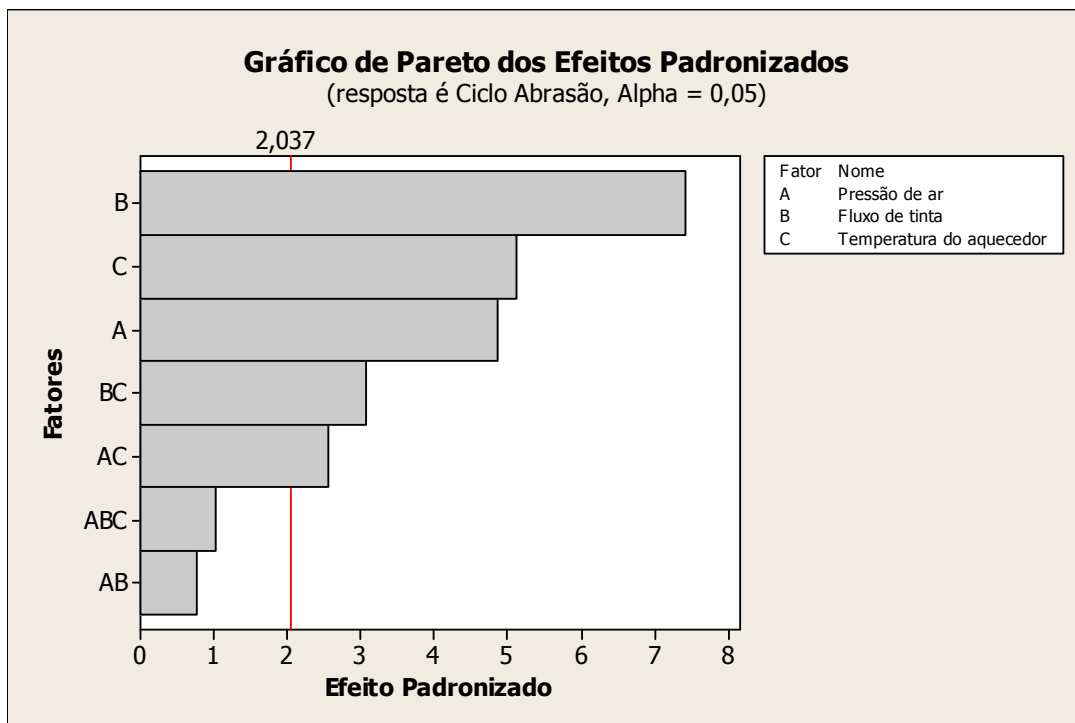


Figura 61 – Gráfico de pareto do efeito no ensaio resistência à abrasão.

Do gráfico da Figura 61 todos os fatores que estão à direita da linha vermelha (2,037) são significativos, ou seja, todos os fatores afetam a variável de resposta do ensaio de resistência à abrasão. O diagrama de pareto demonstra que a resistência à abrasão da amostra de volante é afetada pelos fatores na seguinte ordem crescente:

- 1º - fluxo de tinta (B);
- 2º - temperatura do aquecedor (C);
- 3º - pressão de ar (A).

Pode-se observar no gráfico que a interação do fluxo de tinta com a temperatura do aquecedor (BC) e pressão de ar com a temperatura do aquecedor (AC), apresentam uma menor influência no resultado do ensaio de resistência à abrasão, em comparação com as variáveis independentes (fluxo de tinta, temperatura do aquecedor e pressão de ar).

O destaque em termos de significância para a variável de resposta no ensaio de resistência à abrasão é a variável B (fluxo de tinta).

4.6.2 DOE para ensaio de espessura de camada de tinta

A Figura 62 apresenta o resultado do efeito das variáveis no ensaio de espessura de camada de tinta.

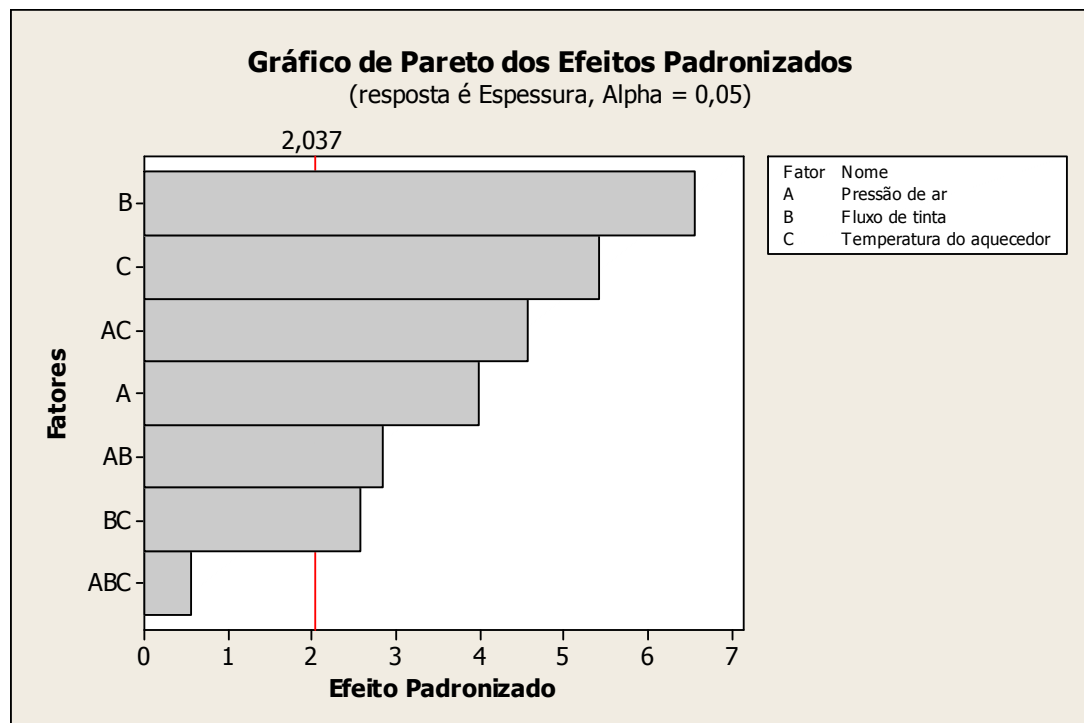


Figura 62 – Gráfico de pareto do efeito no ensaio de medição de espessura de camada de tinta.

Do gráfico da Figura 62 todos os fatores que estão à direita da linha vermelha (2,037) são significativos, ou seja, todos os fatores afetam a variável resposta do ensaio de medição de espessura de camada de tinta. O diagrama de pareto demonstra que a espessura de camada da amostra de volante é afetada pelos fatores, na seguinte ordem crescente:

- 1º - fluxo de tinta (B);
- 2º - temperatura do aquecedor (C);
- 3º - interação da pressão de ar com temperatura do aquecedor (AC).

Pode-se observar no gráfico que a variável independente pressão de ar (A), a interação pressão de ar com fluxo de tinta (AB) e fluxo de tinta com temperatura do aquecedor (BC) apresenta uma menor influência no resultado do ensaio de medição de camada de tinta. O destaque em termos de significância para a variável de resposta espessura de camada é a variável B (fluxo de tinta).

4.6.3 DOE para análise dos resíduos do ciclo de abrasão

A Figura 63 apresenta o gráfico probabilidade normal com o resultado dos resíduos para o ensaio de resistência à abrasão.

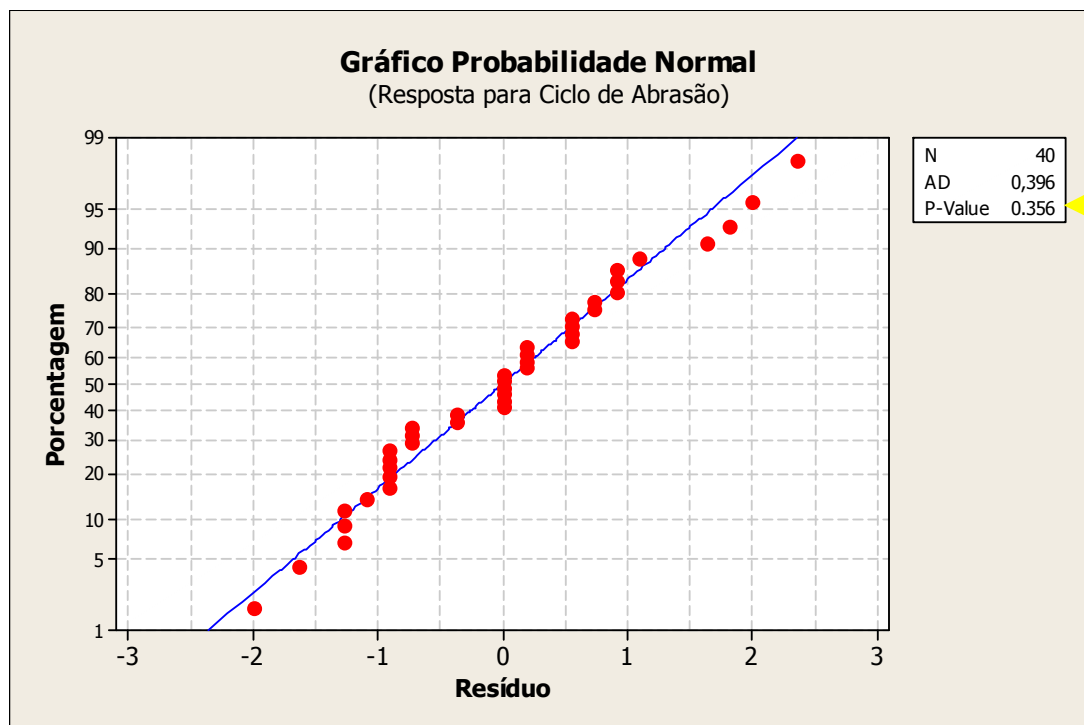


Figura 63 – Teste de normalidade para resíduos do ensaio de resistência à abrasão.

A análise da Figura 63 do gráfico de probabilidade normal mostra que é possível perceber que há um comportamento de normalidade, onde resultado de P-Value = 0,356, ou seja, p-value é maior do que 0,05 e os pontos em vermelho dos resíduos se ajustam bem à reta normal em azul, o que demonstra que os resíduos gerados no

ensaio de resistência à abrasão são normais. Assim, os dados de saída para o ensaio de resistência à abrasão utilizados são confiáveis.

4.6.4 DOE para análise dos resíduos de espessura de camada

A Figura 64 apresenta o gráfico probabilidade normal com o resultado dos resíduos para o ensaio de espessura de camada.

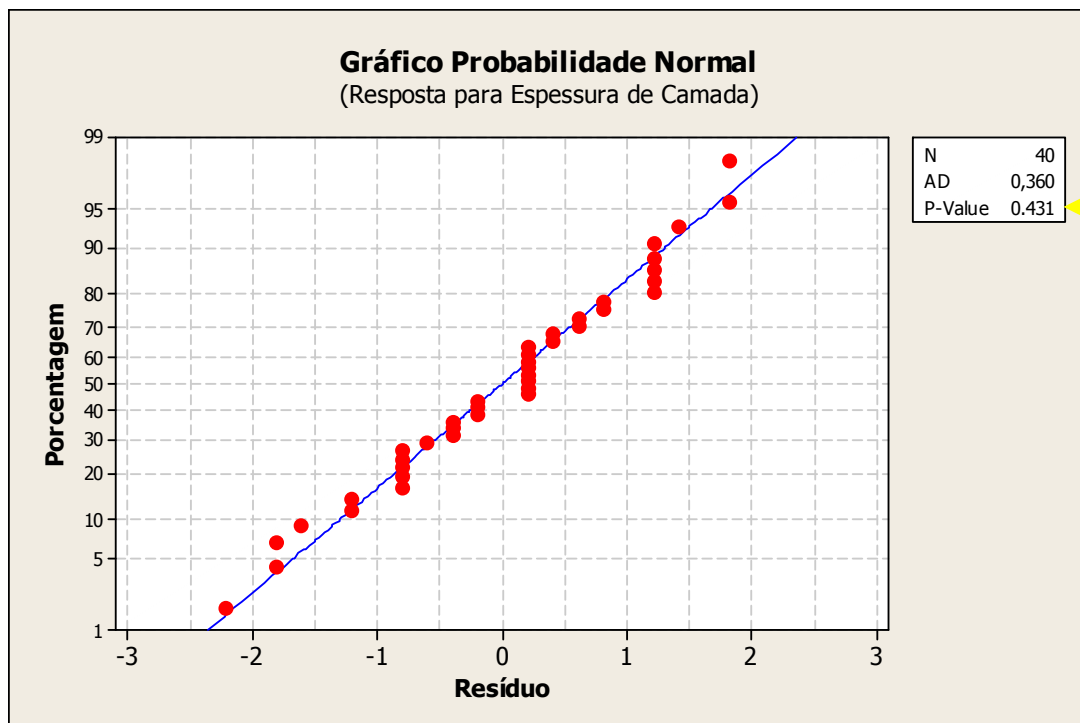


Figura 64 – Teste de normalidade para resíduos do ensaio de espessura de camada.

A análise da Figura 64 do gráfico de probabilidade normal mostra que é possível perceber o mesmo comportamento de normalidade do ensaio de resistência à abrasão. O gráfico apresenta um valor P-Value = 0,431, ou seja, p-value é maior do que 0,05 e os pontos em vermelho dos resíduos se ajustam bem à reta normal em azul, o que demonstra que os resíduos gerados no ensaio de espessura de camada são normais. Assim, os dados de saída para o ensaio de espessura de camada de tinta utilizados são confiáveis.

4.6.5 DOE para melhoria do processo de pintura

Foi realizado um estudo para determinar os valores de ajuste para as variáveis de entrada no projeto do processo, de modo obter os resultados nos dados de resposta. A Figura 65 apresenta o melhor resultado para os níveis e variáveis definidas para estudo do processo de pintura com tinta à base de água, baseado na experiência no processo de pintura com tintas à base de solventes.

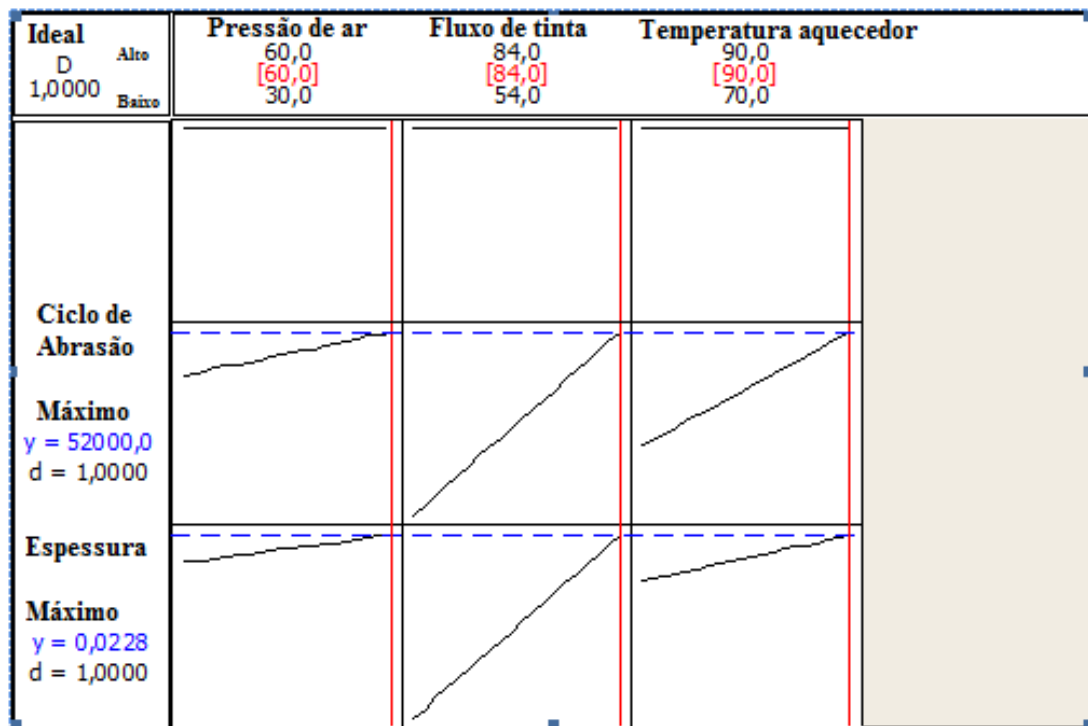


Figura 65 – Gráfico para melhoria no processo de pintura com tinta à base de água na função “*Response Optimizer*”.

Na parte superior do gráfico da Figura 65, apresenta as variáveis independentes escolhidas do processo de pintura nos 2 níveis (alto/baixo). Os valores em vermelho representam os melhores resultados para o processo de pintura para a tinta à base de água. Na coluna lateral esquerda apresenta os valores maximizados para os dados de resposta, que neste caso são os ensaios de resistência à abrasão e espessura de camada de tinta.

Dessa forma pode-se observar que o melhor ajuste das variáveis de entrada para aumento da resistência à abrasão e a espessura de camada de tinta deve ser 60 PSI de pressão de ar, 84 g/min fluxo de tinta e 90°C para temperatura do aquecedor.

Neste caso será possível atingir uma durabilidade mínima de 52.000 ciclos de abrasão com uma espessura de camada de tinta de 0,0228 μm , expressos em azul na coluna lateral esquerda.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Este trabalho teve o objetivo estudar e verificar o comportamento de uma nova tinta à base de água na fabricação de volantes automotivos. Os resultados comparativos da tinta à base de água com a tinta à base de solventes atualmente aplicado no processo de fabricação de volantes, quanto aos ensaios de espessura de camada de tinta, resistência à abrasão, combustibilidade, reagentes químicos e emissão de VOC, apresentou ser uma alternativa que acrescenta um avanço tecnológico importante devido à minimização de solventes orgânicos no produto final.

De acordo com a metodologia empregada e a análise dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se chegar às seguintes conclusões:

É possível obter pinturas com tinta à base de água em substratos de PU, com o objetivo de substituir tintas à base de solventes, porém a durabilidade é menor que a tinta à base de solventes.

Com relação aos objetivos específicos desse trabalho, concluiu-se que:

- A resistência à abrasão da pintura com tinta à base de água aplicado em PU é em média 16% menor em relação à tinta baseada em solventes.

- A pintura à base de água apresentou uma maior espessura de camada de 14% em média superior em relação à tinta à base de solventes.

- A tinta à base de água possui uma quantidade 9,1 vezes menor de VOC (80,1 g/L) em relação à amostra de tinta a base de solventes (730,2 g/L).

- No estudo de DOE, as variáveis independentes do processo que foram previamente escolhidas e analisadas no processo de pintura com tinta à base de água: pressão de ar, vazão de tinta e temperatura do aquecedor do molde, e as que apresentaram maior influência sobre a resistência à abrasão e espessura de camada foram às variáveis: fluxo de tinta e temperatura do aquecedor. A variável pressão de ar teve uma menor influência no processo de pintura.

- O parâmetros de processo para aumentar a durabilidade da pintura à base de água devem ser 60 PSI de pressão de ar, 84 g/min fluxo de tinta e 90°C para temperatura do aquecedor.

- A tinta à base de solventes apresentou uma maior velocidade de combustão que a tinta à base de água. A presença de solventes na tinta solidificada nas

amostras de PU afetou a velocidade de combustão, porém não afetou na mesma proporcionalidade que na tinta no estado líquido.

- A tinta à base de solventes apresentou uma maior resistência ao reagentes químicos (álcool e heptano) comparado a tinta à base de água.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Realizar um trabalho de processo de pintura com tinta à base de água, com os parâmetros de processo determinados no estudo de DOE, de modo, a verificar se aumenta a resistência à abrasão e espessura de camada de tinta.

Executar estudo para determinar a correlação entre a dureza superficial do substrato poliuretano e a resistência à abrasão e reagentes químicos.

6. REFERÊNCIAS

ABM, DICIONÁRIO METALÚRGICO INGLÊS — PORTUGUÊS, PORTUGUÊS — INGLÊS, James L. Taylor, 2^o edição, Revisada pelo Prof. Vicente Chiaverini, 2000.

ABRAFATI. Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas. Disponível em: <http://www.abrafati.com.br>, Acesso em: 16.09.2010.

ABRAFATI - Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas. Tintas e Vernizes. (Guia técnico ambiental tintas e vernizes). São Paulo: Governo do estado de São Paulo e Secretaria do Meio Ambiente, 2006.

AKCELRUD, L. - Fundamentos da ciência dos polímeros, 1^a edição, 288 p., 2007.

ANTONY, J. - Taguchi or classical design of experiments: a perspective from a practitioner, 2006.

ASTM D 1242-95. - Standard Test Methods for Resistance of Plastic Materials to Abrasion, 1995.

ASTM D 1475-98. - Test Method for Density of Paint, Varnish, Lacquer and Related Products, 2008.

ASTM D 2369-95. - Test Method for Volatile Content of Coatings, 1995.

ASTM D 3960-98. - Standard Practice Determining Volatile Organic Compound (VOC) Content of Paints and Related Coatings, 2008.

ASTM D 4017-02. - Standard Test Method for Water in Paints Materials by Karl Fischer Method, 2008.

BAIRD, C. - Environmental Chemistry, 2^a edição, New York, W.H. Freeman and Company, 1998.

BARBOSA, V. F. F. - Aspectos Eletroquímicos de Sistemas de Pinturas Formulados à Base de Ferrugens Protetoras, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1993.

BECKER, D. - Blendas PP/PU: Estudo do efeito do agente compatibilizante e reciclagem de resíduos de PU. Dissertação (Mestrado em ciências e engenharia de materiais). UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

BREZINSKI, J. J. - Regulation of volatile organic compound emissions from paints and coatings. ASTM Manual Series: MNL 17, p. 3-12, 1995.

BUDINSKI, K. G. - “Resistance to particle abrasion of select plastics” , 1997.

CALLISTER Jr., W. D. - Ciência e Engenharia de materiais _ Uma introdução. Department of Metallurgical Engineering, 5ª edição, 589 p., 2002.

CANDEIAS, M. S. G. S. - Caracterização de um Polil Viscoelástico e Pesquisa de Inibidores da Formação do 2,4,6 – Tricloroanisol. Estratégia da formação por eliminação de fungos formadores do 2,4,6 – Tricloroanisol. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior Técnico. Universidade de Lisboa. Lisboa, Portugal, 2007.

CANNON. Disponível em: www.thecannongroup.com/cannonnews.htm, acessado 23.02.2011.

CONCEIÇÃO, A. R. - Treinamento sobre processo de produção de espuma integral de poliuretano na Basf, 2003.

CONTRAN 675/86. - Código Nacional de Trânsito.

COUTINHO, F. M. B. e DELPECH, M. C. - Poliuretanos como Materiais de Revestimento de Superfície, Polímeros: Ciência e Tecnologia, p. 41 - 48, 1999.

DEVOR, R. E., CHANG, T., SUTHERLAND, J. W. - Statistical Quality Design and Control, New Jersey, Cap. 15 – 20, p. 503 – 744, 1992.

DIN 50320. - Análise sistemática dos processos de desgaste. Classificação dos fenômenos de desgaste. p. 619-622, 1997.

DINIZ, F.D. - Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia, 4ª edição, Abrafati, 2009.

DODGE, J. - Polyurethanes and Polyureas. In: Rogers, M. E.; Long, T. E. Synthetic Methods in Step-Growth Polymers. United States of America: John Wiley & Sons, p. 197-258, 2003.

DÖREN, F. - Water-Borne Coatings – The environmentally – Friendly Alternative, Hanser/Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 202 p., 1996.

EMSLEY, J. - Moléculas em exposição. São Paulo: Edgard Blucher, p. 120-121, 2001.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). EPA. - Smog: who does it hurt? What you need to know about ozone and your health. EPA-452/K95 99-001, July 1999. Disponível em: <http://www.epa.gov/airnow/health/smog.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2012.

FAZENDA, J. M. R. - Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia, 4ª edição, Abrafati, 2009.

FAZENDA, J. M. R. - Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia, 2ª edição, Abrafati, 2005.

FERNANDES, F. - Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia, 4ª edição, Abrafati, 2009.

FERNANDES, M. R. F. - Avaliação do Processamento e Propriedades de Compósitos de Poliuretano Termoplástico Reforçados com Fibras Silexil, em Comparação com outras Fibras/Cargas Comercialmente Utilizadas, Dissertação de mestrado, 157 p., Set., 2004.

FOGG, B. - The Polyurethanes books David Randall and Steve Lee, p. 339, 1990.

FRAGATA, F. L., ALMEIDA, E. M., MORCILLO, M. - "Tintas de Base Aquosa x Tintas a Base de Solventes Orgânicos – Desempenho à Corrosão dos Esquemas de Pintura". In: 6ª COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 22º CONBRASCORR - Congresso Brasileiro de Corrosão, Salvador, Agosto, 2002.

GALLO, J. B., AGNELLI, J. A. M. - Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio., Polímeros vol.8 nº.1 São Carlos Jan./Mar. 1998.

GARDNER, Jr. - Decorative automotive interior trim articles with integral light stable polyurethane elastomer covering and process for making the same, United States Patent nº 5,885,662, March 23, 1999.

GENTIL, V. - Corrosão, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro: LTC, 4ª edição, - 341 p., 2003.

GIÚDICE, C. A., BENÍTEZ, J. C. - Óxido de ferro micáceo em revestimentos anticorrosivos e seladores. Anais do 6º Congresso Internacional de Tintas, S. Paulo, p. 493-502, 1999.

GNECCO, C. - Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia, 4ª edição, Abrafati, 2009.

GUO, H. et al. - Source Characterization of BTEX in Indoor Microenvironments in Hong Kong, Atmospheric Environmental Vol. 37, p. 73-82, 2003.

HAND BOOK BASF. - Polyurethane MDI , 31 p., Fevereiro 2000.

HARRISON, et al. - Water-blown polyurethane integral skin foam , Patente United States Patent Nº 5,284,880, February 8, 1994.

HUTCHINGS, I. M. - Tribology - Friction and Wear of Engineering Materials. Cambridge: British Library Cataloguing in Publication Data., 273 p., 1992.

KRÓL, P. - Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethanes elastomers, copolymers and elastomers. Progress in materials science, v. 52, p. 915-1015, 2007.

LOMAKIN, S. M., SHIBRYAEVA, L. S., ZAIKOV, Z. E. - New Types of Ecologically Flame Retardant System for Polymers. Influence of Morphology on Flammability of a System of Polypropylene and an Ethylene-Propylene Termopolymer. International Polymer Science and Techonology, p. 51 – 53, 1999.

MANO, E. B. - “Polímeros como Materiais de Engenharia”, 3ª edição, Editora Edgard Blücher Ltda, 198 p., 1991.

MARIANO, R. - Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia, 4ª edição, Abrafati, 2009.

MARKOV, et al. - Process for the preparation of integral skin polyurethane steering wheels, United States Patent nº 4,994,502, February 19, 1991.

MEDEIROS, J. T. N. - Fadiga de contatode discos metálicos não-conformes submetidos a ensaios a seco de rolamento cíclico; Tese de doutorado apresentada a Escola Politécnica de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Engenharia, 2002.

MONTGOMERY, D.C. - "Design and Analysis of Experiments", 3ª edição, John Wiley and Sons, 1991.

NAKAMURA, et al. - Process for molding an integral skin foam using an evacuated mold cavity, Patente United States Patent nº 5,576,619, 1995.

NBR 12554 - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Tintas para edificações não Industriais - Terminologia. Rio de Janeiro, RJ: ABNT, 1993.

NETO, J. - Proposta de método para investigação de manifestações patológicas em sistemas de pinturas látex de fachada. Dissertação (Mestrado em Habitação: Planejamento e Tecnologia) São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 2007.

NORBACK, D. - Occupational Exposure to Volatile Organic Compounds (VOC), and other Air Pollutants from the Indoor Application of Water-Based Paints, p. 783 – 794, 25 janeiro 1995.

NUNES, L. P., LOBO, A. C. O. - Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva, 2ª edição, Rio de Janeiro, Interciência Ltda, 1998.

OERTEL, G. - Polyurethane Handbook, 2º Edition, By Hanser Publishers, N.Y., 1994.

OGA, S. - Fundamentos da Toxicologia, SP, Atheneu Editora de São Paulo, 1996.

OLIVEIRA, V. M. S. - Síntese e caracterização de dispersões aquosa de poliuretano. Porto Alegre, Dissertação para obtenção do título de mestre em engenharia e tecnologia de materiais, 110 p., 2008.

PACHECO, M. F. M. - Estudo da relação entre os parâmetros do processo de injeção em alta pressão de espuma rígida de poliuretano na indústria de refrigeração, Dissertação de mestrado, Caxia do Sul, 80 p., 2006.

PAINT QUALITY INSTITUTE, The Rohm and Haas. Disponível em: <http://www.pqi.com.br/dq/dql2.html#agua>, acessado 10.01.2012.

PAT H. - That “new car” smell: sniffing out the regulatory trends Hexion Specialty Chemical, Inc., CT August, 2010.

POLIURETANOS. Disponível em: <http://www.poliuretanos.com.br>, acessado 08.11.2011.

QUINTELA, J. P., REIS, C. A., GARRIDO, S. A. - “Um Novo Cenário para Pintura de FPSO’s”. In: 6ª COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 22º CONBRASCORR - Congresso Brasileiro de Corrosão, Salvador, Agosto, 2002.

- RABELLO, M. S. - Aditivação de Polímeros São Paulo: Artliber Editora, 242 p., 2000.
- RANDALL, D. - The polyurethanes book David Randall and Steve Lee, p.17-20, 1990.
- RODOLFO, J. A. - Tecnologia do PVC, 2ª edição, 2007.
- SEBENIK, U., KRAJNC, M. - Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymer. International Journal of Adhesion & Adhesives, v. 27, p. 527-535, 2007.
- SHANE, K. - In-mold-coated automotive interior and other products, and methods for manufacturing same, Patente United States Patent nº 7,390,555, June 24, 2008.
- SILAEX. Disponível em: <http://www.silaex.com.br/pu.htm>, acessado 18.11.2011.
- SILVA, A. L. C. – METILETILCETONA Acabamento de Calçados, OXITENO S.A. INDÚSTRIA E COMÉRCIO, 2004.
- SILVA, R. C. L. - Mecanismos de desgaste de poliuretano em ensaio de microabrasão, Dissertação de mestrado em engenharia, Natal, 128 p., 2006.
- STACHOWIAK, G. W; BATCHELOR, A.W. - Engineering Tribology, 1996.
- SUBRAMANI, S., CHEONG, I. W., KIM, J. H. - Synthesis and characterizations of silylated polyurethane from methyl ethyl ketoxime-blocked polyurethane dispersions. European Polymer Journal, v. 40, p. 2745-2755, 2004.
- THORP, J.M. - “Abrasive wear of some commercial polymers”, Tribology international, v. 0301, p. 59-67, 1982.
- TORGAL, F. P. - Toxicidade de materiais de construção: uma questão incontornável na construção sustentável, 2010.

TROMBINI, R. C. - Desenvolvimento e Caracterização de Composições Polipropileno/Cargas retardantes de chamas, 233 p., 2004.

UEMOTO, K. L. - Projeto, execução e inspeção de pinturas, 2ª Edição, São Paulo, 111 p., 2005.

UEMOTO, K. L. - Impacto ambiental das tintas imobiliárias, Coletânea Habitare - vol. 7, Construção e Meio Ambiente, 62 p., 2005.

VIGNERON, S., HERMIA J., and CHAOUKI J. - Characterization and Control of Odors and VOC in the Process Industries, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1994.

VILAR, W.D. - Química e tecnologia dos poliuretanos, 2ª edição, 1998.

VILAR, W. D. - Química e Tecnologia dos Poliuretanos, 3ª edição, 2004.

WILLIAMS, J. A. - The behaviour of sliding contacts between non-conformal rough surface protected by "smart" films; Tribology Letters, Vol. 17, 2004.

ZIMMERMAN, R. L. - The Polyurethanes books David Randall and Steve Lee, Catalysts p.137-156, 1990.