

ISABELLA MARINI VARGAS

**RECICLAGEM DE VIDRO LAMINADO:
UTILIZAÇÃO NA FABRICAÇÃO DE ISOLANTES
E VERNIZES COM ALTA RESISTÊNCIA À
ABRASÃO PARA PISOS DE MADEIRA**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia.

São Paulo

2007

ISABELLA MARINI VARGAS

**RECICLAGEM DE VIDRO LAMINADO:
UTILIZAÇÃO NA FABRICAÇÃO DE ISOLANTES
E VERNIZES COM ALTA RESISTÊNCIA À
ABRASÃO PARA PISOS DE MADEIRA**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de
Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Helio Wiebeck

São Paulo

2007

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com anuência de seu orientador.

São Paulo, 18 de abril de 2007.

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

Vargas, Isabella Marini

Reciclagem de vidro laminado: utilização na fabricação de isolantes e vernizes com alta resistência à abrasão para pisos de madeira / I.M. Vargas. -- São Paulo, 2007.

246 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Resíduos industriais (Reciclagem) 2.Materiais isolantes 3.Vernizes e lacas 4.Resistência dos materiais 5.Abrasão I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Dedico este trabalho ao meu marido
Eric, que está sempre ao meu lado, e aos
meus pais, que sempre me apoiaram.

“A mente que se abre a uma nova idéia
jamais volta ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Hélio Wiebeck, que me deu a oportunidade de realizar este trabalho por meio de seu incentivo e pelos momentos agradáveis que convivemos juntos.

À Engenheira Maria Cristina, diretora técnica da Renner Sayerlack, pela compreensão e estímulo constantes e por todo o carinho.

À Renner Sayerlack S.A., que me permitiu a realização deste trabalho.

Ao meu marido, pela paciência, carinho, compreensão, valiosas sugestões e companheirismo.

Aos meus pais, Rolando e Rosa, aos meus irmãos, Fabrizio, Rodrigo e Aline, e às minhas cunhadas, Adriana e Andréa, pelo apoio moral, carinho e paciência.

À amiga Valéria, pelas análises no FTIR e pelas longas horas de ajuda.

À minha tia Carmen, pela revisão ortográfica e por toda a sua dedicação, carinho, paciência e amizade, e aos meus primos Mariana e Guilherme, pelo vai-e-vem com os livros das bibliotecas.

Ao amigo Gilberto e ao MSc José Eduardo Volponi do CPQD, pelas discussões muito proveitosas e disponibilidade nos ensaios de DPC.

Ao Prof. Dr. Roberto Guardani, pelos ensaios no Malvern, e ao Ricardo Yoshi, pela ajuda e paciência nesses ensaios.

Ao Dr. Albio Calvette Rotta, pelas valiosas discussões, que muito me ajudaram no desenvolvimento do trabalho.

Ao amigo Fabio Esper, pela moagem do resíduo de PVB com agalmatolito.

Ao Alexandre da Ekoglass, pela disponibilização dos vidros de baixa granulometria.

À Clarice do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (PMT-EPUSP), pelas lindas micrografias.

Aos amigos Amilton, Agnaldo e Marcelo, do setor de assistência técnica da Renner Sayerlack, que me ajudaram na aplicação dos isolantes e vernizes.

Aos amigos do laboratório de pesquisa e desenvolvimento da Renner Sayerlack, em especial a Maristela, Adriana, Slanzi, Edvino, Marcelo e Aguinaldo.

E a todos que, direta ou indiretamente, me ajudaram e torceram por mim.

RESUMO

Neste trabalho apresenta-se uma alternativa para utilização de vidros laminados provenientes de rejeitos industriais ou pós-consumo. Reciclando o vidro laminado, por meio de uma série de moagens, pode-se obter dois tipos de rejeitos: vidros de partículas pequenas (200 e 325 mesh), que não conseguem ser reaproveitados pela indústria vidreira, e filme de poli(vinil butiral) – PVB – impregnado com uma pequena quantidade de carga, que tem como destino os aterros.

No presente estudo, esses dois resíduos foram aproveitados na fabricação de vernizes curados por radiação ultravioleta empregados para proteção de pisos de madeira. O filme de PVB foi utilizado na formulação de um isolante, em razão de sua alta flexibilidade e boa aderência à madeira, e o vidro de baixa granulometria foi empregado como carga nos vernizes chamados de alto tráfego para o aumento da resistência à abrasão dos mesmos (propriedade fundamental de vernizes para pisos de madeira).

Pelos resultados obtidos, verificou-se que o isolante preparado com o filme de PVB em solução alcoólica e misturado a um monômero acrílico trifuncional, como o trimetilolpropano triacrilato (TMPTA), quando aplicado sobre pisos de madeira, obteve-se bons resultados de aderência, arrancamento e flexibilidade, podendo assim substituir os isolantes utilizados atualmente, produtos com cura por radiação ultravioleta, em base aquosa, e que apresentam alto custo por serem preparados com resinas importadas. Foi observado que quanto maior a quantidade de solução de PVB, melhor a flexibilidade do filme e, conseqüentemente, melhor a resistência ao arrancamento do revestimento.

Os vidros de baixa granulometria apresentaram resultados muito satisfatórios quando utilizados como carga nos vernizes de alto tráfego, especialmente ao se combinarem com o óxido de alumínio (carga atualmente utilizada nesses sistemas), aumentando ainda mais a resistência à abrasão dos vernizes e também a estabilidade dos vernizes (quanto à sedimentação e à geleificação). Para todas as combinações de cargas preparadas neste trabalho foram bons os resultados obtidos, podendo-se optar pela utilização daquelas com maior quantidade de vidro, uma vez que este, por tratar-se de um resíduo, torna tais combinações mais econômicas.

ABSTRACT

The present work features an alternative for the utilization of the windshield after its use. The recycling of the laminated glass, through a series of grindings, make possible to obtain two kinds of materials: glasses of small particles (200 and 325 mesh), that cannot be recovered in the glass industry, and a poly(vinyl butiral) – PVB – sheet impregnated with a small amount of filler, that has as final disposal the sanitary landfill.

In this study these two materials were introduced in the formulation of ultraviolet curing varnishes used to the protection of wood flooring. The film of PVB was used in the formulation of a primer, due to its high flexibility and good adherence to the wood, and the glass of low granulometry was used as a filler in the so-called high traffic varnish, to increase the abrasion resistance (main property of these varnishes). The results obtained showed that the primer prepared with the PVB sheet in alcoholic solution, mixed with a trifunctional acrylic monomer, like TMPTA, when applied on wood flooring, obtained good results of adherence, scrape adhesion, flexibility and stability and could substitute the primers used nowadays that are UV curing products, however water based ones, and that has a high cost because of the imported resins that are used in their formulations. It was observed that larger the amount of solution of PVB, better the flexibility of the film and, consequently, better its scrape adhesion. The glasses of low granulometry also presented very satisfactory results when used as fillers in the high traffic varnishes, mainly when in combination with aluminium oxide (filler used in these systems), increasing more the abrasion resistance of the varnishes and also their stability (the sedimentation and geleification have showed better results). To all filler combinations studied in this work the results were good and the best one can be the ones that presented the largest amount of glass, since as a residue, make these combinations more economical.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Processo típico de autoclave na fabricação de vidros laminados__	6
Figura 2 -	Estrutura química do PVB_____	7
Figura 3 -	Processo de fabricação do vidro soda-cal_____	11
Figura 4 -	Produção e consumo: pisos engenheirados e maciços_____	14
Figura 5 -	Corte radial e tangencial da madeira_____	15
Figura 6 -	Assoalho de Perobinha revestido com vernizes UV_____	16
Figura 7 -	(a) <i>parquet</i> , (b) tacos de marfim_____	16
Figura 8 -	Carpete de madeira revestido com vernizes UV_____	17
Figura 9 -	O piso laminado de alta resistência e as camadas que o formam__	18
Figura 10 -	Lixadeira utilizada em indústrias de revestimentos de madeira__	21
Figura 11 -	Esquema de uma máquina de rolo_____	22
Figura 12 -	Máquina de rolo utilizada para aplicação de vernizes_____	22
Figura 13 -	Linha de pintura típica de piso de madeira_____	29
Figura 14 -	Aparelho Taber <i>Abraser</i> modelo 5130_____	33
Figura 15 -	Espectro eletromagnético_____	36
Figura 16 -	Geração de radicais livres por radiação ultravioleta_____	39
Figura 17 -	Mecanismo de propagação da reação de polimerização na cura UV_____	40
Figura 18 -	Túnel UV da marca Germetec_____	41
Figura 19 -	Espectro de emissão de uma lâmpada de mercúrio de média pressão_____	43
Figura 20 -	Espectros de lâmpadas de haletos metálicos comparados com a lâmpada de mercúrio de média pressão_____	46
Figura 21 -	Tipos de refletores_____	47
Figura 22 -	Reação entre o isocianato e o grupo hidroxila do monômero acrílico_____	50
Figura 23 -	Preparação do oligômero uretano-acrilado por meio do polioliol__	51
Figura 24 -	Alguns exemplos de monômeros multifuncionais_____	53
Figura 25 -	Efeito dos monômeros na viscosidade de um oligômero_____	54

Figura 26 -	Influência da funcionalidade dos monômeros nas propriedades finais do filme curado_____	54
Figura 27 -	Fragmentação homolítica_____	55
Figura 28 -	Fotoiniciação da benzofenona/trietanolamina_____	56
Figura 29 -	Filme de PVB com pedaços de vidro_____	62
Figura 30 -	PVB após moagem com agalmatolito_____	63
Figura 31 -	Vidro de baixa granulometria obtido pela empresa Ekoglass_____	65
Figura 32 -	Estrutura química do Darocur 1173 (2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona)_____	70
Figura 33 -	Copo Ford e suas medidas_____	72
Figura 34 -	Suporte utilizado no teste de dureza a lápis_____	74
Figura 35 -	Aparelho Sward-Rocker_____	76
Figura 36 -	Pêndulo König/Persoz_____	77
Figura 37 -	Processo aplicado para teste de aderência dos isolantes desenvolvidos_____	80
Figura 38 -	Esclerômetro_____	81
Figura 39 -	Processo aplicado para ensaios de resistência ao arrancamento, aderência e resistência à abrasão dos vernizes AT em teste_____	98
Figura 40 -	Rebolos abrasivos CS-17_____	100
Figura 41 -	(a) Rebolos de borracha CS-0, (b) lixas S-42, (c) revestimento do CS-0 com a lixa S-42, (d) rebolo CS-0 revestido com a lixa S-42_	100
Figura 42 -	Peça cortada para o teste de abrasão_____	101
Figura 43 -	(a) Disco abrasivo S-11, (b) calibração dos rebolos utilizando o disco abrasivo S-11_____	102
Figura 44 -	Ensaio de desgaste com rebolos CS-17_____	103
Figura 45 -	(a) peça com tingidor, (b) peça após a retirada do tingidor e com início de desgaste, (c) peça após a retirada do tingidor e com final de desgaste onde se observa que a madeira já foi atingida em toda a extensão do círculo desgastado_____	103
Figura 46 -	Espectro de absorção no infravermelho da carga separada na centrífuga e do agalmatolito HTM-20_____	109
Figura 47 -	Espectro infravermelho da carga separada na centrífuga, do	

	agalmatolito HTM-20 e do vidro moído_____	110
Figura 48 -	Distribuição granulométrica do agalmatolito_____	117
Figura 49 -	Distribuição granulométrica do óxido de alumínio_____	118
Figura 50 -	Distribuição granulométrica do vidro malha 200_____	118
Figura 51 -	Distribuição granulométrica vidro malha 325_____	119
Figura 52 -	Micrografias do agalmatolito: aumento de 10.000 vezes e 20.000 vezes_____	122
Figura 53 -	Micrografias do óxido de alumínio: aumento de 1.000 vezes e 10.000 vezes_____	122
Figura 54 -	Micrografias do vidro malha 200: aumento de 5.000 vezes e 10.000 vezes_____	123
Figura 55 -	Micrografia do vidro malha 200: aumento de 500 vezes_____	123
Figura 56 -	Micrografias do vidro malha 325: aumento de 5.000 vezes e 10.000 vezes_____	124
Figura 57 -	Micrografia do vidro malha 325: aumento de 1.000 vezes_____	124
Figura 58 -	Aumento da viscosidade com o aumento da quantidade de vidro #200_____	129
Figura 59 -	Aumento da viscosidade com o aumento da quantidade de vidro #325_____	129
Figura 60 -	Espectro infravermelho do verniz 1 curado a 5 m.min ⁻¹ _____	135
Figura 61 -	Bandas 810 e 768 cm ⁻¹ do verniz 1 curado a 5, 10 e 18 m.min ⁻¹ __	137
Figura 62 -	Bandas 810 e 768 cm ⁻¹ após a 2º derivada do verniz 1 curado a 5, 10 e 18 m.min ⁻¹ _____	138
Figura 63 -	Verniz x relação das áreas das bandas 810 cm ⁻¹ /768 cm ⁻¹ _____	139
Figura 64 -	Relação de tamanho de pigmentos e cura por UV_____	140
Figura 65 -	Verniz sem carga e sem curar_____	141
Figura 66 -	Verniz com 10% de vidro #200 e sem curar_____	142
Figura 67 -	Verniz sem carga curado a 18 m.min ⁻¹ _____	143
Figura 68 -	Verniz com 10% de vidro #200 curado a 18 m.min ⁻¹ _____	143
Figura 69 -	Curvas do DPC obtidas para os vernizes em estudo_____	147
Figura 70 -	Entalpias de reação encontradas para cada verniz_____	149
Figura 71 -	Verniz x tempo de indução x pico máximo_____	150

Figura 72 -	Perda de brilho dos vernizes 1, 2, 3, 5 e 11 em função do tempo__	162
Figura 73 -	Formação de capilares entre o filme polimérico e a carga_____	162
Figura 74 -	Reação de hidrólise em um grupo éster_____	163
Figura 75 -	Processo cíclico de auto-oxidação_____	163
Figura 76 -	Perda de brilho dos vernizes 16-23 em função do tempo_____	164
Figura 77 -	Perda de brilho dos vernizes com vidro #200 em função do tempo	165
Figura 78 -	Perda de brilho dos vernizes com vidro #325 em função do tempo	166
Figura 79 -	Fotodegradação de grupos cromóforos aromáticos baseados em TDI (tolueno diisocianato), formando produtos quinóides de coloração amarela_____	168
Figura 80 -	Gráfico de amarelecimento dos vernizes 1, 2, 3, 5 e 11 expostos às intempéries, conforme ASTM E313, em função do tempo__	168
Figura 81 -	Gráfico de amarelecimento dos vernizes 1, 2, 3, 5 e 11 expostos às intempéries, valores de escala de cinza, em função do tempo__	169
Figura 82 -	Espectro de absorção do TiO ₂ _____	169
Figura 83 -	Espectro de absorção de radiação eletromagnética dos diferentes tipos de óxido de ferro_____	170
Figura 84 -	Gráfico de amarelecimento dos vernizes 16-23 expostos às intempéries, conforme ASTM E313, em função do tempo_____	171
Figura 85 -	Gráfico de amarelecimento dos vernizes 16-23 expostos às intempéries com valores de escala de cinza em função do tempo_	171
Figura 86 -	Gráfico de amarelecimento dos vernizes com vidro #200 expostos às intempéries com valores de delta conforme ASTM E313 em função do tempo_____	172
Figura 87 -	Gráfico de amarelecimento dos vernizes com vidro #200 expostos às intempéries com valores de escala de cinza_____	173
Figura 88 -	Gráfico de amarelecimento dos vernizes com vidro #325 expostos às intempéries com valores de delta conforme ASTM E313 em função do tempo_____	173
Figura 89 -	Gráfico de amarelecimento dos vernizes com vidro #325 expostos às intempéries com valores de escala de cinza em função do	

	tempo_____	174
Figura 90 -	Banda de 1570-1500 cm^{-1} dos filmes de verniz antes e após intemperismo_____	175
Figura 91 -	Banda de 3050-2820 cm^{-1} dos filmes de verniz antes e após intemperismo_____	175
Figura 92 -	Área da banda 1570-1500 cm^{-1} para os vernizes durante o intemperismo a cada semana de degradação_____	177
Figura 93 -	Área da banda 3050-2820 cm^{-1} para os vernizes durante o intemperismo a cada semana de degradação_____	177
Figura 94 -	Gráfico de número de ciclos x taxa de desgaste para os vernizes 1, 2, 3, 5 e 11 utilizando o rebolo CS-17 como abrasivo_____	181
Figura 95 -	Gráfico de número de ciclos x taxa de desgaste para os vernizes 1, 2, 3, 5 e 11 utilizando o papel S-42 como abrasivo_____	181
Figura 96 -	Gráfico de número de ciclos x taxa de desgaste para os vernizes 16-23 utilizando o rebolo CS-17 como abrasivo_____	182
Figura 97 -	Gráfico de número de ciclos x taxa de desgaste para os vernizes 16-23 utilizando o papel S-42 como abrasivo_____	182
Figura 98 -	Gráfico de número de ciclos x taxa de desgaste para os vernizes com o vidro #200 utilizando o rebolo CS-17 como abrasivo_____	183
Figura 99 -	Gráfico de número de ciclos x taxa de desgaste para os vernizes com o vidro #200 utilizando o papel S-42 como abrasivo_____	183
Figura 100 -	Gráfico de número de ciclos x taxa de desgaste para os vernizes com o vidro #325 utilizando o rebolo CS-17 como abrasivo_____	184
Figura 101 -	Gráfico de número de ciclos x taxa de desgaste para os vernizes com o vidro #325 utilizando o papel S-42 como abrasivo_____	184
Figura 102 -	Gráfico de verniz versus taxa de desgaste versus número de ciclos para os ensaios com CS-17_____	186
Figura 103 -	Gráfico de verniz versus taxa de desgaste versus número de ciclos para os ensaios com S-42_____	188

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de madeiras utilizadas para piso e suas características_____	15
Tabela 2 - Tipos de radiação UV_____	38
Tabela 3 - Principais propriedades do Saflex® RB_____	63
Tabela 4 - Principais propriedades do Agalmatolito HTM-20_____	64
Tabela 5 - Solução de PVB_____	69
Tabela 6 - Fórmulas dos isolantes com PVB_____	70
Tabela 7 - Dosagens utilizadas para a cura dos isolantes_____	73
Tabela 8 - Principais propriedades do TB-L600_____	85
Tabela 9 - Fórmula da base utilizada para a preparação dos vernizes AT__	85
Tabela 10 - Verniz AT correspondente a cada tipo e quantidade de carga utilizada_____	87
Tabela 11 - Classificação do verniz quanto à sedimentação_____	94
Tabela 12 - Processo aplicado em cada peça_____	99
Tabela 13 - Quantidade de carga do filme de PVB (método da centrífuga)___	107
Tabela 14 - Média dos tempos de escoamento dos isolantes (viscosímetro Ford)_____	111
Tabela 15 - Resultados de cura obtidos com os isolantes desenvolvidos_____	112
Tabela 16 - Média dos resultados obtidos para os testes de dureza Sward-Rocker e Persoz_____	115
Tabela 17 - Resultados do teste de aderência_____	115
Tabela 18 - Valores médios de viscosidade após 10 ciclos de estabilidade__	116
Tabela 19 - Diâmetros das cargas em estudo_____	120
Tabela 20 - Distribuição dos diâmetros encontrados para cada carga com 5 minutos de ultra-som_____	121
Tabela 21 - Valores de absorção de óleo obtidos com os vidros e com o óxido de alumínio_____	126
Tabela 22 - Média dos tempos de escoamento dos vernizes_____	127
Tabela 23 - Resultados de cura obtidos com os vernizes a 5 m.min ⁻¹ _____	131

Tabela 24 - Resultados de cura obtidos com os vernizes a 10 m.min^{-1} _____	132
Tabela 25 - Resultados de cura obtidos com os vernizes a 18 m.min^{-1} _____	134
Tabela 26 - Áreas das bandas 811 cm^{-1} e 768 cm^{-1} dos vernizes em estudo_	138
Tabela 27 - Massas, entalpias, tempo de indução e pico máximo de reação dos vernizes _____	148
Tabela 28 - Avaliação dos vernizes aplicados em Leneta N2A _____	152
Tabela 29 - Brilho dos vernizes _____	154
Tabela 30 - Média dos resultados obtidos para os testes de dureza Sward-Rocker e König para os diferentes tipos de vernizes _____	156
Tabela 31 - Valores médios de viscosidade após 10 ciclos de estabilidade para os diferentes tipos de vernizes _____	157
Tabela 32 - Classificação dos vernizes quanto à sedimentação _____	159
Tabela 33 - Perda de brilho (em porcentagem) dos filmes dos vernizes expostos ao intemperismo _____	161
Tabela 34 - Resultados de índice de amarelecimento e escala de cinza obtidos no intemperismo para os diferentes tipos de vernizes__	167
Tabela 35 - Valores das áreas encontradas para as bandas de 1500 e 3000 cm^{-1} a cada semana de degradação _____	176
Tabela 36 - Resultados de aderência e arrancamento dos vernizes AT _____	179
Tabela 37 - Resultados de abrasão obtidos com os vernizes _____	185
Tabela 38 - Coeficientes da Equação de Índice de Amarelecimento _____	212
Tabela 39 - Dados obtidos de tamanho de partícula para o agalmatolito _____	213
Tabela 40 - Dados obtidos de tamanho de partícula para o óxido de alumínio _____	213
Tabela 41 - Dados obtidos de tamanho de partícula para o vidro #200 _____	214
Tabela 42 - Dados obtidos de tamanho de partícula para o vidro #325 _____	214

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2EHA	Acrilato de 2-etil hexila
ABIMCI	Associação Brasileira da Indústria de Madeira Processada
ABIPLAR	Associação Brasileira da Indústria de Piso Laminado de Alta Resistência
ABS	Acrilonitrila-butadieno-estireno
ASTM	<i>American Standard for Testing Materials</i>
AT	Alto tráfego
CD	CD-ROM
CPqD	Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Telecomunicações
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
DPC	Fotocalorimetria diferencial
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EB	Feixe de elétrons
EC	Escala de Cinza
EPI	Equipamentos de proteção individual
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
FT-IR	Fourier Transformer Infra Red
HAP	<i>Hazardous Air Pollutants</i>
HDDA	Hexanodiol diacrilato
HDF	<i>High Density Fiberboard</i>
HEA	Hidroxietil acrilado
HEMA	Hidroxietil metacrilado
HMDI	Hexametileno diisocianato
HPA	Hidroxipropil acrilado
IBOA	Isobornil acrilado
IPDI	Isoforona diisocianato
IR	Infravermelho
ISO	<i>International Standard Organization</i>
LMPSol	Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos
LSCP	Laboratório de Simulação e Controle de Processos
MDF	<i>Medium Density Fiberboard</i>
MDI	Difenil metano diisocianato
MEK	Metil etil cetona
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mJ	<i>Milijoule(s)</i>
NEMA	<i>National Electrical Manufacturers Association</i>
NPGDA	Neopentilglicol diacrilato
NVP	N-vinil pirrolidona
ODA	Octil/decil acrilado
PEA	Acrilato de 2-fenoxietil
PETA	Pentaeritritol tetraacrilado
PTFE	Politetrafluoretileno
PVB	Poli(vinil butiral)
PVC	Poli(cloreto de vinila)

Sem.1	Semana 1
Sem.2	Semana 2
Sem.3	Semana 3
Sem.4	Semana 4
SHR	<i>Sward Hardness Rocker</i>
TDI	Tolueno diisocianato
TMPTA	Trimetilolpropano triacrilado
TPGDA	Tripropileno glicol diacrilado
UV	Ultravioleta
VOC	<i>Volatile Organic Compounds</i>
mW	<i>MiliWatt(s)</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

#	Malha
ν	Frequência
c	Velocidade da luz no vácuo
λ	Comprimento de onda
E	Energia
h	Constante de Planck
P_c	Quantidade de carga no PVB
m_{tac}	Massa do tubo após a centrifugação e retirada do sobrenadante
m_{tb}	Massa do tubo bruto
$m_{PVB+carga}$	Massa de PVB + carga dissolvida em álcool presente no tubo
m_s	Massa da solução
M_{p+v}	Massa da peça com o verniz aplicado
M_p	Massa da peça
A	Área da peça
V_o	Volume do óleo utilizado
P_{cl}	Peso da carga
YI	Índice de amarelecimento
C_x	Coefficiente para a equação de índice de amarelecimento
X	Triestímulo X
C_z	Coefficiente para a equação de índice de amarelecimento
Z	Triestímulo Z
Y	Triestímulo Y
D_{65}	Iluminação Padrão
P	Poder do iluminante padrão
R	Reflectância
\bar{x}	Função padrão do observador no eixo x
\bar{y}	Função padrão do observador no eixo y
\bar{z}	Função padrão do observador no eixo z
Δ	Diferença entre dois índices de amarelecimento
Δm	massa 2- massa 1
Δ_{ciclos}	Número de ciclos no ponto 2 – número de ciclos no ponto 1
massa 1	Massa encontrada no número de ciclos x_1 – massa inicial
massa 2	Massa encontrada no número de ciclos x_2 – massa inicial

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1. INTRODUÇÃO	1
1.2. OBJETIVO	3
CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1. VIDROS LAMINADOS	4
2.1.1. Introdução	4
2.1.2. Processo de fabricação dos vidros laminados	5
2.1.3. Poli(vinil butiral) – PVB	7
2.1.3.1. Introdução	7
2.1.3.2. Propriedades do PVB	8
2.1.3.3. Aplicações	9
2.1.4. Vidros	10
2.2. PISOS DE MADEIRA	12
2.2.1. Introdução	12
2.2.2. Tipos de pisos de madeira	13
2.2.3. Processos de pintura de pisos de madeira	19
2.2.3.1. Equipamentos utilizados nas linhas de pintura de pisos de madeira	20
2.2.3.2. Produtos utilizados nas linhas de pintura de pisos de madeira	24
2.2.3.3. Linhas de pintura para pisos de madeira	29
2.2.4. Resistência à abrasão	31
2.3. TINTAS E VERNIZES CURADOS POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV)	33
2.3.1. Introdução	33
2.3.2. Cura por radiação	35
2.3.2.1. Espectro eletromagnético e radiação UV	35
2.3.2.2. Mecanismo de cura	38
2.3.3. Equipamentos de cura por radiação UV	40
2.3.3.1. Fonte de radiação UV (lâmpada)	41
2.3.3.1.1. Lâmpadas de mercúrio	42
2.3.3.1.2. Lâmpadas dopadas com haletos metálicos	45
2.3.3.2. Refletores	46
2.3.4. Matérias-primas utilizadas nas formulações de tintas e vernizes curados por UV	47
2.3.4.1. Resinas utilizadas na cura por radiação UV	48
2.3.4.1.1. Oligômeros uretano-acrilados	48

2.3.4.2. Monômeros utilizados na cura por radiação UV_____	51
2.3.4.3. Fotoiniciadores utilizados na cura por radiação UV_____	55
2.3.5. Principais aplicações das tintas e vernizes curados por UV_____	57
2.3.6. Parâmetros que influenciam a cura_____	59
2.3.7. Principais vantagens e desvantagens da cura por radiação UV_____	60
2.3.8. Sistemas de dupla-cura_____	61
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS_____	62
3.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS_____	62
3.1.1. Materiais_____	62
3.1.2. Equipamentos_____	65
3.2. OBTENÇÃO DO ISOLANTE COM O FILME DE PVB CONTENDO RESÍDUOS DE CARGA_____	67
3.2.1. Quantificação da carga contida no filme de PVB_____	67
3.2.2. Caracterização da carga na espectroscopia de absorção no infravermelho_	69
3.2.3. Obtenção do isolante com o resíduo de PVB contendo carga_____	69
3.2.4. Caracterização dos isolantes obtidos_____	71
3.2.4.1. Teste reológico_____	71
3.2.4.2. Testes físicos_____	72
3.2.4.2.1. Teste de secagem (cura)_____	72
3.2.4.2.2. Testes de Dureza_____	75
3.2.4.2.2.1. Testes de dureza – introdução_____	75
3.2.4.2.2.1.1. Dureza Sward-Rocker_____	75
3.2.4.2.2.1.2. Dureza Persoz_____	77
3.2.4.2.3. Aderência_____	78
3.2.4.2.3.1. Aderência com corte em grade_____	78
3.2.4.2.3.2. Testes de arrancamento_____	80
3.2.4.3. Teste de estabilidade acelerada_____	81
3.3. OBTENÇÃO DOS VERNIZES AT COM VIDROS DE BAIXA GRANULOMETRIA_____	82
3.3.1. Caracterização dos vidros de baixa granulometria_____	82
3.3.1.1. Curva de distribuição granulométrica realizada no Malvern_____	82
3.3.1.2. Análise morfológica do vidro_____	83
3.3.1.3. Absorção de óleo_____	84
3.3.2. Preparação dos vernizes AT com vidros #200 e #325_____	85
3.3.3. Caracterização dos vernizes AT obtidos_____	88
3.3.3.1. Teste reológico_____	88
3.3.3.2. Testes de Cura_____	89
3.3.3.2.1. Observações gerais quanto à cura_____	89

3.3.3.2.2.	Grau de cura obtido pelo espectro infravermelho	89
3.3.3.2.3.	Grau de cura obtido por DPC	90
3.3.3.3.	Testes de aparência dos filmes	92
3.3.3.4.	Dureza	93
3.3.3.5.	Estabilidade	93
3.3.3.5.1.	Estabilidade acelerada	93
3.3.3.5.2.	Testes de sedimentação	93
3.3.3.5.3.	Resistência ao intemperismo	94
3.4.	TESTES DE RESISTÊNCIA À ABRASÃO, ADERÊNCIA E ARRANCAMENTO COM O ISOLANTE PREPARADO COM PVB E VERNIZES AT	97
3.4.1.	Preparação das peças para a realização dos testes de resistência à abrasão, aderência e arrancamento	97
3.4.2.	Testes de aderência	99
3.4.3.	Testes de arrancamento	99
3.4.4.	Testes de resistência à abrasão	100
3.4.4.1.	Metodologia de teste utilizando o CS-17	101
3.4.4.2.	Metodologia de teste utilizando o S-42	104
CAPÍTULO 4:	RESULTADOS E DISCUSSÃO	106
4.1.	OBTENÇÃO DO ISOLANTE COM O FILME DE PVB CONTENDO CARGA	106
4.1.1.	Caracterização do filme de PVB contendo carga	106
4.1.1.1.	Quantificação da carga contida no filme de PVB	106
4.1.1.2.	Caracterização da carga na espectroscopia de absorção na região do infravermelho	108
4.1.2.	Caracterização dos isolantes obtidos com o resíduo de PVB contendo carga	111
4.1.2.1.	Teste reológico	111
4.1.2.2.	Testes físicos	112
4.1.2.2.1.	Teste de cura	112
4.1.2.2.2.	Testes de Dureza	114
4.1.2.2.3.	Aderência	115
4.1.2.2.4.	Teste de estabilidade acelerada	116
4.2.	OBTENÇÃO DOS VERNIZES AT COM VIDROS DE BAIXA GRANULOMETRIA	117
4.2.1.	Caracterização dos vidros de baixa granulometria	117
4.2.1.1.	Curva de distribuição granulométrica	117
4.2.1.2.	Análise morfológica	121

4.2.1.3. Absorção de óleo	126
4.2.2. Caracterização dos vernizes obtidos com os vidros de baixa granulometria	127
4.2.2.1. Teste reológico – viscosímetro Ford	127
4.2.2.2. Testes físicos	130
4.2.2.2.1. Testes de cura	130
4.2.2.2.1.1. Observações gerais quanto à cura	130
4.2.2.2.1.2. Grau de cura obtido pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho	135
4.2.2.2.1.3. Grau de cura obtido por DPC	141
4.2.2.2.2. Testes de aparência dos filmes	152
4.2.2.2.3. Testes de dureza	155
4.2.2.2.4. Testes de estabilidade	157
4.2.2.2.4.1. Testes de estabilidade acelerada	157
4.2.2.2.4.2. Testes de sedimentação	158
4.2.2.2.4.3. Resistência ao intemperismo	160
4.3. TESTES DE RESISTÊNCIA À ABRASÃO, ADERÊNCIA E ARRANCAMENTO COM O MELHOR ISOLANTE E VERNIZES AT	179
4.3.1. Testes de aderência e arrancamento	179
4.3.2. Testes de resistência à abrasão	180
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES	191
CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	194
ANEXO I: COEFICIENTES DA EQUAÇÃO DE ÍNDICE DE AMARELECIMENTO	212
ANEXO II: DADOS OBTIDOS PELO MALVERN	213
APÊNDICE I: DADOS OBTIDOS NOS TESTES DE RESISTÊNCIA À ABRASÃO	215

1. INTRODUÇÃO

1.1. Introdução

Os vidros laminados são compostos pelo “sanduíche” vidro/PVB/vidro e seu preparo se dá mediante a colocação do filme de poli(vinil butiral) – PVB – entre duas ou mais chapas de vidro soda-cal. Este conjunto é levado à autoclave e submetido a pressões e temperaturas adequadas (HALLENSLEBEN, 1992; SAUNDERS, 1988).

O PVB é um polímero com ótima estabilidade à exposição a luz solar, excelente aderência ao vidro e outros substratos, forma um filme claro e não sensível à água, além de possuir excelente flexibilidade (BILLMEYER, 1984; NYLÉN; SUNDERLAND, 1965).

O vidro, por sua vez, com 72% de SiO_2 em sua composição, tem alta dureza, além de durabilidade química e boa transmissão na região da luz visível (BOYD; DANIELSON; THOMPSON, 1994; VARSHNEYA, 1994). Portanto, tanto o vidro quanto o filme de PVB são materiais nobres e de difícil disposição na natureza.

Os vidros laminados atualmente encontram aplicação não somente na indústria automobilística, na confecção dos pára-brisas, mas também na construção civil, em portas e divisórias de vidro e em janelas sem esquadrias, por fator de segurança (VALERA, 2005).

Atualmente, o destino desses materiais pós uso é o aterro sanitário, e só no Brasil são descartados cerca de 120 mil pára-brisas/mês. Como cada um deles pesa 15 kg – sendo 14 kg de vidro e 1 kg de PVB –, cerca de 1,8 mil toneladas do produto termina mensalmente nos aterros, e se o cálculo for feito para um ano, encontra-se o valor de 21,6 mil toneladas de vidro laminado – esclarecendo que o PVB levaria 500 anos para ser assimilado pela natureza e o vidro é praticamente indestrutível (HOLZHEIM, 2004).

Neste trabalho teve-se, portanto, o intuito de aproveitar os materiais constituintes do vidro laminado, filme de PVB e vidro de baixa granulometria (que não pode ser reaproveitado em fornos da indústria vidreira), na fabricação de produtos utilizados para o revestimento e proteção de pisos de madeira.

Os pisos de madeira são os preferidos em razão de sua estética, conforto e higiene. Entretanto, essa madeira deve ser protegida de manchas e ações do tempo, e para que isto ocorra é necessário que ela receba a aplicação de uma camada protetora. Dentre os diversos tipos de revestimentos possíveis para os pisos de madeira, um dos mais utilizados industrialmente é o revestimento curado por radiação ultravioleta, com alta resistência química e à abrasão (BLEUS et al., 2005), e é nesse tipo de revestimento que o filme de PVB e os vidros foram reaproveitados.

O filme de PVB foi adicionado ao isolante, e este tem como função conferir a aderência entre a madeira e todo o sistema de vernizes que será aplicado sobre ela (BIESBROUCK, 2005) e deve apresentar uma boa flexibilidade para que o revestimento dos pisos seja resistente ao arrancamento (KELLY; WILLIAMS; PENDLEBURY, 2003), ou seja, duas das principais propriedades do filme de PVB.

Os vidros de baixa granulometria foram utilizados como cargas para aumentar a resistência ao desgaste dos vernizes de alto tráfego, assim chamados por sua alta resistência à abrasão, e que são o “coração” do sistema de revestimento, pois tanto a sua espessura quanto a sua composição química determinarão importantes propriedades como resistência à abrasão, elasticidade, entre outras (BIESBROUCK, 2005).

Diferentes granulometrias foram testadas para análise da influência do tamanho da partícula nas propriedades do filme, bem como diferentes quantidades e combinações com outras cargas, como o óxido de alumínio, por exemplo, que embora muito utilizado para conferir resistência à abrasão aos vernizes curados por radiação ultravioleta, diminui o tempo de vida dos equipamentos de aplicação dos vernizes de alto tráfego, devido a sua alta abrasividade.

A parte experimental deste trabalho foi realizada na Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack, situada em Cajamar.

Por meio de buscas na literatura não foi encontrado nenhum artigo ou trabalho que mencionasse o aproveitamento de vidros laminados, nem de seus componentes vidro soda-cal e filme de PVB, na fabricação de revestimentos (tintas e/ou vernizes) para proteção da madeira ou outros substratos; portanto, não foi possível obter dados para comparação.

1.2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é encontrar uma aplicação para os vidros laminados após a separação do vidro soda-cal e do filme de PVB, materiais que os compõem.

O filme de PVB foi introduzido na formulação de um isolante para pisos de madeira, pois apresenta alta flexibilidade e alta aderência, como já mencionado anteriormente. Estas são características muito importantes para um isolante que, como primeira demão no processo, precisa suportar as variações sofridas pelo substrato; portanto, ele deve ser flexível e possuir alta aderência na madeira para que as outras demãos de produtos que venham a ser aplicadas em um processo de revestimento para piso possam apresentar boa aderência sobre o substrato por meio do isolante. O filme de PVB foi adicionado a uma formulação curada por radiação ultravioleta em diferentes quantidades e as propriedades das diferentes misturas foram estudadas.

Os vidros de baixa granulometria foram utilizados como carga para aumentar a resistência à abrasão dos vernizes curados por radiação ultravioleta graças à dureza do principal componente de sua formulação, que é o SiO_2 .

Foram estudados dois tamanhos de partículas diferentes deste material, o vidro malha 200 e o vidro malha 325, e em diferentes porcentagens, variando de 5% a 30% de vidro na formulação, para a avaliação da interferência do tamanho e da quantidade do vidro na resistência à abrasão dos vernizes formulados.

Além disto, realizaram-se combinações do vidro com o óxido de alumínio (carga muito utilizada para aumentar a resistência à abrasão de revestimentos) para avaliar possíveis efeitos sinérgicos entre as mesmas.

Além da resistência à abrasão, outros ensaios foram feitos com os vernizes preparados com os vidros, como a interferência dos mesmos na cura por radiação ultravioleta, na estabilidade dos vernizes e na degradação dos filmes contendo este material.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo será iniciado com uma sucinta descrição de vidros laminados, material que será utilizado neste trabalho (como já foi dito anteriormente), destacando o poli(vinil butiral) – PVB – suas principais características e aplicações. A seguir, tem-se uma breve exposição sobre vidros, suas composições químicas e principais características.

No item 2.2 são descritos os pisos de madeira, onde foram aplicados os vernizes desenvolvidos com os resíduos do vidro laminado. Neste item serão vistos os processos de pintura dos mesmos, com os principais tipos de máquinas utilizados, os produtos envolvidos na pintura e, por fim, uma breve explanação sobre resistência à abrasão, característica principal dos pisos.

O assunto tratado no último item deste capítulo é tintas e vernizes curados por radiação ultravioleta, tipo de verniz mais utilizado para pisos de madeira que já vêm prontos da fábrica e os que foram desenvolvidos com os resíduos de PVB e vidro. Proceder-se-á também uma abordagem sobre os equipamentos, a tecnologia e as matérias-primas envolvidas nesse tipo de cura.

2.1. Vidros laminados

2.1.1. Introdução

O vidro laminado é definido como tendo pelo menos duas chapas de vidro unidas por um filme plástico para garantir que, quando rompido por forças externas, a maioria dos pedaços dos vidros quebrados permaneça no filme plástico. O vidro laminado tem melhorado a segurança quando comparado com os vidros temperados. O filme plástico é de poli(vinil butiral) e é flexível, apresentando alta resistência mecânica, além de evitar que os fragmentos de vidro quebrado se espalhem e o vidro colapse, também é resistente à penetração de um objeto que possa colidir contra o mesmo (HONDA, 2004).

Desde 1940 o poli(vinil butiral) vem sendo utilizado na fabricação de vidros laminados em substituição ao acetato de celulose. Algumas das vantagens para esta

substituição são: aderência superior ao vidro, maior resistência, maior estabilidade à exposição à luz solar, forma um filme mais claro e não é sensível à água (BILLMEYER, 1984; NYLÈN; SUNDERLAND, 1965).

Portanto, os vidros laminados são compostos pelo “sanduíche” vidro/PVB/vidro e sua preparação se dá mediante a colocação do filme de PVB entre duas ou mais chapas de vidro soda-cal. Este conjunto é então encaminhado para a autoclave e submetido a pressões e temperaturas adequadas (HALLENSLEBEN, 1992; SAUNDERS, 1988).

Atualmente, a maioria dos pára-brisas de automóveis fabricados no mundo inteiro é feita de vidro laminado. Além de oferecer mais segurança do que o vidro temperado, o vidro laminado pesa 11% menos, considerando os dois com a mesma espessura, e o tempo de resistência de intrusão do vidro laminado é de 20-30 segundos, ou seja, 10 vezes maior do que o do vidro temperado (SOLUTIA, 2005).

Além da sua utilização na indústria automotiva como pára-brisa, os vidros laminados também são empregados na construção civil, em aplicações arquitetônicas e residenciais, e em aeronaves (TROY, 2005).

2.1.2. Processo de fabricação dos vidros laminados

O processo de laminação começa com a preparação dos vidros, sendo que a lavagem dos mesmos é um passo crítico para obter-se um laminado com boa qualidade visual e com boa adesão do laminado final. As chapas de vidro devem estar bem limpas para que nenhuma substância estranha atrapalhe a aderência do PVB sobre elas. Utiliza-se normalmente água aquecida em torno de 40°C - 60°C na primeira lavagem e água com baixo teor de sais na segunda lavagem (SOLUTIA, 199?).

O próximo passo é a disposição do PVB sobre o vidro e é importante frisar que o filme de PVB utilizado deve ser cortado de forma que exceda o tamanho das chapas de vidro para compensar qualquer encolhimento que possa ocorrer no filme durante a laminação (SOLUTIA, 199?). Por isto a quantidade gerada de aparas de PVB é grande. Além disto, deve-se ter um bom alinhamento das peças de vidro para evitar quebras durante os processamentos seguintes.

No processo de desaeração do laminado, que vem a ser o próximo, além da rugosidade do filme de PVB (que será descrito mais detalhadamente no item 2.1.3.3.), cuidados especiais devem ser tomados durante a laminação para que bolhas de ar não fiquem contidas no vidro laminado; para isto existem três processos principais:

- aquecer o “sanduíche” e colocá-lo entre rolos que “espremam” o ar para fora no comprimento do laminado;
- colocar um anel flexível conectado a uma fonte de vácuo ao longo do perímetro do laminado para que o ar seja evacuado;
- colocar o laminado em “bolsas” especiais que são conectadas a uma bomba de vácuo (SOLUTIA, 199?).

Após a desaeração e para a finalização do processo de laminação, o vidro laminado vai para a autoclave, onde a alta temperatura e a pressão promovem um contato íntimo entre o PVB e o vidro, o que é necessário para o total desenvolvimento do desempenho do laminado e permite que todo o ar seja dissolvido e disperso. Um ciclo típico de autoclave para a produção de vidros laminados é mostrado na Figura 1.

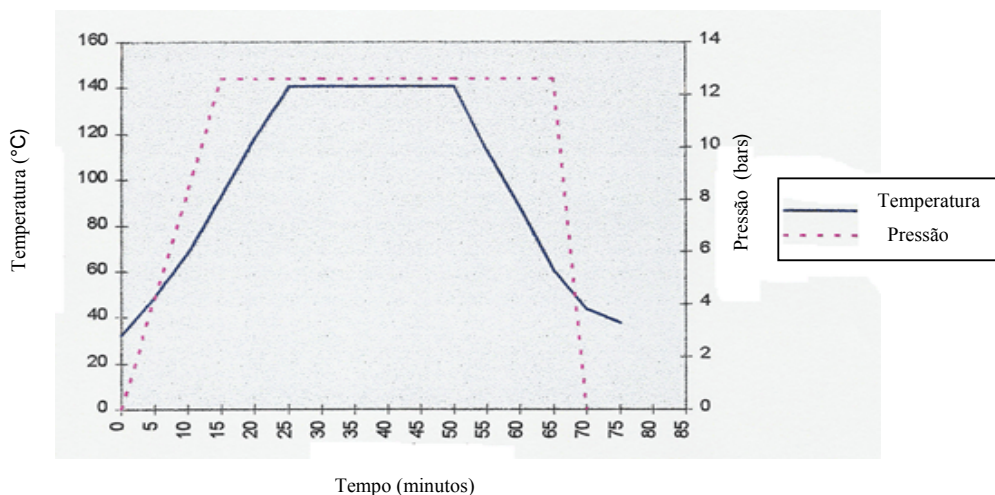


Figura 1 – Processo típico de autoclave na fabricação de vidros laminados (SOLUTIA, 199?)

Como se observa na Figura 1, o ciclo da autoclave se divide em três etapas: a rampa de subida (tanto da temperatura quanto da pressão), o tempo de permanência na

temperatura/pressão adequadas e a rampa de descida da temperatura. Deve-se notar que quando do decréscimo da temperatura, a pressão se mantém alta para evitar a formação de bolhas e só diminui quando a temperatura chega a aproximadamente 50°C. Dependendo da espessura do vidro e do tamanho da autoclave, as condições podem variar e devem ser estudadas para cada caso (SOLUTIA, 199?).

Nos itens a seguir, serão discutidos os materiais utilizados para a fabricação dos vidros laminados: o PVB e o vidro.

2.1.3. Poli(vinil butiral) – PVB

2.1.3.1. Introdução

O poli(vinil butiral) – PVB – é um polímero que pertence ao grupo dos poli(vinil acetais). O nome poli(vinil acetal) é genericamente aplicado ao grupo de polímeros derivado da reação do poli(vinil álcool) com aldeídos na presença de um catalisador ácido (NYLEN; SUNDERLAND, 1965; SAUNDERS, 1988; LINDEMANN, 1971). Deste grupo, o poli(vinil butiral) e o poli(vinil formal) são comercialmente importantes, sendo que o PVB é o mais representativo. Todos os outros poli(vinil acetais) têm sido utilizados em casos isolados, ou seja, em aplicações especiais (HALLENSLEBEN, 1992). O poli(vinil butiral) é obtido pela reação de policondensação do poli(vinil álcool) com butiraldeído na presença de um catalisador ácido, como, por exemplo, o ácido sulfúrico (BILLMEYER, 1984). O produto formado contém grupos acetato e hidroxilas residuais, o que faz com que o PVB seja um terpolímero e possua a seguinte estrutura química (HALLENSLEBEN, 1992; SEYMOUR; CARRAHER, 1996):

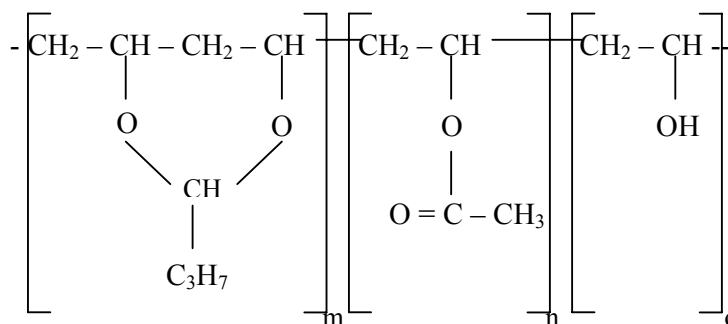


Figura 2 – Estrutura química do PVB (WACKER, 2001).

2.1.3.2. Propriedades do PVB

As propriedades químicas e físicas relativas ao poli(vinil butiral) variam conforme o seu grau de polimerização e segundo as diferentes quantidades dos grupos butiral, acetato e hidroxila (WACKER, 2001).

O filme de poli(vinil butiral) é um polímero amorfo e transparente e com baixo grau de acetalização torna-se solúvel em água. Não raro os polímeros com maior acetalização são os mais importantes comercialmente e contém no máximo 1% - 3% em peso de grupos acetatos (HALLENSLEBEN, 1992). Como a acetalização, por razões estatísticas, é de no máximo 81,6% (molar), o poli(vinil butiral) sempre conterá no mínimo 7% (em peso) de unidades vinil álcool. Na prática utilizam-se poli(vinil butirais) que contém aproximadamente de 9% a 30% em peso de unidades vinil álcool (WACKER, 2001).

O interesse no poli(vinil butiral) está baseado em sua estrutura, pois possui unidades poliméricas hidrofóbicas e hidrofílicas que variam conforme a concentração dos dois grupos principais que o constituem: as unidades que contém o grupo butiral (hidrofóbicas) e as unidades vinil álcool que contém o grupo hidroxila (hidrofílicas).

As unidades hidrofóbicas dão ao polímero uma boa processabilidade termoplástica, solubilidade em diversos solventes, elasticidade, resistência mecânica e compatibilidade com muitas resinas e plastificantes (HALLENSLEBEN, 1992). A parte hidrofílica é responsável pela alta aderência em materiais inorgânicos e sem poros (como vidro e metal) e materiais orgânicos (como plásticos), alta resistência, habilidade para formação de ligações cruzadas e ação anticorrosiva (HALLENSLEBEN, 1992; PARKER, 1970).

Deve-se dizer também que o poli(vinil butiral) apresenta boa resistência à abrasão, excelente estabilidade à luz, calor e agentes atmosféricos (PARKER, 1970).

Todos os poli(vinil butirais) são solúveis em álcoois, éteres glicólicos e misturas de álcoois com hidrocarbonetos aromáticos, ésteres e cetonas (misturas de 40% de álcool e 60% de ésteres, cetonas ou hidrocarbonetos aromáticos produzem soluções de viscosidades mais baixas). São insolúveis em hidrocarbonetos alifáticos (HALLENSLEBEN, 1992; PARKER, 1970).

O poli(vinil butiral) tem boa compatibilidade com vários plastificantes, como, por exemplo, os ésteres dos ácidos ftálico, sebácico, ricinoléico e cítrico, além de outros importantes plastificantes, como os éteres e ésteres de etileno glicol (HALLENSLEBEN, 1992).

2.1.3.3. Aplicações

As duas aplicações mais importantes do PVB são: produção de vidros laminados e tintas (WACKER, 2001).

Vidros laminados

Para a produção de vidros laminados, o PVB deve ter alta massa molar, com 17% a 19% em massa de unidades vinil álcool, 78% a 80% em massa de unidades vinil butiral e menos de 2% de unidades vinil acetato para possuir a resistência ao rasgo necessária para a aplicação e uma máxima aderência ao vidro (NYLÉN; SUNDERLAND, 1965; SAUNDERS, 1988; LINDEMANN, 1971; VALERA, 2005).

O filme de PVB empregado nos vidros laminados contém aproximadamente 30% em massa de plastificante, e dentre os mais utilizados estão o tetraetileno glicol diheptanoato (utilizado pela DuPont Chemical Co.), trietileno glicol di-2-etilhexanoato, butil benzil ftalatos e dibutil sebacato (utilizados pela Monsanto Chemical Co. e Union Carbide). O processo industrial utilizado para a produção do filme de PVB é a extrusão, onde o terpolímero de PVB puro, na forma de pó, é misturado com o plastificante e extrudado numa temperatura acima de 150°C (VALERA, 2005). Pequenas quantidades de outros materiais, como agentes de controle de aderência, agentes bloqueadores de radiação ultravioleta e pigmentos, podem ser adicionadas (SOLUTIA, 1997).

Além de sua composição química, uma outra característica importante do filme de PVB, é a sua rugosidade, que facilita a saída de ar durante a preparação do laminado. Se a rugosidade for muito baixa, os canais de evacuação do ar se fecham prematuramente e as bordas do filme são seladas antes de a desaeração estar completa. Por outro lado, se os canais são muito profundos, pode ser difícil remover

todo o ar antes de a superfície do filme ser encostada na superfície do vidro, o que resulta em bolhas de ar visualmente aparentes no vidro laminado (MONSANTO, 1985).

Tintas

Em virtude de sua elasticidade, boa aderência, excelentes propriedades mecânicas e notável resistência química, o PVB é uma matéria-prima importante para a indústria de tintas, sobretudo para revestimentos de metais (HALLENSLEBEN, 1992; LINDEMANN, 1971).

Por causa dos grupos hidroxila, o PVB pode reagir com outras resinas, tais como resinas fenólicas, epóxi, melamínicas e uréicas, porém é necessário aquecimento para que a reação ocorra (HALLENSLEBEN, 1992; WACKER, 2001).

Devido a sua propriedade excelente de umectação de pigmento e aderência sobre vários substratos, o PVB também é utilizado na fabricação de tintas de impressão (REINTHALER, 2004).

Produtos para madeira, como seladoras e acabamentos, podem ser formulados com PVB e apresentam boa resistência à umidade, flexibilidade (mesmo a baixas temperaturas) e resistência ao impacto (PARKER, 1970; LINDEMANN, 1971).

Além disso, o PVB apresenta excelente aderência sobre madeira, graças ao grupo hidroxila presente na celulose e na lignina – principais constituintes da madeira –, e por isso seladoras e fundos podem tê-lo em sua formulação. O PVB também contribui para uma boa adesão entre camadas de tintas e quando utilizado em acabamentos pode proteger a madeira das alterações de cor causadas pela luz (SOLUTIA, 1999a; SOLUTIA, 1999b).

2.1.4. Vidro

Como já mencionado, o vidro utilizado na fabricação de vidros laminados é o do tipo soda-cal, provavelmente o menos caro e mais usado comercialmente, sobretudo em garrafas, janelas e lâmpadas fluorescentes e incandescentes. Eles são facilmente fundidos e moldados (VARSHNEYA, 1994; DOREMUS, 1994). Estima-se que este

tipo de vidro corresponda a 90% de todo vidro produzido (BOYD; DANIELSON; THOMPSON, 1994).

O vidro soda-cal é composto basicamente de sílica – SiO_2 (cerca de 72%), óxidos de sódio – Na_2O (cerca de 15%) e cálcio – CaO (cerca de 4%), que juntos totalizam 90% dos óxidos presentes neste tipo de vidro. Daí a origem do nome, que está ligada à sua composição. Os demais óxidos encontrados neste tipo de vidro são: boro – B_2O_3 (cerca de 1%), alumínio – Al_2O_3 (cerca de 2%) e magnésio – MgO (cerca de 4%) (DOREMUS, 1994). A alumina aumenta a durabilidade, enquanto o MgO previne a devitrificação (BOYD; DANIELSON; THOMPSON, 1994).

Na Figura 3 é mostrado o fluxograma do processo de fabricação típico de um vidro soda-cal.

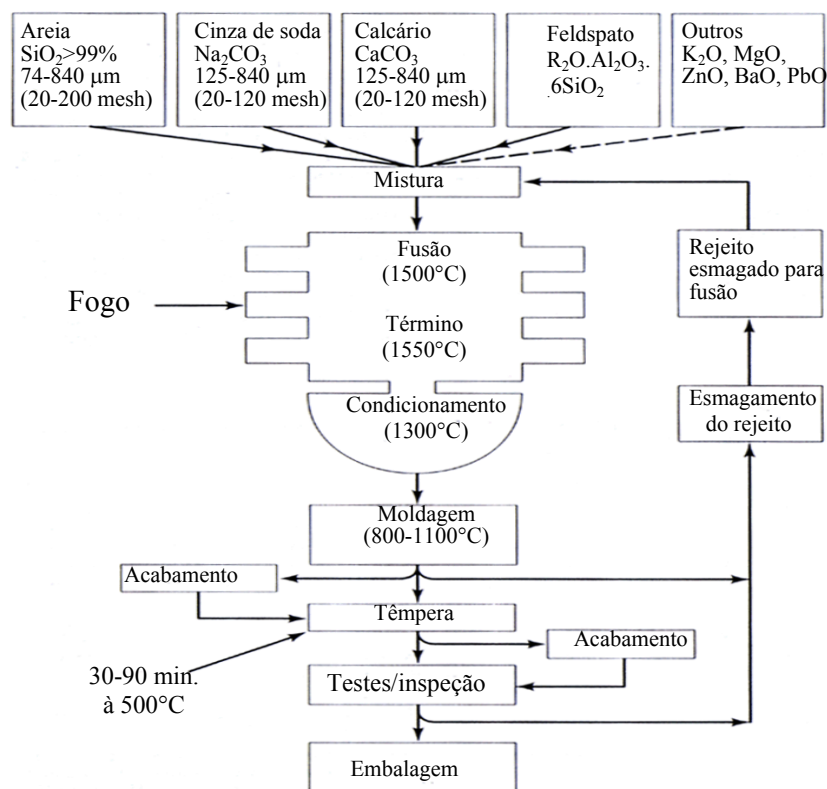


Figura 3 – Processo de fabricação do vidro soda-cal (BOYD; DANIELSON; THOMPSON, 1994)

O vidro soda-cal apresenta boa durabilidade química, alta resistividade elétrica e boa transmissão na região do visível (VARSHNEYA, 1994).

Uma outra característica importante do vidro é a sua dureza. Na escala de dureza Moh's, o vidro apresenta uma dureza entre a da apatita, de valor igual a 5, e a do quartzo, de valor igual a 7. Somente alguns materiais conseguem riscá-lo, como o diamante, a ágata (SiO_2 amorfa) e o carbureto de silício. Além disso, o próprio vidro pode ser utilizado como abrasivo (JONG, 1989).

A existência de ligações não satisfeitas na superfície do vidro (Si- e Si-O-) é responsável pelo surgimento de grupos hidroxila, uma vez que estas ligações reagem rapidamente com a água da atmosfera formando grupos silanol (Si-OH). A espessura e o arranjo estrutural da camada hidratada da superfície dependem da composição do vidro, da sua história térmica, da umidade e do tratamento de superfície depois da fusão e do resfriamento (DOREMUS, 1994).

É o grupo silanol que apresenta grande afinidade com o PVB, formando ligações do tipo ligação de hidrogênio e fazendo com que a adesão entre ambos seja muito boa, de modo a possibilitar a fabricação de vidros laminados com este polímero.

No item 2.2 serão discutidos os pisos de madeira, aplicação final do reaproveitamento do vidro laminado.

2.2. Pisos de madeira

2.2.1. Introdução

Entre os diferentes tipos de pisos encontrados no mercado (PVC, cerâmicos, carpetes, entre outros), o piso de madeira é o preferido graças à sua estética, conforto e higiene. Entretanto, esta madeira deve ser protegida de manchas e ações do tempo, para isto é necessário que receba a aplicação de uma camada protetora.

Dentre os diversos tipos de revestimentos possíveis para os pisos de madeira, um dos mais utilizados industrialmente é o revestimento curado por radiação ultravioleta, que possui alta resistência química e à abrasão, além da alta produtividade (BLEUS, 2005; VALDES-AGUILERA, 2005).

Atualmente, pode-se dizer que a tecnologia de cura por radiação ultravioleta está bem estabelecida na fabricação de pisos pré-acabados e provavelmente abarca 100% desse segmento de mercado (MENZEL; BIEHLER; LOKAI, 2005).

Segundo Sparks, a resistência à abrasão desse tipo de revestimento é incomparável e muito maior do que revestimentos tradicionais à base de solvente ou base água (SPARKS, 2004).

Até 1985, o domínio das tintas catalisadas com ácido na área de pisos de madeira era indiscutível; porém, com o problema de emissão de formaldeído e dos longos tempos de secagem desse tipo de revestimento, deu-se a substituição pelo de cura por radiação ultravioleta e atualmente os pisos de madeira pré-acabados são quase que totalmente revestidos com produtos curados por radiação ultravioleta (DUFOUR et al., 1991; BANKOWSKY, 1997). A utilização de resinas de alta qualidade na formulação dos produtos UV e a combinação de aditivos e cargas para o aumento da resistência ao risco e à abrasão permitem a formulação de vernizes com tempo de vida longo e é possível dar uma garantia de 20-25 anos no piso revestido com produtos UV, como são comumente chamados os produtos de cura por radiação ultravioleta (VALDES-AGUILERA, 2001).

As tintas e vernizes curados por radiação ultravioleta serão apresentados mais detalhadamente no item 3, enquanto os vários tipos de pisos de madeira, exemplos de linhas de pintura de pisos e a resistência à abrasão, característica essencial para os pisos, serão discutidos nos itens a seguir.

2.2.2. Tipos de pisos de madeira

Os pisos de madeira mais conhecidos e utilizados atualmente são os pisos de madeira maciça e os engenheirados (compostos em camadas). Os pisos de madeira maciça, em geral, são feitos com madeiras nobres, ao passo que os pisos engenheirados são constituídos de diferentes materiais, como, por exemplo, painéis de compensados¹,

¹ Os compensados são chapas compostas de lâminas cruzadas entre si ou lâminas em combinação com o miolo de sarrafeado ou outro tipo de chapa, à base de madeira (REMADE, 2005).

MDF², HDF³ e aglomerado⁴, revestidos com lâminas de madeira ou papéis melamínicos (ABIMCI, 2005; JANKOWSKY; LUIZ; ANDRADE, 2004).

Os dados de produção e consumo de pisos de madeira apresentaram um expressivo crescimento nos últimos anos. No histograma da Figura 4 são mostrados a produção e o consumo dos pisos engenheirados e maciços no Brasil. A diferença entre os volumes produzidos e consumidos corresponde aproximadamente aos volumes exportados (ABIMCI, 2005).

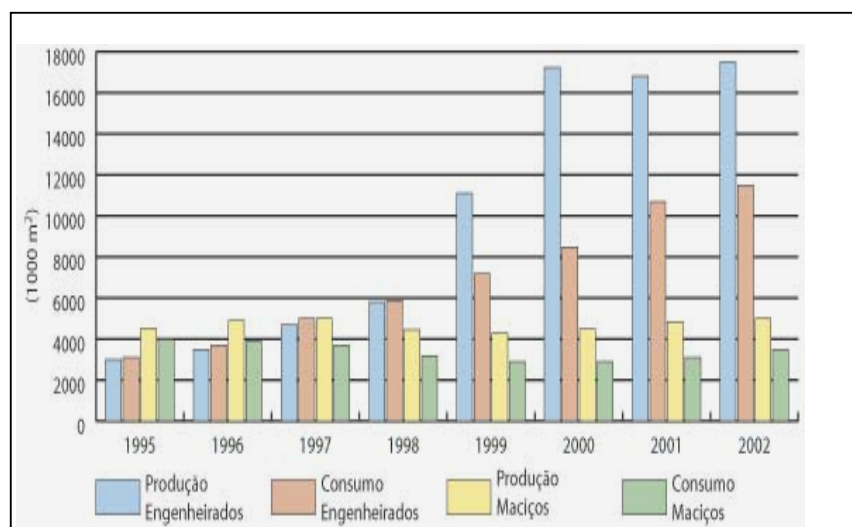


Figura 4 - Produção e consumo: pisos engenheirados e maciços (ABIMCI, 2005)

Para a fabricação de pisos de madeira, os tipos de madeira mais utilizados, bem como algumas de suas características, estão apresentados na Tabela 1.

² O MDF (*medium density fiberboard*) é uma chapa plana de média densidade, produzida com fibras de madeira. As fibras são aglutinadas entre si pela adição de resina sintética consolidada pela ação conjunta de pressão e temperatura.

³ O HDF (*high density fiberboard*) é uma chapa plana de alta densidade, produzida com fibras de madeira. Similar ao MDF só com a densidade maior.

⁴ O aglomerado é uma chapa plana, produzida com partículas de madeira. Estas partículas são aglutinadas com resina sintética, consolidadas sob a ação conjunta de calor e pressão, resultando numa chapa maciça, especialmente projetada para a indústria de transformação (REMADE, 2005).

**Tabela 1 - Tipos de madeiras utilizadas para piso e suas características
(INDUSPARQUET, 2005)**

Nome Vulgar	Nome Científico	Dureza Janka ⁵ Kgf	Contrações % ⁶	
			Radial	Tangencial
Roxinho	<i>Peltogyne recifensis</i>	1401	4,4	7,9
Ipê	<i>Tabebuia sp</i>	1102	4,3	7,2
Jatobá-Mirim	<i>Guibourtia humenifolia</i>	1090	-	-
Jatobá	<i>Hymenaea sp</i>	1067	3,1	7,2
Cabreúva-Vermelha	<i>Miroxylon balsamum</i>	1034	4,0	6,7
Cumarú	<i>Dipteryx odorata</i>	998	5,3	8,2
Sucupira	<i>Diploptropis purpurea</i>	973	5,6	8,4
Muiracatiara	<i>Astronium lecointei</i>	789	3,3	6,3
Pau-Marfim	<i>Balfourodendron riedelianum</i>	697	4,9	9,6
Perobinha	<i>Aspidosperma sunbincanum</i>	620	4,0	7,0
Amendoim	<i>Pterogyne nitens</i>	609	3,5	6,5
Eucalípto	<i>Eucalyptus grandis</i>	580	5,5	11,6
Amêndola	<i>Mimosa scabrella</i>	507	5,0	12,8
Carvalho Americano	<i>Quercus alba</i>	408	-	-

Dureza Janka abaixo de 800 corre-se o risco de haver marcas de salto de sapato, objetos pontiagudos, entre outros.

Os pisos de madeira maciça podem ser subdivididos em:

⁵ A dureza Janka é um teste mecânico que visa determinar a capacidade que a madeira tem em resistir à penetração de um corpo sólido ou abrasivo (SILVA; SOUZA, 1992). É uma variação do método Brinell e é definida pela força necessária para penetrar, até a metade do diâmetro, uma esfera de aço de diâmetro 11,28 mm (0,444 in). O resultado é, portanto, uma força e não há um padrão de unidade. Nos Estados Unidos é usada libra-força; em alguns países europeus, quilograma-força ou Newton ou quilonewton (SITE DE CIÊNCIAS DOS MATERIAIS; KELLY; WILLIAMS; PENDLEBURY, 2003).

⁶ A madeira, à medida que perde água, contrai-se e isto ocasiona variação nas suas dimensões. Por esta razão, a contração é uma propriedade física da madeira de grande importância para sua utilização em móveis, esquadrias e assoalhos, pois é como um fator de estabilidade dimensional da madeira (SILVA; SOUZA, 1992). Na Figura 5 é mostrada a diferença entre o corte radial e o corte tangencial (INDUSPARQUET, 2005).

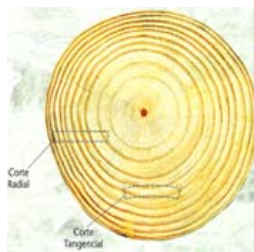


Figura 5 – Corte radial e tangencial da madeira (INDUSPARQUET, 2005)

- **Assoalhos:** são réguas de madeira maciça com comprimento, espessura e larguras variáveis, e são encontradas as seguintes faixas, respectivamente: 1,5 a 5,5 m; 1 a 2 cm e 6 a 19 cm. Sua instalação é feita diretamente sobre o contrapiso por barroteamento (pequenas peças de madeira embutidas no contrapiso onde as peças são fixadas). Lateralmente as peças são encaixadas. São muito duráveis e o acabamento final apresenta bom aspecto (INDUSPARQUET, 2005; REMADE, 2005). Uma foto de assoalho pode ser observada na Figura 6.

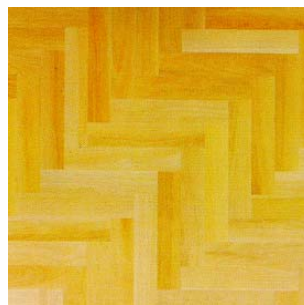


**Figura 6 - Assoalho de Perobinha revestido com vernizes UV
(INDUSPARQUET, 2005)**

- **Tacos e *parquets*:** os tacos são pequenas placas de madeira maciça com tamanhos variáveis (em geral, o comprimento varia de 25 a 60 cm, a espessura de 1 a 2 cm e a largura de 5 a 10 cm) e os *parquets* são placas compostas por pequenos tacos rejuntados, formando mosaicos. Eles são colados diretamente sobre o contrapiso (INDUSPARQUET, 2005; REMADE, 2005). Nas Figuras 7a e 7b é exemplificado esse tipo de piso.



(a)



(b)

Figura 7 – (a) Parquet, (b) Tacos de marfim (INDUSPARQUET, 2005)

Os pisos engenheirados, por sua vez, são subdivididos em:

- **Carpets de madeira:** são constituídos por lâminas de madeira com base de compensado com cerca de 7 mm de espessura e dimensões variáveis. São do tipo flutuantes em que as lâminas são assentadas sobre manta plástica e fixadas lateralmente por colagem. Podem ser instalados sobre pisos já existentes (REMADE, 2005).

Na Figura 8 é mostrado um exemplo de carpete de madeira.



Figura 8 – Carpete de madeira revestido com vernizes UV (NOVOPISO, 2005)

- **Laminados:** são régua de material composto, com cerca de 8 mm de espessura, prensadas e resinadas, reproduzindo na superfície padrões de madeira. As régua são fixadas entre si por colagem e apoiadas no piso. Possuem encaixe lateral entre as peças e podem ser instaladas, também, sobre pisos já existentes. A aparência geralmente é artificial. Os pisos laminados correm menos risco de empenar do que os pisos maciços porque o miolo (aglomerado, HDF ou MDF) se movimenta menos do que a madeira (REMADE, 2005). Na Figura 9 são mostradas as camadas constituintes de um laminado.

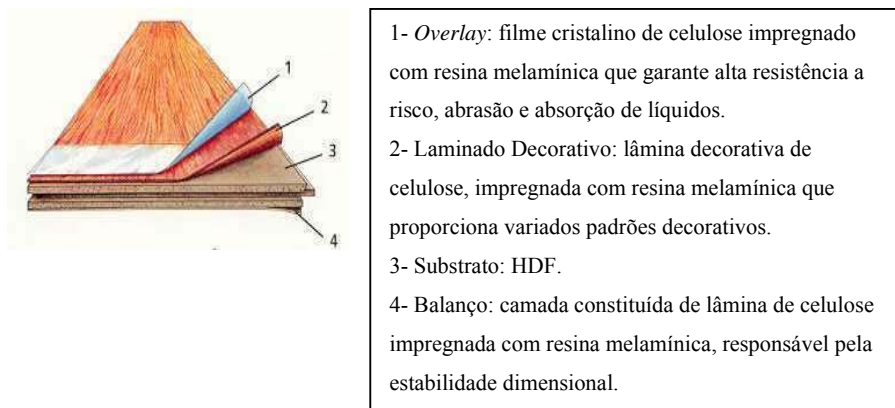


Figura 9 – O piso laminado de alta resistência e as camadas que o formam (ABIPLAR, 2005)

Além desses tipos de pisos, existe ainda um processo utilizando o HDF como substrato em que, em vez da aplicação da lâmina decorativa e do *overlay*, como nos pisos laminados, aplicam-se tintas e vernizes UV e base água. O processo utilizado basicamente consiste em:

- 1 demão de aproximadamente 10 g.m^{-2} de um verniz base água para nivelar o substrato;
- 1 demão de aproximadamente 20 g.m^{-2} de um primer pigmentado base água com a cor aproximada da madeira que se quer imitar;
- 1 demão de aproximadamente 3 g.m^{-2} de uma tinta de impressão aplicada em um cilindro com o desenho imitando veios da madeira;
- 2 ou 3 demãos de um verniz UV alto tráfego (ver item 2.2.3.2.), totalizando 90 g.m^{-2} ;
- 1 demão de um fundo UV lixável (ver item 2.2.3.2.) de aproximadamente 40 g.m^{-2} ;
- 1 demão de aproximadamente 10 g.m^{-2} de um acabamento UV com boa resistência ao risco.

Esse tipo de piso apresenta um aspecto mais “natural” do que o laminado e atende a exigências altas de resistência à abrasão, risco e resistência química, e pode ser uma saída para a reserva natural limitada de madeiras utilizadas na fabricação de pisos. Desde 2004 esse tipo de piso também está sendo classificado como laminado (VAHLHAUS, 2005).

Tanto nos pisos maciços quanto nos engenheirados, com exceção dos pisos laminados, é possível o acabamento com tintas e vernizes UV, e diferentes processos de aplicação são utilizados. No item 2.2.3 serão descritos alguns dos processos mais usuais para o revestimento dos pisos empregando a tecnologia UV.

2.2.3. Processos de pintura de pisos de madeira

A madeira passa por uma série de etapas antes de ir para a linha de pintura. Resumidamente são elas:

- Corte da tora: em primeiro lugar retira-se a casca, transformando a tora em tábuas ou pranchas de 26 ou 27 mm de espessura e de 80 mm de largura;

- Secagem: antes de tudo faz-se a pré-secagem, que pode ser realizada ao ar livre e demorar de 6 a 7 meses – após esse período as tábuas terão de 25% a 30% de umidade –, e em seguida faz-se a secagem propriamente dita, em ambientes com temperaturas mais altas que a ambiente, a qual pode durar 15 dias. A taxa de umidade alcança então de 8% a 12%, dependendo da espécie;

- Usinagem: o procedimento irá variar de acordo com o tipo de piso que será preparado (tacos, *parquets* ou carpetes de madeira). Os tacos e assoalhos são os mais simples, pois as tábuas são passadas na plaina ou máquina de quatro faces e após a plainagem a lâmina é levado à dupla frisadora para a ranhura da borda. Já a fabricação dos *parquets* compreende três operações: corte, plainagem e laminação, e a pré-união (colagem) das lâminas em painéis se faz quase sempre mecanicamente. No carpete de madeira as camadas que o constituem são preparadas separadamente, a tábua é aplainada e seccionada transversalmente, de forma a obterem-se blocos, e em seguida serrada no comprimento da espessura para transformar-se em lâmina. Essa lâmina é então colada ao compensado, onde o conjunto passa por uma prensa e depois por uma calibradora que lhe faz ranhuras e frisos nas faces laterais e inferior (SILVA; BITTENCOURT, 2002).

Após essas etapas, os pisos que serão envernizados com revestimentos curados por UV vão para as linhas de pintura. Os processos de pintura, e conseqüentemente as linhas de pintura, podem variar muito dependendo das características que se deseja obter, como, por exemplo, resistência à abrasão, peça com poros selados, entre

outras. Antes de exemplificar as linhas de pintura, porém, serão abordados os tipos de equipamentos utilizados nessas linhas e os produtos mais comumente encontrados para o revestimento dos pisos.

2.2.3.1. Equipamentos utilizados nas linhas de pintura de pisos de madeira

O equipamento mais utilizado industrialmente para a aplicação dos vernizes sobre os pisos de madeira, por causa da superfície plana destes, é a máquina de rolo. Entre as diferentes camadas utilizadas para constituir o revestimento dos pisos (requeridas para conferir ao piso a resistência à abrasão e química necessárias) pode-se utilizar o lixamento (para adesão de uma camada sobre a outra) ou uma semicura ou “gelificação” do verniz para que a próxima camada consiga aderir sobre este (DECAUX et al., 2003).

Portanto, os equipamentos mais utilizados nas linhas de pintura de pisos de madeira são: máquinas de rolo, lixadeiras e túneis de radiação ultravioleta. A seguir, esses equipamentos serão mais bem descritos.

Lixadeira

O lixamento é uma das etapas mais importantes de qualquer processo de pintura. Ele é responsável por uma série de fatores, quais sejam (SAYERLACK, 2005):

- calibração das peças na espessura desejada;
- remoção de marcas, resíduos de cola ou outros defeitos da superfície;
- remoção das partículas de madeiras que se elevam (arrepiam) por causa da umidade ou da aplicação de tintas ou vernizes;
- adesão entre a camada de verniz e a superfície da madeira, ou entre as camadas de verniz;
- redução do consumo de material, pois uma superfície de madeira mal lixada absorve mais material e provoca mais elevação das partículas da madeira (arrepia);
- contribuição para a qualidade final do acabamento, ou seja, o acabamento fica mais “liso”.

A escolha das lixas é um fator fundamental para o sucesso do processo de lixamento. Existe uma seqüência de uso das lixas e deve-se sempre começar com as lixas mais grossas, depois as médias e por fim as finas (NORTON, 2005).

As lixas são identificadas pela granulometria do material abrasivo contido nelas e que determina a capacidade de desbaste. Quanto mais grosso for o grão, menor é o número da lixa e mais abrasiva ela é. Em trabalhos com madeira geralmente são usadas lixas de grão 36 a 400 (SAYERLACK, 2005).

Na seqüência de lixamento, a lixa seguinte não pode exceder mais que 50% do grão usado anteriormente (NORTON, 2005). Se o trabalho for iniciado com a grana 80, a próxima lixa deverá ter 50% a mais de 80, isto é, 120. Esta é a condição adequada para o grão mais fino remover o risco deixado pelo grão mais grosso (SAYERLACK, 2005).

Na Figura 10 é mostrada uma lixadeira.

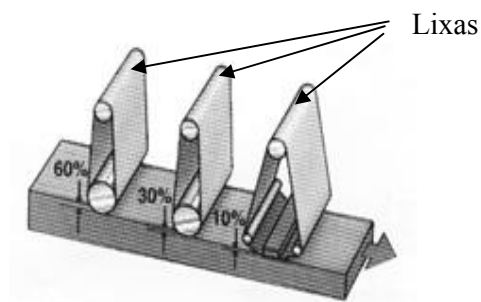


Figura 10 – Lixadeira utilizada em indústrias de revestimentos de madeira (SAYERLACK, 2005)

Máquina de rolo

A máquina de rolo é o método mais utilizado para a aplicação de tintas em superfícies planas. Essa técnica consiste em esparramar o produto a ser aplicado em um rolo que transfere o material para a superfície a ser envernizada mediante o contato do rolo com a superfície (CRAVER; TESS, 1975).

É utilizada para aplicação de diversos produtos, desde os primers⁷, fundos⁸ e acabamentos⁹, e é composta por dois rolos: um aplicador e outro dosador. Um esquema desse tipo de máquina encontra-se na Figura 11, e na Figura 12 pode-se observar uma máquina de rolo utilizada pelas indústrias.

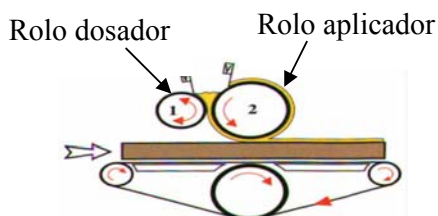


Figura 11 - Esquema de uma máquina de rolo (SAYERLACK, 2005)



Figura 12 - Máquina de rolo utilizada para aplicação de vernizes (BARBERÁN, 2005)

O primeiro rolo, chamado dosador, é constituído de um cilindro liso de aço retificado e cromado, podendo, possivelmente, ser reticulado. A pressão que é exercida por esse rolo sobre o rolo aplicador regula a quantidade de produto que se deseja aplicar. Normalmente, em uma regulagem na condição "normal", o rolo dosador gira na mesma velocidade periférica do rolo aplicador, e, caso haja uma diferença de velocidade entre os rolos, ocorrem defeitos na aplicação, assim como um desgaste rápido do rolo de borracha.

⁷ *Primer*, segundo a norma ASTM D16-00, é a primeira, de duas ou mais camadas, de uma tinta, verniz ou laca.

⁸ Fundos ou seladoras, segundo a norma ASTM D16-00, é uma composição líquida que previne a absorção excessiva das tintas nos poros da superfície dos substratos.

⁹ Acabamento ou *finish*, segundo a norma ASTM D16-00, é a tinta final de um processo de pintura e algumas vezes refere-se ao processo todo e que altera a textura, cor, sedosidade da superfície e outras propriedades que afetam a aparência do substrato. Neste trabalho, o acabamento referenciado será considerado como a tinta final do processo.

O rolo aplicador é constituído de um cilindro metálico revestido com um elastômero (borracha sintética, neoprene, poliuretano, entre outros). É de extrema importância a qualidade da borracha, pois, quando o equipamento está em operação, existe uma pressão exercida sobre o painel pelo rolo aplicador de borracha, que provoca uma ligeira deformação. A borracha deve voltar ao normal logo após a saída do painel da máquina. Se isso não ocorrer, surgirão defeitos nas peças subseqüentes a cada desenvolvimento do diâmetro do rolo. O mesmo defeito ocorrerá se a régua de limpeza existente sobre o rolo aplicador não for usada corretamente.

Os vários tipos de borracha se diferenciam pela dureza e resistência a solventes. O grau de dureza é medido em Shore com uma escala de 1 a 100; no caso de aplicação de produtos para madeira, é recomendado que a dureza fique entre 20 e 60 Shores. Os rolos de borracha mais macios, em torno de 30 Shores, servem para aplicação de produtos de baixa viscosidade e para os tingidores, particularmente por aplicarem o produto molhando os poros em profundidade. Os rolos de borracha mais dura servem para produtos mais viscosos. Quanto mais alta é a viscosidade do produto, maior quantidade de produto se aplica, se forem usadas as mesmas regulagens na máquina. Para aplicação de produtos UV, recomenda-se dureza entre 40 e 50 Shores.

Outra característica do equipamento são os rolos transportadores, que, em geral, são metálicos e revestidos de borracha com dureza de 80 Shores. Também se encontram equipamentos com esteiras de borracha para transporte. É importante que a velocidade do transporte seja a mesma do rolo aplicador, para não danificar o equipamento e não prejudicar a aplicação.

O equipamento também é, normalmente, dotado de uma régua de limpeza do rolo aplicador, que pode ser de metal ou plástico ou de materiais especiais, dependendo do equipamento. Essa régua ou "faca" deve exercer uma leve pressão sobre todo o comprimento do rolo aplicador, promovendo uma limpeza da superfície e retirando o excesso de tinta, para não ocorrer sobreposição de camadas de produto, ou seja, transferir camadas diferentes de tinta para os painéis. É importante que a régua seja sempre bem retificada, pois falhas ou "dentes" causados por batidas ou mau uso transferem defeitos para os painéis.

A camada de tinta aplicada por esse tipo de equipamento pode variar de 8-25 g.m⁻² e as variáveis são a dureza da borracha do rolo aplicador e da regulagem dos rolos, como já foi mencionado anteriormente (SAYERLACK, 2005).

Outro equipamento importante nas linhas de pintura que utilizam vernizes curados por radiação UV é o túnel de cura UV, que será descrito detalhadamente no item 2.3.3.

2.2.3.2. Produtos utilizados nas linhas de pintura de pisos de madeira

Para que os pisos apresentem a resistência à abrasão e química desejadas é necessária a aplicação de várias camadas, sendo que cada camada apresenta um determinado tipo de produto o qual irá desempenhar sua respectiva função (DECAUX et al., 2003; VALDES-AGUILERA, 2005).

A seguir, serão descritos os principais tipos de produtos e suas respectivas finalidades nas linhas de pintura de pisos de madeira que utilizam processos curados por UV.

Isolante (*primer*)

No Brasil, a primeira camada de verniz aplicada sobre o piso de madeira é usualmente denominada de isolante e não de *primer* como nos outros países. Esse isolante tem como função conferir a aderência entre a madeira e todo o sistema de vernizes que será aplicado sobre a mesma (BIESBROUCK, 2005).

Além disso, o isolante deve apresentar uma boa flexibilidade para que o revestimento dos pisos seja resistente ao arrancamento; o teste de arrancamento está descrito no item 3.2.4.2.3.2 (KELLY; WILLIAMS; PENDLEBURY, 2003).

A camada fina de isolante também influencia outras propriedades em que a aderência apresenta papel fundamental, tais como, por exemplo, aderência à fita, resistência ao risco, entre outras (BIESBROUCK, 2005).

A aderência dos vernizes UV em alguns tipos de madeiras utilizadas para piso é difícil e varia de acordo com o lote e com as fontes geográficas dessas madeiras.

Óleos residuais que a madeira exuda para a superfície antes e depois da aplicação dos vernizes; ácidos, aldeídos, cetonas e álcoois presentes em alguns tipos de madeiras; a alta densidade de algumas espécies de madeira e a estabilidade dimensional dos diferentes tipos de madeiras contribuem para a falta de aderência dos vernizes sobre esse substrato tão variável (KELLY; WILLIAMS; PENDLEBURY, 2003). Além disso, existem madeiras que exudam quinonas (que são inibidores de cura), como a Rosewood, Mansonia e Iroko, e outras, como o Ipê, que exudam componentes gordurosos, difíceis de isolar (BLEUS, 2005).

Por essa razão, o isolante empregado nos processos de revestimento dos pisos é de extrema importância. Existem vários tipos de isolantes utilizados nesses processos.

Os mais comuns são:

- *Isolantes curados por UV*: os mesmos são formulados com resinas e monômeros utilizados normalmente em formulações UV, porém adiciona-se de 3% a 5% de um poliisocianato. A quantidade de isocianato vai depender do tipo de madeira que está sendo utilizado. Madeiras tropicais geralmente necessitam de maiores quantidades (MENZEL; BIEHLER; LOKAI, 2005).

Esse procedimento apresenta algumas desvantagens, pois esses isolantes têm *pot-life*¹⁰; assim, a aderência nesse sistema só é alcançada depois de 24 horas, e, por fim, o sucesso desse tipo de aplicação depende das condições climáticas durante a sua aplicação, pois o isocianato reage com a umidade do ar (MEINE, 2001).

- *Isolantes UV à base de água*: são aqueles que apresentam o melhor resultado de aderência sobre pisos de madeira, pois são capazes de “inchar” as fibras da madeira, que são sensíveis à umidade, e apresentam menor viscosidade do que as formulações UV tradicionais, o que faz com que esse tipo de isolante penetre mais na superfície da madeira, estabelecendo uma

¹⁰ O *pot-life* de uma tinta é o tempo que o operador tem para trabalhar com o sistema de tinta a partir do momento em que ele é preparado para uso (neste caso, acelerado). Se o sistema no qual se está trabalhando é de dois componentes, ou seja, em que dois produtos são misturados para reagir e formar a película de tinta, então, a partir do momento em que os produtos são misturados, a tinta começa o processo de formação do filme (polimerização). O *pot-life* geralmente é medido em horas. (Disponível em: <http://web.umar.edu/~jstoffer/Coatings>. Acesso em: 28 set. 2005.)

ligação maior entre esta e o material (BLEUS, 2005; MEINE, 2001; GLOTFELTER; MENZEL, 2002).

A única desvantagem desse processo é que a água precisa ser removida antes da cura UV. De fato, muitas linhas de pintura já estão equipadas com túneis de radiação infravermelha antes do túnel de cura UV para a retirada da água (GLOTFELTER; MENZEL, 2002). Os isolantes UV à base de água podem ser formulados com emulsões aquosas de resinas acriladas que podem ser curadas por UV, com dispersões de resinas uretano-acriladas em água ou com resinas epóxi-acriladas ou poliéter-acriladas solúveis em água (BLEUS, 2005; MEINE, 2001). Vale salientar que quanto maior a quantidade de água contida na formulação, melhor a aderência do isolante sobre a madeira (MEINE, 2001; GLOTFELTER; MENZEL, 2002).

Para garantir uma boa aderência entre o isolante e as demais demãos de vernizes, o isolante pode ser pré-geleificado, ou seja, deve receber uma radiação UV suficiente para iniciar o processo de cura, porém que faça com que a superfície do filme fique pegajosa (e não curada totalmente), para que a próxima camada de verniz consiga aderir completamente sobre o isolante (GLOTFELTER; MENZEL, 2002).

Fundo alto tráfego

Esses fundos são o “coração” do sistema de revestimento, pois tanto a sua espessura quanto a sua composição química determinarão importantes propriedades, tais como resistência à abrasão, elasticidade, entre outras (BIESBROUCK, 2005).

Os fundos alto tráfego, assim chamados por sua alta resistência à abrasão, são geralmente formulados com resinas uretano-acriladas que apresentam alta resistência mecânica; quase sempre são flexíveis, com alta resistência química e boas propriedades de adesão (BARBEAU; MUZEAU; HIRSCH-ASKIENAZY, 1999). As resinas uretano-acriladas utilizadas nessas formulações devem ser preferencialmente de baixa viscosidade para que a quantidade de monômeros utilizada seja menor e para que estes não influenciem no desempenho do produto (MÜLLER, 2001).

Além desse tipo de resina, as epóxi-acriladas, as poliésteres acriladas e as poliéteres acriladas também podem ser utilizadas (MEINE, 2001).

Deve-se sempre lembrar, quando da escolha da(s) resina(s) para a formulação desses fundos, que oligômeros flexíveis são melhores para a resistência à abrasão e ao impacto do que os oligômeros rígidos (SARTOMER, 1997).

Para o aumento da resistência à abrasão adicionam-se à formulação desses fundos cargas com alta dureza, como, por exemplo, óxido de alumínio (corundum), sílicas com a superfície tratada e quartzo, sendo que a alumina e a sílica são as favoritas para essa aplicação (BAUER et al., 2005; KEIL et al., 1997).

Vários tipos de corundum podem ser utilizados e a resistência à abrasão também dependerá do tipo específico que está sendo empregado na formulação (MÜLLER, 2001). Algumas das desvantagens de se utilizar o óxido de alumínio (sobretudo quando este apresenta uma partícula muito angular) são: ação abrasiva que o óxido de alumínio apresenta sobre os equipamentos de aplicação, alta tendência de sedimentação na tinta e dificuldade para retrabalho (já que o revestimento formulado com ele não pode ser lixado com facilidade) (BAUER et al., 2005; MENZEL, 2005). Estudos recentes mostraram que a combinação de nanopartículas de sílica com micropartículas de corundum tem obtido ótimos resultados (BAUER et al., 2005).

Para que a resistência à abrasão desejada do piso de madeira seja obtida, deve-se aplicar, em geral, de 2 a 3 demãos (ou 60-70 g.m⁻²) desses fundos formulados com cargas de alta dureza, e entre essas demãos é necessário geleificar a camada e não curá-la totalmente, pois o lixamento desses fundos não é viável, uma vez que as cargas de alta dureza desgastam as lixas (BLEUS et al., 2005; KEIL et al., 1997).

Deve-se ressaltar que a resistência à abrasão está proporcionalmente ligada ao número de demãos do fundo alto tráfego, portanto, quanto maior o número de demãos do alto tráfego, maior a resistência à abrasão.

Fundo lixável

Os fundos, como já foi mencionado anteriormente⁸, são composições líquidas que previnem a absorção excessiva das tintas nos poros da superfície dos substratos. No caso dos processos de revestimentos de pisos de madeira, esses fundos são aplicados

sobre os fundos alto tráfego ou sobre o isolante para ajudar no “enchimento” dos poros da madeira e, sendo lixáveis, ajudam a corrigir imperfeições (ondulações deixadas pelas máquinas de rolo, por exemplo) das camadas anteriores por meio de um bom lixamento. Quando aplicados sobre os fundos alto tráfego, preparam a superfície para receber o acabamento.

Não raro, esses fundos geralmente são formulados com oligômeros epóxi-acrilados e com uma quantidade de cargas suficiente para permitir a transparência dessa camada e o seu bom lixamento.

Esse fundo geralmente tem pouca influência na resistência à abrasão do processo (BLEUS et al., 2005) e sua principal função é “fechar” a superfície (BIESBROUCK, 2005).

Acabamento alto tráfego

A denominação desse acabamento se deve não à sua alta resistência à abrasão, mas sim à sua alta resistência superficial (a ranhuras, riscos, química, entre outras). É o acabamento que dá a aparência final do sistema de revestimento (BIESBROUCK, 2005; SARTOMER, 1997).

Esse tipo de acabamento é formulado para um balanceamento das propriedades mecânicas do filme, como por exemplo, resistência ao risco, resistência ao impacto e resistência à abrasão; e para que isto ocorra misturas de oligômeros flexíveis e rígidos são utilizadas (SARTOMER, 1997).

Combinações de resinas uretano-acriladas e epóxi-acriladas são geralmente utilizadas para a formulação desse tipo de acabamento, e para melhorar a sua resistência ao risco e ranhuras pode-se adicionar uma resina poliéster modificada com grupos alílicos (MÜLLER, 2001). Ensaio demonstram que a utilização de oligômeros uretano-acrilados hexafuncionais apresentam melhor resistência ao risco do que os difuncionais, ou seja, quanto maior a funcionalidade (quantidade de grupos acrílicos), maior será a resistência superficial (POITOUX; CAVALIÉ, 2005).

Pode-se também utilizar ceras micronizadas, constituídas de polietileno ou de politetrafluoretileno (PTFE), e, dependendo do tipo de cera utilizada, as características obtidas serão: aumento do deslizamento da superfície do filme,

aumento da resistência ao risco, aumento da repelência à água e, em alguns casos, o aumento da resistência à abrasão (SCHOLZ et al. 2003).

Atualmente nanopartículas baseadas em sílica estão sendo utilizadas para aumentar a resistência ao risco desses acabamentos (MENZEL; BIEHLER; LOKAI, 2005; POITOUX; CAVALIÉ, 2005; VAHLHAUS, 2005).

2.2.3.3. Linhas de pintura para pisos de madeira

Na Figura 13 está exemplificada uma linha de pintura usualmente encontrada nas indústrias de fabricação de piso.

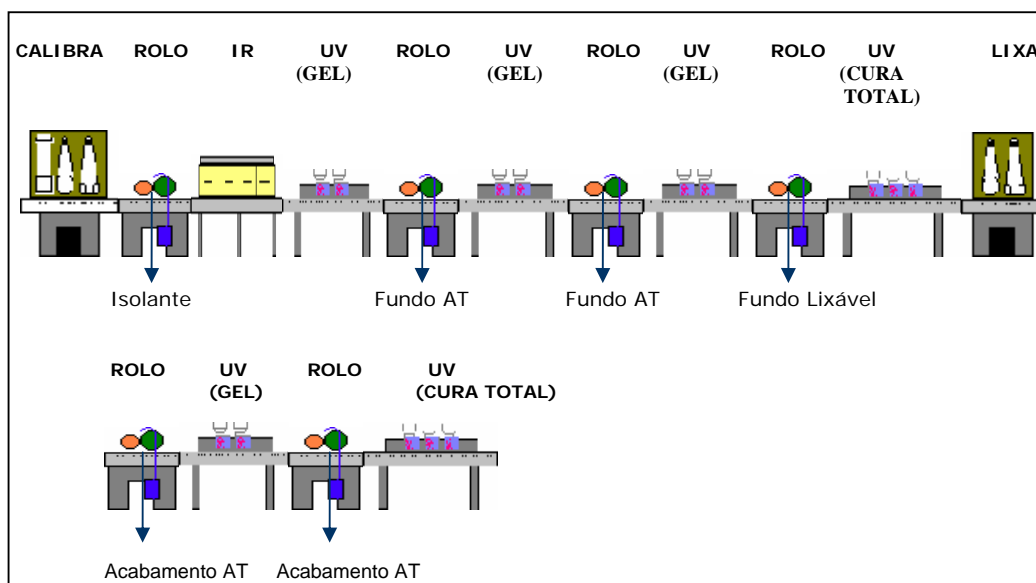


Figura 13 – Linha de pintura típica de piso de madeira (SAYERLACK, 2005)

Por meio da Figura 13 observa-se que, antes do início da pintura, o piso de madeira deve ser calibrado para que sua superfície seja nivelada. Essa calibradora se assemelha a uma lixadeira e nela utiliza-se a seqüência de lixas 100/150/180. Após a calibração, aplica-se então 10-20 g.m⁻² do isolante na máquina de rolo – o mais utilizado atualmente é o isolante UV base água – e em seguida esse isolante é submetido a um *flash-off*¹¹, mediante o qual o produto passa por um forno de

¹¹ *Flash-off* é a zona de evaporação onde o material recebe aquecimento para evaporação dos solventes (FAZENDA, 1995).

infravermelho (IR) a 60-80°C por 5 minutos para a remoção da água. Após a remoção da água, o isolante é então geleificado em um túnel UV e sobre ele é aplicada uma demão do fundo alto tráfego (AT), de 15-25 g.m⁻², na máquina de rolo. A geleificação entre o isolante e a primeira demão de fundo AT é necessária para que a aderência entre os mesmos seja total. O fundo AT, por sua vez, também é geleificado para receber a próxima demão de 15-25 g.m⁻² de fundo AT, pois, como foi mencionado anteriormente, ele não pode ser lixado por causa das cargas utilizadas para aumentar a resistência à abrasão. Essa demão, por sua vez, também é geleificada em um túnel UV e então é aplicada, também em máquina de rolo, uma demão de 15-20 g.m⁻² de um fundo lixável. Esse fundo é então curado totalmente em um túnel UV e depois é lixado (em geral com lixas de 280-320). Após o lixamento são aplicadas duas demãos de 7-10 g.m⁻² do acabamento alto tráfego (AT) na máquina de rolo e com a regulagem para rolo reverso (em que os dois rolos giram para o mesmo lado fazendo com que a camada aplicada seja menor e mais “lisa”). Entre as duas demãos do acabamento tem-se um túnel UV para geleificar a primeira demão, após a segunda demão, uma alta dosagem de energia UV é emitida para curar totalmente o acabamento.

Com esse tipo de processo consegue-se a resistência à abrasão, ao risco e acabamentos desejados pelo consumidor final. Caso a exigência de resistência à abrasão seja maior, alguns fabricantes aplicam um número maior de demãos do fundo AT (colocando mais máquinas de rolo e túneis UV na linha ou voltando com o piso de madeira mais de uma vez na linha). Caso a madeira seja muito porosa, pode-se também voltar mais vezes para a linha de pintura aplicando mais demãos do fundo lixável, por exemplo. Portanto, a configuração da linha depende do tipo de substrato (tipo de madeira) que está sendo utilizado e das características finais que devem ser atingidas.

São inúmeros os testes realizados para a verificação da qualidade do processo de pintura do piso. Dentre eles podemos citar: resistência superficial (resistência ao risco e a marcas), resistência ao amarelecimento, resistência química, resistência à alteração de cor, dureza, slip, entre outras. Entretanto, o teste mais importante e enfatizado é a resistência à abrasão (KACZMAR, 2002). No item 2.2.4. a resistência à abrasão será apresentada.

2.2.4. Resistência à abrasão

A resistência à abrasão de uma película protetora de tinta ou verniz pode ser definida, segundo a ASTM D16-00, como a capacidade dessa película de resistir ao desgaste e de manter a aparência e estrutura originais quando sujeita ao atrito de partículas ou corpos abrasivos. Também pode ser definida como a remoção de material da superfície de um sólido por meio de uma força de fricção (pela ação de sólidos, líquidos ou gases) (CHO; LEE, 2000; HATADA et al., 1996).

Entretanto, a resistência à abrasão é uma das propriedades mais complexas de se atingir e depende não só da superfície do material como também das propriedades do “corpo” do material. Portanto, a resistência à abrasão envolve diferentes mecanismos, os quais estão inter-relacionados (ASKIENAZY; MAGNY, 1995; SIGNORELLI, 2001).

Como propriedade de superfície, a abrasão está relacionada com a energia da superfície, rugosidade e coeficiente de fricção da tinta. Como propriedade do “corpo” está relacionada com as propriedades mecânicas e viscoelásticas da tinta. Entretanto não foram encontradas correlações simples entre essas propriedades e a resistência à abrasão (ASKIENAZY; MAGNY, 1995). Estudos demonstraram que uma propriedade que pode ser melhor correlacionada com a resistência à abrasão é o alongamento na fratura e não a dureza, como pode se associar intuitivamente (KRONGAUZ; CHAWLA, 1999).

Como já foi mencionado anteriormente, a resistência à abrasão é um dos fatores mais importantes para se determinar o desempenho da vida útil de um piso. Um método para determinar a resistência ao desgaste seria medi-la na prática; entretanto, esse método torna-se inviável se for considerado o longo tempo de sua aplicação. Para a verificação desse desgaste em um período mais curto, vários grupos de estudos internacionais criaram e testaram máquinas abrasivas para determinar a resistência do piso (KOGA; BITTENCOURT; GONÇALVES, 2002).

Os métodos desenvolvidos para o teste de resistência à abrasão geralmente envolvem um corpo que se move continuamente sobre o material a ser estudado (que permanece estacionário) e partículas abrasivas. O material a ser estudado e o corpo móvel são colocados um contra o outro com partículas abrasivas entre eles (SHIPWAY, 2004).

Entretanto, por causa da complexidade da abrasão, é difícil que somente um mecanismo represente completamente a perda de material sujeitado a determinadas condições (XU; MELLOR, 2003). O desgaste na abrasão pode ocorrer por falta de aderência, atrito, choque térmico, fadiga térmica, fratura dos grãos, perda dos grãos, entre outros fatores (SCHEY, 1984).

Na indústria de pisos a resistência à abrasão de tintas é determinada, tipicamente, por testes baseados na norma ASTM D4060-01 em um aparelho denominado *Taber Abraser* (Figura 14). Esse teste consiste em montar uma peça de tamanho 10 x 10 cm, com um orifício no centro, envernizada com o material a ser estudado, e colocá-la sobre uma roda rotativa onde será desgastada por dois rebolos abrasivos, também rotativos, que agem sob a ação de pesos variáveis. Uma determinação gravimétrica é então feita baseada na alteração do peso da peça em estudo em um número específico de ciclos, ou com uma taxa de desgaste sobre um número de ciclos (mg/ciclo) ou no número de ciclos requeridos para o desgaste da película do filme (FAZENDA, 1995; SCOTT et al., 2004). Esse teste tenta simular como o piso se desgasta quando se anda sobre ele (BANKOWSKY et al., 1997).

Existem vários tipos de rebolos e eles devem ser selecionados para cada tipo de material a ser testado. Por exemplo, o H22 é utilizado em materiais para demarcação de trânsito e o CS 17 (rebolo de borracha contendo pós abrasivos) para outros tipos de recobrimento, como tintas, laminados plásticos e revestimentos de poliamida (FAZENDA, 1995). Numa extensão desses métodos, pode-se empregar papéis abrasivos em vez de rebolos (BANKOWSKY et al., 1997). Nesse caso, rebolos de borracha são recobertos com tiras desse papel, como, por exemplo, lixas de grana 180, e estas devem ser trocadas após um determinado número de ciclos (depende da norma que está sendo utilizada). Existem vários tipos de papéis e os mais comumente utilizados são o S-33 e o S-42 (BANKOWSKY et al., 1997; BIESBROUCK, 2005; SAYERLACK, 2005).

Além da ASTM D4060-01, outras normas também podem ser utilizadas para os testes no aparelho *Taber Abraser*, como, por exemplo, a NEMA LD-3 13-95; DIN EN 432, parte 2, clausula 6; DIN 53754 e DIN 53799, clausula 4.6 (BANKOWSKY et al., 1997; SAYERLACK, 2005).

Na Figura 14 é mostrado um esquema do aparelho *Taber Abraser*.

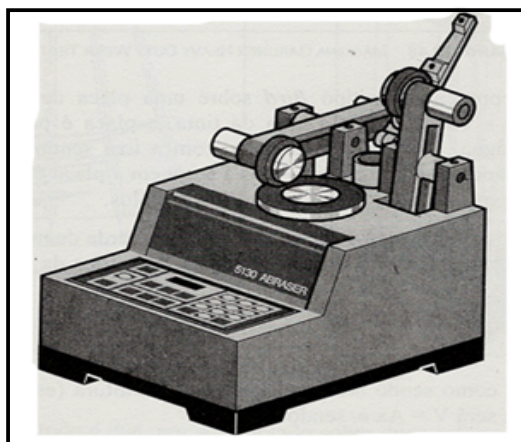


Figura 14 - Aparelho Taber Abraser modelo 5130 (FAZENDA, 1995)

Nos testes realizados no aparelho Taber *Abraser* deve-se, entretanto, tomar cuidado com a comparação de resultados e não se deve adotar o valor obtido como absoluto, pois podem ser feitos diferentes métodos nesse equipamento, alterando-se o tipo de abrasivo empregado, o peso utilizado, o número de ciclos entre uma pesagem e outra, o número de ciclos para a troca do papel abrasivo ou para a calibração dos rebolos, e, portanto os resultados são geralmente impossíveis de ser comparados nesses casos (BIESBROUCK, 2005; MÜLLER, 2001). Só poderão ser comparados os resultados de testes realizados nas mesmas condições.

Como o principal tipo de revestimento utilizado para pisos de madeira são os vernizes de cura por radiação ultravioleta, o próximo item abrangerá essa tecnologia.

2.3. Tintas e Vernizes curados por radiação ultravioleta (UV)

2.3.1. Introdução

Tintas e vernizes curáveis por radiação UV são composições que curam (endurecem) em frações de segundos sob a exposição dessa mesma radiação (PASTERNAK, 2004).

A interação da luz (ultravioleta ou visível) com materiais líquidos fotossensíveis levando-os à cura é conhecida desde a Antiguidade, mas apenas nas últimas décadas esse processo encontrou sucesso industrialmente (TESS; POEHLEIN, 1985).

Nesse tipo de revestimento constata-se um crescimento considerável em numerosas aplicações industriais e em uma variedade enorme de substratos, como plásticos, papel, madeira (para móveis e pisos), metais e componentes eletrônicos (WEISS, 1997).

Estima-se que o mercado mundial de tintas tem previsão de crescimento médio de 3% ao ano. Com relação às tintas curáveis por UV, verificam-se taxas mais elevadas, de aproximadamente 10%-12% ao ano, e em alguns segmentos de mercado essas taxas atingem até 25%-30% ao ano (CAMPOS et al., 2005).

Cura rápida, menor consumo de energia, filmes com excelentes propriedades mecânicas e baixa (ou nenhuma) emissão de VOC (compostos orgânicos voláteis) são os seus maiores benefícios (CAMPOS et al., 2005; SANGERMANO, 2004; SCHAEFFER; LEROY; FAN, 2004).

A cura por radiação representa aproximadamente 11% do mercado de revestimentos para madeira da Europa e esse mercado tende a aumentar, já que esforços estão sendo feitos para a diminuição da emissão de VOC (KUBILLUS; VENKATARAMAN, 2004).

A composição genérica de uma tinta curada por radiação UV é similar à das tintas convencionais: resina, pigmentos, cargas, solventes e aditivos. A diferença principal é que o solvente, nesse caso, é chamado de monômero e tem a capacidade de reagir, já que apresenta grupos funcionais reativos (nesse caso, as insaturações). Além disso, esse sistema necessita de um aditivo importante, o fotoiniciador, que é uma substância sensível à radiação UV e que será responsável pelo início da polimerização (FAZENDA, 1995).

Nos itens a seguir essa tecnologia será apresentada com maiores detalhes, oportunidade em que serão discutidos: o tipo de radiação utilizada e os mecanismos de cura, equipamentos de cura UV, matérias-primas envolvidas nesses tipos de revestimentos, principais aplicações, parâmetros que influenciam a cura e as principais vantagens e desvantagens dessa tecnologia.

2.3.2. Cura por radiação

O verbo curar pode ser definido como: alterar as propriedades de um sistema polimérico até uma condição mais estável e útil por meio do uso do calor, radiação ou reação com aditivos químicos (MILLER, 2006).

A cura por radiação é a conversão instantânea de um líquido reativo (tintas ou vernizes) em um sólido, induzida por algum tipo de radiação. Quando esse líquido reativo é exposto à radiação, iniciam-se reações de polimerização e reticulação entre as espécies químicas presentes. Essas reações são provocadas pela interação dos componentes químicos presentes com a radiação incidente (YAMASAKI, 1997).

Nos processos industriais as radiações (não térmicas) mais utilizadas são: ultravioleta (UV) e feixe de elétrons (EB). Dessas duas, a radiação ultravioleta é de longe a mais utilizada (ALLEN et al., 1991).

O conceito de cura por radiação pode ser dividido em cinco segmentos básicos (TESS; POEHLEIN, 1985):

- uma fonte de luz estável e capaz de produzir luz ultravioleta;
- um fotoiniciador capaz de absorver essa luz ultravioleta nos comprimentos de onda emitidos pela fonte;
- este fotoiniciador deve formar espécies capazes de iniciar a polimerização de moléculas que possuem insaturações e outros grupos reativos;
- monômeros e oligômeros fazem parte do líquido que será curado;
- após a cura, o líquido reativo deve se tornar um filme sólido.

A radiação ultravioleta tem faixa representada no espectro eletromagnético e será discutida no item 2.3.2.1., bem como o mecanismo de cura por radiação.

2.3.2.1. Espectro eletromagnético e radiação UV

James Clark Maxwell (1831-1879) foi quem previu que a luz visível era somente uma parte de um espectro de ondas eletromagnéticas muito mais amplo. É sabido atualmente que os comprimentos das ondas que compõem o espectro eletromagnético variam de 10^{-13} a 10^5 m e que apenas uma pequena parte desse espectro é visível ao olho humano (ALLEN et al., 1991).

Uma onda eletromagnética é uma forma de energia constituída de campos elétricos e campos magnéticos, em planos perpendiculares entre si, capazes de propagar-se no espaço (FELTRE, 1974).

Essa energia, também denominada de energia radiante, pode agir como partícula ou como onda, sendo que essa última apresenta três características principais: o comprimento de onda, intensidade e frequência (PAPPAS, 1980; YAMASAKI, 1997).

O comprimento de onda é a distância entre os picos de duas ondas consecutivas. É a partir do comprimento de onda que a energia radiante é classificada, e, com base nessa característica, tem-se o espectro eletromagnético, mostrado na Figura 15:

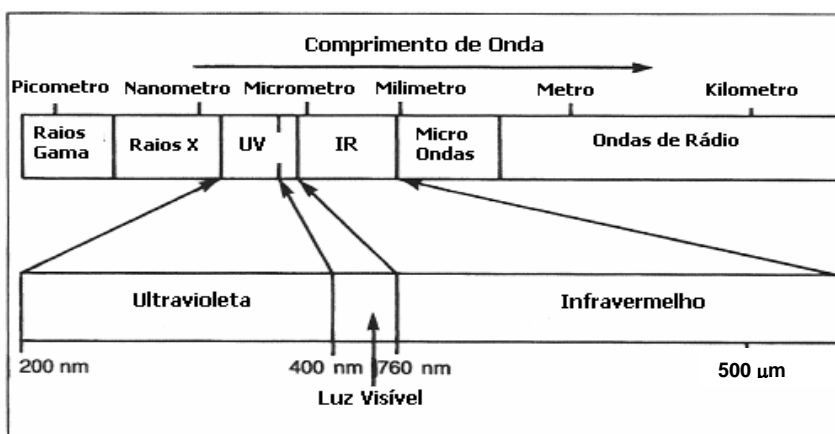


Figura 15 - Espectro eletromagnético (DUFOUR et al., 1991)

A frequência é o número de ondas formadas em um intervalo de tempo e que pode ser calculada pela equação a seguir:

$$\text{frequência} = \nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

Em que:

c = velocidade da luz no vácuo $\cong 3 \times 10^{10}$ cm.s⁻¹ (todas as formas de energia do espectro eletromagnético têm a propriedade de viajar nessa velocidade no espaço);

λ = comprimento de onda da radiação em nm.

A terceira característica, a intensidade, ou a amplitude da onda, está relacionada com a quantidade total de energia que é transferida de uma fonte emissora e é normalmente expressa em Watt.

Outro conceito importante relacionado às radiações eletromagnéticas foi estabelecido por Einstein em 1905, quando ele propôs que a luz era transmitida em pacotes discretos de energia ou *quantum*. A quantidade de energia presente em cada *quantum* é dada pela seguinte equação:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

Em que:

E = energia presente em um *quantum*;

h = constante de Planck = $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s;

ν = frequência da radiação;

c = velocidade da luz no vácuo $\cong 3 \times 10^{10}$ cm.s⁻¹

λ = comprimento de onda da radiação em nm.

Esses quantas de luz são denominados fótons e utilizando-se a equação anterior pode-se calcular a energia de cada fóton para uma dada frequência ou comprimento de onda (PAPPAS, 1980; YAMASAKI, 1997).

Como já foi citado anteriormente, a radiação ultravioleta é a mais utilizada na cura de tintas e vernizes, pois as radiações emitidas nos comprimentos de ondas dessa radiação podem ser absorvidos por determinadas moléculas, conhecidas como fotoiniciadores (que serão discutidos no item 2.3.4.3), que convertem a energia da luz absorvida em energia química e formam espécies iniciantes das reações de polimerização. Esse mecanismo será melhor detalhado no item 2.3.2.2.

Como observado na Figura 15, a radiação ultravioleta encontra-se entre os comprimentos de onda de 200 nm a 400 nm, e dentro dessa faixa essa radiação pode ser subdividida em quatro tipos, conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Tipos de radiação UV (MAY, 1995; STOWE, 2005)

Tipo de radiação UV ^a	Faixa de comprimento de onda
UV A	320-400 nm
UV B	280-320 nm
UV C	200-280 nm

^a Alguns autores como May (MAY,1995) e Stowe (STOWE, 2005) consideram, para uma abordagem prática (industrial), o comprimento de luz visível, na faixa de 400-450 nm, como UV V.

As radiações com comprimentos de onda entre 320 e 450 nm (UV A e UV V) têm a capacidade de atravessar vidro comum e filmes plásticos finos. Mas esses materiais absorvem completamente as radiações de comprimento de onda menor do que 320 nm (UV B e UV C). A luz UV com comprimento de onda na faixa de 200 nm a 320 nm pode atravessar somente o quartzo puro (MAY, 1995; YAMASAKI, 1997).

A radiação UV C possui propriedades esterilizantes muito importantes e que são utilizadas para esse fim. Já as radiações UV A e UV B são as responsáveis por alguns efeitos como bronzeamento e queimaduras causadas pelo sol na pele, cegueira provocada pela luz refletida por meio da neve e pela fotossíntese nas plantas (YAMASAKI, 1997). Essas duas faixas de comprimentos de onda são também as mais utilizadas na cura de tintas e vernizes UV.

Atualmente, o UV V foi incorporado na cura por radiação e é chamado de luz UV visível (pois já engloba uma parte da luz visível). Essa faixa de radiação está sendo muito utilizada para a cura de materiais altamente pigmentados graças à sua alta penetração nos filmes (MAY, 1995).

A radiação absorvida pelo filme a ser curado está relacionada com o tipo de formulação e fotoiniciador nela utilizado, o que será visto com maiores detalhes nos itens a seguir.

2.3.2.2. Mecanismo de cura

A polimerização por radiação segue o esquema geral de qualquer polimerização. Monômeros reativos adequados devem ser iniciados, formando espécies capazes de ser polimerizadas e de então propagar a reação mediante a formação de uma cadeia

polimérica e, finalmente, fazendo que essa cadeia cresça e seja terminada de alguma maneira (KOLESKE, 2002).

No caso da polimerização UV, para que se tenha início a reação é necessário que um fóton seja absorvido por um dos compostos presentes no sistema (reação fotoquímica). A absorção do fóton promove o aparecimento de um estado excitado desse composto; tal mecanismo pode ser de dois tipos: radical livre e iônico (em que o mais comum é o catiônico) (YAMASAKI, 1997). Neste trabalho dar-se-á ênfase ao mecanismo de polimerização por radical livre, uma vez que é o mais utilizado atualmente na indústria (KAYAMAN-APOHAN et al., 2004; OKAMITSU et al., 2005) e será empregado nos experimentos deste estudo.

Na polimerização UV por radicais livres, a espécie iniciadora da reação é o fotoiniciador que se dissocia (degrada) na presença de radiação ultravioleta gerando radicais livres (ALLEN et al., 1991; KOLESKE, 2002). Esse passo é chamado de fotoiniciação (OKAMITSU et al., 2005).

Os radicais livres podem ser formados de maneiras diferentes e que serão demonstradas no item 2.3.4.3. Um exemplo dessa geração de radicais livres pode ser visto na Figura 16:

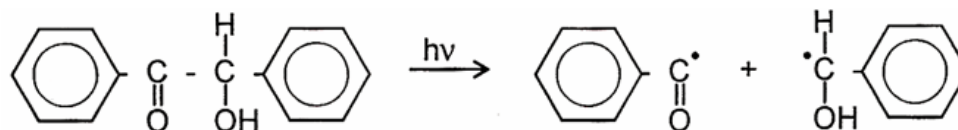


Figura 16 – Geração de radicais livres por radiação ultravioleta (FAZENDA, 1995)

Por meio dos radicais livres formados se dará início à polimerização de compostos que contenham uma insaturação etilênica e a propagação da reação ocorrerá por meio da polimerização por adição (KOLESKE, 2002). Esse passo é denominado de propagação da cadeia (OKAMITSU et al., 2005).

Os compostos contendo grupos acrílicos são os mais utilizados graças a sua cura rápida, custo relativamente baixo, disponibilidade no mercado e por gerar uma grande gama de propriedades desejadas (DAVIDSON, 2004).

Na Figura 17 é apresentado um esquema do mecanismo de cura de forma simplificada:

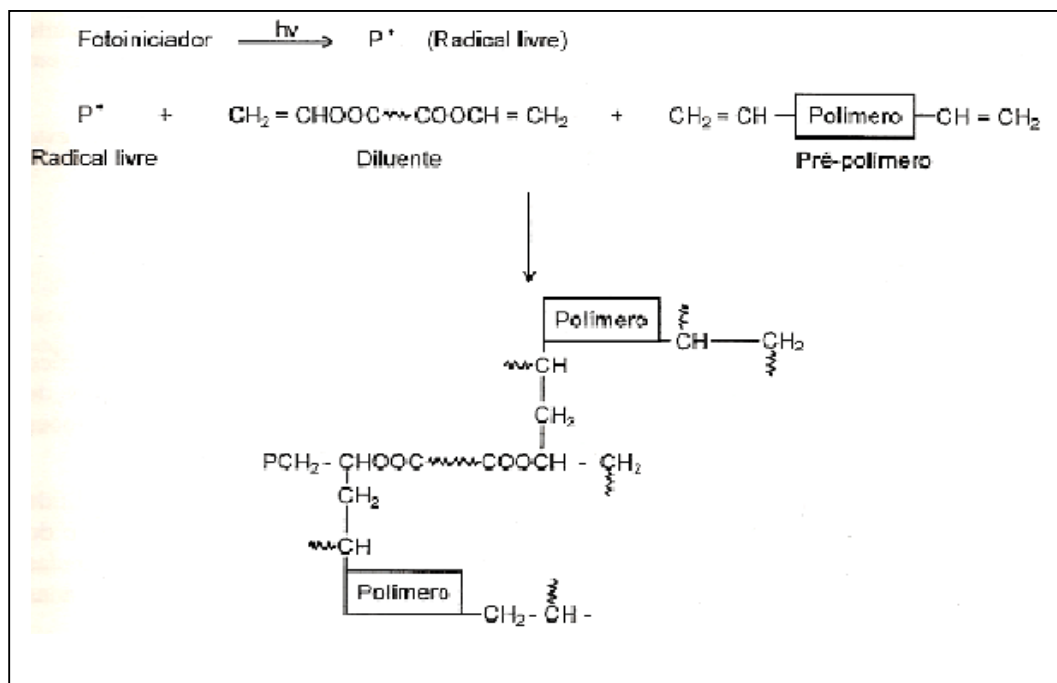


Figura 17 – Mecanismo de propagação da reação de polimerização na cura UV (FAZENDA, 1995)

Os processos de cura UV baseiam-se, portanto, na fotogeração de radicais por meio dos quais se dá o início da polimerização e a reticulação dos sistemas reativos (YAMASAKI, 1997).

2.3.3. Equipamentos de cura por radiação UV

Um equipamento de cura UV consiste de três componentes principais:

- a fonte de luz (lâmpada);
- um sistema para direcionar e concentrar a energia radiante (refletor);
- uma unidade de controle primário para ligar e controlar a lâmpada, mas também para fornecer funções secundárias tais como, por exemplo, a interface entre o equipamento UV e o operador (manual ou automática), desligamento automático de segurança, entre outras (DUFOUR et al., 1991).

Além disso, fazem-se necessários sistemas de refrigeração para remover o calor da área da lâmpada (geralmente constituídos de ar, água ou uma combinação de ambos) e um sistema de esteiras para transportar os produtos que estão sendo curados

(YAMASAKI, 1997). Exaustores para a retirada do ozônio formado e uma blindagem para limitar a saída de luz UV também são essenciais.

Equipamentos de cura UV para alguns produtos especiais exigem algumas características também especiais, tais como, por exemplo, injeção de um gás inerte (geralmente nitrogênio) quando os materiais que deverão ser curados apresentam muita inibição por oxigênio; sistemas de recuperação de calor, sobretudo em lugares de clima frio; sistemas de câmaras limpas, com filtros especiais e vazão de ar adequados, entre outras (DUFOUR et al., 1991).

São inúmeras as variações de um equipamento para outro, dependendo de qual será a sua aplicação e as necessidades do processo.

A fonte de radiação e os refletores serão discutidos nos itens 2.3.3.1 e 2.3.3.2, respectivamente.

Na Figura 18 é mostrada uma foto de um túnel UV utilizado em laboratório.



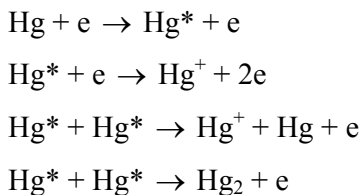
Figura 18 – Túnel UV da marca Germetec (GERMETEC)

2.3.3.1. Fonte de radiação UV (lâmpada)

O método mais comum para a conversão de energia elétrica em luz baseia-se na produção de um arco, a qual se dá quando uma corrente elétrica passa entre dois eletrodos ao ar livre ou em um invólucro de vidro contendo um gás ou vapores de metal (PAPPAS, 1980; YAMASAKI, 1997).

Quando uma mistura de gás inerte, geralmente constituída de argônio, neônio e certa quantidade de vapor de mercúrio, é colocada em um tubo de quartzo selado e submetida a um campo elétrico, ela pode se tornar carregada ou ionizada. Quando a voltagem desse campo elétrico aumenta, a temperatura do gás também aumenta e a pequena quantidade de mercúrio presente nessa mistura vaporiza, permitindo que

esse metal também se ionize (YAMASAKI, 1997). Essa ionização ocorre pela colisão de elétrons e conforme a seqüência abaixo (KOLESKE, 2002):



Dessa forma, é criado então um arco de vapor de mercúrio e uma das mais importantes características desse arco é a emissão de luz na região ultravioleta do espectro. Por essa razão, as lâmpadas de mercúrio, assim chamadas, são as mais utilizadas nessa tecnologia, sendo seguidas pelas lâmpadas dopadas com haletos metálicos (PAPPAS, 1980; YAMASAKI, 1997).

Os haletos metálicos mais utilizados são os de gálio e de ferro, e outros podem ser empregados dependendo da aplicação (GAVEN, 2000).

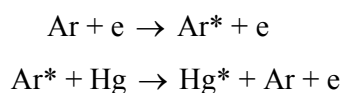
Os principais tipos de lâmpadas utilizados serão apresentados nos próximos itens.

2.3.3.1.1. Lâmpadas de mercúrio

Dependendo da pressão de vapor do mercúrio das lâmpadas, elas podem ser divididas em três tipos: baixa (10^{-3} Torr), média (1-2 atm) e alta pressão (maior do que 2 atm) (PAPPAS, 1980).

Lâmpadas de baixa pressão

As lâmpadas de baixa pressão são constituídas de um tubo de quartzo contendo eletrodos nas suas extremidades e preenchidas com uma mistura de mercúrio e argônio, que ajuda na ionização (DUFOUR et al., 1991; FAZENDA, 1995; PAPPAS, 1980; YAMASAKI, 1997). O argônio auxilia na ionização conforme equações a seguir (KOLESKE, 2002):



A radiação UV emitida por essa lâmpada consiste quase que exclusivamente de radiação com comprimento de onda de 254 nm, os quais são fortemente absorvidos pela maioria dos compostos orgânicos, e portanto, têm um poder de penetração muito baixo. Essas lâmpadas são utilizadas para a pré-cura dos revestimentos claros, para trazer à superfície determinados aditivos e obter efeitos especiais, e para a cura final, sob atmosfera inerte, para que se consiga uma dureza superficial extra (DUFOUR et al., 1991; YAMASAKI, 1997).

Lâmpadas de média pressão

Trata-se da lâmpada mais utilizada na cura de tintas e vernizes, pois produz um amplo espectro de emissão de UV, entre 200 e 400 nm, como pode ser visto na Figura 19, graças ao maior número de colisões dos átomos de mercúrio (DUFOUR et al., 1991). Na indústria gráfica, por exemplo, 95% de todas as unidades UV são equipadas com lâmpadas desse tipo (SCHWARZ, 1999).

Na Figura 19 pode-se observar o espectro de emissão de uma lâmpada de mercúrio de média pressão.

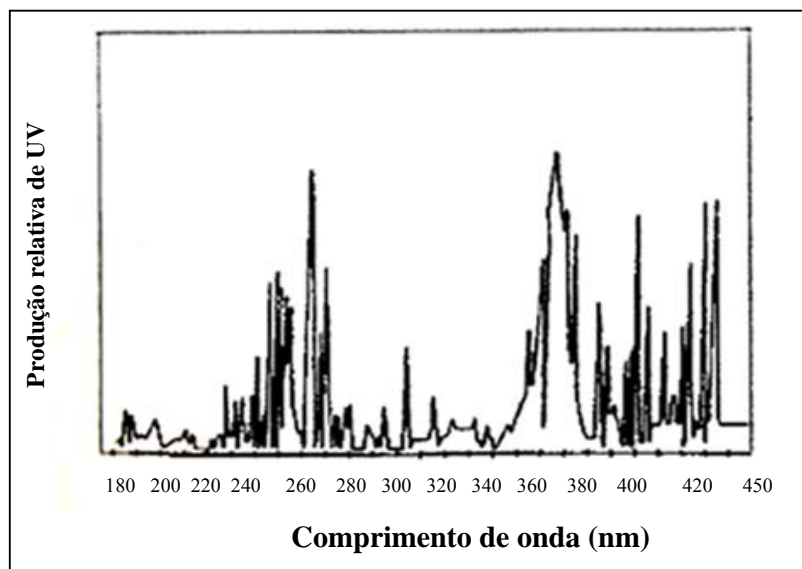


Figura 19 – Espectro de emissão de uma lâmpada de mercúrio de média pressão (YAMASAKI, 1997)

Essas lâmpadas podem ser construídas em diferentes comprimentos, variando desde alguns centímetros até 2,5 m (YAMASAKI, 1997). Lâmpadas maiores são limitadas por considerações de força mecânica e por problemas de transporte. Além do comprimento, outra característica que pode variar bastante é a potência, que vai de 40 Watts.cm⁻¹ até 200 Watts.cm⁻¹.

São feitas, em geral, de quartzo transparente de 18–30 mm de diâmetro com um eletrodo de tungstênio em cada extremidade. A espessura da parede varia de 1 a 2 mm. Um pouco de argônio é incorporado para o início e o aquecimento da lâmpada (DUFOUR et al., 1991).

As emissões de UV das lâmpadas de média pressão iniciam-se quando uma alta voltagem é aplicada através dos dois eletrodos causando a ionização do gás do interior da lâmpada. Esse gás ionizado produz um fluxo e o arco elétrico. A voltagem apresenta então um aumento gradual, ao passo que a corrente cai (PAPPAS, 1980).

Além das radiações UV e visível, essas lâmpadas apresentam também uma forte emissão de raios infravermelhos, sendo que estes melhoram consideravelmente o processo de fotopolimerização, mas podem ser um problema quando se irradiam substratos sensíveis ao calor (DUFOUR et al., 1991; YAMASAKI, 1997).

A temperatura da superfície da lâmpada pode alcançar 700°C e por vezes é necessário submetê-la a um sistema de resfriamento, que por sua vez ajuda a manter a emissão constante (FAZENDA, 1995).

As lâmpadas de média pressão são resistentes e duram no mínimo 1000 horas, podendo chegar a 2000 horas (KOLESKE, 2002; SCHWARZ, 1999; YAMASAKI, 1997).

Lâmpadas de alta pressão

Essas lâmpadas geralmente operam com uma pressão acima de 10 atmosferas e são relativamente compactas. Emitem um espectro de radiação semelhante ao mostrado pelas lâmpadas de média pressão, porém com bandas mais largas. Apresentam também alta emissão de luz visível.

Essas lâmpadas podem ser de dois tipos: de fonte compacta ou capilar.

As lâmpadas de fonte compacta são muito utilizadas na fotolitografia empregada na fabricação de semicondutores, em que é necessária uma fonte concentrada de luz de alta potência. Já as lâmpadas do tipo capilar são construídas em tubos de quartzo com paredes mais espessas. A potência é alta (entre 150 e 280 Watts.cm^{-1}) e o comprimento de arco, de 6 a 12 cm. A alta potência e o diâmetro pequeno produzem uma alta emissão de calor e essas lâmpadas precisam ser resfriadas por uma camisa de água (DUFOUR et al., 1991; YAMASAKI, 1997). Graças a esse aquecimento da lâmpada, ela tem uma vida de operação de aproximadamente 80 horas (PAPPAS, 1980).

Em razão do alto custo e da vida curta das lâmpadas de mercúrio de alta pressão, elas têm sua utilização limitada a aplicações muito específicas (DUFOUR et al., 1991).

Lâmpadas sem eletrodos

As lâmpadas sem eletrodos apresentam a mistura convencional de mercúrio e argônio, porém, como não possuem eletrodos, essa mistura é excitada por uma fonte de radiofrequência ou microondas. Quando comparadas às lâmpadas de mercúrio com eletrodo, apresentam as seguintes vantagens: ligam e desligam instantaneamente, têm um tempo de vida maior (já que esse tipo de lâmpada gera menos calor) e apresentam maior eficiência de produção de UV na região de 200 a 400 nm (CRAVER, 1975; YAMASAKI, 1997).

2.3.3.1.2. Lâmpadas dopadas com haletos metálicos

Não constituem um tipo específico de lâmpada porque são, na verdade, uma variação da lâmpada de média pressão de mercúrio. Elas são obtidas pela introdução de haletos metálicos voláteis à mistura de mercúrio e argônio. São chamadas de dopadas ou aditivadas.

Esses haletos são adicionados para deslocar o espectro para comprimentos de onda maiores (na área do visível). Os haletos metálicos disponíveis são os iodetos de ferro, gálio, chumbo e tálio.

Na Figura 20 são mostrados os efeitos de vários haletos comparados a uma lâmpada de mercúrio convencional (DUFOUR et al., 1991; YAMASAKI, 1997).

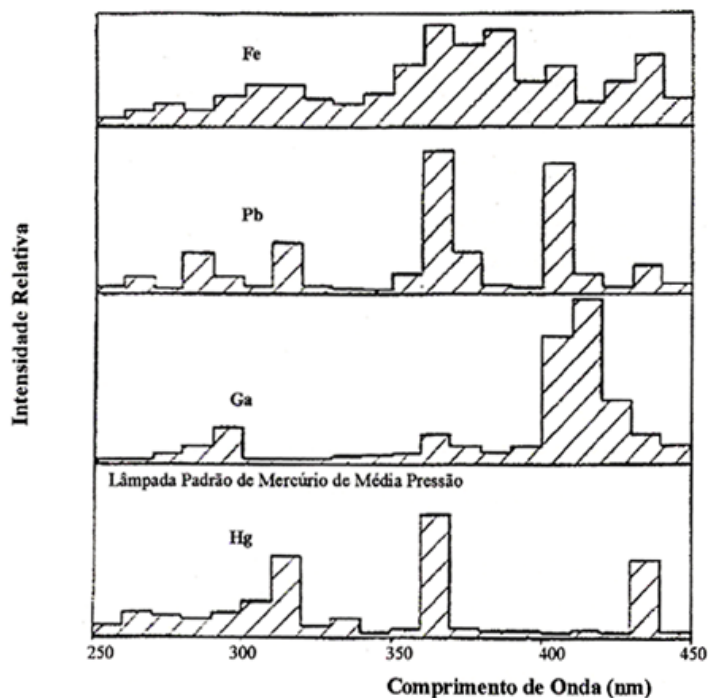


Figura 20 – Espectros de lâmpadas de haletos metálicos comparados com a lâmpada de mercúrio de média pressão (YAMASAKI, 1997)

2.3.3.2. Refletores

Os refletores são utilizados para direcionar os raios UV para os substratos e podem ser construídos em formatos que dêem várias formas na distribuição de energia.

Tradicionalmente são divididos em refletores focalizados e não focalizados e os dois tipos mais comuns são os elípticos e os parabólicos (DUFOUR et al., 1991; YAMASAKI, 1997).

Na Figura 21 é mostrado um esquema básico desses dois tipos de refletores.

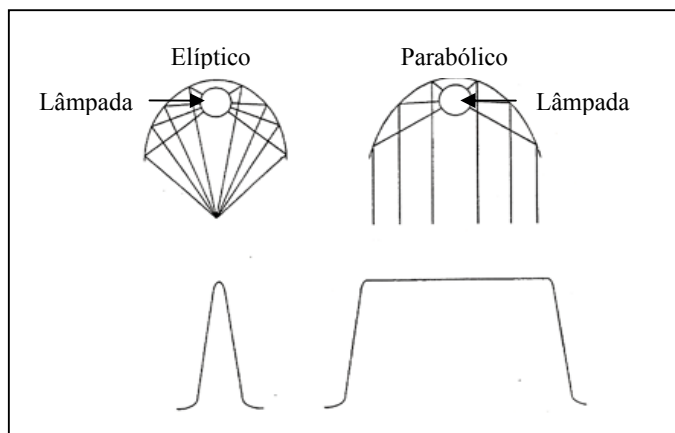


Figura 21 – Tipos de refletores (GAVEN, 2000)

Os refletores elípticos são utilizados para aumentar a intensidade do pico e com isso aumentar a velocidade de cura, enquanto os refletores parabólicos são utilizados onde se quer distribuir a luz uniformemente sobre uma área. Este último raramente é utilizado, com exceção de casos em que o substrato é estacionário na cura ou em máquinas intermitentes (GAVEN, 2000; YAMASAKI, 1997).

Os refletores após extrudados recebem uma camada de alumínio que apresenta uma alta eficiência de reflexão da radiação UV. Nos últimos anos, entretanto, refletores com uma camada de tinta de interferência estão aumentando e os chamados refletores dicróicos são compostos por camadas de aproximadamente 50 tipos de óxidos metálicos que refletem a luz UV e transmitem o infravermelho (SCHWARZ, 1999).

2.3.4. Matérias-primas utilizadas nas formulações de tintas e vernizes curados por UV

Como já foi mencionado no item 2.3.1, as formulações de tintas e vernizes por radiação UV consistem de resinas, solventes (monômeros), pigmentos, cargas e aditivos. Nos itens a seguir serão discutidos os principais componentes dos revestimentos UV que são as resinas, monômeros e fotoiniciadores.

2.3.4.1. Resinas utilizadas na cura por radiação UV

Os termos corretos para designar as resinas usadas na cura por radiação UV são oligômero ou prepolímero (esses dois termos possuem o mesmo sentido na indústria de revestimentos UV). Isto se deve ao fato de que o veículo utilizado na cura por radiação é bem menor, em relação à massa molar, do que as resinas empregadas nos processos de cura convencionais. Esses oligômeros ou prepolímeros consistem em uma ou poucas unidades repetitivas que se polimerizam quando em presença de radiação UV (e em presença de um fotoiniciador) (ALLEN et al., 1991).

Como já foi citado no item 2.3.2.2, no mecanismo de cura por radical livre é fundamental que o oligômero utilizado na formulação de um revestimento UV contenha insaturações, pois é por meio delas que a reação de polimerização vai ocorrer. A forma mais comum de introduzir insaturações nos oligômeros é por meio de uma reação controlada com monômeros acrílicos ou metacrílicos, e os mais comumente utilizados são os acrílicos (FAZENDA, 1995). Poliésteres insaturados, provenientes da reação do anidrido maléico com polióis, também são utilizados.

Dentre os oligômeros acrilados, como são chamados os que recebem os grupos acrílicos, os mais comuns são: epóxi-acrilados, óleos-acrilados, uretano-acrilados, poliéster-acrilados, poliéter-acrilados e os vinil-acrilados (HOLMAN; OLDRING, 1991).

Neste trabalho dar-se-á ênfase aos oligômeros uretano-acrilados, pois são os mais utilizados na fabricação de tintas e vernizes UV para pisos de madeira.

2.3.4.1.1. Oligômeros uretano-acrilados

As tintas formuladas com oligômeros uretano-acrilados são utilizadas em uma variedade muito grande de aplicações graças a sua versatilidade, pois combinam propriedades como resistência química, aderência, flexibilidade e dureza e apresentam durabilidade, aparência e resistência a intempéries superior quando comparadas a outros sistemas de oligômeros. Essas aplicações incluem vernizes automotivos, acabamentos para manutenção industrial e tintas e vernizes para metais, para móveis e para pisos de madeira (ARNDT et al., 2004; GROOTE et al., 2003).

Esses oligômeros são versáteis, pois podem ser feitos de uma grande variedade de moléculas. Além disso, apresentam a mais alta resistência química e mecânica de todos os oligômeros utilizados na cura por radiação UV, e essas propriedades podem ser atribuídas ao grupo uretano (formado durante a reação entre um isocianato e uma hidroxila livre, como será visto adiante) e às ligações de hidrogênio formadas nesse tipo de molécula (FISCHER et al., 2003; LUDEWIG; STÖCKEL; WEIKARD, 2005).

Os uretano-acrilados são disponíveis no mercado com massas molares que variam de 600 a 6000 g.mol⁻¹ e funcionalidade de 2-6 (número de grupos acrílicos). Eles podem, portanto, fornecer filmes duros ou flexíveis, dependendo da massa molar, da funcionalidade e da estrutura química. O único problema desses oligômeros é a sua alta viscosidade. Entretanto, existem trabalhos atuais que estudam a síntese de oligômeros uretano-acrilados ramificados com alta funcionalidade e massas molares, porém com viscosidades aceitáveis (TASIC; BOZIC; DUNJIC, 2004).

Dispersões desses oligômeros em água também fazem com que se obtenham sistemas de baixa viscosidade tratando-se atualmente do tipo mais importante de dispersões aquosas para os sistemas UV base água (em que em primeiro lugar evapora-se a água e em seguida cura-se o filme formado com radiação UV), graças às suas propriedades superiores quando comparadas com dispersões de outros tipos de oligômeros (como poliésteres e poliéter-acrilados). Essas dispersões também são muito utilizadas em pisos de madeira (FISCHER et al., 2003). A vantagem dessas dispersões é que a massa molar dos uretano-acrilados pode até superar os 200.000 g.mol⁻¹, ou seja, muitas vezes maior do que a massa molar dos sistemas tradicionais diluídos em monômeros reativos, o que garante propriedades desejadas mais facilmente e com potencial de irritabilidade menor, já que os monômeros acrílicos podem causar irritação à pele (WADE; DVORCHAK; IRLE, 2005).

Para a formação de um oligômero uretano-acrilado, utiliza-se geralmente uma molécula acrílica contendo um grupo hidroxila livre que reage com um grupo isocianato e resulta em um polímero que pode ser dissolvido em monômeros acrílicos ou vinílicos e que também reagem no sistema UV. Essa reação acontece facilmente e sob condições moderadas (30-50°C) (HOLMAN; OLDRING, 1991; OLDRING; HAYWARD, 1994). Na Figura 22 é mostrada a reação que ocorre entre

o isocianato e um monômero acrílico contendo uma hidroxila livre para a formação do oligômero uretano-acrilado.

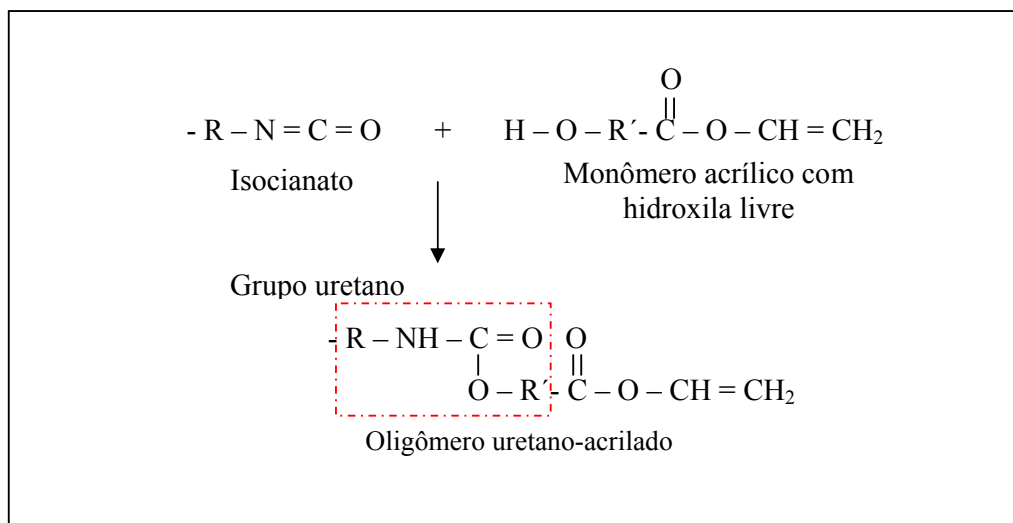


Figura 22 – Reação entre o isocianato e o grupo hidroxila do monômero acrílico (ALLEN et al., 1991)

Os isocianatos mais utilizados são os difuncionais e alguns exemplos são: TDI – tolueno diisocianato, HMDI – hexametileno diisocianato, IPDI – isoforona diisocianato e MDI – difenil metano diisocianato.

Os monômeros acrílicos hidroxifuncionais mais utilizados são: HEA – hidroxietil acrilado, HPA – hidroxipropil acrilado; e nos metacrilados o HEMA – hidroxietil metacrilado (ALLEN et al., 1991; HOLMAN; OLDRING, 1991).

Uma outra maneira de obter-se esse tipo de oligômero é por meio da reação de um polioliol, geralmente difuncional para prevenir a formação de gel, com diisocianato em excesso para formar um prepolímero de isocianato, e terminar a reação reagindo os grupos isocianatos livres com o HEA, por exemplo. Essa reação é mostrada na Figura 23.

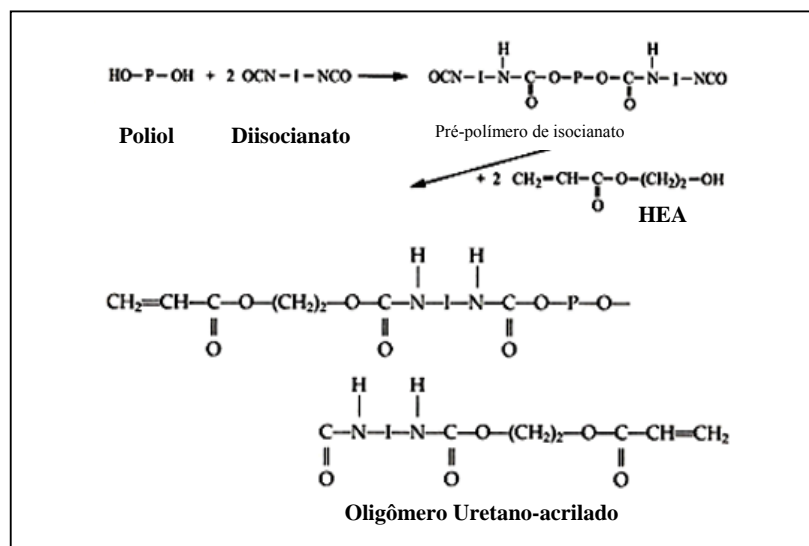


Figura 23 – Preparação do oligômero uretano-acrilado por meio do poliol (KOLESKÉ, 2002)

Existem outras maneiras de preparar um oligômero uretano-acrilado: reação de um poliéster ou um poliéter (contendo hidroxilas livres) com grupos isocianatos e posterior reação do composto formado com um monômero acrílico contendo hidroxila livre (ALLEN et al., 1991; HOLMAN; OLDRING, 1991); ou reação de um poliol acrílico com grupos isocianatos (nesse caso, provenientes do IPDI) e HEA, para a formação de um oligômero com boa resistência às intempéries (ARNDT et al., 2004).

Entretanto, independentemente da maneira como são obtidos, esses oligômeros são os que apresentam as melhores propriedades químicas e mecânicas, e dentre as propriedades mecânicas destaca-se a resistência à abrasão e resistência ao risco. Essa propriedade faz com que sejam os oligômeros mais utilizados na fabricação de tintas e vernizes para o revestimento de pisos de madeira (FISCHER et al., 2003; SCOTT et al., 2004).

2.3.4.2. Monômeros utilizados na cura por radiação UV

Os monômeros apresentam a mesma função que os solventes em sistemas de secagem convencional, ou seja, reduzir a viscosidade do sistema. A vantagem é que

os monômeros permanecem no revestimento final curado, não são perdidos (evaporados) durante a cura. São líquidos de baixa viscosidade e que facilitam a aplicação dos produtos, fornecendo a reologia e as propriedades físicas necessárias (YAMASAKI, 1997; TESS; POEHLEIN, 1985).

Como os oligômeros utilizados nas formulações curadas por UV apresentam quase sempre uma viscosidade muito alta, a incorporação dos monômeros nas formulações se faz essencial, e, como eles participam da cura, afetam as propriedades finais dos filmes, modificando, por exemplo, a flexibilidade ou a dureza do filme, a resistência química, a velocidade de cura e a extensão da polimerização (BURAK, 2002; HOLMAN; OLDRING, 1991; DECKER; MOUSSA, 1993).

Os monômeros mais utilizados atualmente são os acrilados, embora no mercado de tintas para madeira seja possível encontrar formulações contendo estireno e vinil-tolueno (FAZENDA, 1995; TESS; POEHLEIN, 1985).

Os monômeros podem ser classificados de acordo com a sua funcionalidade em (ALLEN et al., 1991; FAZENDA, 1995; HOLMAN; OLDRING, 1991):

- monofuncionais: quando possuem somente uma ligação dupla;
- multifuncionais: quando possuem duas ou mais duplas ligações.

Os monômeros monofuncionais são utilizados predominantemente para abaixar a viscosidade do sistema, pois, como é esperado, quanto menor a funcionalidade do monômero, menor a sua viscosidade e, conseqüentemente, maior a diminuição de viscosidade do sistema no qual está sendo empregado (YOUNGER, 1976; WEISS, 1997; KOLESKE, 2002). Na Figura 25 é apresentado um gráfico de redução de viscosidade de uma resina com monômeros de diferentes funcionalidades.

Entretanto, grandes quantidades de monômeros monofuncionais na formulação deixam as propriedades do filme curado muito pobres (filmes muito “moles”), já que apresentam baixa velocidade de cura (quando comparados aos monômeros multifuncionais), além de muitos deles apresentarem odor bem forte e muitas vezes irritante. Por isso a quantidade utilizada nas formulações varia, geralmente, de 5% a 15% (KOLESKE, 2002; WEISS, 1997).

Alguns exemplos de monômeros monofuncionais são: vinil-tolueno, N-vinil pirrolidona, hidroxietil acrilado (HEA), acrilato de 2-etil hexila (2EHA), octil/decil acrilado (ODA), acrilato de 2-fenoxietil (PEA), isobornil acrilado (IBOA) e estireno.

O estireno é considerado monofuncional pelos profissionais da área de tintas e vernizes, mas cientificamente apresenta funcionalidade igual a dois, pois forma o poliestireno.

Os monômeros multifuncionais, apesar de também auxiliarem na diminuição da viscosidade dos oligômeros, desempenham um papel fundamental na velocidade de cura e na extensão da polimerização e, conseqüentemente, nas propriedades finais do filme. Quanto maior a funcionalidade do monômero, maior a velocidade de cura, maior a densidade de ligações cruzadas, maior a dureza do filme e, conseqüentemente, maior a resistência química. Em contrapartida, menor a flexibilidade e maior as chances de encontrar duplas ligações residuais (sem reagir) no filme final (BURAK, 2002; DECKER; MOUSSA, 1993).

Os monômeros multifuncionais mais comumente utilizados são os acrilados (os metacrilados apresentam baixa velocidade de cura e são empregados em sistemas especiais, como os curados por feixes de elétrons) e dentre eles destacam-se: tripropileno glicol diacrilato (TPGDA), 1,6 hexanodiol diacrilato (HDDA), neopentilglicol diacrilato (NPGDA), trimetilolpropano triacrilato (TMPTA) e pentaeritritol tetraacrilado - PETA (WEISS, 1997).

Na Figura 24 são mostradas as estruturas químicas de alguns monômeros multifuncionais.

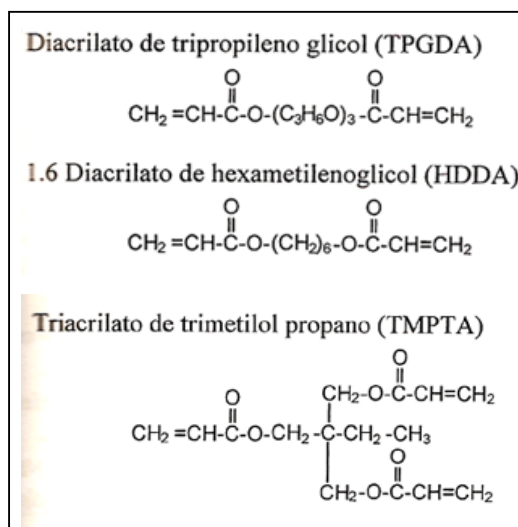


Figura 24 – Alguns exemplos de monômeros multifuncionais (FAZENDA, 1995)

Os monômeros difuncionais (TPGDA, HDDA) são muito utilizados para a obtenção de um bom balanço entre densidade de ligação cruzada, boa velocidade de cura e baixa viscosidade (KOLESKE, 2002). Por meio das Figuras 25 e 26, observa-se que esses monômeros apresentam propriedades intermediárias e, por essa razão, são largamente empregados. Na Figura 25 é mostrado um gráfico do efeito da viscosidade do monômero na viscosidade de um oligômero, e na Figura 26 pode-se observar a influência da funcionalidade dos monômeros nas propriedades dos filmes curados.

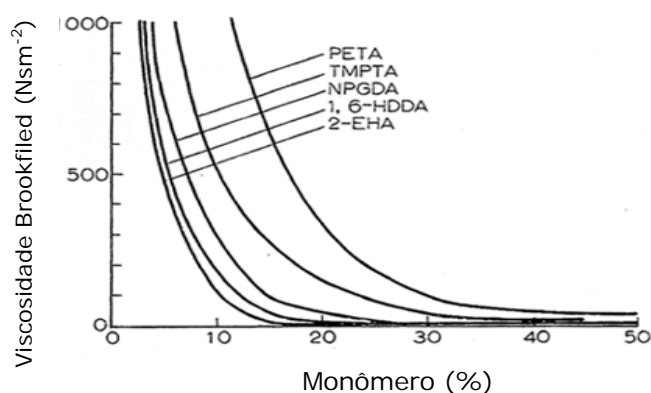


Figura 25 – Efeito dos monômeros na viscosidade de um oligômero (YOUNGER, 1976)

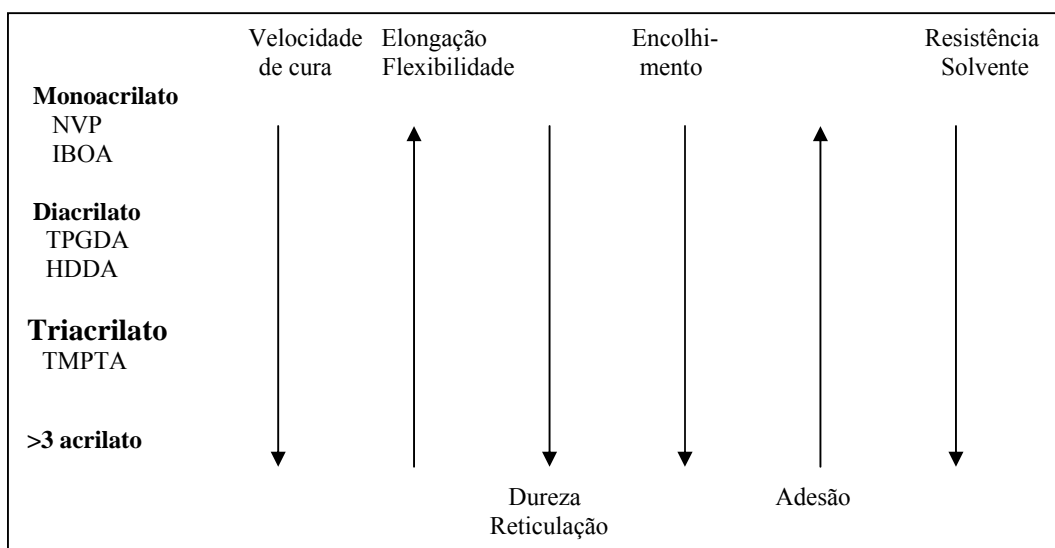


Figura 26 – Influência da funcionalidade dos monômeros nas propriedades finais do filme curado (YAMASAKI, 1997)

2.3.4.3. Fotoiniciadores utilizados na cura por radiação UV

Como já foi mencionado, os fotoiniciadores são compostos que absorvem radiação e alcançam um estado excitado. A partir desse estado excitado, os mesmos podem fotolizar ou se dissociar direta ou indiretamente em radicais livres ou cátions, e essas são as espécies iniciadoras da polimerização de formulações fotocuráveis (KOLESKE, 2002). Neste trabalho os fotoiniciadores que geram radicais livres serão focados.

Os fotoiniciadores que geram radicais livres podem ser divididos em dois tipos: aqueles que se fotolizam pelo mecanismo de fragmentação homolítica ou pela abstração de hidrogênio (FAZENDA, 1995; KOLESKE, 1997; KOLESKE 2002).

Fragmentação homolítica

Os fotoiniciadores que apresentam a fragmentação homolítica, PI, são aqueles que interagem com a radiação UV apropriada (existe um comprimento de onda específico para cada molécula, já que cada tipo de ligação química absorve um determinado comprimento de onda) e saem do seu estado de energia fundamental, $[PI]^0$, para um estado excitado, $[PI]^*$. Essa molécula excitada se fotoliza, ou se dissocia, em dois fragmentos de radicais livres, $P\cdot$ e $I\cdot$, que são capazes de iniciar a polimerização (KOLESKE, 1997).

Esses fotoiniciadores geralmente são compostos carbonílicos aromáticos contendo substituintes que facilitam a fotofragmentação. Esse tipo de fragmentação é também chamado de unimolecular (DIETLIKER, 1991). Na Figura 27 é mostrado um esquema da formação de radicais livres na fragmentação homolítica.

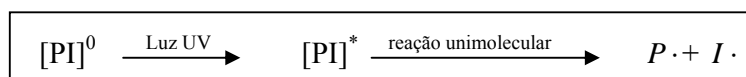


Figura 27 – Fragmentação Homolítica (KOLESKE, 1997)

As moléculas que apresentam esse tipo de fragmentação são geralmente os derivados de benzoína, os acetais benzílicos, os derivados de acetofenonas e os óxidos de acilfosfina (DIETLIKER, 1991; HOLMAN; OLDRING, 1991).

Um exemplo de molécula que sofre esse tipo de fragmentação pode ser visto na Figura 16, que mostra a benzoína sendo fragmentada e os radicais livres gerados.

Abstração de hidrogênio

Por esse mecanismo, o fotoiniciador, quando em presença de luz, toma um hidrogênio de uma substância adjacente formando radicais livres tanto no próprio fotoiniciador como na substância doadora do hidrogênio. Ocorre, portanto, uma redução do fotoiniciador (FAZENDA, 1995).

Essa substância doadora do hidrogênio é denominada coiniciador e esse mecanismo é também conhecido como bimolecular.

As diaril cetonas (como a benzofenona, por exemplo) e as tioxantonas são exemplos de fotoiniciadores que atuam dessa maneira, e as aminas e cetonas de Michler são utilizadas como coiniciadores nesses sistemas.

Na Figura 28 é mostrado o mecanismo de fotoiniciação da benzofenona em presença da trietanolamina.

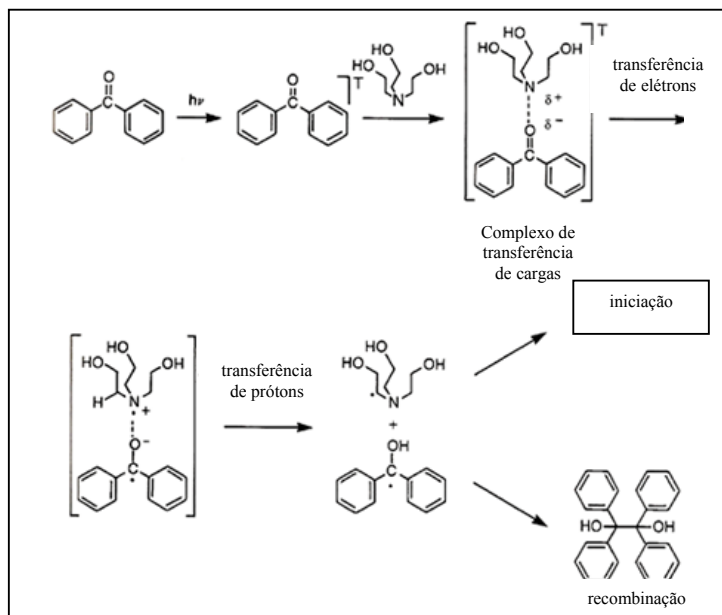


Figura 28 – Fotoiniciação da benzofenona/trietanolamina (DIETLIKER, 1991)

A escolha do fotoiniciador deve levar em consideração o tipo de lâmpada que será empregada. No caso de lâmpadas de Hg dopadas com Gálio, o fotoiniciador a ser

utilizado deverá absorver fortemente no intervalo de comprimento de onda de 400-445 nm (YAMASAKI, 1997).

Outro fator importante é o tipo de formulação. Sabe-se que para formulações contendo resinas epóxi-acriladas os derivados de acetofenonas são os mais indicados (DIETLIKER, 1991), e em formulações contendo pigmentos (que absorvem na região da luz UV, competindo com o fotoiniciador) devem ser utilizados os óxidos de acilfosfinas, que absorvem na região de 380-410 nm, uma vez que nessa região a maioria dos pigmentos pára de absorver a luz UV (MENZEL et al., 2004).

2.3.5. Principais aplicações das tintas e vernizes curados por UV

Existem numerosas aplicações para materiais curados por radiação. Além de tintas, esses materiais podem ser utilizados em adesivos, selantes, objetos tridimensionais (KOLESKE, 2002), compósitos de fibra de vidro e carregados com sílica (SIPANI et al., 2003) e em restaurações dentais (MARTIN, 2002).

Entretanto dar-se-á ênfase às aplicações das tintas e vernizes que utilizam a radiação UV para a sua cura. São estas as principais:

- **Madeira e derivados:** a indústria da madeira representa um dos maiores mercados para os revestimentos curados por UV. Na Europa, por exemplo, o mercado de revestimentos UV para o mercado de madeira, em 1999, era de 10,3% (KOLESKE, 2002). Esta foi uma das primeiras aplicações das tintas UV, no final dos anos 60, na Europa e no Brasil (HOLMAN; OLDRING, 1991; YAMASAKI, 1997). As várias aplicações das tintas UV incluem: revestimentos de pisos de madeira para resistência à abrasão, massas para aglomerados, fundos e acabamentos (transparentes ou pigmentados) para serem utilizados sobre painéis de madeira natural, fundos e acabamentos para serem aplicados sobre peças bi e tridimensionais, tais como molduras, batentes, cadeiras e violões (PASTERNAK, 2004; YAMASAKI, 1997);

- **Artes gráficas:** este é considerado o mercado mais importante da tecnologia de cura por radiação; as tintas curadas por UV estão sendo utilizadas em todas as áreas de impressão, tais como serigrafia, offset, flexografia e outras. São inúmeras as aplicações nessa área e alguns exemplos são (YAMASAKI, 1997):

- ✓ verniz sobre impressão em diferentes substratos, como papel, papelão, filmes plásticos e metal;

- ✓ tintas offset sobre poliestireno, polipropileno, PVC e papel laminado para a produção de pôsteres e papel de embalagem;
- ✓ tintas serigráficas sobre polietileno, poliestireno, PVC e metal para a produção de *outdoors*, embalagens de cosmético, entre outros;
- ✓ revestimentos para embalagens de alimentos;
- ✓ tintas sobre selo e papel-moeda;
- ✓ tintas de impressão.

Como se vê, as tintas curadas por radiação causam um impacto muito grande nas indústrias de arte gráfica do mundo inteiro e a sua utilização vem sendo ampliada por estudos em especial na área de embalagens para alimentos (BIRO; SANDERS, 2004).

- **Plásticos:** as tintas curadas por UV são empregadas para revestir vários plásticos, incluindo policarbonatos, poliésteres e polipropileno. São utilizadas, por exemplo, na fabricação de CDs, na forma de uma camada de verniz resistente à abrasão, ou como camada protetora e decorativa em painéis de poli(metacrilato de metila) ou de poliéster (DUFOUR et al., 1991; PASTERNAK, 2004). Estudos vêm sendo realizados para aumentar o uso das tintas UV para plásticos com novas resinas, monômeros e promotores de aderência, para melhorar a adesão sobre substratos plásticos e conseguir com esses revestimentos maior resistência às intempéries desses substratos plásticos (SMEETS; BOERRIGTER; PEETERS, 2004).

- **Metais:** nessa área a utilização das tintas curadas por radiação ainda é um pouco restrito por causa da dificuldade de adesão em substratos metálicos. Entretanto, o desenvolvimento de promotores de aderência vem ampliando esse mercado (DUFOUR et al., 1991). Tubos de aço galvanizado estão sendo protegidos da chamada ferrugem branca com uma camada de tinta UV e muitas indústrias de bebidas utilizam a tinta UV para uso decorativo em latas (PASTERNAK, 2004).

- **Eletrônicos:** placas de circuito impressas geralmente são protegidas por tintas UV. Apesar da dificuldade em se revestir esse tipo de material, já que a sua superfície é muito irregular e exibe áreas de “sombra” para a radiação UV, as formulações aí empregadas apresentam pós-cura nas áreas que não foram expostas à radiação UV (PASTERNAK, 2004).

- **Indústria automotiva:** apesar de a cura por radiação ser utilizada na indústria automotiva há mais de duas décadas, essa tecnologia se firmou nesse mercado apenas nos últimos anos (KOLESKE, 2002). Alguns exemplos da utilização de tintas curadas por UV nessa área são: *primers* e acabamentos para partes plásticas metalizadas, como exemplo pode-se citar os refletores dos faróis; vernizes resistentes à abrasão para o revestimento de policarbonato, também encontrado nos faróis; vernizes para o revestimento de partes recobertas com materiais vinílicos do interior do veículo que aumentam a resistência ao risco e química desses materiais; tinta UV em pó para revestimentos de peças exteriores do automóvel, como as de poliamida e acrilonitrila-butadieno-estireno (BRANDL, 1999). Graças ao desenvolvimento de lâmpadas portáteis, nos dois últimos anos a utilização das tintas UV para repintura automotiva vem crescendo e encontram-se disponíveis no mercado seladoras, fundos, acabamentos e tingidores para reparos de pequenos danos (MALONEY, 2004).

2.3.6. Parâmetros que influenciam a cura

Existe uma série de parâmetros que influenciam a cura por radiação, independentemente da formulação, os quais são dependentes das características físicas e ópticas do sistema de irradiação. Os principais fatores são:

- Especificação da lâmpada: a mesma é fornecida pelo fabricante e a unidade é dada em Watts por polegada ou Watts por centímetro. Essa especificação define a medida da potência aplicada que está sendo distribuída em todo o comprimento da lâmpada e é uma indicação do consumo elétrico da lâmpada;

- Irradiância: também denominada de intensidade, representa o número de fótons por unidade de área que estão chegando à superfície do material que está sendo irradiado. É expressa em Watts ou miliWatts por cm^2 e varia com a potência da lâmpada, com a eficiência e foco do refletor e com a distância entre a lâmpada e a superfície do material que está sendo curado. Não varia com a velocidade de cura;

- Dose: é a quantidade total de energia que chega à superfície do material por unidade de área. Portanto, é a quantidade total de fótons por unidade de área que atingiram a superfície do material exposto à luz. É expressa em Joules ou miliJoules por cm^2 e é função da irradiância e da potência da lâmpada e é inversamente

proporcional à velocidade com que o material está sendo irradiado (YAMASAKI, 1997). É importante que haja sempre um monitoramento desses parâmetros para que a cura seja eficiente.

2.3.7. Principais vantagens e desvantagens da cura por radiação UV

A tecnologia de cura por radiação ultravioleta oferece muitas vantagens e as principais são:

- baixo ou zero VOC (compostos orgânicos voláteis) e HAP (poluentes perigosos do ar);
- baixo capital de investimento e baixo custo de operação e manutenção quando comparado com fornos de secagem convencionais;
- alta produtividade, pois a cura é instantânea, com altas velocidades de linha e manuseio imediato das peças que saem do túnel de cura;
- baixo consumo de energia. Por exemplo, em um processo onde se utiliza uma tinta base água convencional, gasta-se 16.300 milhões de Btu/bilhão de lata de eletricidade mais 23.900 milhões de Btu/bilhão de lata de gás natural. Em um sistema UV gastam-se somente 15.900 milhões de Btu/bilhão de lata de eletricidade;
- menor espaço para a linha de produção, pois os fornos UV são compactos;
- é adequado para processos em que os substratos são sensíveis ao calor (GOLDEN, 2005; PASTERNAK, 2004).

Algumas desvantagens e limitações desse sistema são:

- o custo alto dos materiais para a preparação das tintas e vernizes curados por UV;
- a espessura das camadas e a pigmentação das tintas limitam a velocidade de cura da linha, apesar de atualmente existir fotoiniciadores que permitem melhor cura em profundidade de sistemas pigmentados, mas que ainda apresentam alto custo;
- sistemas acrilados podem apresentar problemas de aderência em razão do encolhimento do filme durante a cura;

- alguns monômeros acrílicos podem causar irritação à pele se não manuseados corretamente (com a utilização de EPIs adequados);
- formulações com baixas viscosidades são difíceis de conseguir sem a utilização dos monômeros irritantes;
- peças com geometrias complexas podem apresentar áreas de “sombra”, onde a radiação UV não alcança, fazendo com que haja uma deficiência de cura nessas regiões (DUFOUR et al., 1991; GOLDEN, 2005).

Entretanto, um grande esforço tecnológico está sendo feito para resolver tais problemas por meio do desenvolvimento de resinas com viscosidades mais baixas (para evitar a utilização de grandes quantidades de monômeros irritantes); novos fotoiniciadores, para camadas altamente pigmentadas; sistemas de dupla-cura (será apresentado no item 2.3.8) para peças com geometrias complexas e com áreas de “sombra”, monômeros menos irritantes, e outras aplicações (DUFOUR et al., 1991).

2.3.8. Sistemas de dupla-cura

Como já mencionado, existem algumas limitações do sistema de cura por radiação UV. Alguns exemplos são: a cura de peças de geometria complexa onde existem áreas de sombra (como, por exemplo, sob os chips de circuitos impressos), a cura de objetos 3D ou formulações altamente pigmentadas onde os pigmentos competem pelo fotoiniciador pela absorção da radiação (KOLESKA, 2002).

A solução que se encontrou para esse tipo de problema foi o sistema denominado dupla-cura, em que existe a combinação da cura fotoquímica e térmica. Esses sistemas geralmente contêm dois tipos de grupos funcionais: grupos funcionais curáveis por UV (geralmente uma dupla ligação proveniente de um grupo acrílico) e um grupo funcional termo curável (geralmente um isocianato associado a um polioliol). Após o aquecimento e exposição à luz, essas resinas irão gerar uma cadeia duplamente ligada por ligações poliuretânicas e poliacrílicas que apresentam boas propriedades mecânicas mesmo nas áreas não irradiadas. A cura no escuro (*dark curing*) é um passo crucial e se processa muito mais lentamente do que a cura UV, porém será responsável pela aderência ao substrato (STUDER et al., 2005).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais e equipamentos utilizados

3.1.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- Filme de PVB contendo resíduos de vidro: proveniente de uma pré-moagem de vidros laminados, que foram utilizados na indústria automobilística (para a construção de pára-brisas) ou na construção civil (vidros de arquitetura) e fornecidos pela Saint-Gobain Sekurit. O vidro laminado proveniente do pára-brisa ou da construção civil passa, em primeiro lugar, por um moinho de martelo, onde grande parte do vidro é separada do PVB. Em seguida sobra um material constituído de filme de PVB com restos de vidro, mostrado na Figura 29, o qual é de difícil separação.

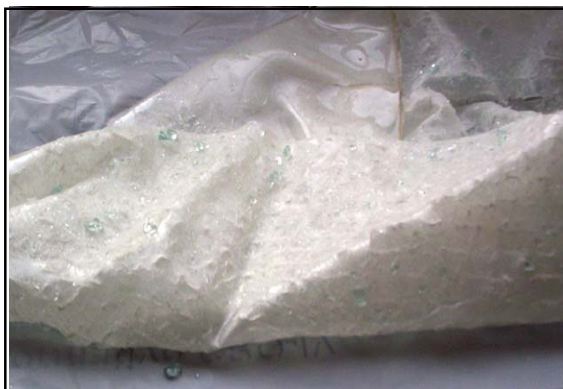


Figura 29 - Filme de PVB com pedaços de vidro

Esse material foi então submetido a uma nova moagem em que se mistura certa quantidade de carga (neste caso, agalmatolito) e o filme de PVB sai em pequenos pedaços e contendo um pouco de carga (essa quantidade será avaliada no item 3.2.1 e qualificada no item 3.2.2.), conforme Figura 30.



Figura 30 - PVB após moagem com agalmatolito

O filme de PVB utilizado na fabricação desses vidros laminados é da Solutia do Brasil e tem a designação comercial de Saflex[®] RB. Esse filme, além de PVB, contém também 30% de plastificante, que, neste caso, é o di-2-etil hexanoato de trietileno glicol. As principais características desse material, segundo literatura fornecida pela Solutia do Brasil, são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Principais propriedades do Saflex[®] RB (SOLUTIA, 199?)

Propriedades	Resultados	Método utilizado
Dureza (Shore A)	57	ASTM F1362 (23°C)
Índice de Refração	1,478	ASTM D542 (23°C)
Massa Específica	1,066	ASTM D792 (23°C)
Calor Específico (J/kg.K)	1980	ASTM E1269 (50°C)
Condutividade Térmica (W/m.K)	0,20	ASTM F433 (65°C)
Constante Dielétrica	4,5 a 60 Hz	ASTM D150 (23°C)
Fator de Dissipação	0,08 a 60 Hz	ASTM D150 (23°C)
Temperatura de Auto-ignição (°C)	400	ASTM D1929

O agalmatolito utilizado para auxiliar a moagem do PVB com restos de vidro foi fornecido pela Mineração Matheus Leme Ltda. sob a designação de Agalmatolito HTM-20 e suas principais propriedades são apresentadas na Tabela 4.

**Tabela 4 - Principais propriedades do Agalmatolito HTM-20
(MINERAÇÃO, 2002)**

Propriedades	Valores especificados	Método utilizado
Quantidade de anidrido silícico (SiO ₂)	51%-64%	--
Quantidade de óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	28%-36%	--
Quantidade de óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	máx. 0,6%	--
Quantidade de óxido de cálcio (CaO)	máx. 0,1%	--
Quantidade de óxido de magnésio (MgO)	máx. 0,15%	--
Quantidade de óxido de sódio (Na ₂ O)	0,1%-0,35%	--
Quantidade de óxido de potássio (K ₂ O)	2%-7,7%	--
Perda a 105°C (teor de umidade)	máx. 0,2%	ASTM D1509
Perda por calcinação (900°C)	máx. 5%	--
Resíduo na peneira 400 mesh	máx. 0,8%	ASTM 185
pH	6,5%-8,5	ASTM E70
Absorção em óleo	28%-36%	ASTM 281
Densidade aparente	0,45-0,55	ASTM 1513

O filme de PVB após moagem com agalmatolito será utilizado na preparação de isolantes.

- Vidros moídos que passaram pela malha 200 Mesh e malha 325 Mesh: esses materiais foram fornecidos pela Ekoglass Tesselos e Pastilhas de Vidro e são separados do vidro a ser reciclado por apresentar granulometria muito pequena. O vidro muito fino se caracteriza como um resíduo, uma vez que não pode ser recuperado na indústria vidreira, pois nos grandes fornos de fusão de vidro evita-se a utilização desse material para impedir que ocorra o fenômeno de arraste de pó pela chaminé, bem como evitar a deposição de vidro fundido nas paredes internas do forno e do regenerador (VALERA, 2005).

Para a separação do PVB e do vidro, a empresa Ekoglass criou um sistema de moinhos que não pode ser demonstrado neste trabalho por caracterizar-se como segredo industrial. Para a seleção do tamanho de partícula do vidro

foram utilizadas peneiras com aberturas de 200 e 325 mesh na saída do moinho. Na Figura 31 é ilustrado o pó de vidro obtido pela empresa Ekoglass.



Figura 31 - Vidro de baixa granulometria obtido pela empresa Ekoglass

Os vidros de baixa granulometria serão empregados como cargas para aumentar a resistência à abrasão de vernizes utilizados em pisos de madeira.

3.1.2. Equipamentos

- Agitador utilizado para a dispersão das cargas no verniz AT: modelo Dispermat F1, da marca VMA Getzmann, do Laboratório Analítico da Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack;
- Balança semi-analítica, marca Mettler, modelo PB303, com capacidade máxima de 310 g e resolução de 1 mg, do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack;
- Balança da marca Marte, modelo AM 5500, com capacidade máxima de 5 quilogramas e resolução de 0,01 g, do Laboratório Técnico de Atendimento ao Cliente da Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack;
- Balança da marca Micronal, modelo B3600, com capacidade máxima de 3,6 quilogramas e resolução de 0,01 g, do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack;
- Bureta graduada de 10 mL da marca Pyrex, com intervalos de 0,05 mL, do Laboratório Analítico da Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack; Bureta Unidade Sayerlack;

- Centrífuga, marca Jouan, modelo B4i, do Laboratório Analítico da Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack;
- DSC – Differential Scanning Calorimeter, modelo 2910, marca TA Instruments, do CPqD Telecom e IT Solutions;
- *Differential Photocalorimeter* (DPC), modelo Thermal Analyst 2000, marca TA Instruments, do CPqD Telecom e IT Solutions;
- Durômetro Pêndulo König/Persoz, marca Sheen Instruments Ltd., modelo 707/KJ com contador de oscilações Pendulus Hardness Rocker Counter, também da marca Sheen, do Laboratório Analítico da Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack;
- Durômetro Sward-Rocker, marca Sheen Instruments Ltd., do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos da Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack;
- Equipamento de cura UV, marca Giardina, do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos da Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack;
- Esclerômetro da marca Byk Gardner com punção de ponta arredondada, do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack;
- Espectrômetro FT-IR da marca PerkinElmer, modelo Spectrum 1000, do Laboratório Analítico da Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack;
- Estufa modelo 170 tipo Vert, marca Fabbe, do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos da Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack;
- Extensores Bird (de 100 μm e de barra fixa), marca TKB Erichsen Comercial e Técnica Ltda., do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos da Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack;
- Extensores de barra quadrangular com 4 faces (25, 50, 75 e 100 μm), marca TKB Erichsen Comercial e Técnica Ltda., do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos da Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack;
- Extensor espiral de 100 μm , marca TKB Erichsen Comercial e Técnica Ltda., do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos da Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack;

- Máquina de rolo da marca Bürkle, modelo BKL, do Laboratório Técnico de Atendimento ao Cliente da Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack;
- *Malvern Particle Size Analyser*, modelo MSX17 da marca Malvern, do Laboratório de Simulação e Controle de Processos (LSCP), do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP;
- Mesa para aplicação dos filmes, *Automatic Film Applicator*, modelo 1133N, marca Sheen, do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack;
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo XL30 da marca Phillips, do Laboratório de Microscopia Eletrônica, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP;
- Radiômetro da marca EIT, modelo Power Puck, do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos da Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack;
- Taber Abraser, marca Taber Industries, modelo 5130 Abraser, do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos da Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack;
- Viscosímetros copo Ford nº 6 e nº 8, marca TKB Erichsen Comercial e Técnica Ltda., do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos da Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack.

3.2. Obtenção do isolante com o filme de PVB contendo resíduos de carga

3.2.1. Quantificação da carga contida no filme de PVB

Para a quantificação da carga contida no filme de PVB foi realizado o teste de separação dessa carga em centrífuga. Essa quantificação é importante, pois é necessário saber se a quantidade de carga irá influenciar nas características dos produtos que serão obtidos com o filme de PVB.

Para a quantificação de carga contida no PVB utilizando-se a centrífuga, fez-se em primeiro lugar a dissolução do PVB com carga em álcool em uma proporção de 10 partes de álcool para 1 parte de PVB com carga. Essa mistura foi preparada jogando-se o PVB com carga, lentamente e com agitação, no álcool. Essa solução sofreu

agitação por duas horas (após esse período a quantidade de álcool evaporada foi compensada) e depois foi deixada em descanso por 24 horas para dissolução completa.

Após esse tempo, foram pesados, em 6 tubos graduados da centrífuga, aproximadamente 20 mL dessa solução com o procedimento a seguir:

- Os tubos graduados foram numerados de 1 a 6 e pesados um a um, anotando-se o peso bruto de cada um deles;
- Após a pesagem dos tubos, adicionou-se aproximadamente 20 mL da solução de PVB mais álcool em cada tubo, pesando-se essa quantidade simultaneamente e anotando-se cada uma delas.

Os tubos contendo as amostras a serem analisadas foram então tampados e colocados na centrífuga, onde foram feitos 5 ciclos de 10 minutos cada a 9000 rpm. Após a retirada desse material da centrífuga, a parte sobrenadante foi retirada e o restante foi evaporado em estufa de 60°C por 2 horas até toda a parte líquida ter sido removida.

Os tubos então foram pesados novamente e anotou-se os pesos dos mesmos.

Para encontrar a quantidade de carga contida no PVB, os seguintes cálculos foram feitos:

$$P_c = \frac{m_{tac} - m_{tb}}{m_{PVB+carga}} \times 100 \quad (3)$$

Em que:

P_c = quantidade de carga no PVB (%);

m_{tac} = massa do tubo após a centrifugação e retirada do sobrenadante (g);

m_{tb} = massa do tubo bruto (g);

$m_{PVB+carga}$ = massa de PVB mais carga dissolvida em álcool presente no tubo (g), calculada da seguinte maneira:

Sabe-se que na solução de 10 partes de álcool para 1 parte de PVB com carga a quantidade de PVB mais carga corresponde a 9% da mistura. Portanto:

$$m_{PVB+carga} = m_s \times 0,09$$

Na qual:

m_s = massa da solução correspondente aos 20 mL pesados no tubo da centrífuga (g).

3.2.2. Caracterização da carga na espectroscopia de absorção no infravermelho

Com a carga separada conforme procedimento do item 3.2.1, obteve-se espectro infravermelho para a sua caracterização, e para a realização dessa análise a amostra foi colocada sobre janela de KBr formando um filme fino e uniforme. A janela foi acondicionada em uma célula desmontável e colocada no compartimento de amostra do equipamento. Foram feitas 16 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de número de ondas de 450 a 4000 cm^{-1} .

Os espectros foram obtidos pelo modo absorbância em um espectrômetro FT-IR da marca PerkinElmer, modelo Spectrum 1000.

3.2.3. Obtenção do isolante com o resíduo de PVB contendo carga

Foram preparados dois isolantes com o PVB contendo carga e utilizado como padrão de referência um isolante UV base água comercializado pela Renner Sayerlack, cuja formulação é segredo industrial.

Antes de iniciar a preparação dos isolantes, o PVB contendo carga foi dissolvido em álcool etílico, na proporção de 10 partes de álcool para 1 parte de PVB, conforme Tabela 5. Essa solução foi preparada seguindo o procedimento descrito no item 3.2.1. e foi denominada de *Solução de PVB*.

Tabela 5 - Solução de PVB

<i>Matéria-prima</i>	Porcentagem (%)
PVB contendo carga	9
Álcool etílico	91

Para a formulação dos isolantes foi seguido o conceito de “dupla-cura”, já descrito no item 2.3.8, em que à solução de PVB, que foi a porção da fórmula a utilizar a cura térmica (neste caso para a evaporação do álcool), adicionou-se um monômero acrílico trifuncional – TMPTA (a estrutura química desse monômero encontra-se na Figura 24, capítulo 2) – que, após a evaporação de todo o solvente da formulação, tem a sua cura com a radiação ultravioleta. O TMPTA foi escolhido por ser um

monômero com boa velocidade de cura (já que é um monômero trifuncional) e apresentar boa compatibilidade ao sistema.

As fórmulas dos isolantes encontram-se na Tabela 6 e o que variou entre uma versão e outra foi a quantidade de solução de PVB e monômero acrílico. Essa variação foi realizada para a verificação da flexibilidade do sistema, pois é esperado que, quanto maior a quantidade de solução de PVB no isolante, maior será a flexibilidade deste, e essa é uma característica importante para os resultados de aderência sobre a madeira, conforme citado no item 2.2.3.2 quando mencionado o isolante.

Tabela 6 - Fórmulas dos isolantes com PVB

Quantidade de MP Isolante	Solução de PVB	TMPTA ^a	Darocur [®] 1173 ^b	Gel de bentone ^c
Isolante 1	80,00%	15,00%	0,90%	3,50%
Isolante 2	88,55%	7,50%	0,45%	3,50%

^a o TMPTA (trimetilolpropano triacilato) foi fornecido pela UCB do Brasil; ^b fornecido pela Ciba Specialty Chemicals Inc.; ^c o gel de bentone apresenta a seguinte composição: 85% de xileno, 10% de bentone SD[®]-1 (bentonita organofílica fornecida pela Elementis Specialties) e 5% de álcool etílico.

Como pode ser observado na Tabela 6, foi utilizado como fotoiniciador o Darocur[®] 1173 na proporção de 6% sobre o TMPTA (a quantidade utilizada desse fotoiniciador baseou-se na experiência dos formuladores de vernizes curados por radiação ultravioleta da Renner Sayerlack). O Darocur[®]1173 é o fotoiniciador mais indicado para cura de produtos transparentes e pertence ao grupo das α -hidroxi-cetona. As suas principais bandas de absorção correspondem às faixas que vão de 265 a 280 nm e de 320 a 335 nm (CIBA, 1999). Sua estrutura química pode ser observada na Figura 32.

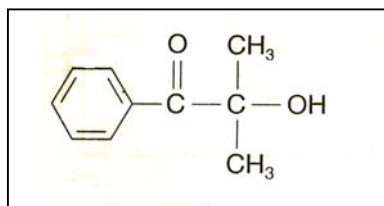


Figura 32 - Estrutura química do Darocur[®] 1173: 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona (CIBA, 1999)

Foi necessária a utilização de um gel de bentone, que apresenta função anti-sedimentante, em virtude das cargas existentes na solução de PVB que geram sedimentação no produto.

3.2.4. Caracterização dos isolantes obtidos

Efetuuou-se uma série de ensaios para avaliação dos isolantes preparados e dos filmes formados por eles. Os testes realizados foram divididos em:

- Teste reológico: viscosidade;
- Testes físicos: testes de secagem (chamado de *cura* neste caso), teste de dureza, aderência e teste de arrancamento;
- Teste de estabilidade: estabilidade acelerada dos isolantes.

3.2.4.1. Teste Reológico

O único ensaio reológico realizado com os isolantes foi o de viscosidade, em que se utilizou o viscosímetro copo Ford, e baseou-se na norma ASTM D1200-94 (*Reapproved* 1999).

O controle de viscosidade pelo copo Ford é um dos métodos mais antigos, bastante simples e eficiente. O método se baseia na contagem do tempo (em segundos) do escoamento de um volume de tinta específico através de um orifício calibrado. O volume da tinta é definido pelas medidas do copo. Esse copo é fabricado em alumínio e o orifício, em bronze (FAZENDA, 1995).

Neste ensaio foi utilizado o copo Ford nº 6 da marca TKB Erichsen Comercial e Técnica Ltda.

Na Figura 33 é mostrado o esquema de um copo Ford e as medidas padrões com as quais ele é fabricado.

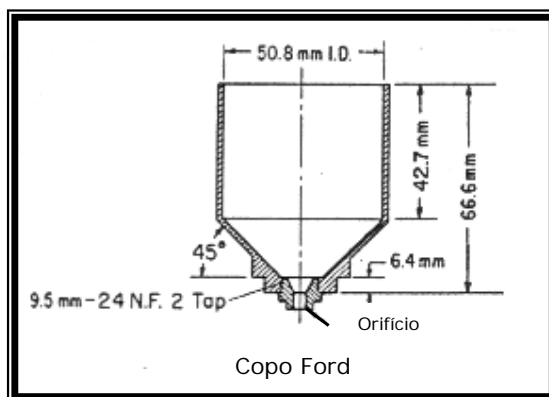


Figura 33 – Copo Ford e suas medidas (Fonte: Certificado de calibração da TKB)

O que varia de um copo Ford para outro são os diâmetros dos orifícios que apresentam as seguintes medidas:

- Copo Ford 4: 4,12 mm;
- Copo Ford 6: 6,35 mm;
- Copo Ford 8: 7,94 mm.

O ensaio foi realizado nesta seqüência: em primeiro lugar o copo Ford foi colocado em um tripé. O seu orifício foi tampado com o dedo indicador e encheu-se o copo Ford com o verniz (com a temperatura previamente acertada para 25°C), nivelando o conteúdo com uma placa de vidro. Retirou-se o dedo do orifício e acionou-se o cronômetro. Observou-se o filete de tinta que escoou sob o copo e, à primeira interrupção do filete, parou-se o cronômetro. O tempo registrado no cronômetro representa o tempo de escoamento da amostra.

3.2.4.2. Testes físicos

3.2.4.2.1. Teste de secagem (cura)

Para a avaliação da cura dos isolantes, os mesmos foram aplicados (em triplicata) em placas de vidro, com extensor barra fixa de 100 µm (extensor Bird do fabricante TKB Erichsen), deixados 5 minutos a 60°C (para a evaporação do álcool) e depois colocados no túnel de cura por radiação ultravioleta com uma lâmpada de Hg nas

velocidades de 5, 10 e 18 m.min⁻¹. As dosagens de energia UV correspondentes a cada uma dessas velocidades encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 - Dosagens utilizadas para a cura dos isolantes

Velocidade	Dosagem (mJ.cm⁻²) – UVA*	Irradiância(mW.cm⁻²) – UVA*
5 m.min⁻¹	544	236
10 m.min⁻¹	272	236
18 m.min⁻¹	161	250

* Essas medidas foram obtidas por meio de um radiômetro da marca EIT Inc., modelo UV Power Puck.

Após a cura dos isolantes e resfriamento das placas de vidro, foram avaliadas as seguintes características¹²:

- Tack: quando a superfície do filme submetida ao toque apresenta aderência. O teste consiste em colocar-se o dedo indicador sobre o filme com certa pressão. Quando o filme está pegajoso e marcando a digital, considera-se que ele está com *tack*, ou seja, que a cura superficial não foi total; caso contrário, se o filme não apresentar *tack*, a cura do filme foi total;
- Flexibilidade: para a avaliação da flexibilidade é cortado, com o auxílio de um estilete, um pedaço quadrado (de aproximadamente 2 cm de lado) do filme e remove-se o mesmo do vidro. Flexiona-se o filme entre os dedos e observa-se se o filme “quebra” ou se resiste à flexão;
- Resistência do filme: para a avaliação da resistência do filme são feitos dois testes. O primeiro consiste em tentar riscar o filme friccionando-o com as unhas, e o segundo em tentar arrancar o filme do vidro utilizando a unha do polegar. Se o filme riscar com facilidade (mesmo sem apresentar *tack*),

¹² Os testes descritos a seguir são muito utilizados na indústria de tintas e vernizes para madeira para comparação de cura e flexibilidade de produtos de cura por radiação ultravioleta e dependem da avaliação do pesquisador. Além disso, como a própria norma ASTM D3732-82 (*Reapproved 2001*) define, a cura é a condição da tinta após a conversão ao estado final avaliada por testes geralmente relacionados ao desempenho esperado pelo usuário final e mutuamente acordado entre o fornecedor e o cliente. Portanto, os testes realizados são muito específicos para cada tipo de indústria e de desempenho esperado.

valor do grafite desse lápis e o resultado será expresso por: dureza a lápis é menor do que valor anotado.

Uma outra maneira de avaliar a cura de um filme é a resistência ao solvente MEK (metil etil cetona). Este ensaio foi realizado conforme descrito na norma ASTM D3732-82 – *Reapproved* 2001: embebeu-se um pedaço de pano com o MEK e friccionou-se no filme curado, utilizando pressão, com movimentos de ida e volta (numa porção de pelo menos 100 mm do filme). Uma ida e uma volta constituem um ciclo. O número de ciclos necessários para o solvente amolecer ou penetrar o filme foi anotado e considerado como ponto final do ensaio.

3.2.4.2.2. Testes de Dureza

3.2.4.2.2.1. Testes de dureza - introdução

A dureza é definida pela norma DIN 55 945 como a resistência da tinta em relação a forças mecânicas, tais como pressão, fricção ou riscos (BYK, 2001).

Neste trabalho foram realizados dois tipos de testes de dureza: Dureza Sward-Rocker e Dureza Persoz/König, ambos baseados no processo pendular que consiste em um tipo de dispositivo oscilante, ou pêndulo, cujo princípio de funcionamento fundamenta-se em que suas oscilações, quando aplicadas sobre o filme a ser avaliado, são amortecidas em virtude de fatores como o módulo de cisalhamento, fricção de rolamento ou mesmo a própria dureza do substrato quando revestido por camadas com espessuras bem finas. Por isso o filme analisado deve ter, no mínimo, uma espessura de 30 μm (FAZENDA, 1995; FAZANO, 199?).

A descrição dos testes encontra-se nos próximos itens.

3.2.4.2.2.1.1. Dureza Sward-Rocker

Este ensaio foi baseado na norma ASTM D2134-93 e consiste na medida da dureza de um filme por meio de um instrumento oscilatório chamado Sward-Rocker.

O aparelho utilizado foi o de marca Sheen Instruments Ltd. e consiste em um pêndulo horizontal formado por dois anéis de bronze cromados de 4 polegadas de diâmetro e espaçados 1 polegada um do outro. No centro do círculo está um balancim de gravidade usado para regular as frequências de oscilações do sistema. A amplitude das oscilações é determinada por dois níveis de bolhas situados na parte inferior de um dos anéis. O nível da esquerda indica o início do ensaio e o da direita, o seu término (FAZANO, 1997). Na Figura 35 é mostrado um aparelho Sward-Rocker.

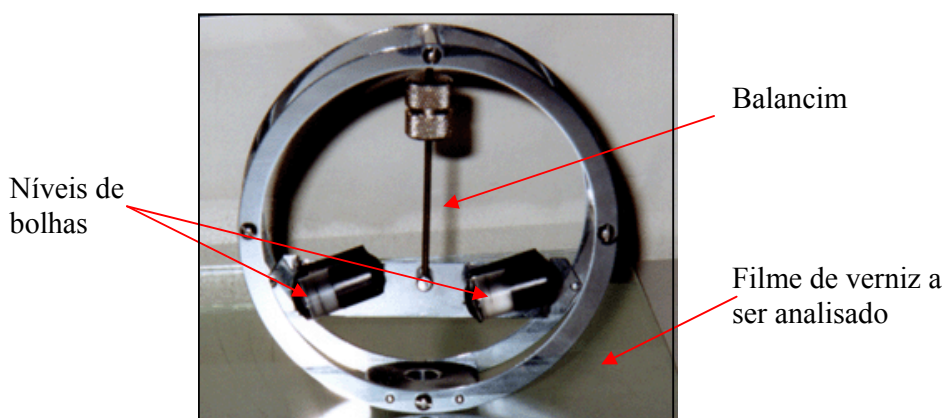


Figura 35 - Aparelho Sward-Rocker

Para a realização deste ensaio os isolantes foram aplicados como descrito no teste de secagem (item 3.2.4.2.1.) e curados a 5 m.min^{-1} (condição em que ambos os isolantes obtiveram boa cura, como será visto no capítulo 4). Os testes de dureza foram feitos após o resfriamento dos vidros aplicados.

O teste em questão obedeceu ao seguinte procedimento: a princípio apoiou-se o aparelho sobre o filme do isolante curado. Com um leve toque acionou-se o instrumento e observou-se o momento em que cessou o deslocamento da bolha além da linha marcada sobre o corpo do nível da esquerda. Nesse momento iniciou-se a contagem das oscilações da bolha do corpo do nível da direita. Quando essa bolha não ultrapassou mais a linha demarcatória, o ensaio foi considerado encerrado; em seguida, o número de oscilações contado foi multiplicado por dois. Esse resultado é expresso em dureza Sward-Rocker.

3.2.4.2.2.1.2. Dureza Persoz

O princípio desse aparelho é semelhante ao do Sward-Rocker, isto é, baseia-se no amortecimento das oscilações de um pêndulo. A diferença é que, neste caso, o pêndulo, que pesa $200 \pm 0,2$ g, é apoiado sobre duas esferas, ou seja, dois pontos de apoio de diâmetro igual a $5 \pm 0,005$ mm. Em vez das oscilações serem contadas com o auxílio de níveis de bolha, elas são monitoradas por um contador automático que registra quantas vezes o pêndulo passa por ele (esse contador está situado a um ângulo de 4° de cada lado). Na Figura 36 é mostrada uma fotografia do aparelho König/Persoz utilizado nos testes. É da marca Sheen e modelo 707/KJ. O contador utilizado foi o Pendulus Hardness Rocker Counter, também da marca Sheen.

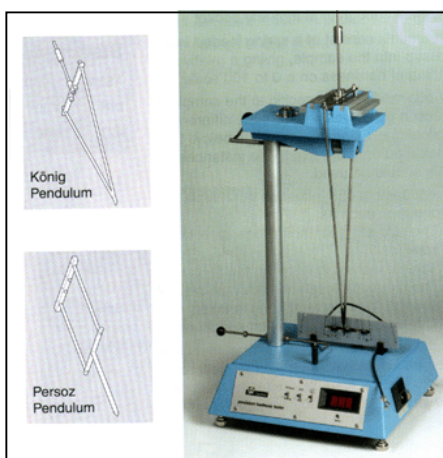


Figura 36 - Pêndulo König/Persoz (BYK, 2001)

Este teste foi baseado na norma ASTM D4366-95. Para sua realização, os isolantes foram aplicados, em triplicata, sobre placas de vidro com extensor de $100 \mu\text{m}$ (extensor de barra quadrangular com 4 faces – 25, 50, 75 e $100 \mu\text{m}$ – do fabricante TKB Erichsen) e, após a aplicação do filme, as referidas placas foram colocadas em estufa para um *flash-off* de 5 minutos a 60°C e depois curadas no túnel de radiação UV a 5 m.min^{-1} com uma lâmpada de mercúrio. Após o resfriamento dos vidros aplicados, os filmes foram avaliados. A seqüência do teste foi a seguinte: colocaram-se as placas de vidro no suporte do aparelho, as esferas foram abaixadas até que

estivessem em contato com o filme, o pêndulo foi então arrastado até o ângulo de 12° e em seguida foi solto. Automaticamente, o contador disparou a contagem e registrou quantas vezes o pêndulo passou por ele. Quando o valor no contador se estabilizou, o teste foi finalizado.

3.2.4.2.3. Aderência

Uma das propriedades mais importantes das tintas é sua aderência ao substrato. Se a tinta não tem aderência satisfatória ao substrato, seu desempenho estará comprometido, chegando em muitos casos a se destacar prematuramente, proporcionando, assim, a falta de proteção ao substrato (FAZENDA, 1995).

Os ensaios realizados para a avaliação da aderência neste trabalho foram de dois tipos: o de corte em grade, baseado na norma ASTM D3359-97, e o de arrancamento, baseado na norma ASTM D2197-98.

3.2.4.2.3.1. Aderência com corte em grade

Este teste é geralmente aplicado para substratos metálicos, entretanto a Renner Sayerlack o utiliza com frequência para a madeira.

A realização do teste em questão se deu em filmes preparados da seguinte maneira: sobre peças de jatobá de medidas 10 cm x 40 cm x 1 cm de espessura, lixadas com lixa grana 180 da marca Norton, foi aplicada em máquina de rolo (marca Bürkle) uma camada do isolante em teste. O lixamento torna a superfície do substrato, ou do filme, “irregular”, ou seja, forma uma ligeira rugosidade que aumenta o contato físico com o verniz que será aplicado sobre eles, aumentando, conseqüentemente, a aderência entre o substrato e o verniz ou entre a primeira e a segunda demão do verniz, e produzindo o que é conhecido como aderência física, também chamada de aderência mecânica. As pequenas protuberâncias e depressões do substrato mantêm mais adequadamente a aderência do verniz do que uma superfície perfeitamente lisa. Além disso, o lixamento remove as grandes rugosidades ou defeitos de superfície, que dariam má aparência à aplicação, e carrega eletrostaticamente, por meio do atrito, a superfície que irá “receber” o verniz (PARKER, 1970).

A camada de isolante aplicada apresentou uma gramatura (quantidade de produto aplicado sobre o substrato) de 15 g.m^{-2} . Para obter o valor da gramatura utilizou-se o seguinte procedimento:

1. mediu-se a largura e o comprimento da peça de jatobá com uma régua, e a sua área foi calculada (a unidade foi transformada de cm^2 em m^2);
2. a peça virgem (já lixada) foi pesada;
3. uma demão de isolante foi aplicada e logo em seguida a peça foi pesada novamente.

Esse procedimento foi repetido para as demais demãos de produtos aplicados sobre o isolante, como será visto mais adiante, pesando-se sempre a peça antes de aplicar os produtos. Para o cálculo da gramatura propriamente dita, utilizou-se a equação 4:

$$\text{Gramatura} = \frac{M_{p+v} - M_p}{A} \quad (4)$$

Em que:

M_{p+v} = massa da peça com o verniz aplicado, em g;

M_p = massa da peça, em g;

A = área da peça, em m^2 .

Após a aplicação do isolante, a peça foi colocada em estufa a 60°C por 5 minutos (para evaporação do solvente, no caso do padrão, a água, e no caso dos isolantes em teste, o álcool). Após a evaporação do solvente, a peça com isolante foi passada em um equipamento de cura ultravioleta (túnel UV), munido de uma lâmpada de mercúrio, na velocidade de 18 m.min^{-1} , o que equivale, neste caso, a uma dosagem de 161 mJ.cm^{-2} e uma irradiância de 250 mW.cm^{-2} . Dessa maneira, o isolante não foi totalmente curado e sim geleificado para aumentar sua aderência à próxima demão sem a necessidade de lixamento (este assunto já foi discutido no item 2.2.3.3.). Em seguida foi aplicada, em máquina de rolo (marca Bürkle), uma demão de um fundo alto tráfego comercializado pela Renner Sayerlack. A gramatura dessa camada foi de aproximadamente 18 g.m^{-2} . Após a aplicação, esse fundo foi geleificado no túnel UV com a velocidade de 18 m.min^{-1} , da mesma maneira que o isolante. Sobre esse fundo foi aplicada mais duas demãos de 18 g.m^{-2} com geleificação intermediária, e por último foi aplicada uma demão de 17 g.m^{-2} (sempre em máquina de rolo) de um

acabamento alto tráfego, comercializado pela Renner Sayerlack, e a peça foi curada em túnel UV com velocidade de 5 m.min^{-1} , o que corresponde a uma dosagem de 544 mJ.cm^{-2} e uma irradiância de 236 mW.cm^{-2} . O processo utilizado para esses ensaios pode ser melhor visualizado na Figura 37.



Figura 37 - Processo aplicado para teste de aderência dos isolantes desenvolvidos

Após a secagem do acabamento, foram efetuados seis cortes na película da tinta (até atingir o substrato) paralelos entre si e outros seis cortes perpendiculares aos primeiros, formando um quadriculado (grade). Os cortes foram feitos com um estilete, sendo de 2 mm a distância entre os cortes paralelos, ou seja, cada quadrado tem uma área de 4 mm^2 .

Sobre o quadriculado aplicou-se uma fita adesiva (Highlander da 3M), que foi removida de maneira uniforme e completa segundo a norma ASTM D3359-97. Feito isto, observou-se o resultado de arrancamento na área do quadriculado. Neste trabalho o resultado foi expresso em porcentagem, dependendo do número de quadradinhos que foram arrancados. O resultado de 100% de aderência corresponde à aderência total, ou seja, que nenhum quadrado foi arrancado.

3.2.4.2.3.2. Teste de arrancamento

O teste de arrancamento baseia-se na norma ASTM D2197-98 e foi utilizado para determinar o grau de adesão de um revestimento orgânico aplicado sobre uma superfície plana. Essa adesão foi determinada por meio do atrito entre o revestimento e a vidia (ou agulha) do equipamento, sendo que o peso aplicado sobre essa vidia vai variando. O equipamento utilizado para este ensaio foi o esclerômetro, que é mostrado na Figura 38.

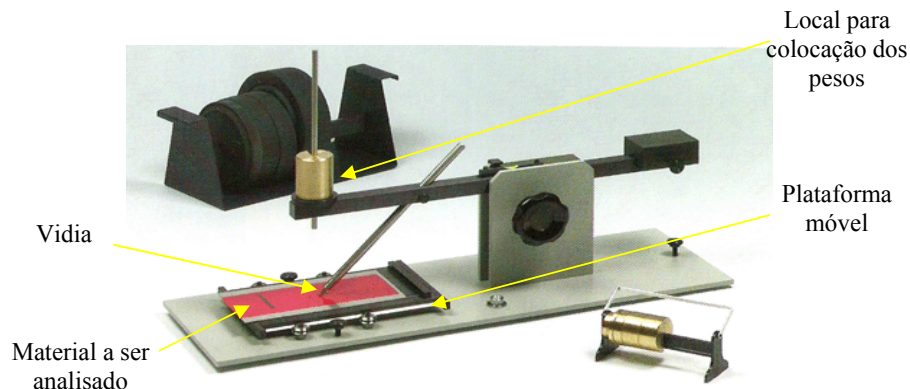


Figura 38 - Esclerômetro (BYK, 2001)

Para a realização deste ensaio o material a ser analisado (neste caso os painéis de piso de madeira que foram preparados da mesma maneira que no item 3.2.4.2.3.1.) foi colocado na plataforma móvel do esclerômetro e a vidia foi limpa com um pano macio. Para o início do teste, colocou-se o peso de 1 quilograma no equipamento, abaixou-se a vidia, cuidadosamente, até o painel em teste, e empurrou-se a plataforma móvel, lentamente, numa distância de cerca de 75 mm. Observou-se se o verniz foi retirado da madeira ou se a parte do painel sujeita à vidia ficou esbranquiçada. Uma vez que não houve danos ao material (arrancamento ou branqueamento), foi-se aumentando o peso de 0,5 em 0,5 quilograma e repetiu-se o teste, em uma nova área do painel, até que o material fosse removido da peça ou até 10 quilogramas (peso máximo indicado pela norma). Anotou-se o peso em que o revestimento sofreu arrancamento ou ficou esbranquiçado e repetiu-se o ensaio três vezes com esse peso, em locais diferentes da peça, para confirmar o resultado.

3.2.4.3. Teste de estabilidade acelerada

Os isolantes foram colocados em latas de 250 mL preenchendo 3/4 da lata, e estas foram deixadas em estufa de 60°C durante 10 ciclos (1 ciclo = 16 horas na estufa). Estima-se que cada ciclo corresponda a 25 dias de envelhecimento à temperatura ambiente e, portanto, 10 ciclos correspondem a aproximadamente 250 dias (o prazo

de validade estabelecido para esse tipo de produto é geralmente de 120 dias). Entretanto, não existe nenhuma norma que estipule esse valor ou que possa ser seguida. Mesmo assim, esse teste é frequentemente realizado na indústria de tintas e vernizes para se obter informações preliminares sobre a estabilidade dos produtos em condições adversas de temperatura (PARKER, 1970).

Após os 10 ciclos, as latas foram abertas e, em primeiro lugar, verificou-se se os vernizes estavam gelatinizados ou não; em segundo lugar, foram medidas as suas viscosidades, conforme descrito no item 3.2.4.1.

3.3. Obtenção dos vernizes AT com os vidros de baixa granulometria

3.3.1. Caracterização dos vidros de baixa granulometria

Antes da preparação dos vernizes AT com os vidros de baixa granulometria, foram feitos alguns ensaios para a caracterização dos mesmos quanto ao tamanho de partícula, curva de distribuição de partículas, estrutura morfológica e absorção de óleo. Os ensaios realizados encontram-se nos itens a seguir.

3.3.1.1. Curva de distribuição granulométrica realizada no Malvern

As curvas de distribuição de tamanho de partículas dos vidros de malhas 200 e 325 mesh foram realizadas em um equipamento denominado Malvern que analisa o tamanho das partículas por meio do espalhamento de luz causado por elas quando atravessam feixes de laser.

Esse método mede a intensidade de luz desviada ao atingir partículas em suspensões, causando um espalhamento de luz que é medido em um fotodetector, composto por anéis concêntricos, correspondentes a diferentes ângulos de desvio de luz. O cálculo da distribuição granulométrica baseia-se na teoria apresentada por Fraunhofer em 1817 (GUARDANI; ONIMARU; CRESPO, 2000). Nessa teoria, somente a difração é considerada, as partículas devem ser opacas e muito maiores do que o comprimento

de onda empregado (geralmente utiliza-se como fonte de laser os gases de He/Ne ($\lambda=0,63\mu\text{m}$), (ALLEN, 1997; RAWLE, 1995).

Para esse trabalho foi utilizada a lente de 100 mm (utilizada para detectar partículas de 0,5-180 μm) e o software usado para a obtenção dos dados foi o *Mastersize X v.2.19*. A potência do laser foi de 75 mW e a distância entre as lentes de 2,4 mm.

Para a análise dos tamanhos de partículas dos vidros, foram preparadas soluções destes em água destilada no misturador do equipamento denominado *Sample Suspension Unit*, que se encontra separado do equipamento e possui mangueiras conectadas a ele as quais lhe enviam a suspensão para a determinação dos resultados. A agitação e a bomba foram utilizadas com 70% da sua potência máxima e o ultra-som (para dispersar melhor as partículas na água) foi utilizado a 50%.

Os dados e seus respectivos gráficos foram obtidos após 5 e 10 minutos de agitação e ultra-som. Os valores de obscuração (turbamento) das amostras ficaram entre 15% e 30%.

Com os dados dos gráficos foi possível também obter os valores dos seguintes diâmetros:

- Médio = valor aritmético dos dados obtidos;
- Mediano = valor de tamanho de partícula que divide a população exatamente em duas partes iguais, ou seja, 50% das partículas apresentam tamanho menor do que este e 50% das partículas apresentam valor maior do que o mediano;
- Modal = é o valor de diâmetro mais comum da distribuição, ou seja, é o ponto mais alto da curva (RAWLE, 1995).

Além dos vidros #200 e #325, as curvas de distribuição do agalmatolito e do óxido de alumínio foram estudadas, pois ambas as cargas também serão utilizadas como carga na preparação dos vernizes AT para comparação (ver item 3.3.2.).

3.3.1.2. Análise morfológica do vidro

Para a análise morfológica dos vidros #200, #325, do agalmatolito e do óxido de alumínio foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV). As partículas de cada material foram coladas sobre um suporte com uma fita de carbono dupla-face e

recobertas com uma fina camada de ouro para formar uma superfície condutora e melhorar a observação de sua morfologia. Antes do início da análise, aplicou-se vácuo no equipamento e a energia utilizada foi de 20 kV.

3.3.1.3. Absorção de óleo

O ensaio de absorção de óleo baseia-se na norma ASTM D281-95 (*Reapproved* 2002) e utilizou-se para a determinação da quantidade de óleo para preencher os poros ou espaços vazios das partículas de carga. Utilizou-se neste ensaio o óleo de linhaça cru com índice de acidez menor do que 1 e densidade de $0,93 \text{ g.cm}^{-3}$.

Para a realização do ensaio pesou-se, sobre uma placa cerâmica, aproximadamente 5 gramas da carga em estudo (anotou-se o valor exato da pesagem). Adicionou-se então, gota a gota, o óleo sobre a carga, utilizando uma bureta de 10 mL. Conforme o óleo foi caindo sobre a amostra, misturou-se bem a mesma com uma espátula para a incorporação do óleo na carga. Quando houve a formação de uma pasta fina, homogênea, não quebradiça e sem óleo em excesso, fechou-se a bureta e anotou-se o valor exato do volume utilizado. Com os valores anotados foi possível calcular a absorção de óleo (em porcentagem) pela equação 5.

$$\text{Absorção de óleo} = \frac{100 \times V_o \times 0,93}{P_{cl}} \quad (5)$$

Em que:

V_o = volume do óleo utilizado (mL)

P_{cl} = peso da carga (g)

3.3.2. Preparação dos vernizes AT com vidros #200 e #325

Após a caracterização dos vidros foram preparados os vernizes AT utilizando os vidros como carga e também vernizes com cargas comparativas, como o óxido de alumínio (carga mais utilizada atualmente para a fabricação de vernizes AT) – tipo TB-L 600, fornecido pela Elfusa, e o agalmatolito HTM-20, fornecido pela Mineração Matheus Leme Ltda. Na Tabela 8 são apresentadas as características do óxido de alumínio utilizado. O agalmatolito foi escolhido neste estudo, pois é uma carga muito utilizada na indústria de tintas e vernizes para madeira e apresenta quantidade considerável de SiO_2 , como pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 8 - Principais propriedades do TB-L 600 (ELFUSA, 2000)

Propriedades	Valores especificados
Quantidade de óxido de alumínio (Al_2O_3)	93,5%
Quantidade de anidrido silícico (SiO_2)	1,30%
Quantidade de óxido de titânio (TiO_2)	2,70%
Quantidade de óxido de ferro (Fe_2O_3)	máx. 1,5%
Quantidade de óxido de cálcio (CaO)	máx. 0,25%
Quantidade de óxido de magnésio (MgO)	máx. 0,45%
Quantidade de óxido de sódio (Na_2O)	máx. 0,2%
Quantidade de óxido de potássio (K_2O)	máx. 0,2%
Especificação granulométrica	
Ds 0	78 μm
Ds 3	52 μm
Ds 50	25,3 μm
Ds 95	12 μm

Para a preparação dos vernizes AT foi utilizada uma base cuja formulação encontra-se na Tabela 9.

Tabela 9 - Fórmula da base utilizada para a preparação dos vernizes AT

Quantidade de MP	Base para Verniz AT
Resina Uretano-Acrilada ^a	66,8%
TPGDA ^b	25,0%
Darocur 1173 ^c	3,0%
Byk -080 ^d	0,2%
Gel de bentone ^e	5,0%

^a fabricada pela Renner Sayerlack S.A.; ^b TPGDA (tripropileno glicol diacrilato) fornecido pela UCB do Brasil; ^c fornecido pela Ciba Specialty Chemicals Inc.; ^d aditivo antiespumante fornecido pela Byk Chemie; ^e o gel de bentone apresenta a mesma composição do utilizado na preparação dos isolantes no item 3.2.3.

Para a preparação dessa base usou-se uma resina uretano-acrilada difuncional, pois esse tipo de oligômero é o mais utilizado em vernizes para pisos de madeira, conforme mencionado no item 2.3.4.1.

Como o oligômero utilizado apresenta alta viscosidade, usou-se como monômero acrílico da formulação o TPGDA (tripropileno glicol diacrilato) para a obtenção da viscosidade adequada de aplicação. A sua estrutura química pode ser observada na Figura 24 do capítulo 2 e, como já mencionado no item 2.3.4.2., esse monômero é muito utilizado para a obtenção de um bom balanço entre densidade de ligação cruzada, boa velocidade de cura e baixa viscosidade.

Como fotoiniciador foi utilizado mais uma vez o Darocur[®] 1173, que é o mais indicado para a cura de produtos transparentes, conforme citado anteriormente.

O aditivo Byk 080 é um antiespumante e foi adicionado à formulação para evitar a formação de espuma durante a preparação do produto e também no momento de sua aplicação na máquina de rolo; o gel de bentone mais uma vez foi adicionado para evitar a sedimentação das cargas utilizadas para aumentar a resistência à abrasão do verniz, em especial do óxido de alumínio, que apresenta densidade muito alta e sedimenta com facilidade, formando um precipitado duro e de difícil homogeneização.

As quantidades utilizadas de cada componente na fórmula foram baseadas em formulações já comercializadas pela Renner Sayerlack, de modo que a viscosidade e a cura ficassem de acordo com o método de aplicação, que neste caso será a máquina de rolo, e com a velocidade de cura adequada para as linhas de produção de pisos de madeira encontradas no mercado.

À base preparada conforme formulação apresentada na Tabela 9 foram adicionados os pós de vidros de baixa granulometria e as cargas comparativas (neste caso o óxido de alumínio e o agalmatolito) nas quantidades apresentadas na Tabela 10. Para a adição das cargas, a base foi pesada no béquer e colocada em um agitador do tipo Dispermat, e o pó foi adicionado sob agitação. Após a adição da carga, o produto foi agitado por 15 minutos a 1500 rpm.

Na Tabela 10 também é apresentada a nomenclatura que será utilizada neste trabalho para cada verniz AT. Foi preparado 1 kg de cada verniz.

Tabela 10 – Verniz AT correspondente a cada tipo e quantidade de carga utilizada

Verniz AT	Carga(s) utilizada(s)	Quantidade de carga
1	Sem carga	0%
2	Óxido de alumínio	10%
3	Agalmatolito	10%
4	Pó de vidro malha 200	5%
5	Pó de vidro malha 200	10%
6	Pó de vidro malha 200	15%
7	Pó de vidro malha 200	20%
8	Pó de vidro malha 200	25%
9	Pó de vidro malha 200	30%
10	Pó de vidro malha 325	5%
11	Pó de vidro malha 325	10%
12	Pó de vidro malha 325	15%
13	Pó de vidro malha 325	20%
14	Pó de vidro malha 325	25%
15	Pó de vidro malha 325	30%
16	Pó de vidro malha 200 + óxido de alumínio	7% e 3% respectivamente
17	Pó de vidro malha 200 + óxido de alumínio	5% e 5% respectivamente
18	Pó de vidro malha 200 + óxido de alumínio	3% e 7% respectivamente
19	Pó de vidro malha 200 + óxido de alumínio	5% e 10% respectivamente
20	Pó de vidro malha 325 + óxido de alumínio	7% e 3% respectivamente
21	Pó de vidro malha 325 + óxido de alumínio	5% e 5% respectivamente
22	Pó de vidro malha 325 + óxido de alumínio	3% e 7% respectivamente
23	Pó de vidro malha 325 + óxido de alumínio	5% e 10% respectivamente

Como pode ser observado na Tabela 10, serão realizados testes com a base sem nenhuma carga (verniz 1) para avaliação do ganho em resistência à abrasão quando da adição de cargas. Nos vernizes 2 e 3 foi utilizada a porcentagem de 10% das cargas comparativas (óxido de alumínio e agalmatolito), pois esta é a quantidade

usualmente encontrada de cargas abrasivas em vernizes AT no mercado. Como já antes mencionado, o óxido de alumínio foi utilizado por ser, entre todas, a carga que, atualmente, confere maior resistência à abrasão, e o agalmatolito, por ser uma das cargas que apresenta, assim como o pó de vidro, um teor de sílica alto.

A quantidade de pó de vidro malha 200 e 325 variou de 5% a 30% para avaliação da melhor proporção com respeito à resistência à abrasão.

Nos vernizes 16 ao 23 foram feitas misturas de pó de vidro com óxido de alumínio, pois alguns estudos como, por exemplo, o de Bauer (BAUER, 2005), obtiveram bons resultados de resistência à abrasão com a combinação desses dois materiais.

Não foram realizados ensaios de misturas de pó de vidro com agalmatolito, pois este só foi utilizado como comparação por apresentar alto teor de sílica, como mencionado anteriormente.

3.3.3. Caracterização dos vernizes AT obtidos

Efetuuou-se uma série de ensaios para avaliação dos vernizes preparados e dos filmes formados por estes. Os testes realizados foram divididos em:

- Teste reológico: viscosidade;
- Testes físicos: secagem (cura), aparência dos filmes e testes de dureza;
- Testes de estabilidade: estabilidade acelerada dos vernizes, teste de sedimentação e resistência ao intemperismo.

Os testes de abrasão, aderência e arrancamento serão descritos no item 3.4, pois envolvem a interação dos isolantes preparados com o PVB e dos vernizes preparados com os pós de vidro e com as cargas comparativas.

3.3.3.1. Teste Reológico

Esse teste foi realizado conforme item 3.2.4.1, com a diferença que o Copo Ford utilizado foi o de número 8, pois as viscosidades dos vernizes AT são em geral maiores do que a do isolante.

3.3.3.2. Testes de Cura

Para a avaliação da cura dos vernizes AT e possível interferência das cargas na sua cura, os vernizes foram aplicados (em triplicata) em placas de vidro, com extensor barra fixa de 100 μm (extensor Bird do fabricante TKB Erichsen) e curados no túnel de cura por radiação ultravioleta com uma lâmpada de Hg nas velocidades de 5, 10 e 18 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. As dosagens de energia UV nessas velocidades encontram-se na Tabela 7 do item 3.2.4.2.1. Com os vernizes curados dessa forma, foram realizadas observações gerais quanto à cura (testes de dureza, flexibilidade, resistência ao MEK e resistência superficial) conforme item 3.3.3.2.1.

Para a obtenção do grau de cura, definido como o consumo relativo das partes reativas disponíveis, pode-se utilizar também três métodos: cromatográfico, calorimétrico (térmico) e espectroscópico (MILLER, 2006). Neste estudo foram utilizados os métodos espectroscópico, pela espectroscopia de absorção no infravermelho, e calorimétrico, por meio de um equipamento denominado DPC ou foto-DSC, que será descrito no item 3.3.3.2.3.

3.3.3.2.1. Observações gerais quanto à cura

Após a cura dos vernizes e resfriamento das placas de vidro, foram avaliadas a presença de *tack*, a flexibilidade e a resistência do filme. Esses ensaios foram realizados conforme descrição no item 3.2.4.2.1.

Os resultados são apresentados nas Tabelas 23, 24 e 25 do capítulo 4.

3.3.3.2.2. Grau de cura obtido pelo espectro infravermelho

Com os filmes curados nas velocidades de 5, 10 e 18 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, porém com extensor de 50 μm , também foram obtidos espectros de absorção na região do infravermelho para a observação do grau de cura. Para a obtenção dos espectros o filme foi colocado diretamente no suporte do equipamento.

A banda escolhida para a comparação do grau de cura dos vernizes foi a de 811 cm^{-1} , que corresponde à banda de absorção da ligação C=C do grupo acrílico. Para esta

banda, utilizando o software Spectrum v3.02, obteve-se a derivada primeira que nos dá o valor exato do ponto máximo de absorção da banda (neste caso, 811 cm^{-1} para todos os casos). Aplicando-se a derivada segunda, conseguiu-se encontrar os pontos de máximo e mínimo do pico em estudo e assim definiu-se a linha de base para o cálculo da área do pico escolhido. Sendo assim, com os dados da altura máxima da banda (definida com a derivada primeira) e da largura do pico, definida pelos pontos de máximo e mínimo e obtidos pela derivada segunda, conseguiu-se calcular a área da banda selecionada. Para poder comparar a área da banda C=C em um espectro com a área obtida em outros espectros, definiu-se que essa área seria comparada à área de uma banda definida como banda de referência. Neste estudo a banda de referência escolhida foi a de ligação uretânica, que corresponde a 768 cm^{-1} . Essas bandas também foram utilizadas em estudos como o de Groote (GROOTE et al., 2003) para avaliação de cura de filmes curados por radiação ultravioleta. Portanto, foram aplicadas as derivadas primeira e segunda também para essa banda para o cálculo de sua área (mesmo procedimento realizado para a banda em estudo), e com o valor das áreas das duas bandas de cada espectro encontrou-se a relação:

$$\text{Relação de áreas} = \frac{\text{área da banda em estudo (C=C)}}{\text{área da banda de referência (ligação uretânica)}} \quad (6)$$

Com essa relação foi possível comparar, por exemplo, a área da banda C=C, que se relaciona com o grau de cura, do mesmo verniz a 5, 10 ou 18 m/min^{-1} , observando assim os diferentes graus de cura de cada velocidade. A relação de áreas, usando para comparação a área de uma banda de referência, já foi empregada e apresentou bons resultados em outros trabalhos como, por exemplo, no estudo da degradação de fibras de polipropileno expostas a meios agressivos (SEGRE, 1995).

3.3.3.2.3. Grau de cura obtido por DPC

Um outro método utilizado para observar se as cargas interferem na cura dos vernizes foi a cura dos vernizes em um equipamento denominado DPC - *Differential Photocalorimeter*, que é equipado com uma lâmpada de mercúrio de média pressão com potência de $200 \text{ W} \cdot \text{pol}^{-1}$.

Obs: Não foi utilizado o método de DSC para a avaliação de cura dos vernizes, pois as curvas obtidas para os vernizes curados não apresentaram picos exotérmicos bem definidos, o que gera muito erro no cálculo de energia desses vernizes. Foram realizados experimentos com o verniz sem carga (verniz 1) curado a 18 m.min^{-1} e não curado, e com o verniz contendo 10% de vidro # 200 (verniz 5) curado a 18 m.min^{-1} e não curado para exemplificar o problema. A temperatura variou da temperatura ambiente até 300°C e a variação de temperatura foi de 10°C por minuto. As curvas obtidas encontram-se no item 4.2.2.2.1.3.

A fotocalorimetria diferencial mede o calor absorvido ou liberado por um material que sofre uma rápida transformação química durante sua exposição à radiação UV, sob condições controladas de temperatura. O fotocalorímetro expõe a amostra a um feixe controlado de luz UV de alta intensidade (neste caso, a lâmpada citada anteriormente). A amostra, que no caso deste estudo foi sempre líquida, ou seja, o verniz antes da cura, foi colocada na célula DSC em uma cápsula aberta (sem tampa). O equipamento controlou a temperatura com precisão e alta sensibilidade, necessárias às medidas quantitativas de variações de entalpia associadas às reações induzidas por calor e por radiação (fotoiniciadas).

A luz incidente foi focalizada sobre a célula de medida de DSC contendo a referência e a amostra por meio de uma série de lentes convergentes que asseguram um feixe homogêneo e constante para todos os comprimentos de onda. O feixe focalizado atravessou os filtros que impediram a propagação de raios infravermelhos eventualmente emitidos pela lâmpada, os quais podem provocar o aquecimento indesejável da amostra.

O tempo de exposição da amostra à luz UV é controlado por um obturador automaticamente comandado pelo computador, conforme programação do operador (RUIZ, 2003).

Os ensaios foram realizados em temperatura de 25°C , o tempo de estabilização foi de 1 minuto seguido de exposição à radiação ultravioleta de 3 minutos. As amostras foram acondicionadas em cadinho de alumínio aberto. Sobre ele foi colocada uma janela de quartzo para a passagem da luz UV.

O software utilizado para o controle dos tempos de estabilização e irradiação foi o DPC 4.1 e a massa utilizada de cada amostra encontra-se na Tabela 27 do capítulo 4 (a balança utilizada para a pesagem das amostras foi a Mettler ME30 da Micronal).

3.3.3.3. Testes de aparência dos filmes

Foi também observado o aspecto geral do filme quanto à turbidez, presença de pontos (em virtude da dispersão das cargas e do tamanho de suas partículas) e alastramento do filme. Para essas avaliações, os vernizes foram aplicados com extensor de barra fixa de 50 μm e em cartões envernizados da marca Leneta, modelo N2A, em que metade da cartela é de coloração preta e a outra metade de coloração branca para a observação de transparência e coloração de filmes. A aplicação dos filmes foi realizada em uma mesa aplicadora da marca Sheen (com velocidade de 70 mm/s) para garantir a mesma espessura de camada em todos os vernizes e também a homogeneidade das camadas aplicadas. Os vernizes foram curados a 5 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ e as avaliações foram feitas visualmente e sem a utilização de nenhum equipamento específico. Outra característica analisada nos filmes aplicados em Leneta foi o brilho. Para tal foi empregado um aparelho chamado *glossmeter*, em conformidade com a norma ASTM D523-89 (*Reapproved* 1999). O medidor de brilho (*glossmeter*) mede a luz refletida por um objeto quando este é iluminado por uma fonte de luz. O feixe de luz incidente é refletido com o mesmo ângulo, como em um espelho (imagem especular), e é recebido no fotodetector (FAZENDA, 1995; PAUL, 1985). Assim, quanto mais brilhante for o corpo que está sendo analisado, maior será a intensidade de luz recebida no fotodetector. Portanto, um espelho refletiria 100% da luz incidente. Entretanto, não se deve confundir unidades de brilho com porcentagem de brilho. Uma tinta muito brilhante, com cerca de 98 unidades de brilho (essas unidades são chamadas de *gloss*), tem apenas 9,8% do brilho de um espelho perfeito. Então, um espelho perfeito teria 1000 unidades de brilho (FAZENDA, 1995). O medidor de brilho utilizado foi o Micro-Gloss 60° (esse aparelho emite o feixe de luz a 60°) da Byk Gardner. As medidas foram feitas no modo estatístico e realizaram-se seis medidas de cada aplicação. O próprio aparelho já apresenta a média das medidas.

3.3.3.4. Dureza

Os testes de dureza realizados com os vernizes foram: dureza Sward-Rocker e König (os mesmos ensaios feitos para a avaliação de dureza dos isolantes).

Os procedimentos adotados para esses testes foram os mesmos dos itens 3.2.4.2.2.1.1 – para dureza Sward-Rocker – e 3.2.4.2.2.1.2 – para dureza König –, com a diferença de que na cura dos vernizes não foi necessário o *flash-off* e que os mesmos foram aplicados e diretamente curados a 5 m.min⁻¹ em túnel de cura por radiação ultravioleta com uma lâmpada de Hg. Uma outra diferença é que para a realização da dureza König o pêndulo foi arrastado até o ângulo de 6° (e não 12° como na Dureza Persoz). Foi realizado o ensaio de dureza König em vez de Persoz nesses vernizes, pois os mesmos apresentam alta dureza, como é característico em vernizes com alta resistência à abrasão.

3.3.3.5. Estabilidade

3.3.3.5.1. Estabilidade acelerada

Os testes de estabilidade foram realizados conforme item 3.2.4.3 e após os 10 ciclos as latas foram abertas; verificou-se então se os vernizes estavam gelatinizados ou não e se apresentavam sedimentação. Em seguida foram medidas as suas viscosidades, conforme descrito no item 3.3.3.1.

3.3.3.5.2. Testes de sedimentação

Esses ensaios foram baseados na norma ASTM D869-85 (*Reapproved* 1998) e têm por objetivo a determinação do grau de suspensão das cargas e a facilidade de homogeneização da tinta decorrido um determinado período após a sua preparação.

Para a realização dos testes, os vernizes AT, após a sua preparação, foram embalados em latas de 0,9 L, de diâmetro igual a 10,5 cm e altura de 12 cm. Essas latas foram armazenadas e após 1 e 6 meses foram abertas. Utilizando-se uma espátula (de comprimento igual a 20 cm e largura igual a 2 cm), as amostras foram examinadas

para a determinação da extensão e caráter das porções de verniz que possam ter se separado após o armazenamento. Os vernizes foram avaliados e classificados quanto à sedimentação da seguinte maneira:

Tabela 11 – Classificação do verniz quanto à sedimentação

Classificação	Descrição das condições do verniz
10	Suspensão perfeita. A amostra não apresenta alterações das condições originais da tinta.
8	Sedimentação leve, visualizada na espátula. O sedimento não oferece resistência significativa na movimentação da espátula.
6	Sedimento bem definido. A espátula consegue atingir o fundo da lata somente com o próprio peso quando atinge o sedimento. Já existe alguma resistência à movimentação da espátula. Porções de sedimento podem ser removidos da espátula.
4	A espátula não consegue chegar ao fundo da lata com o peso próprio. Dificuldade em mexer a espátula no sedimento. O verniz ainda pode ser prontamente homogeneizado.
2	Quando é muito difícil de movimentar a espátula e a mesma é forçada através da camada de sedimento. Grande resistência na movimentação da espátula. O verniz ainda pode ser homogeneizado manualmente.
0	A camada sedimentada não pode mais ser reincorporada manualmente à parte líquida do verniz.

3.3.3.5.3. Resistência ao intemperismo

Estudos prévios mostraram que filmes de revestimentos curados por radiação ultravioleta apresentaram pouca durabilidade quando expostos a ambientes externos, se comparados aos filmes obtidos por sistemas convencionais de cura (HOLMAN, 1996).

Mesmo assim, foram realizados testes de degradação dos vernizes em estudo para avaliar a influência das cargas no seu envelhecimento, já que pisos de madeira, mesmo sendo indicado para interiores, podem ter contato com a luz do sol (direta ou indireta através das janelas) e outros agentes de intempéries como água (das chuvas), por exemplo.

Alguns dos indícios de degradação são facilmente reconhecidos, tais como, por exemplo, o amarelecimento do filme, redução do brilho, alterações de dureza, perda de aderência ao substrato, aumento da permeabilidade à umidade e ao oxigênio, perda de flexibilidade e variações dimensionais (HOLMAN, 1996). Alguns desses fatores foram analisados neste estudo e as características dos filmes observadas durante a degradação foram:

- Brilho: conforme procedimento descrito no item 3.3.3.3. Entretanto o aparelho utilizado para medir o brilho neste caso foi o *Trigloss*, também da Byk Gardner, que pode fazer medições a 20°, 60° e 85°. O ângulo de medição que apresentou os melhores resultados neste caso foi o de 20°.

- Índice de amarelecimento: empregaram-se dois métodos para avaliação do efeito da luz solar sobre a coloração dos vernizes: índice de amarelecimento e escala de cinza. As medições do índice de amarelecimento desse ensaio foram baseadas na norma ASTM E313-98, em que o amarelecimento é definido como o atributo de percepção pelo qual a cor de um objeto é julgada, quando esta parte do branco ou é transparente. O índice de amarelecimento é definido como um número, computado por dados obtidos por um determinado procedimento da colorimetria ou espectrofotometria, que indica o grau que o objeto amareleceu, ou seja, que se tornou mais amarelo, utilizando a diferença entre a cor inicial de um objeto (que parte do transparente ou do branco) e a cor após o envelhecimento.

As medições de cor foram feitas em um espectrofotômetro de modelo Spectraflash 600 e marca Datacolor Internacional. O *software* utilizado foi o ColorTools QC. O índice de amarelecimento no método de teste E313 recomenda a seguinte equação:

$$YI = 100 \frac{C_x X - C_z Z}{Y} \quad (7)$$

Em que: C_x e C_z = coeficientes tabulados na Tabela 1 da ASTM E313-98; nesse caso utilizaram-se os coeficientes da iluminação padrão D_{65} , 1964. A T

Tabela de coeficientes encontra-se no anexo I. X,Y,Z são valores de triestímulos¹³.

Os índices de amarelecimento, portanto, foram obtidos para o padrão e o teste e a diferença entre os dois gera o valor de Δ . Para as medições utilizadas no método da escala de cinza usou-se o mesmo espectrofotômetro e o *software* empregado segue a norma ISO 105-A02. Essa escala possui 5 graduações para avaliação da modificação de cor (o grau 5 significando nenhuma modificação e o grau 1, modificação muito intensa). A resposta sai em dois formatos: valores de níveis de escala de cinza (exemplo: 5, 5-4, 4, 4-3 etc.) e valores decimais de escala de cinza (exemplo: 4,34; 3,67 etc.) e foi fornecida pelo *software* utilizado.

- Avaliação da degradação na espectroscopia de absorção na região do infravermelho: nesse caso, para melhor avaliação dos picos em degradação, as análises dos filmes no infravermelho realizaram-se por meio de pastilhas de KBr, em que os filmes foram triturados em almofariz juntamente com KBr e depois prensados em uma prensa hidráulica para a formação da pastilha. As bandas analisadas foram:

- *Bandas de 3050 a 2820 cm^{-1}* : que correspondem às ligações CH. Sabe-se que durante o intemperismo natural ocorre a cisão dos grupos CH_2 (FRIEBEL et al., 2006).

- *Banda de 1570 a 1500 cm^{-1}* : que corresponde ao grupo C=C do anel aromático que se degrada conforme reação apresentada na Figura 79 do item 4.2.2.2.4.3, em que se observa a destruição do anel aromático e a formação de um produto quinóide.

Não foi possível no estudo de degradação do filme escolher uma banda de referência, como se fez no caso da avaliação do grau de cura com a banda em

¹³ Os valores de triestímulo da CIE (X, Y e Z) de uma cor são obtidos multiplicando-se o poder P de um iluminante-padrão, a reflectância R (ou a transmitância) de um objeto e as funções-padrão obtidas do observador \bar{x} , \bar{y} e \bar{z} , que são funções de cor provenientes de experimentos baseados na utilização de apenas 2° de ângulo de visão do olho humano. Estes produtos são somados para todos os comprimentos de onda do espectro visível de modo a se obterem os valores dos triestímulos (BILLMEYER; SALTZMAN, 1981).

768 cm^{-1} , pois a ligação uretânica também sofre degradação no intemperismo (ver Figura 79 no item 4.2.2.2.4.3). Sendo assim, os espectros obtidos foram sujeitos à correção da linha de base, da altura máxima e os ruídos foram retirados para fazer a comparação entre as áreas das bandas escolhidas.

Para a realização dos ensaios de resistência ao intemperismo, os vernizes foram aplicados em placas de vidro para que o substrato não interfira nos resultados. As dimensões das placas de vidro foram: 12,5 x 22,5 cm e 2 mm de espessura. As aplicações foram realizadas em uma mesa aplicadora da Sheen, com extensor de 100 μm espiral e velocidade da mesa aplicadora igual a 70 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Essas placas de vidro foram expostas à intempérie natural conforme norma ASTM G7-97 e esse procedimento se deu na Renner Sayerlack S.A.– Unidade Sayerlack, permaneceram a um ângulo de 45° (é o ângulo de exposição mais comumente utilizado) e viradas para o Norte (a norma ASTM G7-97 determina que as peças devem estar sempre de frente para a linha do Equador, que é a condição mais severa de exposição à luz solar) (NYLÉN, 1965; PAUL, 1985).

As avaliações dos vernizes foram realizadas semanalmente.

3.4. Testes de resistência à abrasão, aderência e arrancamento com o isolante preparado com PVB e vernizes AT

3.4.1. Preparação das peças para a realização dos testes de resistência à abrasão, aderência e arrancamento

Para a realização dos testes de abrasão, aderência e arrancamento foram escolhidas peças de jatobá por ser uma das madeiras mais utilizadas na fabricação de pisos de madeira. As peças apresentaram as medidas de 10 cm x 45 cm e espessura de 1 cm. O isolante utilizado em todas as peças foi o **Isolante 2**, cuja formulação encontra-se na Tabela 6; esse isolante foi o que apresentou melhores resultados, como será visto no capítulo 4.

As gramaturas aplicadas de cada produto estão descritas na Tabela 12 e o procedimento para o cálculo das mesmas foi o adotado no item 3.2.4.2.3.1. As gramaturas foram calculadas conforme equação 4 desse mesmo item.

O processo utilizado foi o seguinte: sobre as peças de jatobá, lixadas com lixa grana 180 da marca Norton, foi aplicada em máquina de rolo (marca Bürkle) uma camada do Isolante 2. Após a aplicação do isolante, as peças foram colocadas em estufa de 60°C por 5 minutos e em seguida a peça com isolante foi passada em um equipamento de cura ultravioleta, munido de uma lâmpada de mercúrio, na velocidade de 18 m.min⁻¹ o que equivale, neste caso, a uma dosagem de 161 mJ.cm⁻² e uma irradiância de 250 mW.cm⁻². Dessa maneira, o isolante não foi totalmente curado e sim geleificado para aumentar a sua aderência à próxima demão sem a necessidade de lixamento (esse assunto já foi discutido no item 3.2.4.2.3.1). Em seguida foi aplicada, mais uma vez com máquina de rolo, uma demão do verniz AT a ser avaliado. Após a aplicação, o verniz AT foi geleificado no túnel UV com a velocidade de 18 m.min⁻¹ da mesma maneira que o isolante. Sobre esse verniz foram aplicadas mais duas demãos do mesmo verniz AT em estudo, sempre com geleificação intermediária, e por último foi aplicada uma demão de um acabamento alto tráfego, comercializado pela Renner Sayerlack, e o mesmo foi curado em túnel UV com velocidade de 5 m.min⁻¹, o que corresponde a uma dosagem de 544 mJ.cm⁻² e uma irradiância de 236 mW.cm⁻². O processo utilizado para esses ensaios pode ser melhor visualizado na Figura 39.



Figura 39 - Processo aplicado para ensaios de resistência ao arrancamento, aderência e resistência à abrasão dos vernizes AT em teste

Na Tabela 12 é apresentado o tipo de verniz, o número de demãos e as gramaturas de cada demão aplicada em cada peça e a sua respectiva identificação. Foram preparadas duas peças de cada processo para a realização dos testes de arrancamento, aderência e resistência à abrasão, descritos nos itens a seguir.

Tabela 12 – Processo aplicado em cada peça

Peça	Isolante 2	1º demão de verniz AT	2º demão de verniz AT	3º demão de verniz AT	Acabamento AT
A	13 g.m ⁻²	Verniz 1 – 18 g.m ⁻²	Verniz 1 – 19 g.m ⁻²	Verniz 1 – 18 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²
B	13 g.m ⁻²	Verniz 2 – 18 g.m ⁻²	Verniz 2 – 22 g.m ⁻²	Verniz 1 – 18 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²
C	13 g.m ⁻²	Verniz 3 – 20 g.m ⁻²	Verniz 3 – 20 g.m ⁻²	Verniz 3 – 20 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²
D	13 g.m ⁻²	Verniz 4 – 20 g.m ⁻²	Verniz 4 – 20 g.m ⁻²	Verniz 4 – 20 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²
E	13 g.m ⁻²	Verniz 5 – 20 g.m ⁻²	Verniz 5 – 20 g.m ⁻²	Verniz 5 – 20 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²
F	13 g.m ⁻²	Verniz 6 – 22 g.m ⁻²	Verniz 6 – 20 g.m ⁻²	Verniz 6 – 18 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²
G	13 g.m ⁻²	Verniz 7 – 20 g.m ⁻²	Verniz 7 – 20 g.m ⁻²	Verniz 7 – 20 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²
H	13 g.m ⁻²	Verniz 8 – 20 g.m ⁻²	Verniz 8 – 20 g.m ⁻²	Verniz 8 – 20 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²
I	13 g.m ⁻²	Verniz 9 – 20 g.m ⁻²	Verniz 9 – 20 g.m ⁻²	Verniz 9 – 20 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²
J	13 g.m ⁻²	Verniz 10 – 20 g.m ⁻²	Verniz 10 – 21 g.m ⁻²	Verniz 10 – 18 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²
L	13 g.m ⁻²	Verniz 11 – 22 g.m ⁻²	Verniz 11 – 20 g.m ⁻²	Verniz 11 – 20 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²
M	13 g.m ⁻²	Verniz 12 – 20 g.m ⁻²	Verniz 12 – 20 g.m ⁻²	Verniz 12 – 20 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²
N	13 g.m ⁻²	Verniz 13 – 20 g.m ⁻²	Verniz 8 – 20 g.m ⁻²	Verniz 8 – 20 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²
O	13 g.m ⁻²	Verniz 14 – 22 g.m ⁻²	Verniz 14 – 20 g.m ⁻²	Verniz 14 – 19 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²
P	13 g.m ⁻²	Verniz 15 – 20 g.m ⁻²	Verniz 15 – 20 g.m ⁻²	Verniz 15 – 20 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²
Q	13 g.m ⁻²	Verniz 16 – 21 g.m ⁻²	Verniz 16 – 20 g.m ⁻²	Verniz 16 – 20 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²
R	13 g.m ⁻²	Verniz 17 – 24 g.m ⁻²	Verniz 17 – 22 g.m ⁻²	Verniz 17 – 22 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²
S	13 g.m ⁻²	Verniz 18 – 18 g.m ⁻²	Verniz 18 – 22 g.m ⁻²	Verniz 18 – 22 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²
T	13 g.m ⁻²	Verniz 19 – 18 g.m ⁻²	Verniz 19 – 22 g.m ⁻²	Verniz 19 – 22 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²
U	13 g.m ⁻²	Verniz 20 – 15 g.m ⁻²	Verniz 20 – 25 g.m ⁻²	Verniz 20 – 24 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²
V	13 g.m ⁻²	Verniz 21 – 20 g.m ⁻²	Verniz 21 – 20 g.m ⁻²	Verniz 21 – 20 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²
X	13 g.m ⁻²	Verniz 22 – 20 g.m ⁻²	Verniz 22 – 22 g.m ⁻²	Verniz 22 – 22 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²
Z	13 g.m ⁻²	Verniz 23 – 20 g.m ⁻²	Verniz 23 – 22 g.m ⁻²	Verniz 23 – 22 g.m ⁻²	19 g.m ⁻²

3.4.2. Testes de aderência

Com as peças aplicadas de acordo com o processo apresentado na Tabela 12 foram realizados os testes de aderência conforme a norma ASTM D3359-97. Esse procedimento já foi descrito no item 3.2.4.2.3.1.

3.4.3. Testes de arrancamento

Os testes de arrancamento foram realizados nas peças preparadas conforme os processos apresentados na Tabela 12 e seguindo a norma ASTM D2197-98, cujo procedimento foi descrito anteriormente no item 3.2.4.2.3.2.

3.4.4. Testes de resistência à abrasão

Neste trabalho foram utilizadas duas normas para realizar os testes de resistência à abrasão: ASTM D 4060-01 e NEMA LD 3-13. Ambas determinam a resistência à abrasão de revestimentos orgânicos por meio do equipamento Taber *Abraser* (Figura 14 do item 2.2.4), com a diferença que a norma ASTM utiliza como rebolo abrasivo o CS-17 e a norma NEMA, um rebolo de borracha neoprene (CS-0) revestido com uma lixa denominada S-42. Esses dois tipos de rebolos são mostrados nas Figuras 40 e 41.



Figura 40 - Rebolos abrasivos CS-17



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 41 - (a) Rebolos de borracha CS-0; (b) lixas S-42; (c) revestimento do CS-0 com a lixa S-42 e (d) rebolo CS-0 revestido com a lixa S-42

Para as duas metodologias (CS-17 e S-42), as peças a serem ensaiadas foram preparadas conforme descrito no item 3.4.1, e após a aplicação dos vernizes elas foram cortadas na medida de 10 x 10 cm com um furo central, com o diâmetro de 6,3 mm, conforme mostrado na Figura 42.



Figura 42 - Peça cortada para o teste de abrasão

3.4.4.1. Metodologia de teste utilizando o rebolo CS-17

Para a realização dos ensaios com o rebolo CS-17, em primeiro lugar, foi colocado sobre cada braço do equipamento o respectivo rebolo (nos rebolos vêm especificado em qual lado do equipamento deve-se colocá-los: direito ou esquerdo, como pode ser observado na Figura 40). Após a colocação dos rebolos, o peso de cada braço foi ajustado. Nesse caso utilizou-se um peso de 1000 g em cada braço.

Antes de iniciar o desgaste da peça a ser testada, realizou-se a calibração dos rebolos utilizando uma lixa em forma de disco denominada S-11. Foram programados 50 ciclos de rotação dos rebolos sobre essa lixa para que a superfície deles seja calibrada, e para fixar o disco abrasivo sob os rebolos utilizou-se um disco de metal. Esse procedimento foi adotado a cada 500 ciclos (para uma mesma peça) e quando o desgaste de uma nova peça foi iniciado. Na Figura 43 são mostrados o disco abrasivo S-11 e a calibração dos rebolos no aparelho Taber *Abraser*.



Figura 43 - (a) Disco abrasivo S-11 e (b) calibração dos rebolos utilizando o disco abrasivo S-11

Após a calibração dos rebolos deu início ao desgaste da peça da seguinte maneira: em primeiro lugar a peça foi pesada em uma balança semi-analítica com precisão de 1 mg e anotou-se a sua massa inicial. Após a pesagem, a peça foi colocada no equipamento Taber *Abraser*, os braços do equipamento foram abaixados, até que os rebolos encostassem-se na peça. Em seguida o conduto aspirador foi aproximado da peça. O equipamento foi então programado para 100 ciclos. Após 100 ciclos de rotação dos rebolos sobre a peça, esta foi retirada do equipamento, os vestígios de poeira foram removidos com o auxílio de um pincel limpo e seco e a peça foi pesada novamente.

Para a observação do desgaste do revestimento utilizou-se um tingidor verde (base solvente) da Renner Sayerlack da seguinte forma: o tingidor foi passado sobre o círculo desgastado pelos rebolos com o auxílio de um pedaço de algodão. Esperaram-se alguns minutos para a secagem do tingidor e então ele foi removido com um algodão embebido em acetona. Se o tingidor penetrar nas fibras da madeira tingindo-a, isto significa que o revestimento já foi removido, caso contrário, se o tingidor for completamente removido da peça sem deixar vestígios, significa que ainda permanece a película protetiva de verniz sobre a peça e esta retornou para o equipamento para a continuação do desgaste. Esse procedimento foi repetido a cada 100 ciclos, sendo que a cada 250 ciclos os rebolos foram “limpos” mediante a utilização do aspirador para a retirada da poeira das peças que fica neles incrustada.

A cada 500 ciclos, fez-se a calibração com o disco abrasivo S-11, como citado anteriormente.

Nesses ensaios considerou-se como início de desgaste quando uma pequena área da peça foi tingida e final de desgaste quando o tingimento foi percebido nos quatro quadrantes da peça. Nas Figuras 44 e 45 são mostrados alguns passos realizados nesses ensaios.

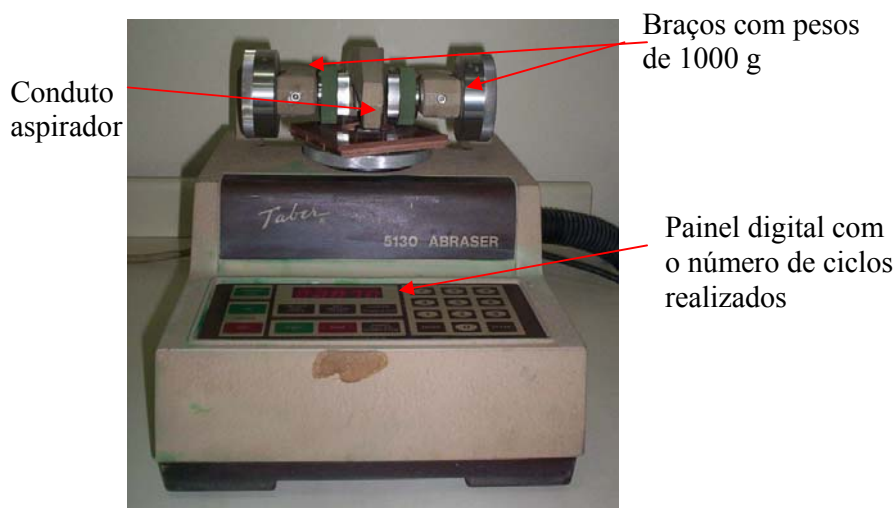


Figura 44 - Ensaio de desgaste com rebolos CS-17

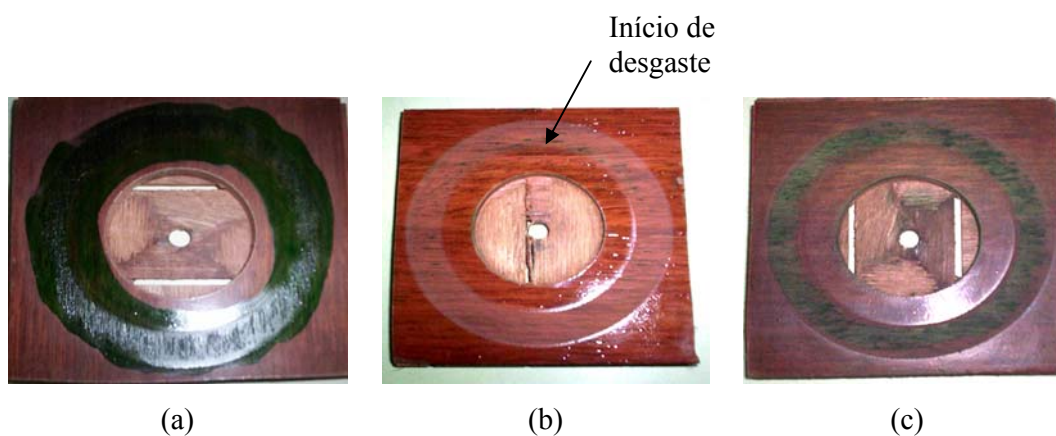


Figura 45 - (a) peça com tingidor; (b) peça após a retirada do tingidor e com início de desgaste e (c) peça após a retirada do tingidor e com final de desgaste onde se observa que a madeira já foi atingida em toda a extensão do círculo desgastado

Com os valores de cada pesagem das peças é possível construir o gráfico número de ciclos x desgaste (em mg) para o cálculo da taxa de desgaste. Com os dados obtidos nas pesagens, a cada 100 ciclos, traçou-se a reta média no gráfico e a tangente obtida é a taxa de desgaste. Portanto, a taxa de desgaste foi calculada pela equação 8.

$$\text{Taxa de desgaste} = \frac{\Delta m}{\Delta \text{ciclos}} \times 1000 \quad (8)$$

Em que: Δm = massa 2 – massa 1 (mg)

Δciclos = número de ciclos no ponto 2 – número de ciclos no ponto 1 (ciclos)

massa 1 = massa encontrada no número de ciclos x_1 – massa inicial (mg)

massa 2 = massa encontrada no número de ciclos x_2 – massa inicial (mg)

O valor de $\Delta m/\Delta \text{ciclos}$ nada mais é do que o coeficiente angular da reta que foi calculado pelo *software Microsoft Excel* quando da construção da reta média das curvas obtidas para cada verniz. O resultado foi multiplicado por 1000 para obter o valor da taxa de desgaste em mg/1000 ciclos.

3.4.4.2. Metodologia de teste utilizando o S-42

Para a realização dos ensaios utilizando a lixa abrasiva S-42, em primeiro lugar, revestiram-se os rebolos CS-0 com as lixas S-42, conforme Figura 41. Após a colocação dos rebolos revestidos em cada braço, o peso dos mesmos foi ajustado. Nesse caso foi utilizado um peso de 500 g em cada braço, pois a lixa S-42 é bem mais abrasiva do que os rebolos CS-17; sendo assim, menor peso foi aplicado nesses ensaios.

Nesse procedimento não foi necessário calibrar os rebolos e, após o ajuste dos pesos, iniciou-se o teste propriamente dito.

O procedimento de pesagem e desgaste da peça foi semelhante ao dos ensaios com os rebolos CS-17, com a diferença de que, como os rebolos revestidos com S-42 são muito mais abrasivos do que os rebolos CS-17, como citado anteriormente, o

desgaste do revestimento revelou-se maior e, portanto, o número de ciclos entre uma pesagem e outra foi então de 25. Portanto, programou-se o equipamento para 25 ciclos. Os valores de cada pesagem foram anotados. Nesses ensaios, a cada 250 ciclos aspirou-se o pó que ficou retido na lixa dos rebolos e a cada 500 ciclos as lixas S-42 foram trocadas.

Para a observação do desgaste do revestimento adotou-se o mesmo procedimento dos ensaios com o CS-17 e com os resultados das pesagens a cada 25 ciclos também foram construídos gráficos de número de ciclos x desgaste para o cálculo da taxa de desgaste (da mesma maneira que nos ensaios com CS-17). A única diferença é que, no caso do S-42, o valor foi multiplicado por 100 para obter-se o valor de taxa de desgaste em mg por 100 ciclos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no presente trabalho, os quais serão divididos em:

- resultados obtidos com os isolantes preparados com o resíduo de PVB contendo carga, sendo que antes da obtenção do isolante serão reportados os resultados obtidos na caracterização desse resíduo que foi proveniente da moagem do filme de PVB contendo vidro;
- resultados obtidos com os vernizes formulados com os vidros de baixa granulometria e a caracterização dos vidros;
- resultados de resistência à abrasão, aderência e arrancamento obtidos com o melhor isolante desenvolvido e com os vernizes preparados com os vidros de baixa granulometria.

4.1. Obtenção do isolante com o filme de PVB contendo carga

4.1.1. Caracterização do filme de PVB mais carga

Como já mencionado no capítulo 3, antes da preparação do isolante, o filme de PVB contendo carga foi analisado para a quantificação e caracterização da carga. Os resultados encontram-se nos itens a seguir.

4.1.1.1. Quantificação da carga contida no filme de PVB

Na separação da carga utilizando o método da separação em centrífuga, os resultados encontram-se na Tabela 13. Vale lembrar que a equação utilizada para o cálculo da quantidade de carga foi a equação 3 descrita no item 3.2.1.

Tabela 13 - Quantidade de carga do filme de PVB (método da centrífuga)

Tubo	m_{tb} (g)	m_s (g)	m_{PVB + carga} (g)	m_{tac} (g)	P_c (%)
1	8,76	15,64	1,4076	8,82	4,26
2	8,97	15,84	1,4256	9,03	4,21
3	8,75	15,89	1,4301	8,82	4,89
4	8,78	15,07	1,3563	8,83	3,69
5	8,90	16,12	1,4508	8,97	4,82
6	8,84	15,49	1,3941	8,90	4,30
Média	--	--	--	--	4,36

OBS: m_{tb} = massa do tubo bruto, m_s = massa da solução, m_{PVB + carga} = massa de PVB mais carga encontrada na solução (= m_s x 0,09), m_{tac} = massa do tubo após a centrifugação e P_c = quantidade de carga no PVB.

Os resultados mostram que a porcentagem encontrada de carga obtida nos filmes de PVB é de aproximadamente 4,36% (média encontrada nos 6 testes realizados).

Para precisar a quantidade de carga final contida nos filmes obtidos com os isolantes 1 e 2, deve-se levar em consideração os sólidos finais que formam o filme desses isolantes. Este cálculo pode ser feito da seguinte forma:

- Conforme Tabela 5 do item 3.2.3, sabe-se que a solução de PVB é constituída de 9% de PVB com carga e 91% de álcool etílico. Sendo assim, multiplicando-se 9% por 4,36% obtém-se a quantidade de carga dessa solução, que é de 0,39%;

- Se a formulação do isolante 1 contém 80% dessa solução, multiplicando-se 0,39% por 80% obtém o valor de 0,31% de carga no isolante 1;

- Quando o álcool etílico e o xileno (contido no gel de bentone) evaporam, o filme formado, após cura na lâmpada ultravioleta, conterá (conforme formulação da Tabela 6) somente o PVB (sem carga), a carga do PVB, o TMPTA, o bentone e o fotoiniciador (nesse caso considera-se que todo o fotoiniciador vai permanecer no filme, reagido com o TMPTA). Sendo assim, deve-se somar as quantidades de cada um desses componentes:

- Quantidade de PVB (sem carga) = calculado como 9% (quantidade da solução de PVB) de 80% (quantidade de solução de PVB na fórmula do isolante 1), que é igual a 7,2%, menos a quantidade de carga calculada anteriormente e igual a 0,31%. Nesse caso o valor é de 6,89%;

- Quantidade de carga do PVB = anteriormente calculada e igual a 0,31%;
- Quantidade de TMPTA = 15%, conforme Tabela 6;
- Quantidade de bentone = conforme anteriormente descrito na Tabela 6, a solução de bentone apresenta uma concentração deste de 10%, portanto, se o isolante 1 contém 3,5% de gel de bentone, a quantidade de bentone é igual a 0,35%;
- Quantidade de fotoiniciador = conforme Tabela 6, a quantidade de fotoiniciador para o isolante 1 é igual a 0,9%.

Somando-se todas essas quantidades, obtém-se o valor igual a 23,45%, que é a quantidade de material que irá permanecer no filme final formado. Se o valor de carga (0,31%) for dividido por 23,45%, encontra-se o valor 1,32%, que representa o total de carga encontrado no filme.

Se o mesmo raciocínio for aplicado ao isolante 2, os valores encontrados são:

- Quantidade de PVB (sem carga) = 7,62%;
- Quantidade de carga do PVB = 0,34%;
- Quantidade de TMPTA = 7,5% (conforme Tabela 6);
- Quantidade de bentone = 0,35%;
- Quantidade de fotoiniciador = 0,45% (conforme Tabela 6).

A soma desses valores é igual a 16,26%, e dividindo-se 0,34% por esse valor obtém-se 2,09%.

Os valores de carga encontrados nos filmes finais dos isolantes 1 e 2, respectivamente 1,32% e 2,09%, são muito baixos e não influenciam significativamente nas propriedades dos filmes.

4.1.1.2. Caracterização da carga na espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A carga separada na centrífuga, conforme item 3.2.1, foi analisada no espectrofotômetro FTIR e seu espectro foi comparado com o do agalmatolito HTM-20, utilizado na moagem do filme de PVB mais vidro. Os espectros obtidos nessa análise encontram-se na Figura 46.

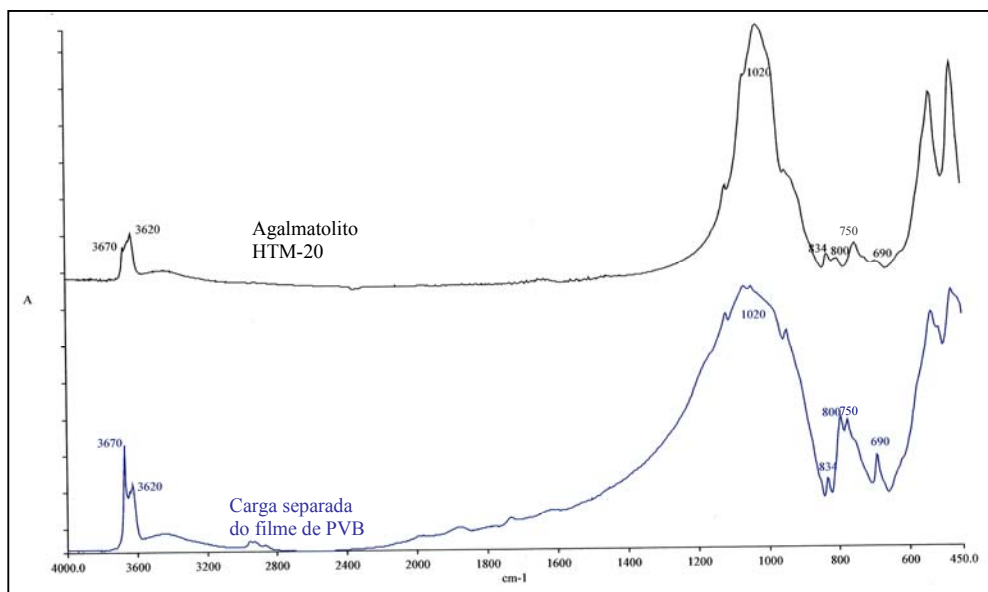


Figura 46 - Espectro de absorção no infravermelho da carga separada na centrífuga e do agalmatolito HTM-20

Observando-se o espectro da Figura 46, pode-se afirmar que a carga encontrada no PVB é o agalmatolito.

Conforme informações contidas na Tabela 4 do capítulo 3, as maiores frações contidas no agalmatolito são de SiO_2 (51%-64%) e Al_2O_3 (28%-36%). Portanto são esses compostos que poderão ser avaliados no espectro infravermelho, já que os demais se encontram em quantidades menores do que 5% e, portanto, dificilmente são detectadas na espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Sendo assim, no espectro da Figura 46, pode-se identificar as seguintes bandas, tanto para a amostra quanto para o agalmatolito HTM 20:

- Banda na região de 3700-3200 cm^{-1} (bandas encontradas em 3670 e 3620 cm^{-1}): as vibrações de deformação axial de OH do grupo SiOH ocorrem nessa região (SILVERSTEIN, 2000).

Observa-se que tanto a carga separada do PVB quanto o agalmatolito apresentam bandas nessa região.

- Banda na região de 1110-830 cm^{-1} (região encontrada a 1020 cm^{-1}): esta é a região onde ocorrem bandas intensas atribuídas à ligação Si-O (SILVERSTEIN, 2000). Principalmente próximos a 1100 cm^{-1} (NYQUIST, 1997).

Em ambos os espectros a absorção nessa região ocorreu intensamente.

- Banda na região de 900-650 cm^{-1} (bandas encontradas a 834, 800, 750 e 690 cm^{-1}): essa região pode ser atribuída tanto à absorção da ligação Si-O quanto da ligação Al-O. Sabe-se da literatura que o Al_2O_3 absorve fortemente entre 800 e 900 cm^{-1} e entre 600 e 700 cm^{-1} , e que o composto SiO_2 também absorve entre 800 e 900 cm^{-1} (NYQUIST, 1997).

Para que se possa saber exatamente qual dos compostos está absorvendo nessas bandas, foi feito o espectro de absorção do vidro moído, o qual não contém Al_2O_3 ou pequena quantidade deste, sendo assim possível identificar a qual composto pertence cada uma das bandas. Na Figura 47 são mostrados os espectros infravermelhos da carga retirada do PVB, do vidro moído e do agalmatolito HTM-20.

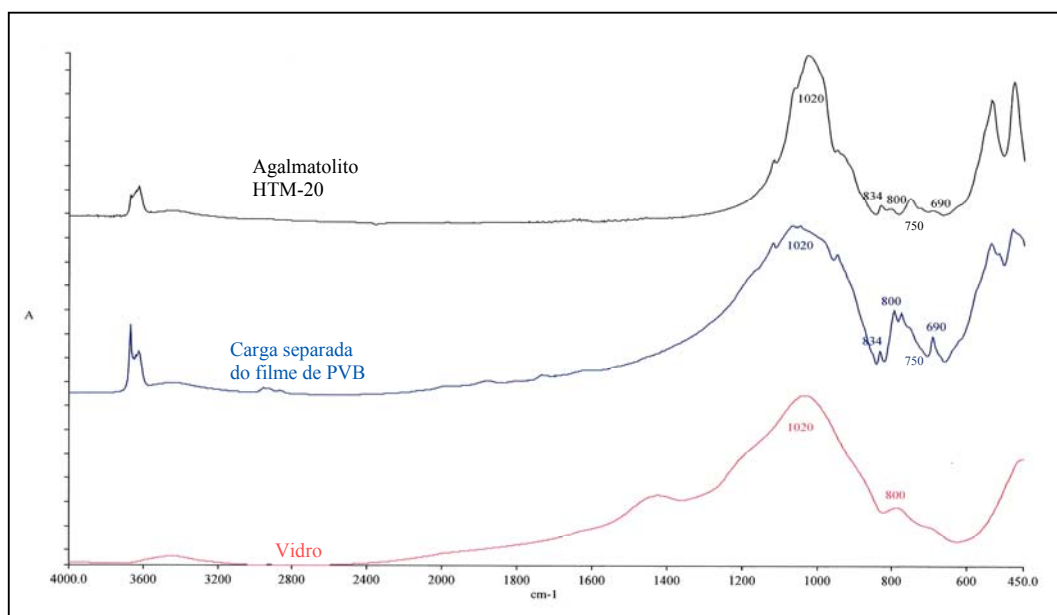


Figura 47 – Espectro infravermelho da carga separada na centrífuga, do agalmatolito HTM-20 e do vidro moído

Dos espectros apresentados na Figura 47, nota-se que a banda referente à região de 800 cm^{-1} encontrada na carga separada do PVB refere-se à absorção do composto SiO_2 , já que a mesma pode ser observada no espectro do vidro moído também, o qual apresenta em sua composição grande quantidade desse óxido.

As absorções em 834, 750 e 600 cm^{-1} provavelmente referem-se ao composto Al_2O_3 , já que essas bandas não se encontram no espectro do vidro moído, o qual, por sua vez, apresenta uma quantidade muito pequena desse óxido em sua composição (conforme item 2.1.4. do capítulo 2, encontra-se aproximadamente 2% de Al_2O_3 na composição do vidro).

4.1.2. Caracterização dos isolantes obtidos com o resíduo de PVB contendo carga

4.1.2.1. Teste reológico

A média dos tempos de escoamento obtida para os isolantes encontra-se na Tabela 14.

Tabela 14 – Média dos tempos de escoamento dos isolantes (viscosímetros Ford)

Isolante	Copo Ford utilizado	Tempo de escoamento (segundos)
1	6	14
2	6	19

Os resultados mostram que a viscosidade do isolante 2 ficou um pouco mais alta do que a obtida para o isolante 1. Esse resultado já era esperado, uma vez que a viscosidade do TMPTA puro é menor do que a viscosidade da solução de PVB. Essas viscosidades foram medidas e os resultados para as mesmas são:

-Viscosidade do TMPTA = 27 segundos no copo Ford 4;

-Viscosidade da solução de PVB = 20 segundos no copo Ford 6.

Como o isolante 2 possui uma quantidade maior de solução de PVB, era, portanto, previsível que apresentaria uma viscosidade maior.

Entretanto, ambas as viscosidades são adequadas para aplicação em máquina de rolo, onde os produtos podem ser aplicados com viscosidades maiores que em outros métodos de aplicação (PARKER, 1970). Conforme experiência industrial, necessita-se de valores de viscosidade que possam ser medidas em copo Ford 6 e copo Ford 8 para apresentar um bom desempenho na aplicação utilizando esse tipo de máquina.

4.1.2.2. Testes físicos

4.1.2.2.1. Teste de cura

Os testes de cura foram realizados e avaliados conforme descrito no item 3.2.4.2.1. do capítulo 3 e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados de cura obtidos com os isolantes desenvolvidos

Isolante	Velocidade de cura	Tack	Flexibilidade	Resistência do filme	Resistência ao MEK
1	5 m.min ⁻¹	Sem tack	Filme flexível	Não risca com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	11
	10 m.min ⁻¹	Sem tack	Filme flexível	Risca com a unha, dureza a lápis <HB e não arranca com a unha	9
	18 m.min ⁻¹	Um pouco de tack	Filme flexível	Risca com a unha, dureza a lápis <HB e não arranca com a unha	8
2	5 m.min ⁻¹	Um pouco de tack	Filme mais flexível do que do isolante 1	Risca com a unha, dureza a lápis <HB e não arranca com a unha	3
	10 m.min ⁻¹	Um pouco de tack	Filme mais flexível do que do isolante 1	Risca com a unha, dureza a lápis <HB e não arranca com a unha	2
	18 m.min ⁻¹	Muito tack	Filme mais flexível do que do isolante 1	Risca com a unha, dureza a lápis <2B e não arranca com a unha	1

Tack

Conforme os resultados obtidos com os isolantes 1 e 2 e mostrados na Tabela 15, observa-se que aumentando a velocidade de cura e, conseqüentemente, diminuindo a dosagem de radiação UV recebida pelos filmes, tanto o isolante 1 quanto o isolante 2 apresentaram influência da quantidade de radiação nos filmes formados.

O isolante 1, por apresentar uma porcentagem maior de TMPTA e, conseqüentemente, uma parte maior da formulação que cura com radiação UV, demonstrou boa cura tanto a 5 m.min⁻¹ quanto a 10 m.min⁻¹, já que nessas duas velocidades de cura o filme não apresentou tack e sim uma superfície curada. A 18 m.min⁻¹ o filme já revelou deficiência de cura na superfície apresentando tack, o que demonstra que a dosagem de energia emitida nessa velocidade não é suficiente para cura do filme.

O isolante 2, que possui uma porcentagem menor de monômero acrílico e, conseqüentemente, uma parte menor da formulação que cura com radiação UV, não demonstrou boa cura superficial em nenhuma das velocidades de cura utilizada, apresentando tack em todos os casos. Isto se deve realmente à baixa concentração da parte acrílica que reage sob radiação ultravioleta. A falta de cura superficial nesse caso é uma vantagem para o processo, já que, como descrito no item 3.2.4.2.3.1, o isolante não é lixado e sim geleificado para que a próxima demão apresente aderência sobre o mesmo. Sendo assim, se o isolante 2 for utilizado em uma linha onde haja uma variação de energia, mesmo que essa energia seja alta, esse isolante não apresentará problema de aderência, pois a sua superfície sempre apresentará *tack*.

Flexibilidade

Nota-se na Tabela 15 que, quanto maior a quantidade de PVB (isolante 2), maior a flexibilidade do filme obtido. Esse aumento de flexibilidade do isolante apresenta duas razões:

- O TMPTA é um monômero trifuncional e quando curado forma uma cadeia tridimensional rígida, como já citado no item 2.3.4.2. (capítulo 2). Portanto, quanto maior a quantidade de TMPTA, maior a dureza e menor a flexibilidade e vice-versa;

- O PVB utilizado contém 30% de plastificante, o que contribui para aumentar a flexibilidade do filme. Portanto, quanto maior a quantidade de PVB, maior a quantidade de plastificante e, conseqüentemente, maior a flexibilidade do filme formado.

Resistência do filme

Quanto à resistência dos filmes formados foi observado que:

- O isolante 1, quando curado a 5 m.min^{-1} , apresentou boa resistência superficial, não riscando com a unha e apresentando uma dureza a lápis de valor mediano (<H). Além disso, observou-se que a cura em profundidade foi boa, já que não foi possível arrancar o filme do vidro. Quando curado a 10 m.min^{-1} , a cura superficial do filme foi menor (o que não foi notado no teste de *tack*, em que apresentou o mesmo resultado do filme curado a 5 m.min^{-1}), pois riscou com a unha e a dureza a lápis caiu para <HB, o que demonstra que o filme está mais “macio”.

Esses resultados se mantiveram nos filmes curados a 18 m.min^{-1} e a cura em profundidade foi efetiva em todas as velocidades. Vale ressaltar que a cura em profundidade é um dos principais fatores que influenciam a aderência (BRAITHWAITE et al., 1991) e esta é a característica mais importante no desenvolvimento de isolantes que foram utilizados na primeira demão do processo e que serviu de base para os passos seguintes do processo (BLEUS et al., 2005);

- O isolante 2 em todos os casos não apresentou boa cura superficial, como já havia sido notado no teste de *tack*, riscando com a unha. Quanto a dureza a lápis apresentou resultados <HB para curas a 5 e 10 m.min^{-1} e < 2B para 18 m.min^{-1} , o que comprova a maior flexibilidade desse filme em relação ao isolante 1. A cura em profundidade foi boa em todas as velocidades, o que, como já foi explicado anteriormente, é importante para a aderência nos substratos onde o isolante será aplicado.

Resistência ao MEK

Os resultados obtidos nos testes de resistência ao MEK evidenciaram que a cura dos isolantes foi influenciada pela velocidade da cura e, conseqüentemente, pela quantidade de energia (dose) utilizada para essa cura. Ambos os isolantes sofreram um decréscimo de resistência ao MEK com o aumento da velocidade de cura, e, se forem comparados, o isolante 1 apresentou resistência ao MEK bem maior, efeito da porcentagem de material que cura sob radiação UV (TMPTA) que aumentou a reticulação do filme e, como conseqüência, à resistência química do mesmo (ver Figura 26 do capítulo 2).

4.1.2.2.2. Testes de dureza

Os resultados médios obtidos para os testes de dureza Sward-Rocker e Persoz estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Média dos resultados obtidos para os testes de dureza Sward-Rocker e Persoz

Isolante	Dureza Sward-Rocker (SHR)	Dureza Persoz
1	6	178
2	4	134

Considerando os dados apresentados na Tabela 16, pode-se observar que o filme formado pelo isolante 2 é mais flexível do que aquele formado com o isolante 1, como já havia sido observado no item 4.1.2.2.1., no teste de flexibilidade.

Nos testes de dureza Sward-Rocker, nota-se que a dureza do filme com o isolante 2 foi menor do que a do isolante 1, e nos ensaios de dureza Persoz, que são mais sensíveis do que os de dureza Sward-Rocker, que o filme formado com o isolante 2 apresentou uma dureza de 75% da dureza do filme formado com o isolante 1.

Para a análise da queda de dureza do isolante 2, levou-se em conta dois fatores: a maior quantidade de PVB, que é um polímero flexível (além de conter aproximadamente 30% de plastificante), e a diminuição da quantidade de TMPTA, que, por sua vez, influencia acarretando um menor entrecruzamento das moléculas. O aumento de flexibilidade é importante, pois, quando um revestimento é aplicado sobre um substrato como a madeira, ele deve ser capaz de acompanhar a elongação desse material, resultante de expansão do mesmo pela absorção de umidade ou pelas alterações de temperatura. Caso contrário, o revestimento irá trincar (WICKS; JONES; PAPPAS, 1994).

4.1.2.2.3. Aderência

Os resultados de aderência e arrancamento obtidos estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Resultados do teste de aderência

Isolante	Resultados de aderência	Resultados de arrancamento
Padrão	100%	3,5 quilos
1	100%	2,5 quilos
2	100%	3,5 quilos

Com esses resultados, observou-se que todos os isolantes tiveram boa interação com o substrato e com as camadas subseqüentes, apresentando 100% de aderência em todos os casos.

Nos testes de arrancamento, observou-se que o isolante 2 obteve melhores resultados (igual ao do padrão), e nesse caso levaram-se em conta dois fatores:

- Introdução de maior quantidade de PVB, que melhora a aderência, pois com o aumento do número de hidroxilas residuais a tendência é aumentar ainda mais a aderência. Esse conceito já havia sido visto quando da apresentação do PVB, na revisão da literatura, que diz que o grupo hidroxila é responsável pela alta aderência, até mesmo em materiais inorgânicos e sem poros – como vidro e metal – e materiais orgânicos – como plásticos (HALLENSLEBEN, 1992; PARKER, 1970);

- Além de aumentar o número de hidroxilas livres, o PVB aumentou a flexibilidade do filme, e, como se sabe da literatura, quanto maior a flexibilidade, melhor para a aderência (Figura 27 do capítulo 2).

4.1.2.2.4. Teste de estabilidade acelerada

Os valores médios de viscosidade (tempo de escoamento) obtidos para as amostras que foram colocadas na estufa por 10 ciclos são apresentados na Tabela 18. Não houve formação de gel em nenhum dos isolantes.

Tabela 18 – Valores médios de viscosidade após 10 ciclos de estabilidade

Isolante	Copo Ford utilizado	Tempo de escoamento (segundos)
1	6	17
2	6	21

Pela observação das amostras na saída da estabilidade e pelos resultados de viscosidade apresentados na Tabela 18, pode-se dizer que todos os isolantes desenvolvidos são estáveis, não houve formação de gel, e poderão ser estocados até mesmo sob condições adversas ou em temperaturas de até 60°C, que ocorrem não somente em armazéns mal ventilados, mas também durante o transporte dos produtos desde o fabricante até o consumidor final.

Os aumentos de viscosidade nos isolantes foram muito pequenos e se devem provavelmente à evaporação do solvente, quando da abertura das latas e medida das viscosidades, e não em virtude de reações de polimerização das resinas/monômeros contidos nas formulações.

4.2. Obtenção dos vernizes AT com os vidros de baixa granulometria

4.2.1. Caracterização dos vidros de baixa granulometria

4.2.1.1. Curva de distribuição granulométrica

Nas Figuras 48, 49, 50 e 51 são apresentados os gráficos da distribuição granulométrica das cargas utilizadas neste estudo. Como já mencionado no capítulo 3, os dados para a construção da curva de distribuição granulométrica das cargas foram obtidos após 5 e 10 minutos de agitação e ultra-som.

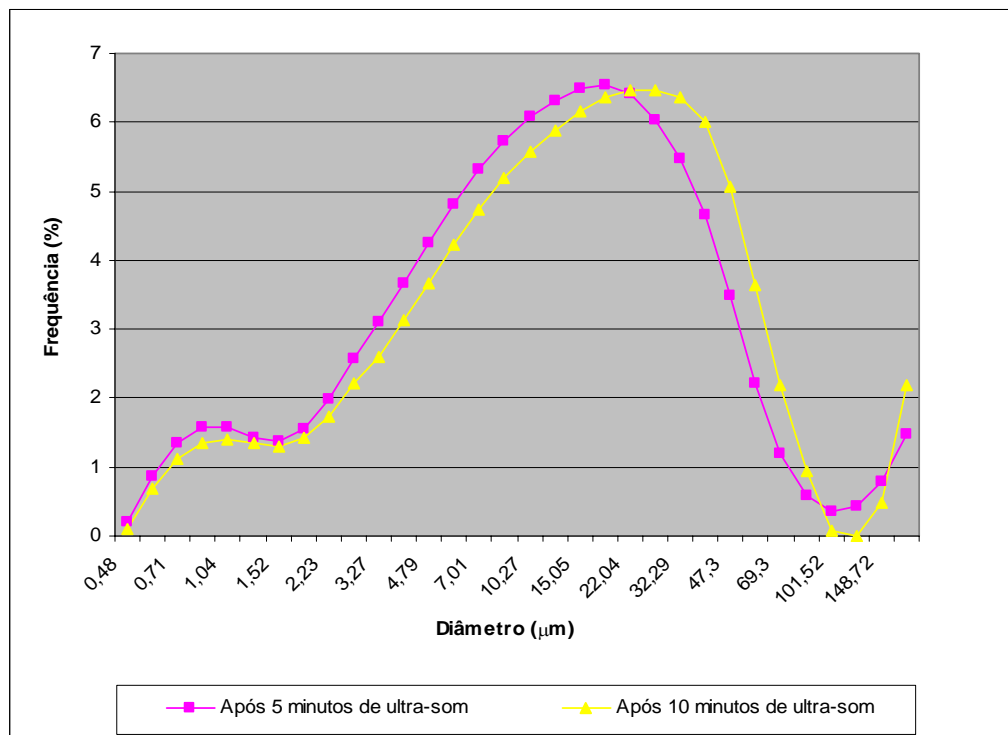


Figura 48 - Distribuição granulométrica do agalmatolito

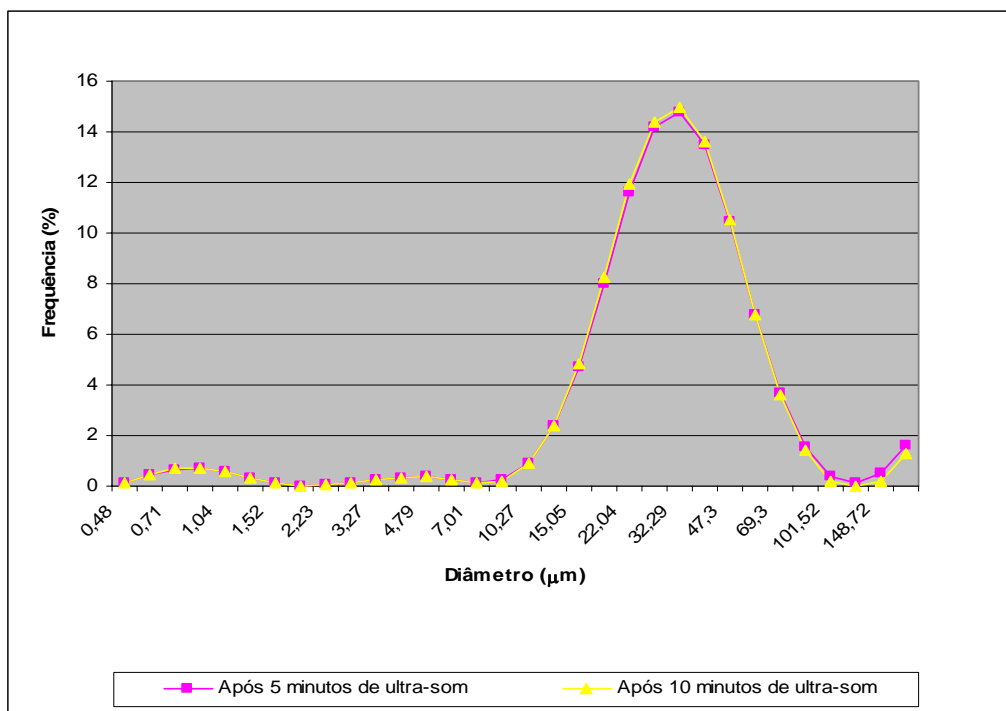


Figura 49 - Distribuição granulométrica do óxido de alumínio

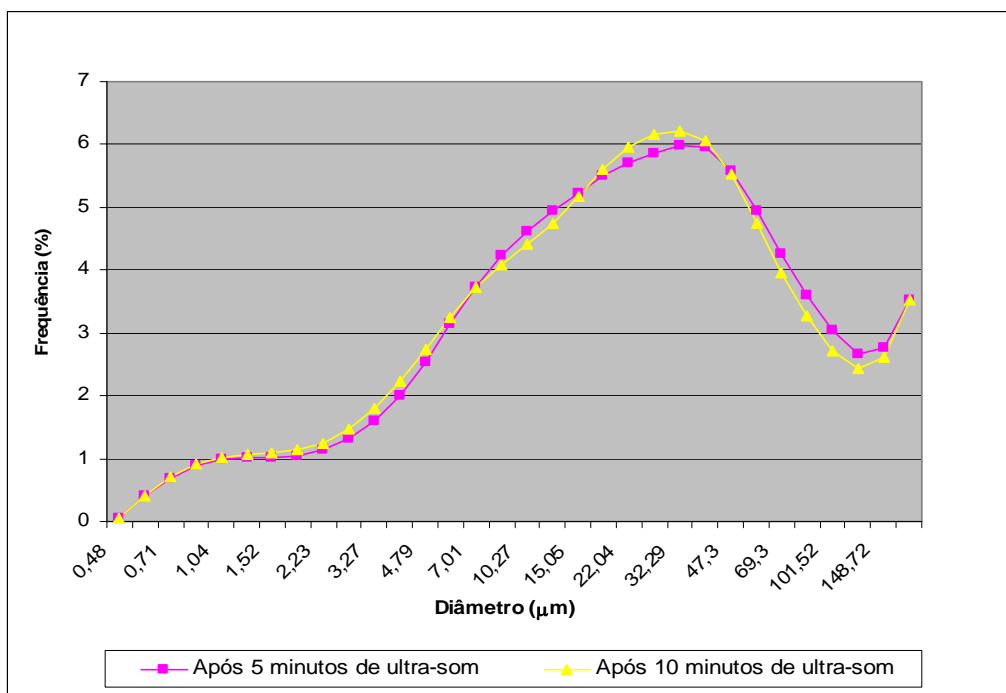


Figura 50 - Distribuição granulométrica do vidro malha 200

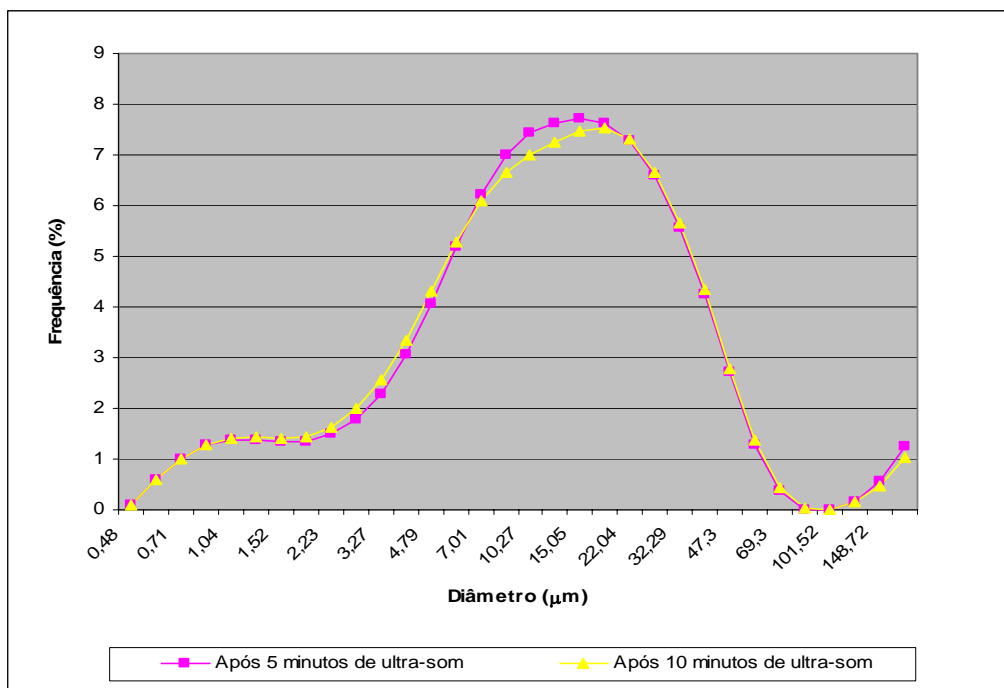


Figura 51 - Distribuição granulométrica do vidro malha 325

Observou-se das Figuras 48, 49, 50 e 51 que os quatro materiais possuem distribuição de partículas em uma classe somente (unimodal) e que o tempo de agitação com ultra-som não influenciou muito na distribuição de tamanho das partículas, ou seja, elas já estavam bem dispersas no meio desde a primeira medida com 5 minutos de agitação. A única carga que sofreu influência com o tempo de agitação, ou mais propriamente dita neste caso, de mistura com a água, foi o agalmatolito. Nota-se que a sua curva de distribuição tende para um aumento de diâmetro das partículas após 10 minutos de agitação. Esse fenômeno se deve à afinidade desse material com água, já que possui características de um argilomineral. O agalmatolito tende a adsorver água na superfície das partículas na forma de oxidrilas ou hidroxilas (grupos OH^-), aumentando assim o diâmetro das partículas com o tempo (SANTOS, 1975).

As demais cargas já estavam bem desaglomeradas mesmo com 5 minutos de ultra-som, e os resultados não se alteraram após 10 minutos.

Com as curvas obtidas foi possível calcular os demais resultados, como o diâmetro médio, mediano e modal, que são apresentados na Tabela 19 e foram calculados pelo *software* mencionado no item 3.3.1.1.

Tabela 19 – Diâmetros das cargas em estudo

Carga	Tempo de agitação e ultra-som	Diâmetro médio (μm) = D[3,2]	Diâmetro mediano (μm) = D(v, 0.5)	Diâmetro modal (μm) = D[4,3]
Agalmatolito	5 minutos	4,55	11,09	19,10
	10 minutos	5,19	13,39	21,85
Óxido de Alumínio	5 minutos	11,94	27,85	32,67
	10 minutos	11,84	27,53	31,51
Vidro #200	5 minutos	7,16	20,73	35,80
	10 minutos	6,92	20,15	34,68
Vidro #325	5 minutos	5,13	11,08	16,88
	10 minutos	5,03	10,96	16,48

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 19 e das curvas mostradas nas Figuras 48, 49, 50 e 51, nota-se que o valor que melhor representa o diâmetro de partícula dos materiais é o diâmetro modal, ou seja, aquele que representa o valor de diâmetro mais comum da distribuição (o ponto mais alto da curva). Isto se deve à assimetria das curvas, sobretudo das curvas do agalmatolito, do vidro #200 e do vidro #325.

Essas curvas apresentam uma distribuição assimétrica negativa, o que significa que os valores de diâmetros médios e medianos estão à esquerda do valor de diâmetro modal, ou seja, deslocados para o “lado” de valores de diâmetros menores (SOBRINHO, 2004).

A curva de distribuição do óxido de alumínio é a mais simétrica de todas e por isso os resultados de diâmetro modal e mediano são próximos, podendo ser, esses dois valores, levados em consideração.

Sendo assim, observa-se que o material que apresenta maior diâmetro é o vidro #200, seguido pelo óxido de alumínio. O agalmatolito e o vidro #325 apresentaram valores próximos, e o vidro #325 apresentou partículas um pouco menores.

Para a análise da homogeneidade dos materiais, foi construída a Tabela 20, apresentada a seguir, com os resultados obtidos nos ensaios (esses resultados encontram-se no Anexo II). Os resultados utilizados na Tabela 20 foram os com 5 minutos de agitação com ultra-som.

Tabela 20 - Distribuição dos diâmetros encontrados para cada carga

Carga	Tamanho médio da partícula (μm)	(%)
Agalmatolito	0 a 5,13	27,24
	5,14 a 10,08	19,63
	10,09 a 63,45	49,00
	> 63,46	4,13
Óxido de Alumínio	0 a 10,08	5,66
	10,09 a 63,45	88,74
	> 63,46	5,60
Vidro #200	0 a 5,13	15,82
	5,14 a 10,08	14,20
	10,09 a 63,45	52,51
	> 63,46	17,47
Vidro #325	0 a 5,13	22,90
	5,14 a 10,08	23,33
	10,09 a 63,45	51,68
	> 63,46	2,09

Com os resultados apresentados na Tabela 20, nota-se que a distribuição do óxido de alumínio é a mais homogênea de todas as cargas analisadas, e sua distribuição se concentrou entre os diâmetros 10,09 e 63,45 μm (88,74% do material se encontra nesse intervalo).

As demais cargas apresentaram distribuição mais heterogênea; o vidro #200 apresentou a maior quantidade de partículas maiores do que 63,45 μm (17,47%) e o agalmatolito, a maior porcentagem de partículas pequenas (menores do que 5,13 μm), em torno de 27%. O vidro #325 apresentou uma concentração bem baixa de partículas maiores do que 63,45 μm .

4.2.1.2. Análise morfológica

Nas Figuras 52, 53, 54, 55, 56 e 57 são mostradas as micrografias obtidas por MEV das cargas utilizadas neste estudo.

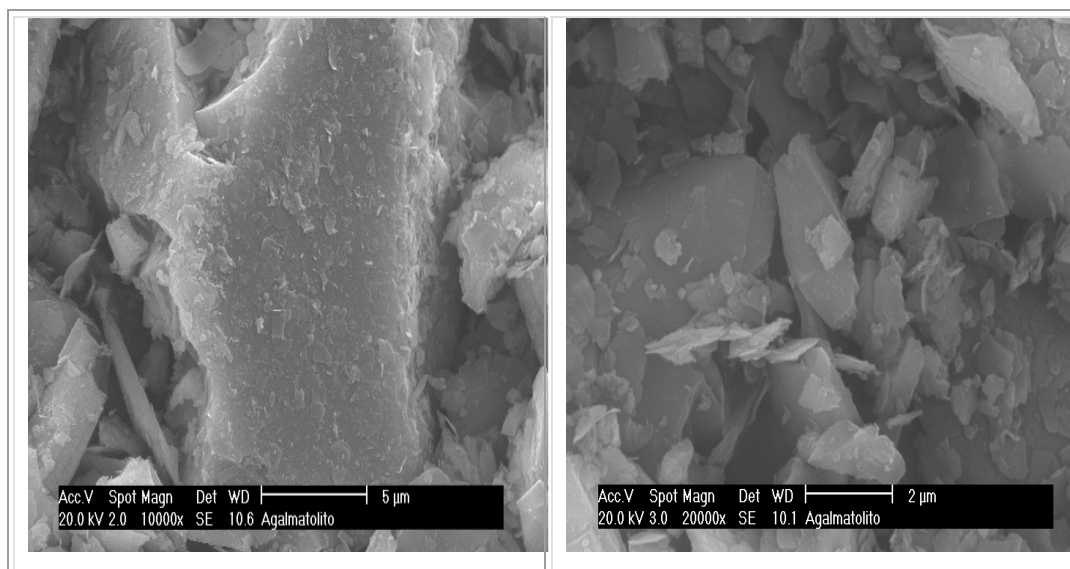


Figura 52 – Micrografias do Agalmatolito: aumento de 10.000 vezes e 20.000 vezes

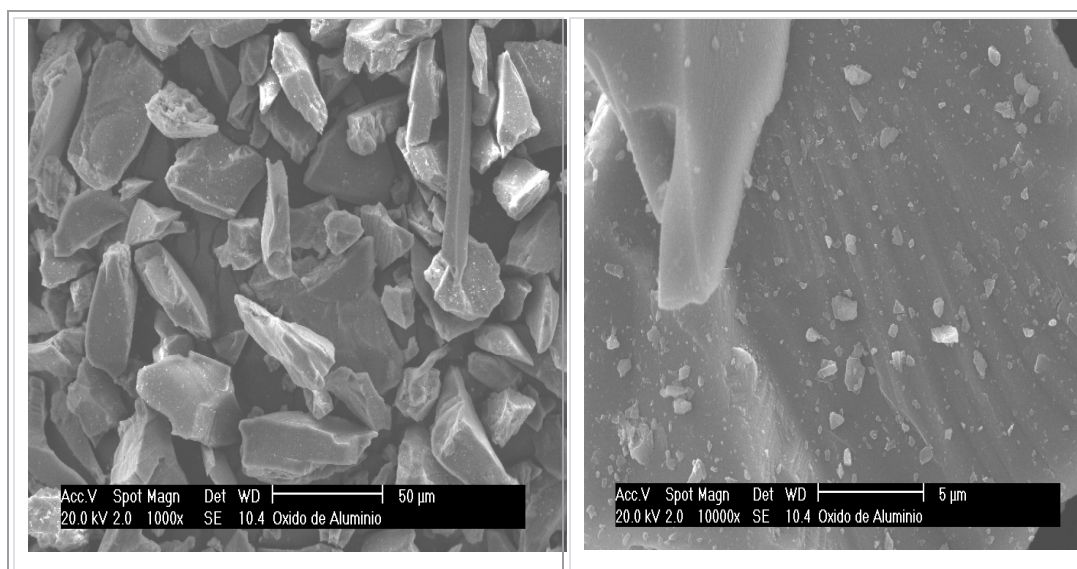


Figura 53 – Micrografias do Óxido de Alumínio: aumento de 1.000 vezes e 10.000 vezes

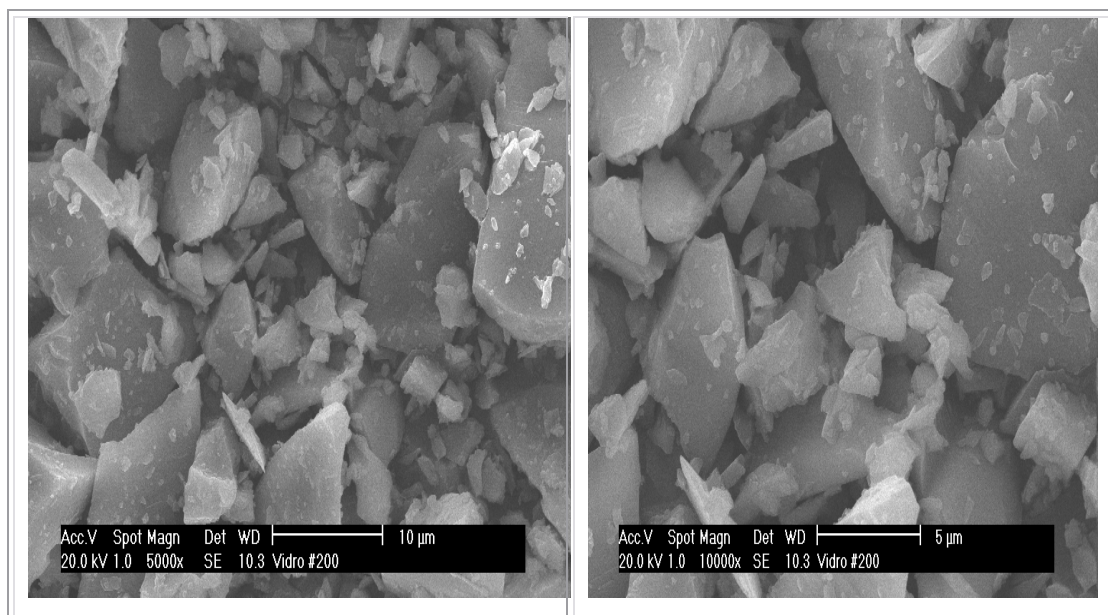


Figura 54 – Micrografias do vidro malha 200: aumento de 5.000 vezes e 10.000 vezes

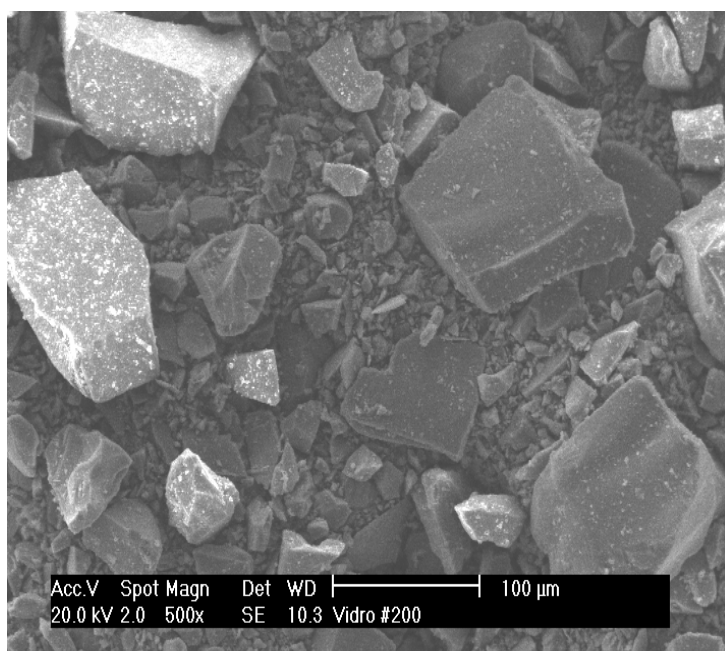


Figura 55 – Micrografia do vidro malha 200: aumento de 500 vezes

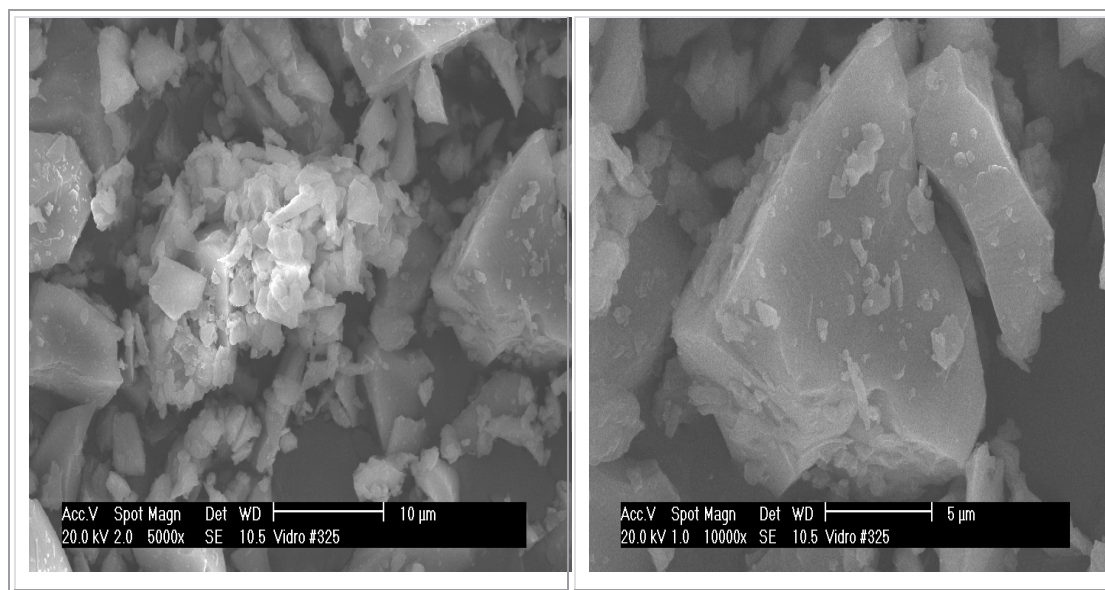


Figura 56 – Micrografias do vidro malha 325: aumento de 5.000 vezes e 10.000 vezes

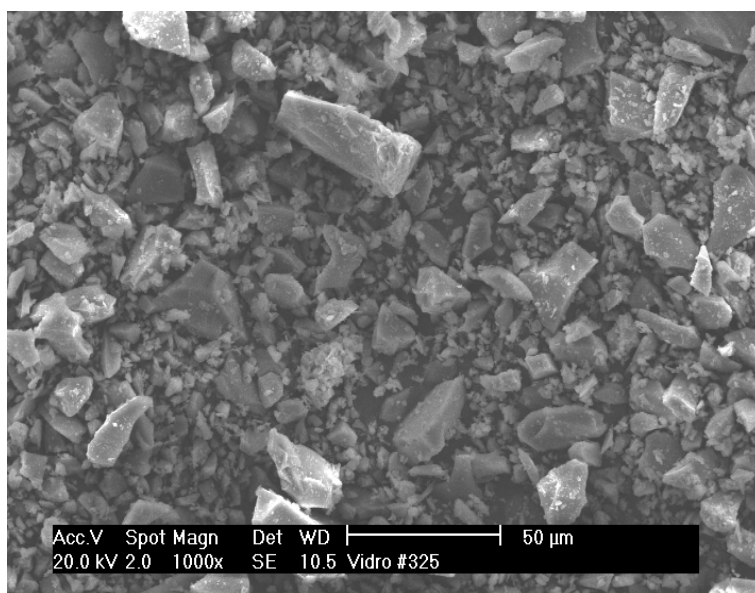


Figura 57 – Micrografia do vidro malha 325: aumento de 1.000 vezes

Por meio das micrografias obtidas por MEV, pode-se observar que o agalmatolito, Figura 52, apresenta uma estrutura lamelar e que a sua distribuição de tamanho de partículas é heterogênea, com algumas partículas de tamanhos maiores do que 10 µm

e um grande número de partículas iguais ou menores a 2 μm . As micrografias comprovam os resultados obtidos no Malvern, onde foi visto que essa carga não apresenta uma distribuição homogênea e possui 27% de suas partículas com tamanhos menores do que 5 μm .

Nas micrografias do óxido de alumínio, Figura 53, nota-se que este apresenta uma estrutura angular e com pontas. A sua distribuição, como já havia sido observada no Malvern, é bem homogênea, com tamanhos próximos de 30 μm (valor obtido anteriormente no item 4.2.1.1 para diâmetro modal do óxido de alumínio). Observa-se na micrografia de 10.000 vezes de aumento que existem muitas partículas nanométricas aderidas na superfície dos cristais maiores de óxido de alumínio, e se a Figura 49 do item 4.2.1.1 for observada atentamente, nota-se que no começo da curva de distribuição de partículas desse material existe uma leve ascensão, indicando que existem partículas com tamanhos entre 0 e 1,5 μm .

Para o vidro #200, as micrografias mostram que a estrutura das partículas é também angular e os tamanhos de partículas bem heterogêneos, como já observado no teste realizado no Malvern. Nota-se ainda que o número de partículas maiores do que 10 μm é grande, e na Figura 55, com aumento de 500 vezes, observa-se que a quantidade de partículas com tamanho maior do que 100 μm também é considerável, o que mais uma vez vai de encontro com os resultados obtidos no Malvern, em que a porcentagem de partículas maiores do que 63,46 μm , nesse caso, foi a maior e igual a 17%.

As micrografias do vidro #325 mostram que a estrutura angular das partículas é similar a do vidro #200 e que as partículas pequenas encontram-se em grande quantidade, comprovando os resultados obtidos na Tabela 20 dos ensaios no Malvern, em que esta carga apresentou aproximadamente 55% de partículas com tamanho menores do que 10 μm . Na Figura 57 observa-se que praticamente não foram encontradas partículas com tamanhos maiores do que 60 μm , o que confirma o resultado da Tabela 20 do item 4.2.1.1, em que apenas 2% das partículas estão com tamanhos maiores do que 63,46 μm .

4.2.1.3. Absorção de óleo

Os resultados de absorção de óleo dos vidros de baixa granulometria encontram-se na Tabela 21. Foi realizado o teste de absorção de óleo com o óxido de alumínio, pois o valor do mesmo não era conhecido. Sabe-se da literatura, Tabela 4 do capítulo 3, que o agalmatolito apresenta uma absorção de óleo que varia de 28% a 36%.

O cálculo utilizado para a obtenção do resultado pode ser observado no item 3.3.1.3.

Tabela 21 - Valores de absorção de óleo obtidos com os vidros e com o óxido de alumínio

Carga	P_{cl} (peso da carga) (g)	V_o (volume do óleo utilizado) – (mL)	Absorção de óleo (%)
Óxido de alumínio	6,00	1,45	22,47
Vidro #200	5,28	1,65	29,00
Vidro #325	5,36	2,45	42,51

Na Tabela 21, nota-se que o vidro #325 é o que tem o maior valor de absorção de óleo, o que pode ser explicado pela maior área superficial de suas partículas, já que, conforme demonstrado no item 4.2.1.1 nos testes realizados no Malvern, é a carga que apresenta maior porcentagem de partículas menores do que 10 μm (55%, sendo que dessa porcentagem 22% são menores do que 5 μm). Sabe-se que a absorção de óleo está ligada à área superficial das partículas, além de outros fatores, e quanto menor a partícula, maior a sua área superficial, e, conseqüentemente, maior será a área de contato com o óleo e maior a absorção de óleo por esta (FAZANO, 199?).

O menor valor de absorção de óleo foi encontrado para o óxido de alumínio, o que também pode ser explicado pelo tamanho de suas partículas, já que essa carga apresentou 88% de suas partículas com tamanho aproximado de 30 μm e, portanto, maiores do que as encontradas no vidro #325 e agalmatolito (que também apresentou uma quantidade considerável de partículas menores do que 10 μm , em torno de 46%).

O vidro #200 apresentou um valor de absorção de óleo médio, quando comparado às demais cargas. Isto se deve ao fato de essa carga apresentar tanto partículas pequenas quanto grandes, o que balanceia o valor de área superficial da mesma.

4.2.2. Caracterização dos vernizes obtidos com os vidros de baixa granulometria

4.2.2.1. Teste reológico - viscosímetro Ford

A média dos tempos de escoamento obtida para cada verniz é apresentada na Tabela 22.

Tabela 22 – Média dos tempos de escoamento dos vernizes

Verniz	Copo Ford utilizado	Tempo de escoamento (segundos)
1	8	35
2	8	52
3	8	53
4	8	55
5	8	57
6	8	62
7	8	72
8	8	88
9	8	116
10	8	60
11	8	74
12	8	81
13	8	90
14	8	110
15	8	124
16	8	56
17	8	52
18	8	50
19	8	60
20	8	65
21	8	52
22	8	50
23	8	60

Com os resultados apresentados na Tabela 22, pode-se observar que a viscosidade do verniz sem cargas (Verniz 1) é de 35 segundos e que ela aumenta quando da introdução das cargas. Esse aumento é proporcional ao aumento da quantidade de carga e também depende do tipo de carga que está sendo utilizada, e de sua respectiva absorção de óleo; quanto maior a absorção de óleo da carga utilizada, maior será a viscosidade do sistema (FAZANO, 199?).

Variação quanto ao tipo de carga

Nota-se que nos vernizes com 10% de óxido de alumínio e 10% de agalmatolito, vernizes 2 e 3 respectivamente, a viscosidade do sistema subiu cerca de 48% para o verniz 2, quando comparado ao verniz 1 (sem carga), e 51% para o verniz 3.

No caso dos vernizes com 10% de vidro #200 e vidro #325, vernizes 5 e 11, respectivamente, foram encontrados resultados de viscosidade maiores do que para os vernizes 2 e 3. O valor do verniz 5, por exemplo, foi 62% maior do que o verniz 1 e o valor do verniz 11 foi 111% maior do que o verniz 1. Isto se deve ao fato de a absorção de óleo dessas duas cargas, notadamente do vidro #325, ser maior do que a do óxido de alumínio e do agalmatolito (que provavelmente se encontra em seu valor mínimo de 28%). Em geral, o valor de absorção de óleo prediz o quanto a viscosidade do sistema vai aumentar, ou seja, quanto maior o valor de absorção de óleo, maior será a viscosidade e vice-versa (PREUSS, 1974).

Variação quanto à quantidade de carga

Quanto à variação da viscosidade com o aumento da carga, o que ocorre nos vernizes 4 ao 9, com o vidro #200, e nos vernizes 10 ao 15, com o vidro #325, pode-se notar nos gráficos mostrados nas Figuras 58 e 59, construídos com os dados retirados da Tabela 22, que o aumento da carga causa um aumento exponencial na viscosidade dos sistemas.

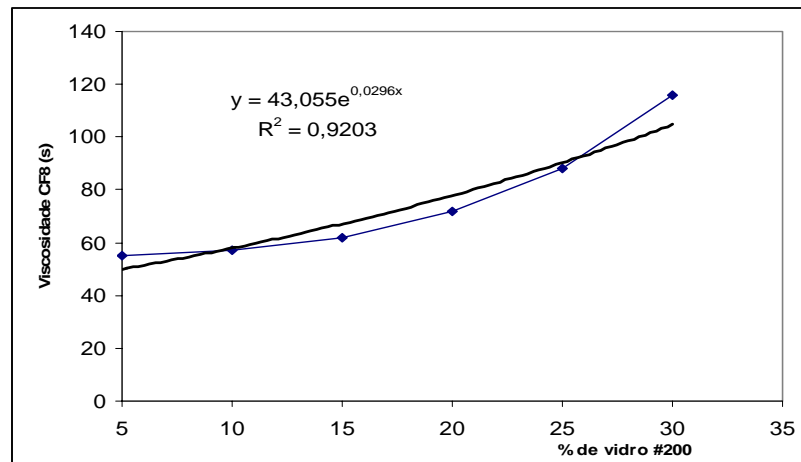


Figura 58 – Aumento da viscosidade com o aumento da quantidade de vidro #200

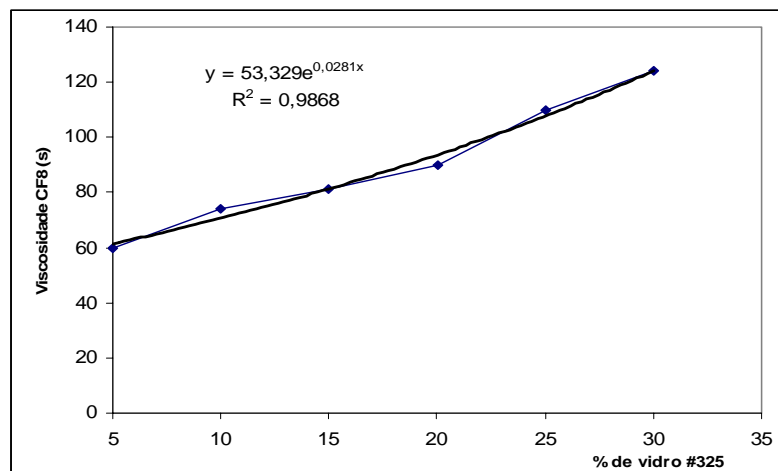


Figura 59 – Aumento da viscosidade com o aumento da quantidade de vidro #325

Por meio dos gráficos das Figuras 58 e 59, pode-se dizer também que o aumento da viscosidade apresenta uma influência maior no vidro #325 do que no vidro #200, ou seja, na curva do vidro #325 é mostrado um fator de aumento maior, conforme valores encontrados na curva de tendência de ambas, onde esse fator de multiplicação para a curva do vidro #200 é de 43,055 e o fator da curva do vidro #325 é 53,329. Como já comentado anteriormente, esse fenômeno se deve à maior absorção de óleo do vidro #325.

Varição quanto ao tipo e quantidade de carga

Dos vernizes 16 ao 23 foram variados tanto o tipo como a quantidade das cargas utilizadas. Dos vernizes 16 ao 19, em que as cargas utilizadas foram o vidro #200 e o óxido de alumínio, observa-se que o verniz 16, que contém maior quantidade de vidro #200 (7%), apresentou viscosidade maior do que a dos vernizes 17 e 18, em que as quantidades de vidro são menores e as de óxido de alumínio maiores. Esses resultados eram esperados, já que a absorção de óleo do vidro #200 é maior do que a do óxido de alumínio. Quanto ao verniz 19, a sua viscosidade é maior do que a dos outros vernizes (16, 17 e 18), pois a sua quantidade de carga é de 15% e não de 10%, como nos casos anteriores.

Nos vernizes 20, 21, 22 e 23 foram observados os mesmos fenômenos descritos no parágrafo anterior, em que os vernizes com maior quantidade de vidro #325 apresentam maior viscosidade. A única diferença dessa série de vernizes para aquelas preparadas com o vidro #200 é que, uma vez que o vidro #325 apresenta uma absorção de óleo maior do que o óxido de alumínio, o verniz 23, mesmo contendo uma quantidade maior de carga — 15% —, apresentou viscosidade menor do que o verniz 20. Isto se deve ao fato de que o verniz 23 contém 5% de vidro #325, enquanto o verniz 20 contém 7%, o que já foi suficiente para que essa inversão ocorresse.

4.2.2.2. Testes físicos

4.2.2.2.1. Testes de cura

4.2.2.2.1.1. Observações gerais quanto à cura

Como foram analisados muitos vernizes, os resultados de cura foram divididos em três Tabelas: a Tabela 23 apresenta os resultados obtidos com a cura dos vernizes AT a 5 m.min^{-1} , a Tabela 24 contém os resultados obtidos com a cura dos vernizes AT a 10 m.min^{-1} e a Tabela 25, os resultados com a cura dos vernizes AT a 18 m.min^{-1} .

Tabela 23 – Resultados de cura obtidos com os vernizes AT a 5 m.min⁻¹

Verniz	Tack	Flexibilidade	Resistência do filme	Resistência ao MEK
1	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Risca um pouco com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	> 200
2	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Não risca com a unha, dureza a lápis > 6H e não arranca com a unha	> 200
3	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Não risca com a unha, dureza a lápis > 6H e não arranca com a unha	> 200
4	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Não risca com a unha, dureza a lápis > 6H e não arranca com a unha	> 200
5	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Não risca com a unha, dureza a lápis > 6H e não arranca com a unha	> 200
6	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Não risca com a unha, dureza a lápis > 6H e não arranca com a unha	> 200
7	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Não risca com a unha, dureza a lápis > 6H e não arranca com a unha	> 200
8	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Não risca com a unha, dureza a lápis > 6H e não arranca com a unha	> 200
9	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Não risca com a unha, dureza a lápis > 6H e não arranca com a unha	> 200
10	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Não risca com a unha, dureza a lápis > 6H e não arranca com a unha	> 200
11	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Não risca com a unha, dureza a lápis > 6H e não arranca com a unha	> 200
12	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Não risca com a unha, dureza a lápis > 6H e não arranca com a unha	> 200
13	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Não risca com a unha, dureza a lápis > 6H e não arranca com a unha	> 200
14	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Não risca com a unha, dureza a lápis > 6H e não arranca com a unha	> 200
15	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Não risca com a unha, dureza a lápis > 6H e não arranca com a unha	> 200
16	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Não risca com a unha, dureza a lápis > 6H e não arranca com a unha	> 200
17	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Não risca com a unha, dureza a lápis > 6H e não arranca com a unha	> 200
18	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Não risca com a unha, dureza a lápis > 6H e não arranca com a unha	> 200
19	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Não risca com a unha, dureza a lápis > 6H e não arranca com a unha	> 200
20	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Não risca com a unha, dureza a lápis > 6H e não arranca com a unha	> 200
21	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Não risca com a unha, dureza a lápis > 6H e não arranca com a unha	> 200
22	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Não risca com a unha, dureza a lápis > 6H e não arranca com a unha	> 200
23	Sem tack	Filme rígido e quebradiço	Não risca com a unha, dureza a lápis > 6H e não arranca com a unha	> 200

Na Tabela 23 observa-se que, com a adição de carga ao verniz, houve um aumento de resistência superficial deste, apesar de nenhum filme apresentar *tack* na velocidade de cura 5 m.min⁻¹. Esse aumento pôde ser notado nos filmes dos vernizes 2 ao 23 nos testes de resistência, em que estes não riscam com a unha e a resistência a lápis subiu de <H (valor encontrado no verniz 1, que não contém carga) para >6H. Estudos como o de Can Vu (VU et al., 2000) demonstram que um verniz contendo 15% de sílica tem sua resistência a lápis aumentada de 4 unidades de dureza (exemplo de 2H para 6H).

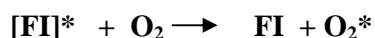
Em todos os casos, os filmes apresentaram-se rígidos e quebradiços, característica do oligômero utilizado, pois este é aromático. Quanto à cura em profundidade, não foi observada nenhuma alteração, já que em nenhum caso o verniz foi arrancado com a unha e a resistência ao MEK em todos os casos foi maior do que 200 ciclos. O teste é finalizado quase sempre em 200 ciclos e se exprime o resultado como maior do que 200 ciclos, pois nesse valor o verniz já é considerado como altamente polimerizado (WICKS; JONES; PAPPAS, 1994).

Tabela 24 – Resultados de cura obtidos com os vernizes AT a 10 m.min⁻¹

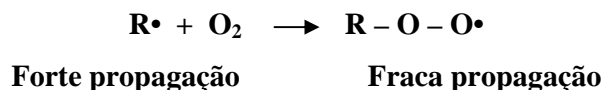
Verniz	Tack	Flexibilidade	Resistência do filme	Resistência ao MEK
1	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <2B e não arranca com a unha	> 200
2	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	> 200
3	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	> 200
4	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <B e não arranca com a unha	> 200
5	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	> 200
6	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	> 200
7	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	> 200
8	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	> 200
9	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	> 200
10	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	> 200
11	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	> 200
12	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	> 200
13	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	> 200
14	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	> 200
15	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	> 200
16	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	> 200
17	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	> 200
18	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	> 200
19	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	> 200
20	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	> 200
21	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	> 200
22	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	> 200
23	Um pouco de tack	Filme rígido e quebradiço	Risca facilmente com a unha, dureza a lápis <H e não arranca com a unha	> 200

As mesmas observações feitas para a Tabela 23 cabem à Tabela 24, que contém os dados dos vernizes curados a 10 m.min^{-1} . A diferença é que nessa velocidade de cura todos os vernizes apresentaram um pouco de *tack* na superfície, o que se explica pela quantidade de radiação de UV (dosagem) que caiu 50% nesse caso, e que não consegue mais superar o efeito da inibição por oxigênio da cura superficial. O oxigênio pode inibir a cura de duas maneiras (DIETLIKER, 1991):

- Quando o fotoiniciador encontra-se em estado excitado e depara com uma molécula de oxigênio, a mesma faz com que o fotoiniciador volte ao seu estado normal e sua molécula é quem fica em estado excitado:



- A molécula de oxigênio captura os radicais livres que estão sendo formados para o crescimento da cadeia e faz com que o processo de propagação tenha a sua velocidade diminuída ou até mesmo que a reação de propagação chegue ao final:



Mais uma vez o filme formado é rígido e quebradiço, característica do oligômero utilizado (como já foi explicado anteriormente), e a resistência superficial dos filmes aumentou com a introdução de cargas no sistema. Nessa velocidade de cura, diferente dos resultados obtidos a 5 m.min^{-1} , o aumento de resistência superficial só foi observado com o teste de resistência ao lápis, em que o verniz 1 apresentou um resultado <2B e os demais vernizes, que contêm carga, um resultado de <H. Todos os filmes riscaram com a unha.

Quanto à cura em profundidade, os resultados obtidos ainda foram bons, pois nenhum filme foi arrancado e a resistência ao MEK continua alta e >200.

Tabela 25 – Resultados de cura obtidos com os vernizes AT a 18 m.min⁻¹

Verniz	Tack	Flexibilidade	Resistência do filme	Resistência ao MEK
1	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200
2	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200
3	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200
4	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200
5	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200
6	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200
7	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200
8	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200
9	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200
10	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200
11	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200
12	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200
13	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200
14	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200
15	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200
16	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200
17	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200
18	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200
19	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200
20	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200
21	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200
22	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200
23	Muito tack	Filme rígido e quebradiço	Risca muito com a unha, dureza a lápis <6B e não arranca com a unha	> 200

Quanto à Tabela 25, observa-se que na velocidade de 18 m.min⁻¹ a cura superficial ficou ainda pior e em todos os casos os filmes apresentaram muito *tack*, em razão de a quantidade de energia ser muito baixa para a cura total do verniz e a superfície sofrer mais o efeito, como já foi explicado anteriormente, da inibição por oxigênio. Este fenômeno, entretanto, é bem-vindo nesse caso, já que no processo em que esse verniz é aplicado ele não é lixado e a superfície deve estar somente geleificada para que a próxima demão possa aderir sobre ele sem problemas. Nota-se que a resistência superficial dos vernizes ficou baixa e os mesmos riscam facilmente com a

unha, e nessa velocidade não se observa diferença de cura superficial entre os vernizes nem nos testes de resistência a lápis, em que os resultados foram os mesmos para o verniz sem carga e para os vernizes com carga, o que não ocorreu nas velocidades de cura de 5 e 10 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ em que a resistência a lápis e, conseqüentemente, a cura superficial dos vernizes com carga foram maiores. Os resultados obtidos na velocidade de 18 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ foram <6B, que é a menor dureza que se pode encontrar nesse tipo de ensaio para vernizes.

Os filmes obtidos apresentaram-se rígidos e quebradiços, como já era esperado pela estrutura aromática do oligômero utilizado, e a cura em profundidade continuou muito boa, uma vez que em nenhum caso consegue-se arrancar o filme com a unha e a resistência ao MEK continua > 200 ciclos.

Vale ressaltar que a cura em profundidade é importante para que a aderência dos vernizes em estudo seja boa sobre o isolante que é utilizado na demão anterior no processo de pisos de madeira.

4.2.2.1.2 Grau de cura obtido pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Na Figura 60 é mostrado o espectro infravermelho do verniz 1, curado a 5 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, com as suas principais bandas, e nas Figuras 61 e 62 são mostradas as bandas que serão analisadas nesse estudo.

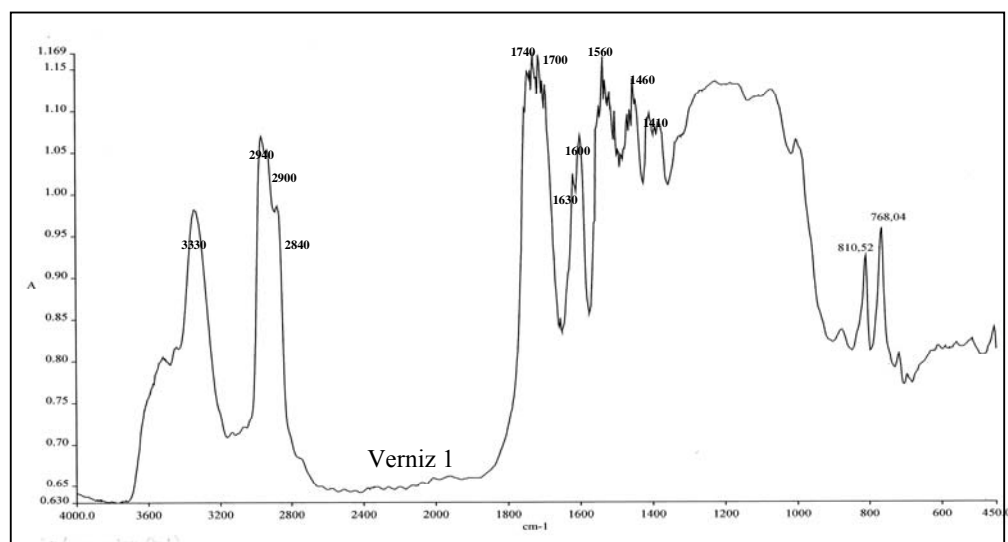


Figura 60 - Espectro infravermelho do verniz 1 curado a 5 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$

No espectro da Figura 60, pode-se identificar as seguintes bandas:

- Banda na região de 3350-3180 cm^{-1} (banda encontrada em 3330 cm^{-1}): as vibrações de deformação axial de N-H do grupo uretano, do oligômero utilizado, apresentam desde absorções moderadas até fortes nessa região (LAGE, 1999; ROEGES, 1995; RUIZ, 2003; SILVERSTEIN, 2000).
- Banda na região de 3000-2840 cm^{-1} (bandas encontradas em 2940, 2900 e 2840 cm^{-1}): esta é a região onde ocorrem bandas intensas atribuídas à deformação axial (simétricas e assimétricas) de C-H (LAGE, 1999; RUIZ, 2003; SILVERSTEIN, 2000).
- Banda na região de 1870-1540 cm^{-1} (bandas encontradas a 1740 e 1700 cm^{-1}): esta região pode ser atribuída à deformação axial da ligação C=O, presente tanto no grupo uretano quanto nos grupos acrílicos (LAGE, 1999; LAGE, 2003; ROEGES, 1995; RUIZ, 2003; SILVERSTEIN, 2000).
- Banda em 1630 cm^{-1} : esta região pode ser atribuída à deformação axial da ligação C=C, que nesse caso é proveniente dos grupos acrílicos. Nessa região, $1625 \pm 45 \text{ cm}^{-1}$, a vibração que o grupo C=C fornece é média, porém considerada muito boa (ROEGES, 1995; RUIZ, 2003).
- Banda na região de 1650-1515 cm^{-1} (bandas encontradas a 1600 e 1560 cm^{-1}): as deformações angulares de NH_2 ou NH e o estiramento do grupo CN encontram-se nessa região. Em geral são chamadas de “banda de amida II”. Esse grupo também é encontrado no grupo uretano do oligômero utilizado (LAGE, 1999; LAGE, 2003; RUIZ, 2003; SILVERSTEIN, 2000).
- Banda em 1460 cm^{-1} : deformação angular de CH_2 alifático no plano, proveniente do monômero utilizado na formulação (ROEGES, 1995; RUIZ, 2003).
- Banda em 1410 cm^{-1} : banda atribuída ao estiramento, deformação axial, do grupo C-C=C-C, presente no monômero acrílico (RUIZ, 2003).
- Banda em 810 cm^{-1} : esta é uma banda atribuída à deformação angular CH, fora do plano, do grupo acrilato $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$ (RUIZ, 2003). Esta foi a banda escolhida para avaliar o grau de cura do verniz, já que o sua diminuição está proporcionalmente ligado ao desaparecimento da insaturação do grupo acrílico, que reage sob radiação ultravioleta.

- Banda na região de 800-666 cm^{-1} (banda encontrada em 768 cm^{-1}): a deformação angular simétrica fora do plano do grupo N-H, conhecida ainda como “banda amida V”, também proveniente do oligômero uretano, encontra-se nessa região (LAGE, 1999; LAGE, 2003; SILVERSTEIN, 2000). Essa banda foi a escolhida como referência, já que na polimerização sob radiação ultravioleta o grupo uretano não sofre nenhum tipo de modificação, ou seja, não reage.

Nas Figuras 61 e 62, como já foi comentado anteriormente, encontram-se em evidência as bandas escolhidas. Na Figura 61 pode-se observá-las para o verniz 1 curado a 5, 10 e 18 m.min^{-1} , em que nota-se como a banda encontrada em 810 cm^{-1} aumenta conforme o aumento da velocidade de cura e, conseqüentemente, menor grau de cura, em relação à banda em 768 que mantém o seu tamanho nos três espectros.

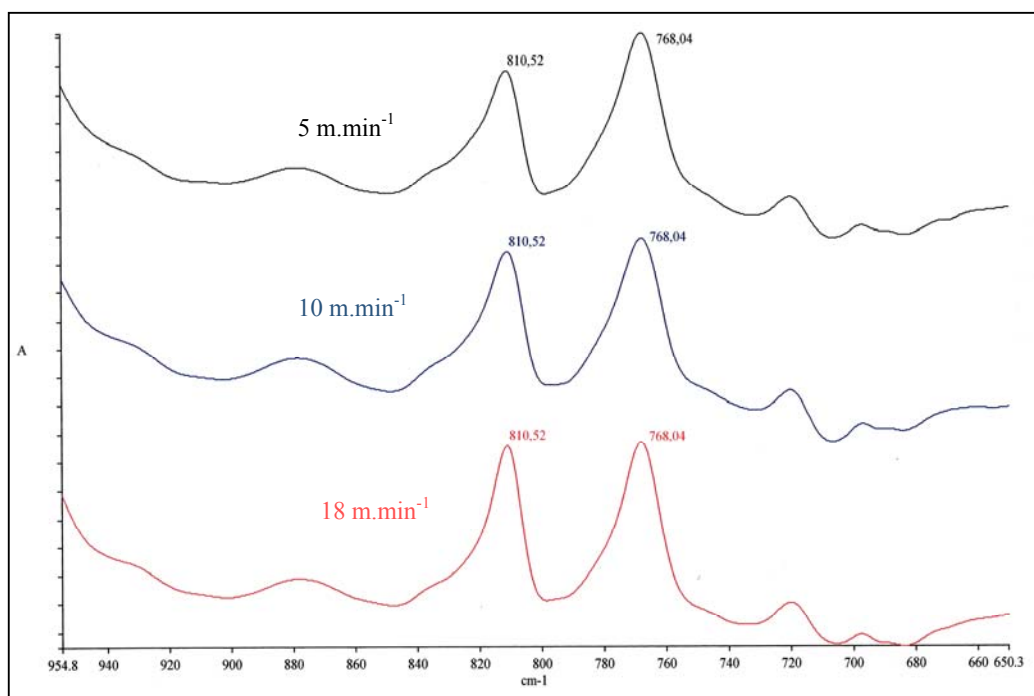


Figura 61 - Bandas 810 e 768 cm^{-1} do verniz 1 curado a 5, 10 e 18 m.min^{-1}

Na Figura 62 pode-se observar as bandas escolhidas após a derivada segunda, em que nota-se ainda mais a diferença de tamanho da banda em 810 cm^{-1} para o verniz 1 curado a 5, 10 e 18 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$.

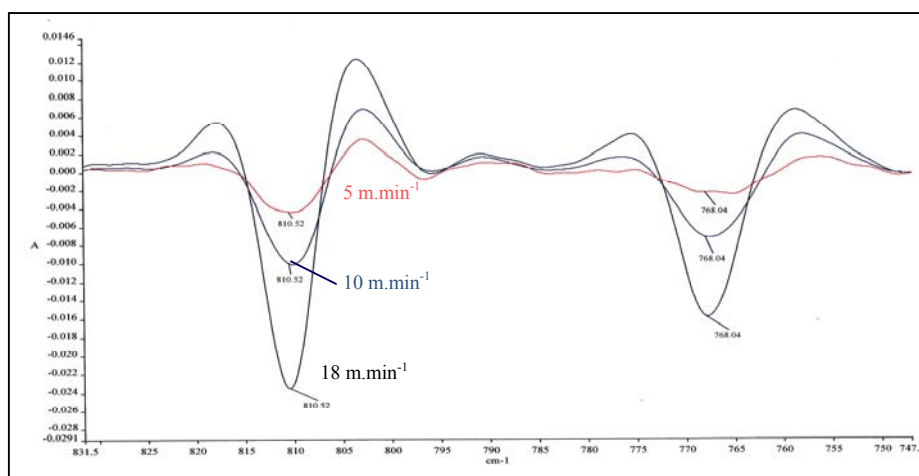


Figura 62 - Bandas 810 e 768 cm^{-1} após a derivada segunda do verniz 1 curado a 5, 10 e 18 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$

Os resultados das áreas das bandas 810 cm^{-1} (banda de interesse) e 768 cm^{-1} (banda de referência) obtidas no espectro infravermelho para cada verniz a 5, 10 e 18 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ estão apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 – Áreas das bandas 811 cm^{-1} e 768 cm^{-1} dos vernizes em estudo

Verniz	Área da banda 811 cm^{-1}			Área da banda 768 cm^{-1}			Relação entre as áreas		
	5	10	18	5	10	18	5	10	18
1	0,6445	0,6431	0,1492	1,0377	0,9009	0,1973	0,6211	0,7138	0,7562
2	0,5509	0,6881	0,7886	0,8949	0,9290	1,0013	0,6156	0,7407	0,7856
3	0,4765	0,6143	0,2863	0,8503	0,9152	0,3287	0,5604	0,6712	0,8710
4	0,7244	0,4274	0,7827	1,1020	0,5446	0,9299	0,6574	0,7848	0,8417
5	0,8926	0,6869	0,8527	1,3873	0,9920	1,1200	0,6434	0,6924	0,7613
6	0,5927	0,6652	0,6740	0,8922	0,8547	0,8337	0,6643	0,7783	0,8084
7	0,3959	0,7536	0,2708	0,5125	0,8400	0,2841	0,7725	0,8971	0,9532
8	0,0549	0,1246	0,0945	0,0651	0,1374	0,0979	0,8433	0,9068	0,9653
9	0,8404	0,8955	0,3728	1,1330	0,9994	0,3222	0,7417	0,8960	1,1570
10	0,2060	0,4680	0,7233	0,2950	0,5731	0,7912	0,6983	0,8166	0,9142
11	0,3330	0,4845	0,6800	0,4521	0,5783	0,7391	0,7366	0,8378	0,9200
12	0,6278	0,4822	0,8398	1,0476	0,6509	1,0990	0,5993	0,7408	0,7641
13	0,4021	0,2525	0,5510	0,4779	0,2566	0,5162	0,8414	0,9840	1,0674
14	0,4033	0,1729	0,1618	0,5245	0,1845	0,1515	0,7689	0,9371	1,0680
15	0,1793	0,3086	0,5495	0,2011	0,3212	0,4720	0,8916	0,9608	1,1642
16	0,7433	0,1906	0,3080	1,0882	0,2318	0,3623	0,6831	0,8223	0,8501
17	0,2403	0,4129	0,7119	0,3809	0,5125	0,8475	0,6309	0,8057	0,8400
18	0,4193	0,3858	0,8765	0,6011	0,5063	1,0998	0,6976	0,7620	0,7970
19	0,5202	0,5416	0,8489	0,8512	0,7351	1,0625	0,6111	0,7367	0,7990
20	0,6779	0,3379	0,9749	0,8129	0,3777	1,0777	0,8275	0,8946	0,9046
21	0,8180	0,2637	0,3208	1,1250	0,3160	0,3797	0,7271	0,8345	0,8449
22	0,1599	0,1089	0,1524	0,2251	0,1411	0,1878	0,7104	0,7718	0,8115
23	0,3169	0,5415	0,9307	0,4547	0,7157	1,1700	0,6969	0,7566	0,7955

Com as relações de áreas obtidas para cada verniz curado nas velocidades de 5, 10 e 18 m.min⁻¹, apresentadas na Tabela 26, foi possível a construção do histograma mostrado na Figura 63.

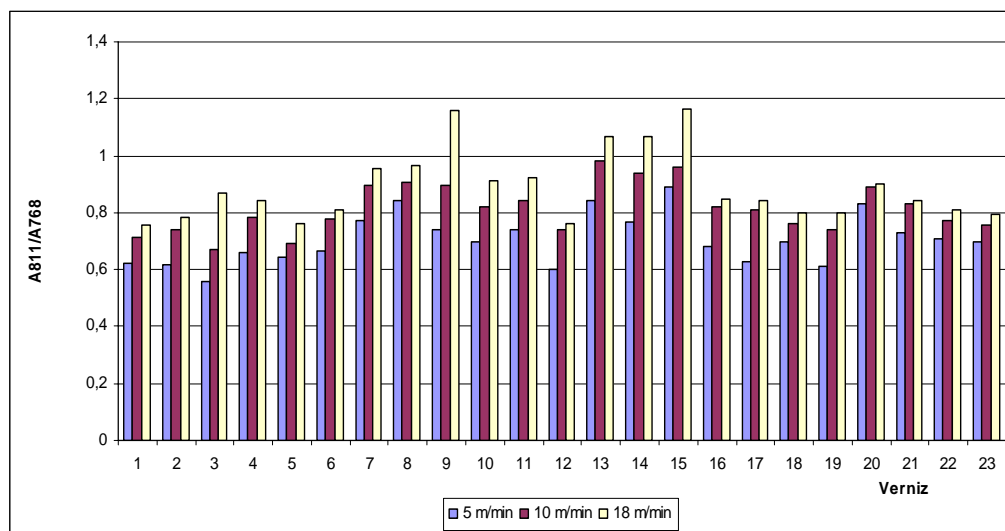


Figura 63– Verniz x relação das áreas das bandas 810 cm⁻¹/768 cm⁻¹

Analisando o gráfico da Figura 63, observa-se que para todos os vernizes a área da banda de interesse 810 cm⁻¹ cresce com o aumento da velocidade de cura. Esse aumento era esperado, já que com o aumento da velocidade de cura o verniz recebe menos radiação UV e, conseqüentemente, reage menos e deixa mais duplas ligações do grupo acrílico sem reagir.

Pode-se notar também que, das cargas em estudo e com quantidades de 10% na formulação, o óxido de alumínio (verniz 2) e o vidro #200 (verniz 5) apresentaram resultados de cura muito similares aos do verniz 1 (sem carga), o que indica que essas cargas, nessa quantidade, não influenciam a cura do verniz. Já o agalmatolito (verniz 3) e o vidro #325 (verniz 11) apresentaram uma relação de área maior, sobretudo a 18 m.min⁻¹ no caso do verniz 3 e nas três velocidades utilizadas no caso do verniz 11, o que indica que talvez os finos dessas cargas (ou seja, as partículas menores delas) estejam desviando, ou refletindo, a radiação UV, impedindo que a mesma penetre no filme e atinja as duplas ligações acrílicas. Esse fenômeno já foi bem estudado na cura por radiação UV e sabe-se que quanto menor a partícula

utilizada no sistema, maior a interferência dela na cura em razão da reflexão da radiação (CIBA, 1999b).

Na Figura 64 é mostrado esse fenômeno para pigmentos, mas o mesmo conceito pode ser adotado para cargas.

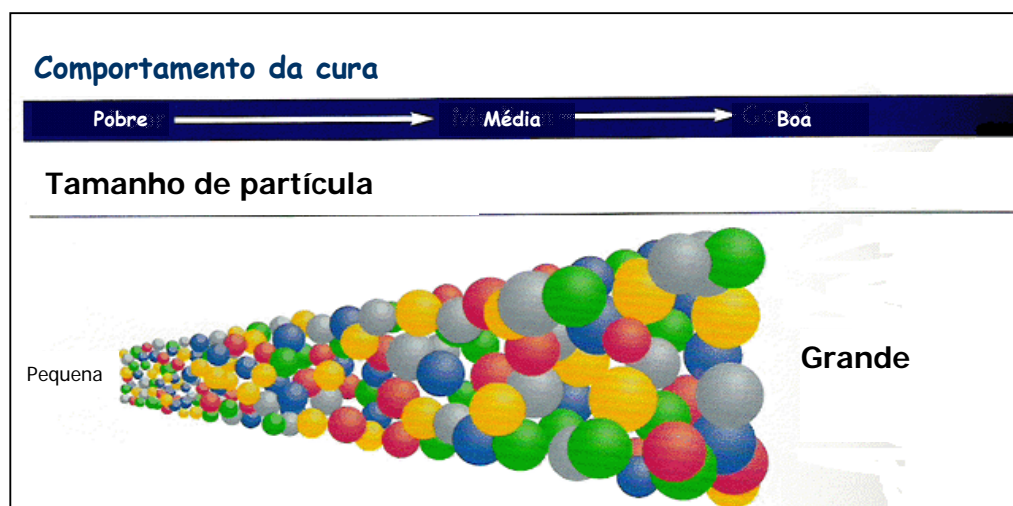


Figura 64 – Relação de tamanho de pigmentos e cura por UV (CIBA, 1999b)

Quanto à quantidade de carga adicionada ao verniz, percebe-se que, tanto utilizando o vidro #200 quanto o vidro #325, com o aumento das suas quantidades (verniz 4 ao 9 para #200 e verniz 10 ao 15 para #325) houve uma diminuição da cura, observada em especial a partir de 20% de carga (vernizes 7 e 13), em que se pode notar que a relação de área dos picos aumenta. Para 20% e 25% de carga as relações são bem próximas, e para 30% observa-se que a 18 m.min^{-1} a cura foi bem menor em ambos os casos (vernizes 9 e 15). Esse fato pode ser explicado pela maior quantidade de partículas no filme que acabam interferindo na cura refletindo a luz (radiação UV) e dificultando a penetração desta nos filmes.

No caso dos vernizes 16 a 23, observa-se que a cura, quando da utilização do vidro #200, foi maior do que com a utilização do vidro #325, em razão do tamanho das partículas, como já foi explicado anteriormente.

Nos vernizes 16 a 19, o óxido de alumínio – pelo menos até a quantidade utilizada neste estudo, que foi de até 10% – e o vidro #200, mais uma vez, apresentaram baixa interferência na cura.

Já nos vernizes de 20 a 23, a cura foi aumentando com o aumento de óxido de alumínio e, conseqüentemente, com a diminuição do vidro #325, pelo mesmo motivo já salientado anteriormente referente ao tamanho de partículas.

4.2.2.2.1.3. Grau de cura obtido por DPC

Antes de demonstrar os resultados obtidos com o DPC, faz-se necessário apresentar os gráficos obtidos nas análises de DSC para comprovar a sua ineficácia no estudo do grau de cura dos vernizes em estudo. A seguir são mostrados os gráficos obtidos com o verniz 1 sem curar e curado a 18 m.min^{-1} e os gráficos obtidos com o verniz 5 sem curar e curado a 18 m.min^{-1} .

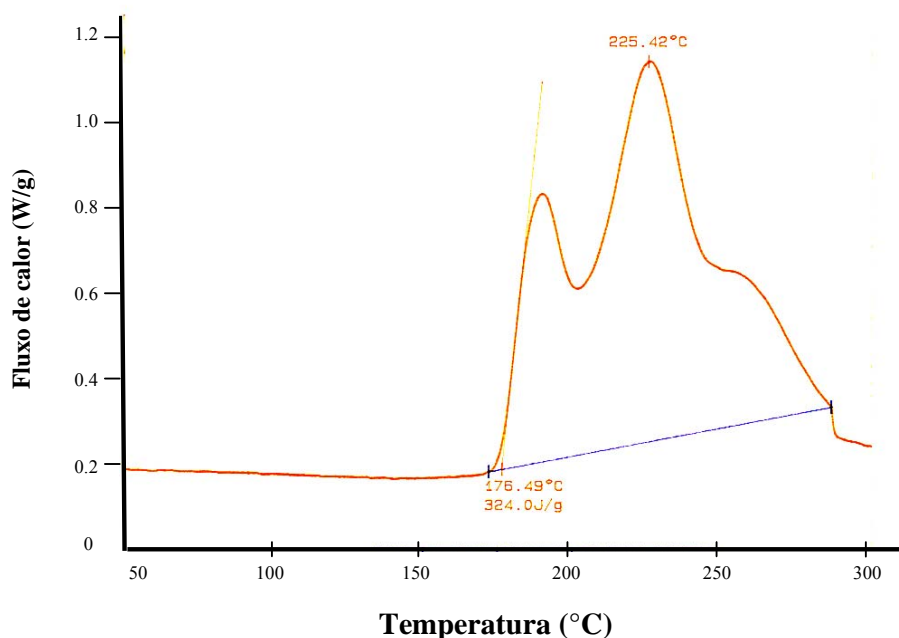


Figura 65 - Verniz sem carga e sem curar

Observa-se na Figura 65 que o verniz 1 (sem carga) apresenta dois eventos exotérmicos. Conforme estudos realizados anteriormente (RUIZ, 2003), o primeiro evento pode estar associado à perda parcial de massa do monômero, que, foi comprovada conforme este mesmo estudo, com termogravimetria. Na curva termogravimétrica deste estudo observou-se que existem dois estágios de perda de

massa para o monômero: o primeiro entre 100 e 200°C, que corresponde à volatilização parcial da amostra, e o segundo em torno de 430°C, que é atribuído à decomposição térmica do produto de polimerização do monômero decorrente do processo de aquecimento da amostra. Portanto, o pico encontrado aproximadamente em 190°C na Figura 65, corresponde à volatilização parcial do monômero utilizado na formulação, neste caso, o TPGDA.

O segundo pico exotérmico está associado à cura térmica do material, ou seja, a ocorrência de reações de polimerização e reticulação, tanto das duplas ligações da resina quanto do monômero, que permaneceram na amostra, ativadas por ação do calor.

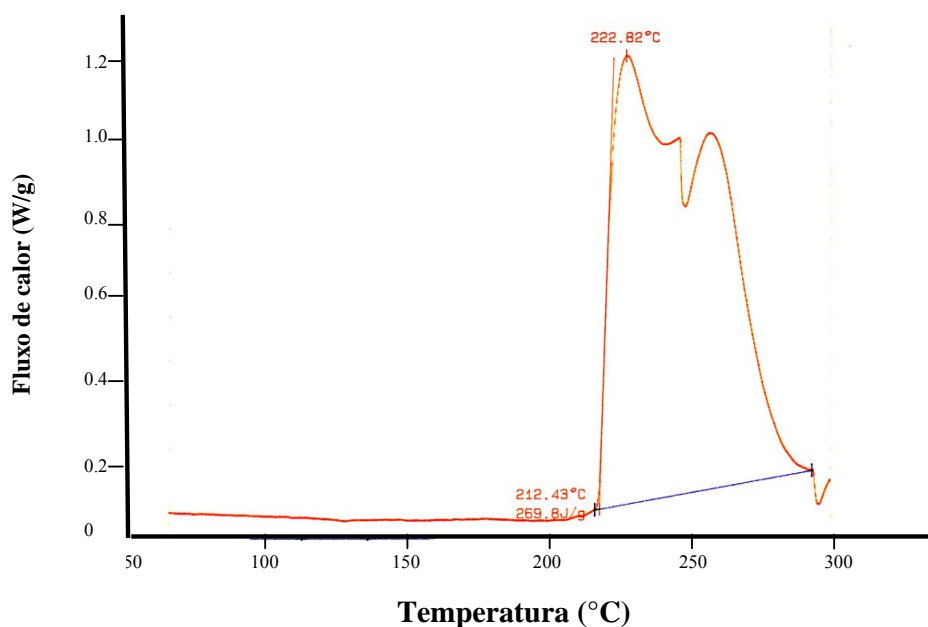


Figura 66 - Verniz com 10% de vidro # 200 e sem curar

Na Figura 66, os mesmos dois eventos exotérmicos analisados no verniz 1 encontram-se no verniz 5, o que já era esperado. A diferença foi que a entalpia de polimerização foi menor, o que era esperado, uma vez que nesse verniz encontram-se 10% de vidro #200 que não entram na polimerização.

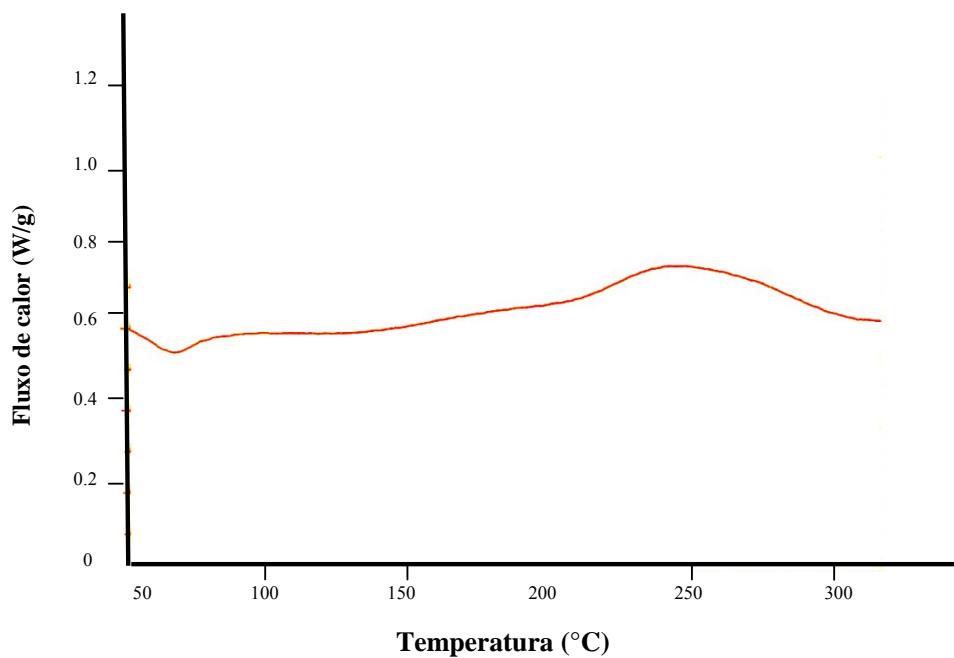


Figura 67 - Verniz sem carga curado a 18 m.min⁻¹

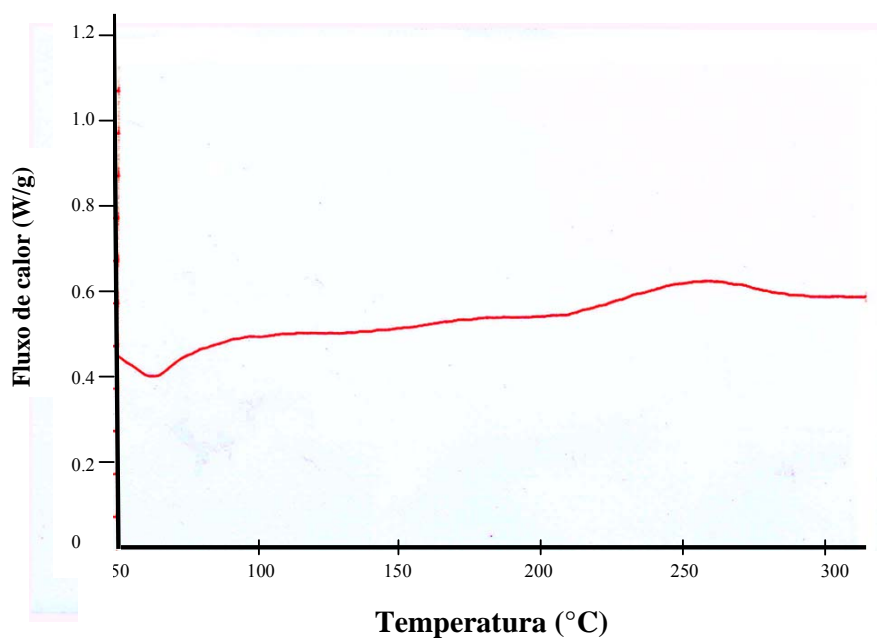
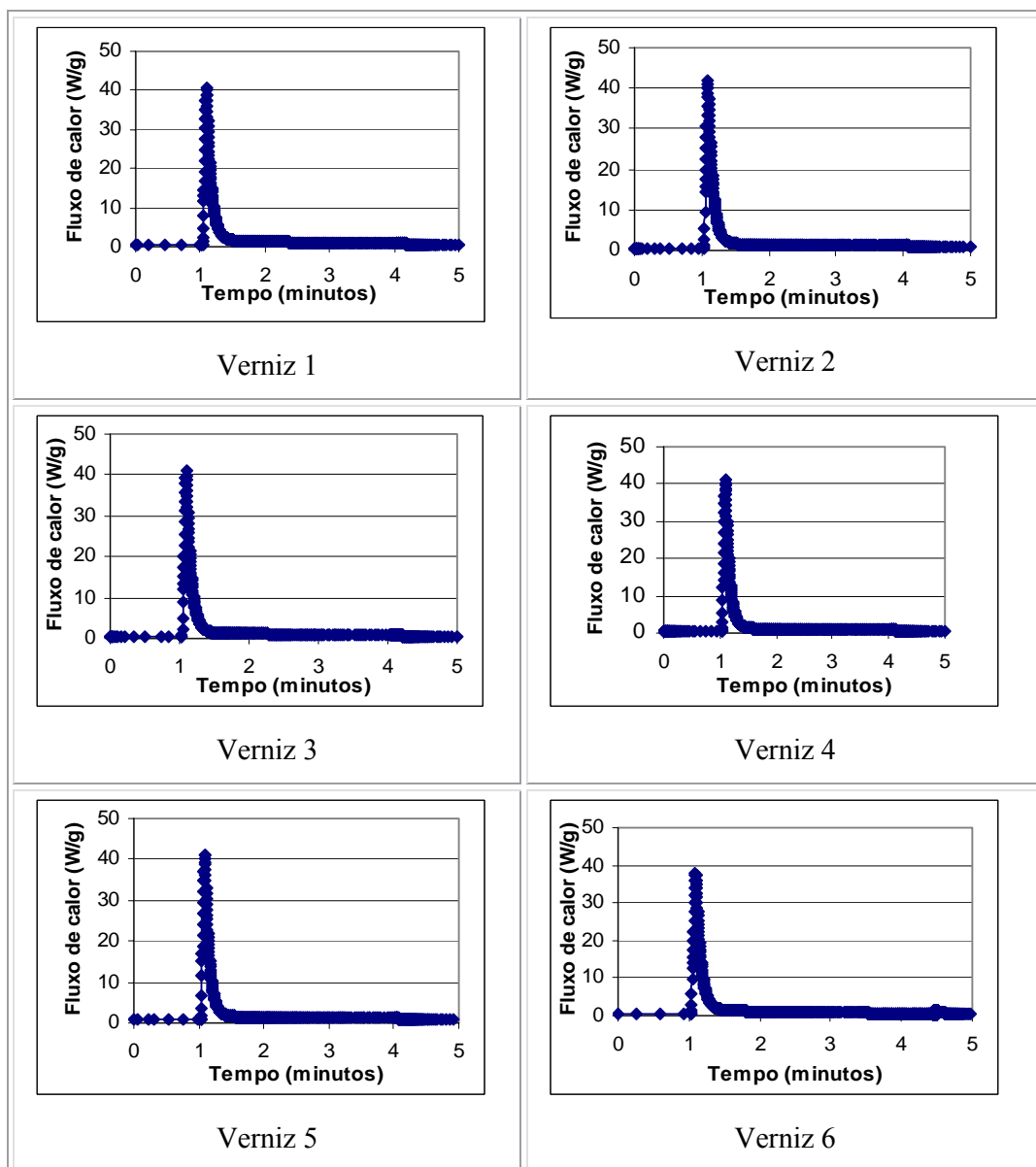
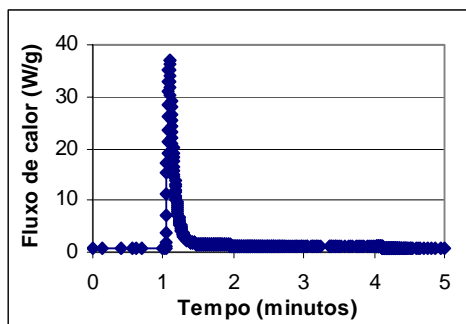


Figura 68 - Verniz com 10% de vidro #200 curado a 18 m.min⁻¹

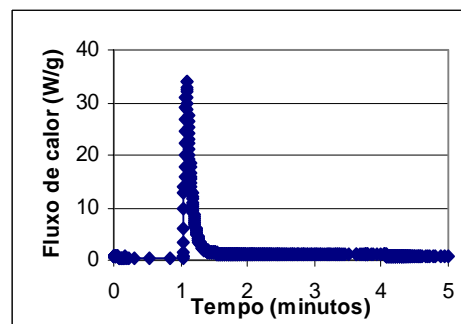
Tanto na Figura 67 quanto na Figura 68, os picos obtidos para os vernizes curados a 18 m.min⁻¹ não se apresentaram bem definidos, sendo difícil encontrar com precisão a entalpia de polimerização residual desses materiais.

Como 18 m.min^{-1} é a velocidade máxima que conseguiu-se obter para o túnel utilizado neste estudo e, portanto, o mínimo de energia UV com a qual foi possível realizar os experimentos, não será possível analisar a diferença de cura entre os diferentes vernizes utilizando a técnica do DSC. Por isto, optou-se por avaliar a cura dos diferentes vernizes e compará-las no equipamento DPC; os resultados encontrados com essa técnica encontram-se na Figura 69, em que cada verniz foi ensaiado e foram obtidos gráficos de cura de cada um deles.

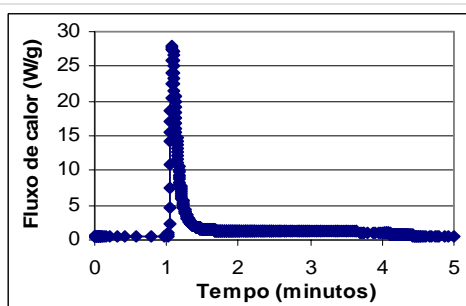




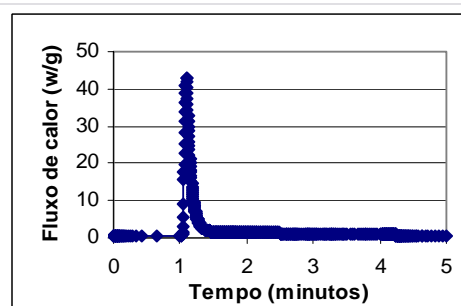
Verniz 7



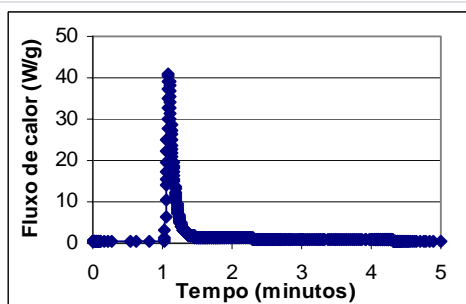
Verniz 8



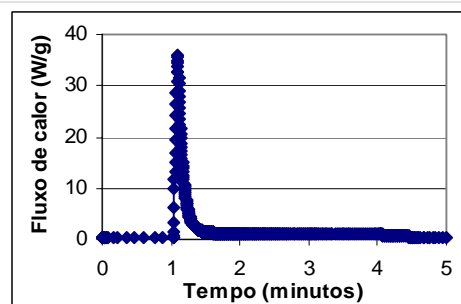
Verniz 9



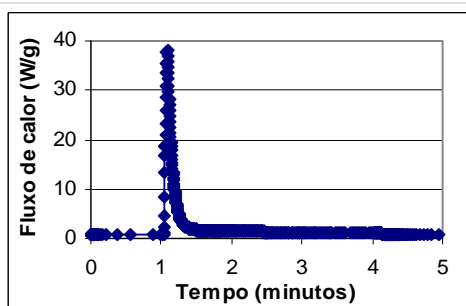
Verniz 10



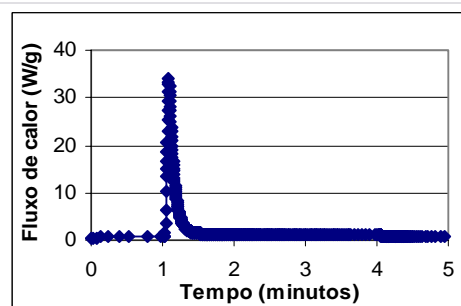
Verniz 11



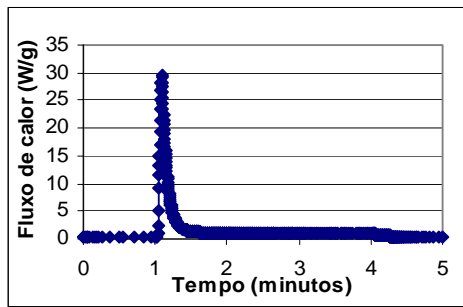
Verniz 12



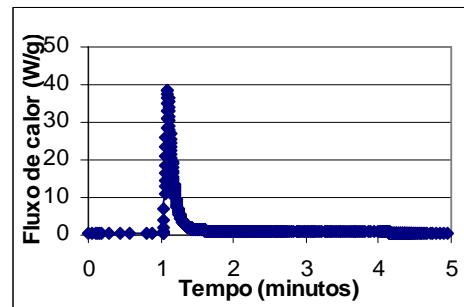
Verniz 13



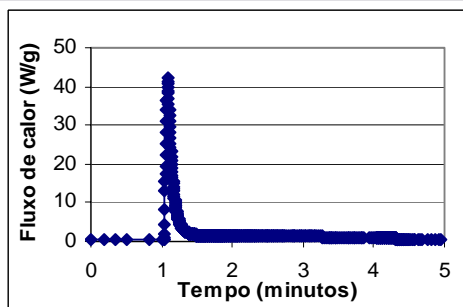
Verniz 14



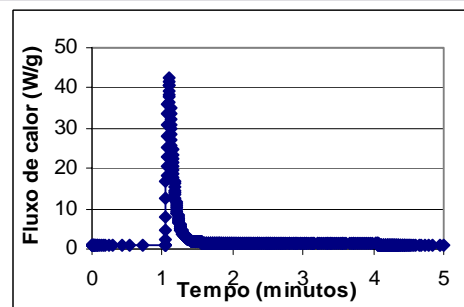
Verniz 15



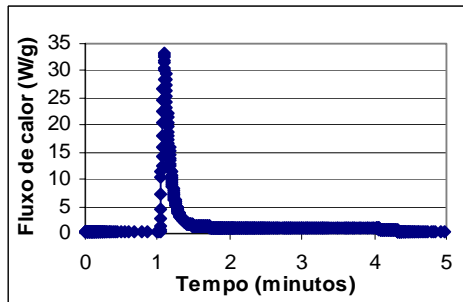
Verniz 16



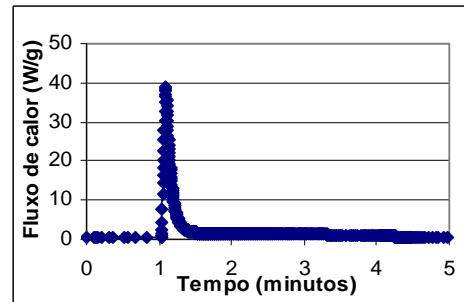
Verniz 17



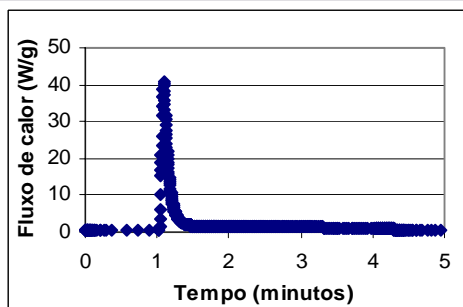
Verniz 18



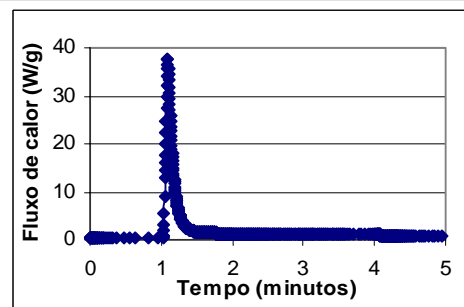
Verniz 19



Verniz 20



Verniz 21



Verniz 22

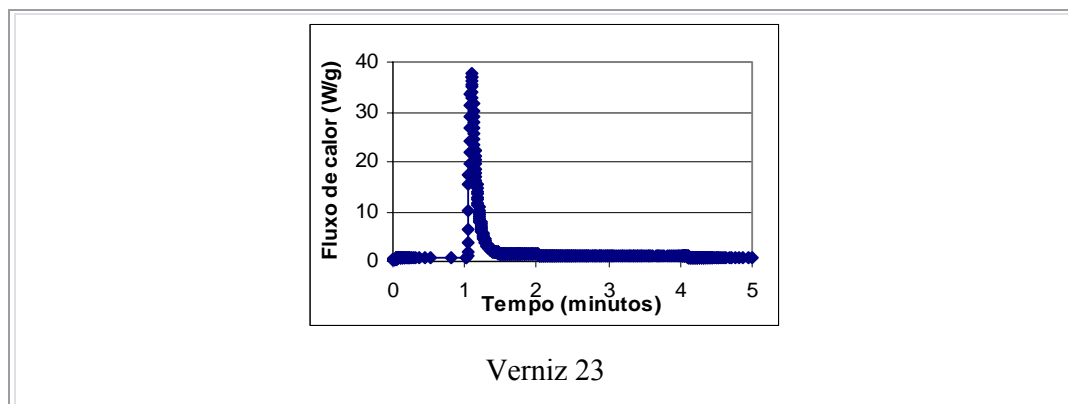


Figura 69 - Curvas do DPC obtidas para os vernizes em estudo

Observando os gráficos obtidos para cada verniz, pode-se notar que:

- Em todos os casos a reação de polimerização foi muito rápida, quase que instantânea quando da abertura do obturador;

- Os vernizes 1, 2, 3, 4, 5, 10, 11, 17, 18 e 21 obtiveram praticamente o mesmo valor de pico exotérmico, aproximadamente 41 W.g^{-1} ;

- Com o aumento da quantidade de carga nos vernizes, os valores do pico exotérmico diminuíram, o que pode ser observado nos vernizes 4 ao 9, em que a quantidade de vidro #200 vai aumentando e a entalpia gerada vai diminuindo, e nos vernizes 10 ao 15, em que a quantidade de vidro #325 vai aumentando e a entalpia também vai diminuindo. Isto se deve ao fato de que a quantidade de material que reage (polimeriza) dentro da amostra é menor, já que as cargas em estudo são inertes;

- Nos vernizes 16 ao 19 nota-se que o verniz 16 apresentou uma exotermia um pouco menor do que os vernizes 17 e 18, que possuem a mesma quantidade de carga, porém com diferentes quantidades de vidro e óxido de alumínio. Isto pode indicar que o óxido de alumínio tem uma influência menor na cura do que o vidro #200. O verniz 19 apresentou o menor valor de pico exotérmico dos quatro vernizes, pois apresenta 15% de carga e os demais, 10%. Esse fenômeno ficou mais visível neste ensaio do que no ensaio de grau de cura avaliado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (item 4.2.2.2.1.2).

- Nos vernizes 20 ao 23 observa-se mais uma vez que o valor do pico de exotermia cresce com a diminuição da quantidade de vidro #325, e conseqüente aumento do óxido de alumínio, o que sugere mais uma vez que o óxido de alumínio interfere menos na cura do que o vidro #325. Essa interferência do vidro #325 já

havia sido observada no item 4.2.2.2.1.2, quando dos ensaios de espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Considerando a área dos picos das curvas obtidas com o DPC é possível obter a entalpia envolvida na cura dos materiais. Além dos valores de entalpia, obtém-se desse gráfico os tempos de indução e do pico máximo de reação. Esses valores foram fornecidos pelo *software Specialty Library* da *TA Instruments* utilizando o método *Isothermal Kinetics*. Os valores encontrados para cada gráfico, bem como as massas utilizadas de cada verniz para o teste, são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27 - Massas, entalpias, tempo de indução e pico máximo de reação dos vernizes

Verniz	Massa da amostra mg	Entalpia J.g ⁻¹	Tempo de indução segundos	Pico máximo segundos
1	6,336	363,93	4,95	0,11
2	5,224	363,20	6,04	0,13
3	6,270	348,65	12,88	0,24
4	6,030	363,42	4,69	0,11
5	5,052	360,37	7,49	0,16
6	6,177	327,35	7,97	0,16
7	4,990	321,03	10,99	0,11
8	6,182	294,77	13,13	0,24
9	5,643	286,19	15,40	0,22
10	5,187	356,84	4,10	0,10
11	5,538	339,58	4,98	0,11
12	6,682	326,14	5,23	0,11
13	4,630	320,16	11,00	0,21
14	5,706	292,65	15,78	0,29
15	7,803	285,68	7,17	0,14
16	6,267	340,49	20,07	0,36
17	5,122	350,50	14,22	0,26
18	4,696	363,44	11,52	0,22
19	7,459	351,91	4,87	0,12
20	5,429	346,08	14,47	0,27
21	4,904	355,96	9,82	0,19
22	5,838	359,05	6,29	0,14
23	5,429	352,10	14,27	0,27

Com os valores de entalpia de reação da Tabela 27 construiu-se o histograma mostrado na Figura 70 para melhor visualização dos resultados.

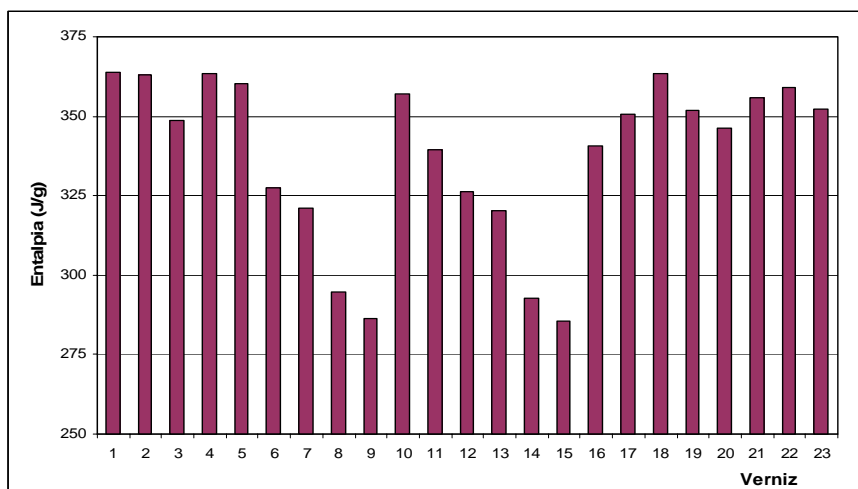


Figura 70 – Entalpias de reação encontradas para cada verniz

Avaliando os dados do histograma da Figura 70, verifica-se que, como nos ensaios de cura acompanhados com a espectroscopia de absorção no infravermelho (item 4.2.2.2.1.2), das cargas em estudo e com quantidades de 10% na formulação, o óxido de alumínio (verniz 2) e o vidro #200 (verniz 5) apresentaram resultados de cura muito similares aos do verniz 1 (sem carga), o que indica que essas cargas, nessa quantidade, não influenciam a cura do verniz. Já o agalmatolito (verniz 3) e o vidro #325 (verniz 11) apresentaram uma entalpia de reação um pouco menor, indicando mais uma vez que os finos dessas cargas (ou seja, as suas partículas menores) provavelmente estejam desviando, ou refletindo, a radiação UV, impedindo que esta penetre no filme com a mesma facilidade do que as outras cargas. Esse fenômeno já foi bem discutido no item 4.2.2.2.1.2.

Quanto à quantidade de carga adicionada ao verniz, percebe-se que tanto utilizando o vidro #200 quanto o vidro #325, com o aumento das quantidades destes (verniz 4 ao 9 para #200 e verniz 10 ao 15 para #325), houve uma diminuição da cura, e nesses casos tal diminuição já foi observada a partir de 15% de carga (vernizes 6 e 12), em que se pode notar a queda das entalpias de reação no gráfico. Essa queda se dá sobretudo pela quantidade de grupos reativos que diminui, pois com a adição maior de carga a porcentagem de resinas e monômeros (em que os grupos reativos estão presentes) é menor e, portanto, a energia gerada por grama do material diminui proporcionalmente. Não foram percebidas grandes diferenças de cura entre os vidros

#200 e #325 nos vernizes com maior quantidade destes, e isto pode ser explicado, pois a energia de cura utilizada no DPC é maior do que a utilizada no túnel UV (o tempo de exposição à radiação é maior) e, portanto, a radiação ultravioleta consegue penetrar mesmo em vernizes que contenham um número maior de partículas finas. No caso dos vernizes 16 ao 23 também não foram observadas diferenças de cura significativas entre os vernizes com vidro #200 e vidro #325, como havia ocorrido nos ensaios de cura acompanhados com os espectros na região do infravermelho. Mais uma vez, isto pode ser explicado pelo tempo de exposição maior à radiação UV.

Nos vernizes 16 ao 19 constata-se que com o aumento do óxido de alumínio a entalpia de reação aumenta, o que já era esperado, uma vez que este foi a carga com menor influência de cura, como observado no verniz 2. No verniz 19 a entalpia caiu um pouco em razão do aumento da quantidade de carga total do sistema, que é de 15% (relembrando que os vernizes 16-18 contêm 10%).

Os vernizes 20 ao 23 apresentaram comportamento semelhante ao dos vernizes 16-19 pelos mesmos motivos explicados anteriormente.

Com os dados obtidos na Tabela 27 de tempo de indução, que é a conversão de 1% das espécies reativas do meio, e os tempos necessários para atingir o pico máximo após o início da reação (ou seja, após a indução do sistema), elaborou-se o gráfico mostrado na Figura 71 para melhor entendimento dos resultados.

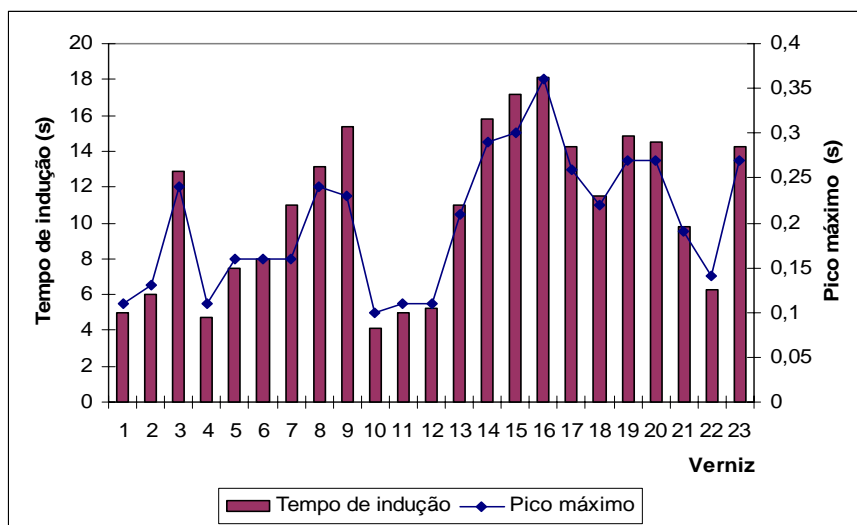


Figura 71 – Verniz x Tempo de indução x Pico máximo

Pode-se observar nesse gráfico que em quase todos os casos o tempo de indução e o pico máximo mostraram comportamentos semelhantes, ou seja, quanto maior o tempo de indução, maior foi o tempo para atingir o pico máximo de reação, ou seja, a reação começou e ocorreu mais lentamente. As exceções para esse comportamento foram encontradas nos vernizes 7 e 9, em que a diferença em relação aos vernizes com menos quantidade de carga, vernizes 6 e 8 respectivamente, foi muito pequena e deve ser desconsiderada; é provável que os dados considerados pelo *software* tenham causado essa pequena diferença.

No caso dos vernizes com 10% de carga, observou-se que o verniz 2 (com óxido de alumínio) foi o que apresentou, mais uma vez, menor influência quanto à cura, com tempos de indução e de pico máximo próximos ao verniz sem carga. A surpresa, nesse caso, foi o resultado com o verniz 11 (com vidro #325), que obteve cura mais rápida do que o verniz 5 (com vidro #200), fato este ocorrido em virtude da alta energia emitida pela lâmpada do DPC, que conseguiu vencer a barreira criada pelas partículas pequenas. O verniz 3 (com agalmatolito) continuou apresentando a cura mais lenta. No caso do verniz 3, o tamanho de partícula combinado com a composição do agalmatolito pode ter influenciado a velocidade de cura. No item 4.2.2.2.4.3, na parte de índice de amarelecimento, será mostrado que o óxido de ferro presente nessa carga absorve radiação UV.

Nos casos dos vernizes em que a quantidade de carga foi aumentada, vernizes 4 ao 9 e 10 ao 15, observa-se mais uma vez que quanto maior a quantidade de carga no sistema, mais lenta é a sua cura. Esse fenômeno já havia sido constatado nos ensaios de cura acompanhados pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

No caso dos vernizes 16 ao 18 e 20 ao 22, nota-se mais uma vez que, com o aumento do óxido de alumínio, a cura fica mais rápida, e no caso dos vernizes 19 e 23 houve uma diminuição na quantidade de cura em virtude da maior quantidade de carga desses sistemas (15%). Esses resultados também já haviam sido observados nos ensaios de cura acompanhados com espectro infravermelho e nos resultados de entalpias de reações.

4.2.2.2. Testes de aparência dos filmes

Os resultados da avaliação de transparência, pontos e alastramento dos produtos aplicados em Leneta são apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 – Avaliação dos vernizes aplicados em Leneta N2A

Verniz	Transparência e coloração	Presença de pontos na aplicação	Alastramento
1	Filme transparente	Sem presença de pontos	Ótimo alastramento
2	Filme turvo e de coloração acinzentada	Alguns pontos na aplicação	Ótimo alastramento
3	Filme muito turvo	Alguns pontos na aplicação	Ótimo alastramento
4	Filme transparente	Alguns pontos na aplicação	Ótimo alastramento
5	Filme transparente	Muitos pontos na aplicação	Ótimo alastramento
6	Filme transparente	Muitos pontos na aplicação	Ótimo alastramento
7	Filme um pouco turvo	Muitos pontos na aplicação	Ótimo alastramento
8	Filme um pouco turvo	Muitos pontos na aplicação	Ótimo alastramento
9	Filme mais turvo que anteriores	Muitos pontos na aplicação	Ótimo alastramento
10	Filme transparente	Alguns pontos na aplicação	Ótimo alastramento
11	Filme transparente	Alguns pontos na aplicação	Ótimo alastramento
12	Filme transparente	Alguns pontos na aplicação	Ótimo alastramento
13	Filme transparente	Muitos pontos na aplicação	Ótimo alastramento
14	Filme transparente	Muitos pontos na aplicação	Ótimo alastramento
15	Filme transparente	Muitos pontos na aplicação	Ótimo alastramento
16	Filme transparente	Alguns pontos na aplicação	Ótimo alastramento
17	Filme transparente	Alguns pontos na aplicação	Ótimo alastramento
18	Filme transparente porém com uma leve coloração acinzentada	Alguns pontos na aplicação	Ótimo alastramento
19	Filme transparente porém com coloração acinzentada	Alguns pontos na aplicação	Ótimo alastramento
20	Filme transparente	Alguns pontos na aplicação	Ótimo alastramento
21	Filme transparente	Alguns pontos na aplicação	Ótimo alastramento
22	Filme transparente porém com uma leve coloração acinzentada	Alguns pontos na aplicação	Ótimo alastramento
23	Filme transparente porém com coloração acinzentada	Alguns pontos na aplicação	Ótimo alastramento

Transparência

Na Tabela 28 observa-se no teste de transparência que:

- o óxido de alumínio (verniz 2), mesmo em quantidade pequena – 10% –, interfere na coloração, deixando o filme acinzentado, e na turbidez do filme, deixando-o turvo. A coloração acinzentada, própria do óxido de alumínio, apresenta restrições de utilização para o produto quando o substrato exibir coloração clara, como é o caso de madeiras como o marfim. A turbidez também é restritiva quanto ao número de demão desse verniz, pois se a camada aplicada ou o número de demãos aplicado for grande, o verniz turvo interfere no aspecto do substrato, não deixando que o “desenho” da madeira apareça como deveria;

- já o verniz 3, preparado com o agalmatolito, não apresentou problemas quanto à coloração, porém é turvo, o que interfere, como explicado anteriormente, na espessura da camada e no número de demãos passíveis de serem aplicadas;

- quanto aos vernizes preparados com o vidro #200 (vernizes 4 ao 9), nota-se que este só começa a interferir na turbidez do filme em quantidades maiores ou iguais a 20%, e com 30% o filme apresentou alta turbidez;

- os vernizes com o vidro #325 (vernizes 10 ao 15) não apresentaram problemas de coloração ou turbidez, mesmo com quantidades de vidro de até 30%;

- nos vernizes 16 ao 19, nota-se que com até 5% de vidro #200 e 5% de óxido de alumínio o verniz 17 não teve problema de coloração ou turbidez; com o aumento da quantidade de óxido de alumínio, nos vernizes 18 e 19, a coloração foi afetada (o filme tornou-se acinzentado), como já era esperado e observado no teste com o verniz 3 que contém 10% de óxido de alumínio. Um ponto positivo a se destacar com relação à mistura do vidro #200 com o óxido de alumínio é que o filme permaneceu transparente em todos os casos;

- os vernizes 20 ao 23 apresentaram o mesmo comportamento descrito para os vernizes 16 ao 19.

Presença de pontos na aplicação

Por meio da Tabela 28 é possível observar que os vernizes preparados com óxido de alumínio, agalmatolito, vidro #200 (até 5%), vidro #325 (até 15%) e misturas de óxido de alumínio com vidro #200 e vidro #325 apresentaram poucos pontos na aplicação.

Os vernizes com mais de 5% de vidro #200 e mais do que 15% de vidro #325 apresentaram muitos pontos na aplicação.

A explicação para os vernizes com o óxido de alumínio, agalmatolito e misturas de óxido de alumínio e vidros (#200 e #325) apresentarem poucos pontos reside no fato de a quantidade de carga encontrada nesses vernizes ser mais baixa do que nos demais vernizes em estudo; além disto, no caso do agalmatolito, as pequenas partículas que o compõem também justificam essa ocorrência.

No caso do verniz com até 5% de vidro #200, o mesmo apresentou poucos pontos em razão da baixa quantidade de carga, que deixa muitos pontos “espalhados”. No caso

do vidro #325, a quantidade aumentou para 15% em virtude de a distribuição dos tamanhos de partícula deste apresentar uma grande quantidade de partículas menores do que 50 μm , que é a camada aplicada do verniz, como visto anteriormente no item 4.2.1.1.

Para os vernizes com mais de 5% de vidro #200 e mais do que 20% de vidro #325, a quantidade de partículas maiores do que 50 μm já é considerável, e é por essa razão que as aplicações dos vernizes apresentaram muitos pontos.

Alastramento

Observa-se na Tabela 28 que nenhuma carga afetou o alastramento do verniz, mesmo em grandes quantidades, como no caso dos vernizes 7, 8, 9, 13, 14 e 15.

Na Tabela 29 estão os resultados das medições de brilho dos vernizes AT.

Tabela 29 – Brilho dos vernizes

Verniz	Brilho (gloss)
1	90,5
2	78,6
3	64,0
4	78,0
5	66,2
6	58,4
7	50,1
8	45,4
9	42,1
10	73,6
11	64,3
12	56,3
13	50,6
14	44,4
15	39,0
16	68,0
17	68,1
18	71,4
19	63,3
20	67,0
21	67,3
22	68,3
23	59,9

Na Tabela 29 nota-se que, em todos os casos em que houve a adição de cargas, o brilho apresentou um decréscimo em relação ao verniz 1 (sem carga).

Os vernizes 2 e 4 foram os que menos apresentaram influência no brilho. No caso do verniz 2, em razão das partículas do óxido de alumínio serem bem regulares e grandes, não houve tanto desvio da luz na medição do brilho. No caso do verniz 4, por causa da pouca quantidade de carga e sendo grande a maioria de suas partículas, também não ocorreu tanto desvio da luz no ensaio.

Observa-se que, nos casos de partículas menores como o agalmatolito (verniz 3) e o vidro # 325 (vernizes 10 ao 15), a queda de brilho foi maior, em virtude do desvio de luz pelas partículas menores.

Pode-se notar também que, com o aumento da quantidade de carga, o brilho cai, exemplo dos vernizes 4 ao 9 e 10 ao 15.

Nos vernizes 16 ao 18 e 20 ao 22, observa-se que o brilho aumenta quando a quantidade de vidro cai e a de óxido de alumínio aumenta. Com os vernizes preparados com o vidro #325, o brilho obtido foi menor do que com as mesmas quantidades de vidro #200, e o motivo é o mesmo já apresentado anteriormente.

Nos vernizes 19 e 23 foram encontrados brilhos menores do que nos demais vernizes com mistura de cargas, pois a quantidade de cargas subiu para 15%, em vez de 10% como nos demais.

4.2.2.2.3. Testes de dureza

Os resultados médios obtidos para os testes de dureza Sward-Rocker e König estão apresentados na Tabela 30.

Tabela 30 – Média dos resultados obtidos para os testes de dureza Sward-Rocker e König para os diferentes tipos de vernizes

Verniz	Dureza Sward-Rocker (SHR)	Dureza König
1	20	133
2	16	120
3	18	120
4	20	134
5	8	116
6	6	98
7	6	63
8	6	104
9	6	66
10	24	138
11	20	125
12	20	120
13	18	117
14	10	112
15	12	105
16	8	114
17	12	112
18	16	111
19	10	113
20	22	103
21	22	106
22	20	121
23	16	110

Considerando os dados da Tabela 30, pode-se observar que esse teste foi muito prejudicado pela quantidade de pontos, ou seja, de protuberâncias, provenientes das cargas que ficaram para fora do filme. Como ambos os ensaios baseiam-se no amortecimento das oscilações de um pêndulo, essas protuberâncias serviram como amortecedores dos pêndulos e os resultados obtidos nesses ensaios não foram confiáveis. Pode-se observar que em especial para os vernizes preparados com o vidro #200, que apresenta uma quantidade maior de partículas grandes, os resultados foram baixos, tanto para o ensaio Sward-Rocker quanto para a Dureza König.

Mesmo nos casos dos vernizes 2, 3, 4, 11, 12, 17-23, que apresentaram poucos pontos na aplicação, os mesmos já foram suficientes para mascarar os resultados, até mesmo no ensaio König, que é mais preciso e necessita de uma área menor para a avaliação.

Como já comentado no item 4.2.2.2.1.1, era esperado que, com a adição de cargas no sistema, este apresentasse um aumento de dureza, o que só pôde ser observado nos vernizes 4 e 10 por causa da pequena quantidade de carga adicionada a eles (5%) e que não foi suficiente para prejudicar esses ensaios.

4.2.2.2.4. Testes de estabilidade

4.2.2.2.4.1. Teste de estabilidade acelerada

Os valores médios de viscosidade (tempo de escoamento) obtidos para as amostras que foram colocadas na estufa por 10 ciclos encontram-se na Tabela 31.

Tabela 31 – Valores médios de viscosidade após 10 ciclos de estabilidade para os diferentes tipos de vernizes

Verniz	Copo Ford	Tempo de escoamento inicial (segundos)	Tempo de escoamento após 10 ciclos (segundos)
1	8	35	38
2	8	52	Gel
3	8	53	Muito tixotrópico
4	8	55	68
5	8	57	73
6	8	62	81
7	8	72	90
8	8	88	106
9	8	116	132
10	8	60	71
11	8	74	82
12	8	81	89
13	8	90	98
14	8	110	121
15	8	124	135
16	8	56	62
17	8	52	58
18	8	50	56
19	8	60	64
20	8	65	68
21	8	52	57
22	8	50	58
23	8	60	64

Os vernizes contendo óxido de alumínio e agalmatolito apresentaram os piores resultados de estabilidade: o verniz 2 (preparado com óxido de alumínio) não agüentou a estabilidade e ocorreu sua geleificação, e o verniz 3 (contendo agalmatolito) apresentou uma tixotropia tão alta que não foi possível medir a sua viscosidade. A presença de metais como o titânio e o ferro (provenientes dos óxidos existentes nas cargas, sobretudo no óxido de alumínio, como pode ser observado na Tabela 8 e em menor quantidade no agalmatolito, como pode ser visto na Tabela 4) deve ter acelerado a polimerização da amostra, já que esses metais servem de catalisadores em reações de radicais livres agindo como redutores e promovendo a decomposição de vários compostos que podem iniciar a reação de polimerização via radical livre (ODIAN, 1981).

No caso dos vernizes contendo vidros #200 e #325 (vernizes 4 ao 9 e vernizes 10 ao 15, respectivamente), nota-se que a viscosidade subiu um pouco em todos os casos, porém não se observaram geleificação e nem aumento significativo de tixotropia das amostras.

Na Tabela 31 verifica-se que os vernizes que apresentaram melhor estabilidade foram: o verniz 1 (sem carga) e os vernizes em que foram feitas as combinações de carga, vidro e óxido de alumínio (vernizes 16 ao 23).

4.2.2.4.2. Teste de sedimentação

Os resultados dos testes de sedimentação encontram-se na Tabela 32. A avaliação foi feita após 1 mês e 6 meses de preparação e os vernizes foram classificados quanto à sedimentação conforme Tabela 11 apresentada no item 3.3.3.5.2.

Tabela 32 – Classificação quanto à sedimentação dos vernizes

Verniz	Resultado	
	1 mês	6 meses
1	10	10
2	2	2
3	4	4
4	8	6/7
5	6	6
6	6	6
7	6	6
8	4	4
9	4	4
10	6	6
11	6	6
12	6	6
13	4	4
14	4	4
15	4	2
16	6	6
17	6	6
18	6	6
19	4	4
20	6	6
21	6	6
22	6	6
23	6	4

Na Tabela 32 nota-se que o verniz preparado com óxido de alumínio (verniz 2) foi o que apresentou pior resultado de estabilidade quanto à sedimentação. Isto se deve ao fato de o óxido de alumínio possuir uma densidade muito alta (igual a 4 g.cm^{-3}) e, portanto, revelar tendência de ir para o “fundo” da lata. Nem o gel de bentone conseguiu evitar que isto ocorresse. O resultado ruim, nota 2 nesse caso, já foi encontrado no primeiro mês e se manteve até o sexto mês. Esse fenômeno é muito prejudicial para esse verniz, pois, se não houver uma boa re-homogeneização da carga no produto, a resistência à abrasão deste será prejudicada, uma vez que parte da carga que confere essa resistência não irá para a peça e permanecerá na embalagem.

No caso das demais cargas, todas apresentaram bons resultados, e o vidro # 200 foi o que provou ter maior facilidade de homogeneização, mesmo em vernizes que o contém em até 20%. O vidro # 325 apresentou bons resultados quando utilizado até

15%. Esses resultados podem ser explicados levando-se em consideração o tamanho das partículas, pois em partículas maiores a força de adesão entre elas é menor e sua dispersão é mais fácil, fazendo com que a carga seja completamente umectada pelo veículo, enquanto em partículas menores do que 20 µm as forças coloidais se tornam importantes, fazendo com que a adesão entre as partículas cresça rapidamente e se formem agregados mais facilmente, favorecendo a sedimentação (KIPPAX, 2005).

O agalmatolito foi a carga que apresentou a maior dificuldade de homogeneização depois do óxido de alumínio, mesmo estando somente a 10% no verniz 3. Esse fenômeno pode ser explicado pelas interações entre as partículas de agalmatolito, em que as faces deste apresentam distribuições de cargas diferentes. As faces maiores em geral têm cargas negativas e as faces menores, carga positiva; essa característica faz com que as partículas do agalmatolito sofram atração entre si, formando aglomerados, e quando estes sedimentam, formam precipitados gelatinosos (SANTOS, 1975). Além disso, o agalmatolito contém uma porcentagem considerável de partículas menores do que 20 µm, o que também favorece a sedimentação, conforme explicado no parágrafo anterior.

Um aspecto muito positivo das misturas de óxido de alumínio com vidro (vernizes 16 ao 23) foi que essa segunda carga auxiliou na suspensão do óxido de alumínio, evitando que este formasse sedimentação dura e de difícil homogeneização. Mesmo nos vernizes 19 e 23, em que a quantidade de óxido de alumínio incorporada também foi de 10% (como no verniz 2, que não obteve bons resultados nesse ensaio), os resultados de sedimentação foram razoáveis e a reincorporação das cargas no sistema não se deu com dificuldade.

4.2.2.2.4.3. Resistência ao intemperismo

- Brilho:

Os resultados de brilho obtidos a 20° após exposição dos filmes ao intemperismo natural foram divididos pelo valor inicial de brilho encontrado, para cada verniz, e estão representados em porcentagem na Tabela 33.

Tabela 33 – Perda de brilho (em porcentagem) dos filmes dos vernizes expostos ao intemperismo

Verniz	% de perda de brilho				
	Inicial	1 ^a semana	2 ^a semana	3 ^a semana	4 ^a semana
1	100,00	100,00	93,28	89,55	85,82
2	100,00	93,69	90,99	86,31	68,83
3	100,00	90,38	87,02	80,54	62,64
4	100,00	89,58	81,94	81,25	79,24
5	100,00	98,42	95,92	92,23	75,89
6	100,00	99,06	99,37	82,00	71,52
7	100,00	96,51	75,58	65,89	63,95
8	100,00	85,69	80,36	73,45	59,25
9	100,00	72,14	53,05	49,24	46,95
10	100,00	96,52	91,30	85,71	81,17
11	100,00	97,37	94,26	89,35	78,95
12	100,00	98,43	94,15	83,26	75,92
13	100,00	94,53	92,60	81,67	73,95
14	100,00	99,51	82,24	75,43	65,69
15	100,00	85,91	75,15	66,91	63,94
16	100,00	98,86	87,70	79,78	77,95
17	100,00	98,05	85,25	77,24	71,36
18	100,00	100,00	84,29	76,29	70,64
19	100,00	86,01	74,44	72,71	64,23
20	100,00	95,23	87,32	82,05	79,85
21	100,00	93,50	86,67	78,11	75,05
22	100,00	92,91	75,29	73,25	69,24
23	100,00	88,93	87,14	83,54	83,40

Para melhor interpretar esses resultados foram construídos os seguintes gráficos:

- vernizes contendo 10% de carga (2, 3, 5 e 11);
- vernizes contendo combinações de cargas (vernizes 16 ao 23);
- vernizes contendo somente vidro # 200 (vernizes 4 ao 9);
- vernizes contendo somente vidro # 325 (vernizes 10 ao 15).

Na Figura 72 é mostrada a perda de brilho dos vernizes 1, 2, 3, 5, e 11.

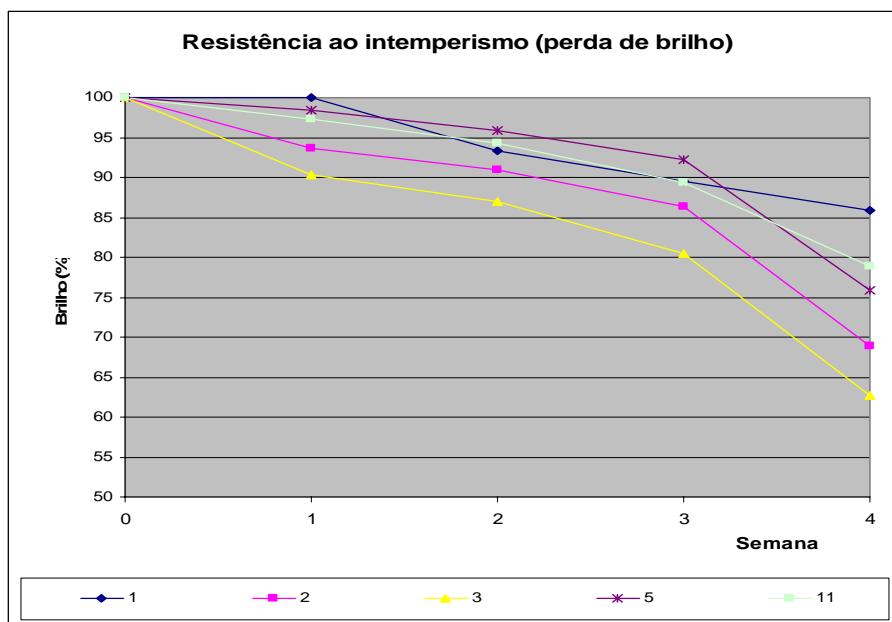


Figura 72 – Perda de brilho dos vernizes 1, 2, 3, 5 e 11 em função do tempo

Observa-se do gráfico mostrado na Figura 72 que a adição de cargas nos vernizes diminui a retenção de brilho quando eles são submetidos ao intemperismo. Prova disso é que o verniz 1 (sem carga) perdeu somente 15% do brilho original, enquanto que os demais perderam até 38%.

A introdução de carga no verniz pode influenciar negativamente em sua estabilidade de brilho quando ele é exposto ao intemperismo, pois a introdução da carga no filme torna-o irregular, fazendo com que, por exemplo, a água da chuva fique retida mais facilmente no filme e favoreça reações de hidrólise, que acabam por degradar o filme e diminuem o seu brilho. Em alguns casos, entre a carga e o filme polimérico podem se formar canais capilares por onde a água penetra, como é mostrado na Figura 73.

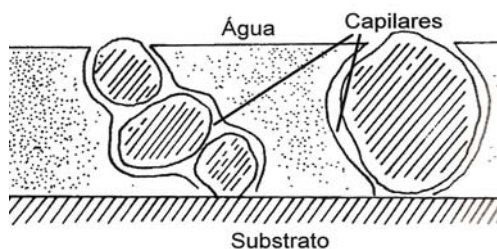


Figura 73 – Formação de capilares entre o filme polimérico e a carga (FAZENDA, 1995)

Um exemplo de reação de hidrólise que pode ocorrer no monômero, por exemplo, é mostrado na Figura 74.

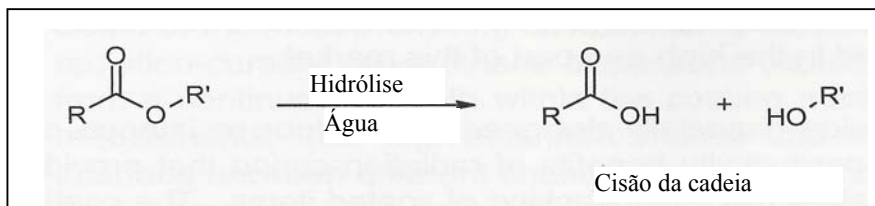


Figura 74 – Reação de hidrólise em um grupo éster (TIELEMANS; BLEUS, 2006)

Além disso, entre a carga e o filme sempre se encontra uma fina camada de ar, o que pode favorecer reações de oxidação e conseqüente degradação do polímero; isto também afeta a resistência às intempéries dos filmes e, conseqüentemente, o brilho destes. Um exemplo de como a presença de oxigênio pode afetar o polímero é mostrado na Figura 75.

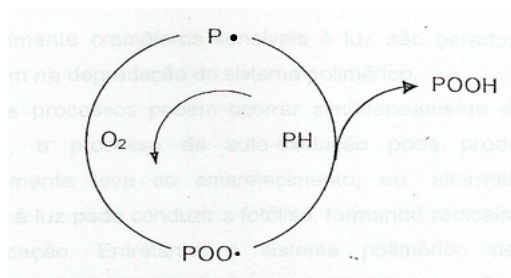


Figura 75 – Processo cíclico de auto-oxidação (PAPPAS, 1985)

O processo de auto-oxidação mostrado na Figura 75 leva à rápida degradação do polímero por ser um processo cíclico. O radical livre $P\cdot$ reage com o oxigênio formando o radical peróxido ($POO\cdot$). Este, por sua vez, pode abstrair uma molécula de hidrogênio de outra molécula de polímero (PH), levando à formação do hidroperóxido (POOH). Sabe-se que a formação de um radical livre pode gerar a formação de milhares de espécies hidroperóxidos que contribuem para a quebra da cadeia polimérica (RUIZ, 2003).

Se forem considerados os vernizes que apresentam somente um tipo de carga em sua formulação (vernizes 2, 3, 5 e 11), nota-se que os vidros # 200 e # 325 foram os que mais apresentaram retenção de brilho, 75% e 79% respectivamente, e o agalmatolito

foi o que mais prejudicou o filme, fazendo com que a perda de brilho chegasse a aproximadamente 38%. O verniz com óxido de alumínio apresentou resultados semelhantes ao verniz com agalmatolito, perdendo aproximadamente 31% do seu brilho inicial. Nesse caso, a composição dessas cargas, que contêm TiO_2 e Fe_2O_3 , favorecem a ocorrência de reações via radical livre, o que acelera a degradação do filme.

Na Figura 76 é mostrada a perda de brilho para os vernizes 1 e 16 ao 23.

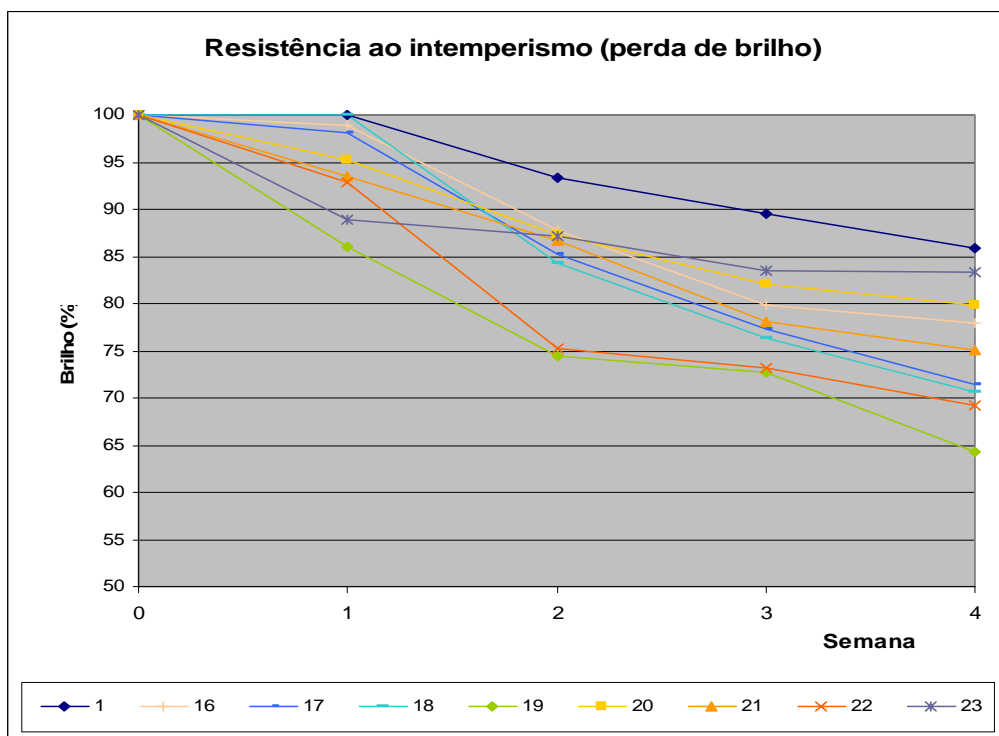


Figura 76 – Perda de brilho dos vernizes 1 e 16-23 em função do tempo

Quanto aos vernizes que apresentam duas cargas em sua composição, observa-se que quanto maior a quantidade de óxido de alumínio, menor a retenção de brilho deles, o que já era esperado, uma vez que o verniz 2 apresentou resultados inferiores de retenção de brilho em relação aos vernizes 5 e 11. A única exceção foi o verniz 23, em que o brilho depois do intemperismo ficou em aproximadamente 83% do brilho inicial.

Nota-se também que os produtos formulados com vidro #325 mais uma vez apresentaram melhor retenção de brilho com relação aos preparados com vidro #200,

o que também já era esperado pelos resultados obtidos anteriormente com os vernizes 5 e 11. A exceção para esse caso foram os vernizes 18 e 22, em que em virtude da pequena quantidade de vidro (apenas 3%), não se observou muita diferença de perda de brilho, e nesse caso o verniz formulado com vidro #200 ficou um pouco superior ao formulado com vidro # 325 (reteve apenas 1% a mais de brilho em relação a este último).

Na Figura 77 é mostrada a perda de brilho para os vernizes 1 e 4 ao 9.

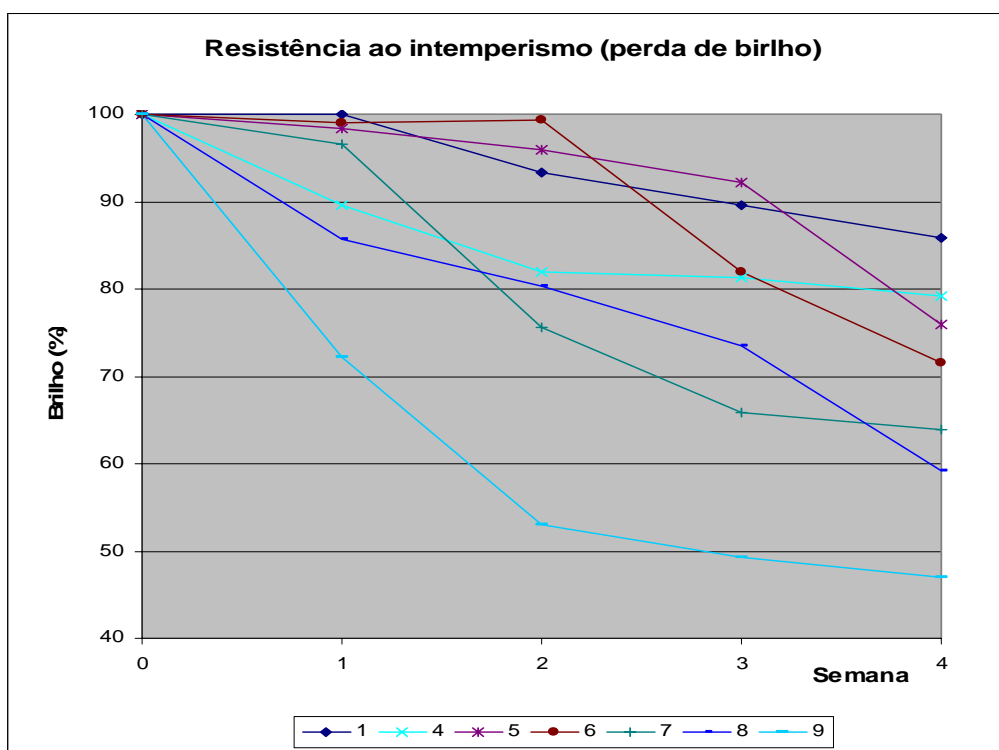


Figura 77 – Perda de brilho dos vernizes com vidro # 200 em função do tempo

Na Figura 77 pode-se observar que, com o aumento da quantidade de vidro #200 no verniz, a perda de brilho no intemperismo também aumentou.

Nota-se que o verniz 4 (com 5% de vidro #200) foi o que apresentou melhor resultado de retenção de brilho (na quarta semana perdeu aproximadamente 20% do brilho inicial) e o verniz 9 (com 30% de vidro #200) apresentou o pior resultado, com uma retenção de brilho de aproximadamente 47% em relação ao brilho inicial. Esse fenômeno é consequência do aumento de partículas de carga no filme que

afetam a degradação do filme por meio de reações de hidrólise e oxidação, como já foi descrito anteriormente.

Na Figura 78 é mostrada a perda de brilho para os vernizes 1 e 10 ao 15.

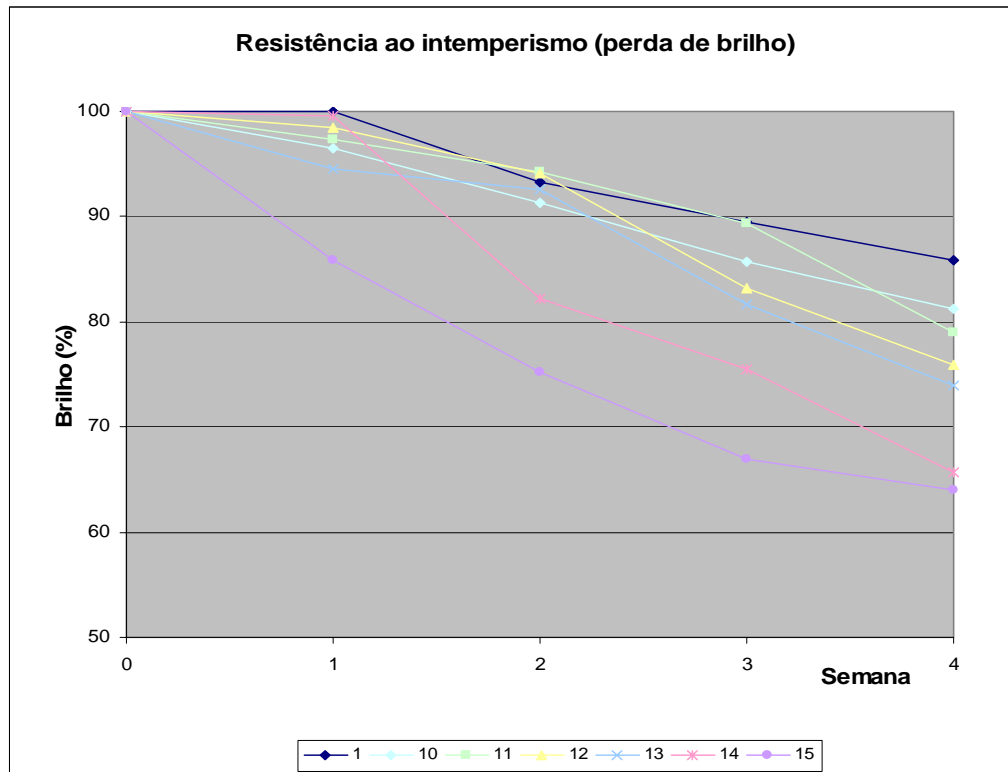


Figura 78 – Perda de brilho dos vernizes com vidro # 325 em função do tempo

No caso dos vernizes preparados com o vidro #325 foi observado o mesmo comportamento dos vernizes preparados com o vidro #200, ou seja, com o aumento da quantidade de carga no filme, a retenção de brilho diminui quando da exposição às intempéries.

A diferença entre as duas cargas é que, como as partículas do vidro #325 são menores do que as do vidro #200, a rugosidade apresentada pelo filme preparado com o vidro #325 é menor, fazendo com que menos água seja retida e, conseqüentemente, com que as reações de hidrólise sejam menos comuns. Essa diferença se observa em especial nos vernizes que contêm 30% de vidro, vernizes 9 e 15, em que o verniz 9 apresentou uma perda de brilho de aproximadamente 53% depois da quarta semana, enquanto o verniz 15 apresentou uma perda de 36%.

- Índice de Amarelecimento:

Na Tabela 34 são mostrados os resultados de índice de amarelecimento, bem como os resultados encontrados para a Escala de Cinza a cada semana de exposição às intempéries.

Tabela 34 - Resultados de índice de amarelecimento e escala de cinza obtidos no intemperismo para os diferentes tipos de vernizes em função do tempo

Verniz	Escala de cinza					Índice de amarelecimento				
	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4
1	5,00	3,13	2,09	2,42	1,98	0,00	6,26	13,07	10,69	14,23
2	5,00	2,51	2,41	2,28	2,15	0,00	7,74	10,87	12,54	13,47
3	5,00	2,89	2,71	2,44	1,81	0,00	7,38	8,99	10,94	16,42
4	5,00	2,88	2,43	2,43	1,90	0,00	7,09	9,95	10,55	14,81
5	5,00	2,53	1,91	2,03	1,51	0,00	9,86	14,93	14,01	19,74
6	5,00	2,39	1,94	1,90	1,44	0,00	11,16	15,36	15,86	20,65
7	5,00	2,60	1,80	1,80	1,41	0,00	9,25	15,27	15,02	20,66
8	5,00	2,06	1,31	1,31	1,05	0,00	10,11	22,07	22,07	25,84
9	5,00	1,80	1,27	1,13	0,67	0,00	16,24	22,45	24,59	32,74
10	5,00	2,79	2,31	2,17	1,77	0,00	7,54	11,73	12,63	15,79
11	5,00	2,76	2,25	2,13	1,73	0,00	7,64	11,92	13,22	17,23
12	5,00	2,70	1,91	2,05	1,51	0,00	7,88	13,96	14,04	19,75
13	5,00	2,66	1,71	1,92	1,40	0,00	7,88	16,07	15,24	20,69
14	5,00	2,65	1,69	1,77	1,26	0,00	8,42	17,21	16,68	22,23
15	5,00	2,51	1,62	1,70	1,22	0,00	9,12	18,02	17,50	22,33
16	5,00	2,70	2,30	2,23	1,60	0,00	8,67	11,80	12,82	18,95
17	5,00	2,89	2,31	2,28	1,81	0,00	8,21	11,73	12,25	16,78
18	5,00	3,16	2,20	2,46	1,81	0,00	6,55	11,10	11,20	16,69
19	5,00	2,80	2,29	2,24	1,58	0,00	8,31	10,65	12,10	19,71
20	5,00	2,77	2,16	1,84	1,60	0,00	7,64	11,23	16,08	19,13
21	5,00	2,89	2,35	2,35	1,62	0,00	7,25	10,80	11,64	18,54
22	5,00	3,10	2,70	2,53	1,92	0,00	6,80	8,34	10,25	14,50
23	5,00	2,82	2,23	2,21	1,67	0,00	8,77	12,25	13,39	18,63

Sabe-se que a variação de cor nos vernizes, e em polímeros em geral, se dá em virtude da ação dos raios ultravioletas, emitidos pelo sol, que promovem reações que amarelecem os filmes. Um exemplo de reação que pode ocorrer nesse caso, sobretudo em compostos aromáticos, é mostrado na Figura 79. Por esse motivo, nenhum dos vernizes deste estudo obteve bons resultados de amarelecimento, apresentando valores de deltas bem altos, próximos a 33, e valores de escala de cinza muito baixos, chegando a resultados menores do que 1 (0,67 no caso do verniz 9).

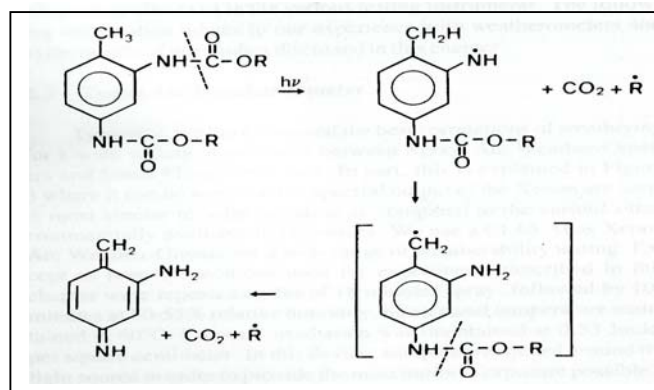


Figura 79 – Fotodegradação de grupos cromóforos aromáticos baseados em TDI (tolueno diisocianato), formando produtos quinóides de coloração amarela (PAPPAS, 1985)

Para melhor compreensão dos resultados, os gráficos foram divididos em Índice de Amarelecimento e Escala de Cinza, e da mesma maneira que nos ensaios de perda de brilho, os vernizes também foram divididos utilizando o mesmo critério citado nos resultados do ensaio de perda de brilho.

Nas Figuras 80 e 81 são mostrados os resultados de índice de amarelecimento conforme ASTM E313 e escala de cinza, respectivamente, para os vernizes 1, 2, 3, 5 e 11.

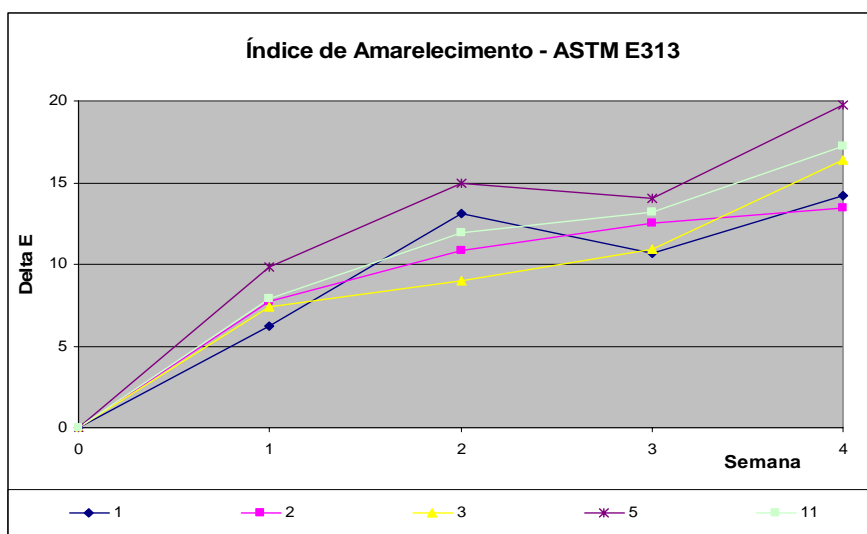


Figura 80 – Gráfico de amarelecimento dos vernizes 1, 2, 3, 5 e 11 expostos às intempéries com valores de delta conforme ASTM E313 em função do tempo

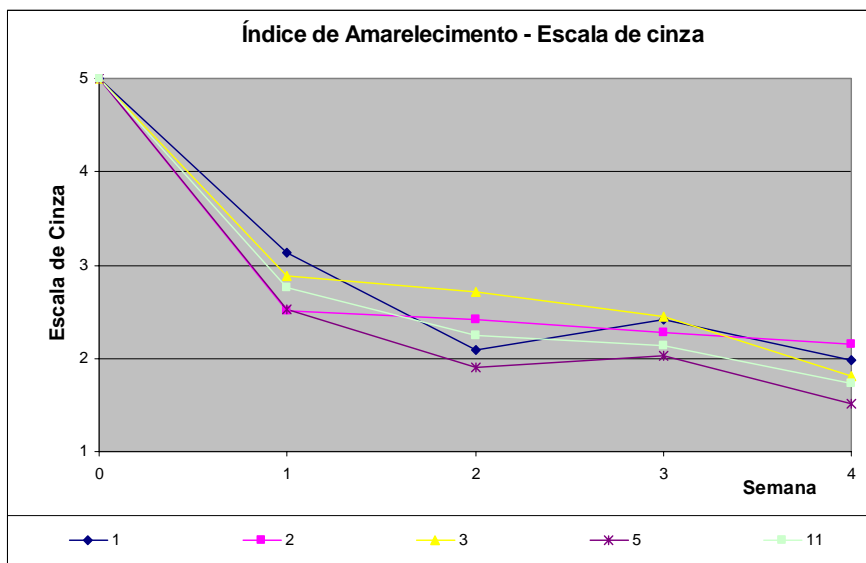


Figura 81 – Gráfico de amarelecimento dos vernizes 1, 2, 3, 5 e 11, expostos às intempéries com valores de escala de cinza em função do tempo

Nos gráficos mostrados nas Figuras 80 e 81 observa-se que o verniz com óxido de alumínio (verniz 2) foi o que apresentou melhor estabilidade de cor no ensaio de intemperismo, melhor até do que o verniz sem carga (verniz 1). Isto se deve ao fato de que em sua composição encontra-se aproximadamente 2,7% de TiO_2 (conforme Tabela 8 do capítulo 3), que é muito utilizado em filtros solares, já que, como pode ser visto em seu espectro de absorção de radiação UV, na Figura 82, absorve a luz ultravioleta (até aproximadamente 415 nm) sem deixar que a mesma ataque o polímero.

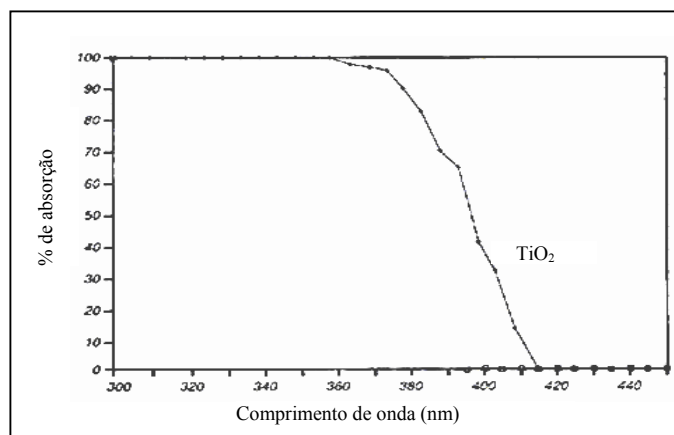


Figura 82 – Espectro de absorção do TiO_2 (BRAITHWAITE, 1991)

Além do TiO_2 , o óxido de alumínio contém em sua composição aproximadamente 1,5% de Fe_2O_3 , que também absorve em boa faixa de radiação ultravioleta, tornando-se um filtro solar como o TiO_2 . Inclusive os óxidos de ferro apresentam um importante papel na proteção de substratos como a madeira quando esta é utilizada em aplicações para exterior (VALET, 1997). Estudos feitos com óxidos de ferros transparentes mostraram que esses compostos apresentam uma absorção de UV superior à de absorvedores de UV típicos encontrados no mercado, e em filmes de baixa espessura a concentração dos óxidos para obter esse efeito é baixa (SHARROCK, 1990). O gráfico mostrado na Figura 83 corresponde ao espectro de absorção de radiação eletromagnética de alguns tipos de óxido de ferro.

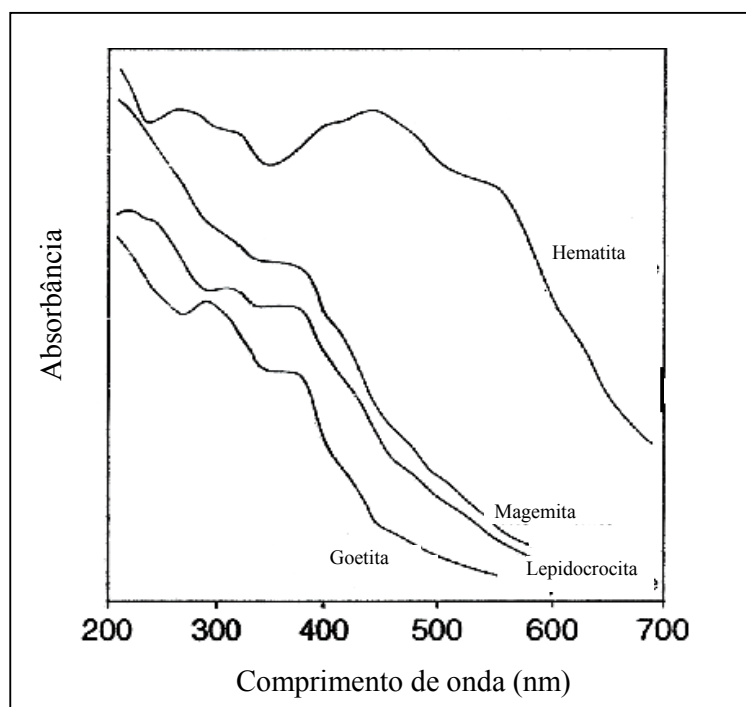


Figura 83 – Espectros de absorção de radiação eletromagnética dos diferentes tipos de óxido de ferro (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996)

É por esse mesmo motivo que o verniz formulado com agalmatolito (verniz 3) apresentou resultados de estabilidade de cor melhores do que os vernizes formulados com os vidros #200 e #325. O agalmatolito em sua composição contém aproximadamente 0,6% de Fe_2O_3 , enquanto os vidros não apresentam nenhum óxido que contribua como filtro solar, e é por isto que os resultados de amarelecimento dos

vernizes contendo vidro não foram bons. No caso do verniz 5, formulado com vidro #200, os resultados foram os piores, pois a rugosidade do filme, gerada pelo maior tamanho de partículas desse vidro, propiciou as reações de oxidação e hidrólise que contribuem para a degradação do filme e devem ter acelerado também o ataque da luz ultravioleta no verniz.

Nas Figuras 84 e 85 são mostrados os resultados de índice de amarelecimento e escala de cinza, respectivamente, para os vernizes 1 e 16 ao 23.

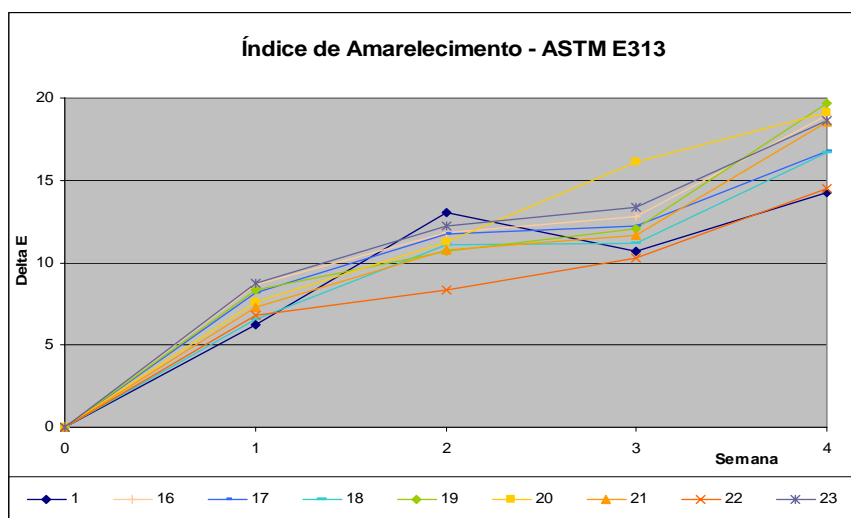


Figura 84 – Gráfico de amarelecimento dos vernizes 16-23 expostos às intempéries com valores de delta conforme ASTM E313 em função do tempo

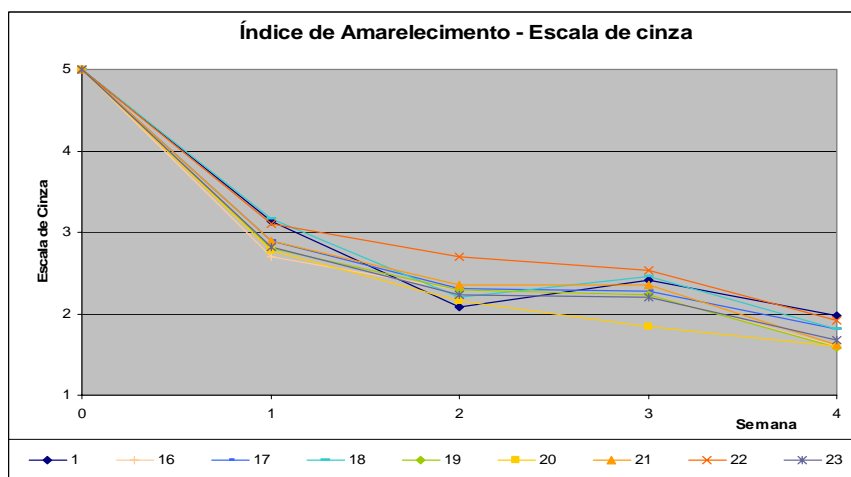


Figura 85 – Gráfico de amarelecimento dos vernizes 16-23 expostos às intempéries com valores de escala de cinza em função do tempo

No caso dos vernizes em que se encontram misturas de carga, pode-se observar pelo gráfico mostrado na Figura 84 que, com o aumento da quantidade de óxido de alumínio no filme, o amarelecimento deste é menor, pois, como já foi evidenciado anteriormente, o óxido de alumínio possui TiO_2 que funciona como um filtro solar. Esses resultados podem ser observados em especial no verniz 22, que contém 7% de óxido de alumínio e 3% de vidro #325, e que teve um amarelecimento próximo ao verniz sem carga, apresentando um delta de cor de 14,5.

No caso dos demais vernizes, quando a quantidade de carga subiu para 15%, mesmo contendo 10% de óxido de alumínio, estes obtiveram resultados de amarelecimento piores, sobretudo o verniz 19, constituído de 10% de óxido de alumínio e 5% de vidro #200. Esses resultados se devem ao aumento da rugosidade do filme, como já havia sido mencionado anteriormente.

Na Figura 85, observa-se que na escala de cinza os resultados apresentaram-se mais próximos, e os únicos vernizes que mostraram melhores resultados foram os vernizes 18 e 22, por causa da maior porcentagem de óxido de alumínio, 7% em ambos.

Nas Figuras 86 e 87 são mostrados os resultados de índice de amarelecimento e escala de cinza, respectivamente, para os vernizes 1 e 4 ao 9.

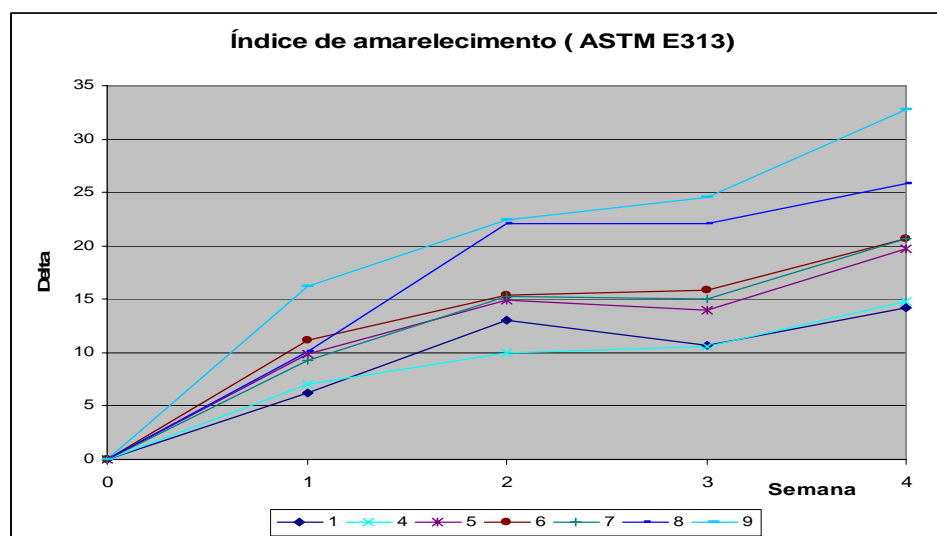


Figura 86 – Gráfico de amarelecimento dos vernizes com vidro # 200 expostos às intempéries com valores de delta conforme ASTM E313 em função do tempo

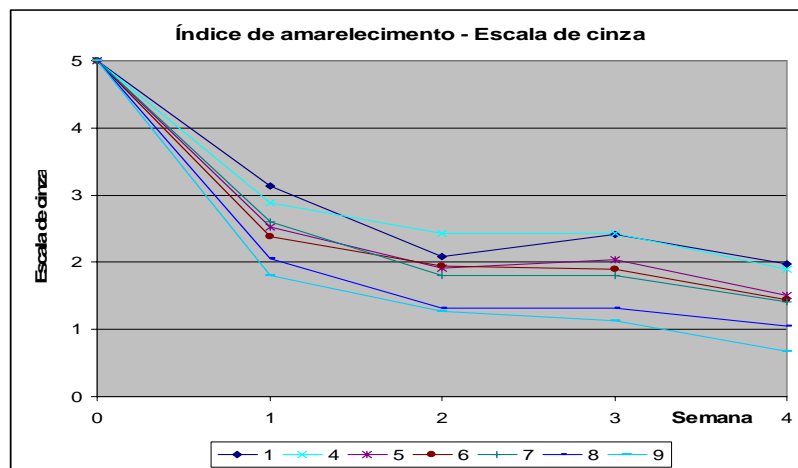


Figura 87 – Gráfico de amarelecimento dos vernizes com vidro # 200 expostos às intempéries com valores de escala de cinza em função do tempo

No caso dos vernizes formulados com vidro #200, nota-se nitidamente nas Figuras 86 e 87 que o aumento da quantidade de carga influencia negativamente na estabilidade de cor. Esses resultados podem ser explicados, mais uma vez, pelo aumento da rugosidade do filme, o que permite maior penetração de oxigênio e umidade que aceleram a degradação e, conseqüentemente, as reações fotoquímicas que geram o amarelecimento do filme.

Nas Figuras 88 e 89 são mostrados os resultados de índice de amarelecimento e escala de cinza, respectivamente, para os vernizes 1 e 10 ao 15.

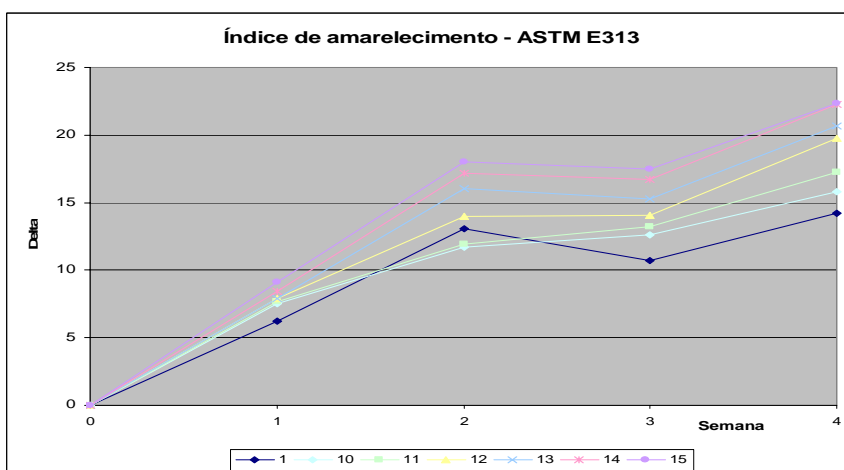


Figura 88 – Gráfico de amarelecimento dos vernizes com vidro # 325 expostos às intempéries com valores de delta conforme ASTM E313 em função do tempo

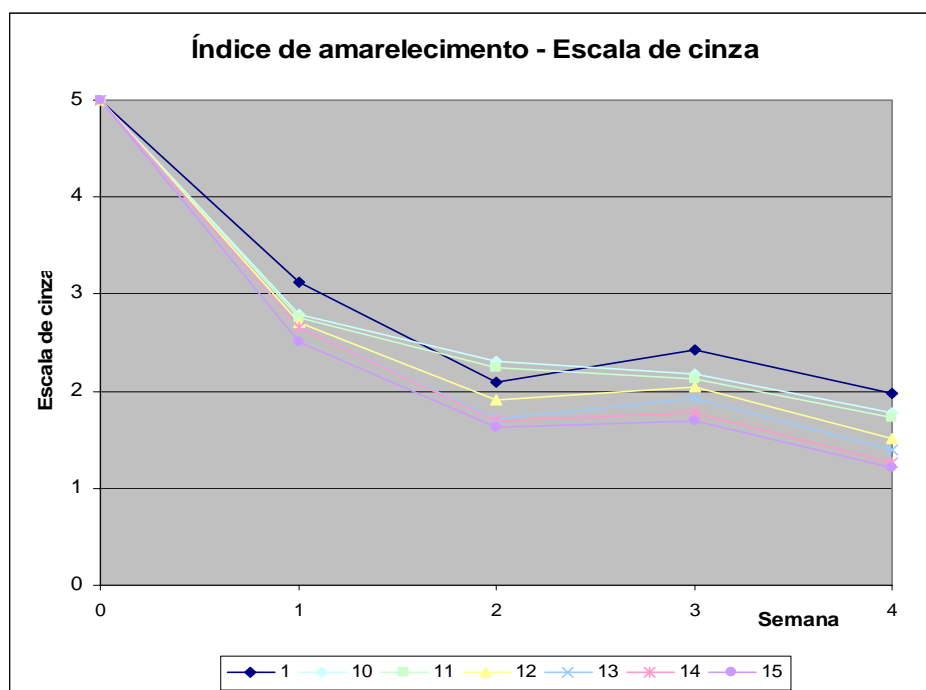


Figura 89 – Gráfico de amarelecimento dos vernizes com vidro # 325 expostos às intempéries com valores de escala de cinza em função do tempo

Nos gráficos apresentados nas Figuras 88 e 89, nota-se que o mesmo fenômeno ocorreu tanto com os vernizes formulados com o vidro #200 quanto com aqueles preparados com o vidro #325, ou seja, com o aumento da quantidade de carga, e conseqüente rugosidade do filme, o amarelecimento deste também aumenta. Um fato importante que se deve evidenciar entre os vernizes formulados com o vidro #200 (vernizes 4, 5, 6, 7, 8 e 9) é que eles apresentaram deltas de amarelecimento maiores e valores de escala de cinza menores do que os vernizes formulados com as mesmas quantidades de vidro #325 (10, 11, 12, 13, 14 e 15). Se for feita uma comparação entre os vernizes 9 e 15 (formulados com 30% de vidro #200 e #325 respectivamente), nota-se que o verniz 9 apresentou um delta de amarelecimento de 32,74, enquanto o verniz 15, um delta de 22,33, ou seja, aproximadamente 32% menor. Isto se deve ao fato de que, como as partículas do vidro #325 são menores, a rugosidade criada no filme por este é menor, favorecendo menos as reações de degradação e amarelecimento.

- Espectro infravermelho:

As bandas de absorção na região do infravermelho escolhidas para a análise da degradação do filme encontram-se em destaque nas Figuras 90 e 91.

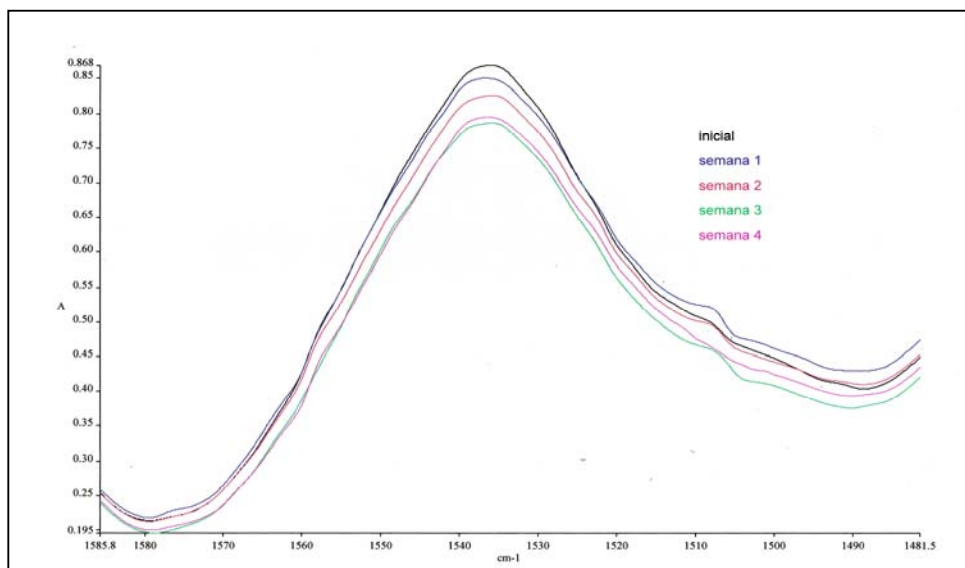


Figura 90 – Banda de 1570-1500 cm⁻¹ dos filmes de verniz antes e após intemperismo

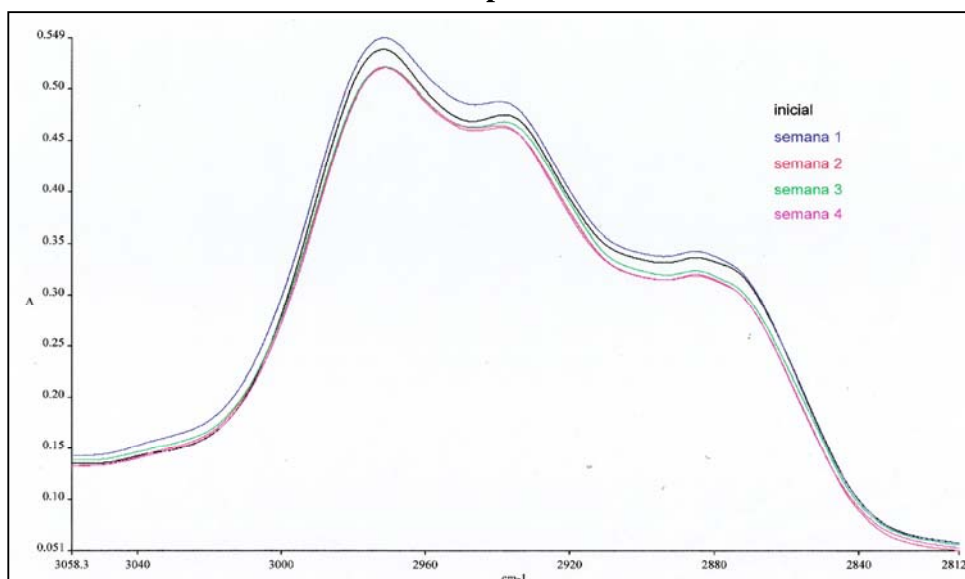


Figura 91 – Banda de 3050-2820 cm⁻¹ dos filmes de verniz antes e após intemperismo

Na Tabela 35 são apresentadas as áreas calculadas para cada verniz a cada semana de degradação nas duas bandas selecionadas (1500 e 3000 cm^{-1})

Tabela 35 – Valores das áreas encontradas para as bandas das regiões de 1500 e 3000 cm^{-1} a cada semana de degradação

Verniz	Área da banda de 1500 cm^{-1}					Área da banda de 3000 cm^{-1}				
	Inicial	Sem.1	Sem.2	Sem.3	Sem.4	Inicial	Sem.1	Sem.2	Sem.3	Sem.4
1	12,854	10,669	10,951	11,172	11,123	45,875	33,788	38,139	36,841	36,725
2	4,550	4,597	4,126	3,869	3,790	18,869	17,896	15,623	10,311	12,758
3	2,847	3,347	3,332	3,228	2,482	13,716	23,445	17,586	15,713	5,691
4	5,322	5,187	4,832	4,433	4,566	15,200	13,105	13,727	11,586	12,895
5	4,884	4,499	5,656	5,324	4,586	11,249	12,526	10,343	10,232	11,145
6	10,753	9,654	8,111	9,975	9,857	46,032	45,987	33,261	31,551	36,071
7	2,368	2,254	2,127	2,116	2,131	7,264	7,069	6,795	6,567	6,220
8	5,849	5,731	4,678	5,281	5,247	13,822	16,555	16,324	16,279	16,548
9	17,558	16,916	16,435	16,032	15,906	47,194	48,208	45,823	45,534	45,384
10	1,514	1,453	1,344	1,248	1,302	3,935	3,956	3,678	4,196	4,208
11	2,375	1,895	2,777	2,548	2,191	3,977	4,069	7,186	6,784	5,297
12	1,931	2,160	2,073	1,436	1,524	5,773	6,522	5,603	5,348	4,747
13	2,981	2,383	2,965	2,441	2,437	8,128	6,759	8,667	6,991	8,000
14	2,934	2,483	2,333	2,473	2,394	6,086	7,919	6,965	8,054	6,706
15	2,379	2,043	2,296	1,987	1,609	7,594	6,556	6,547	6,712	7,034
16	2,545	2,695	2,278	3,087	2,401	7,885	9,008	8,435	8,922	7,083
17	3,278	2,735	3,058	2,692	3,078	10,054	7,968	9,041	8,061	8,901
18	3,801	3,694	3,164	3,245	3,189	15,194	15,286	14,623	14,542	14,050
19	3,018	2,782	2,710	3,159	3,005	9,743	8,995	9,449	9,709	9,589
20	1,399	1,812	1,574	1,301	1,370	5,018	5,853	5,487	5,356	5,004
21	2,521	1,821	1,314	1,219	2,119	8,274	8,253	5,207	4,897	6,235
22	2,659	2,538	2,881	2,519	2,518	8,624	8,848	8,303	8,915	8,183
23	2,905	2,913	2,757	2,657	2,345	8,369	8,523	9,314	8,943	8,096

Com os valores encontrados na Tabela 35 é possível construir os gráficos mostrados nas Figuras 92 e 93.

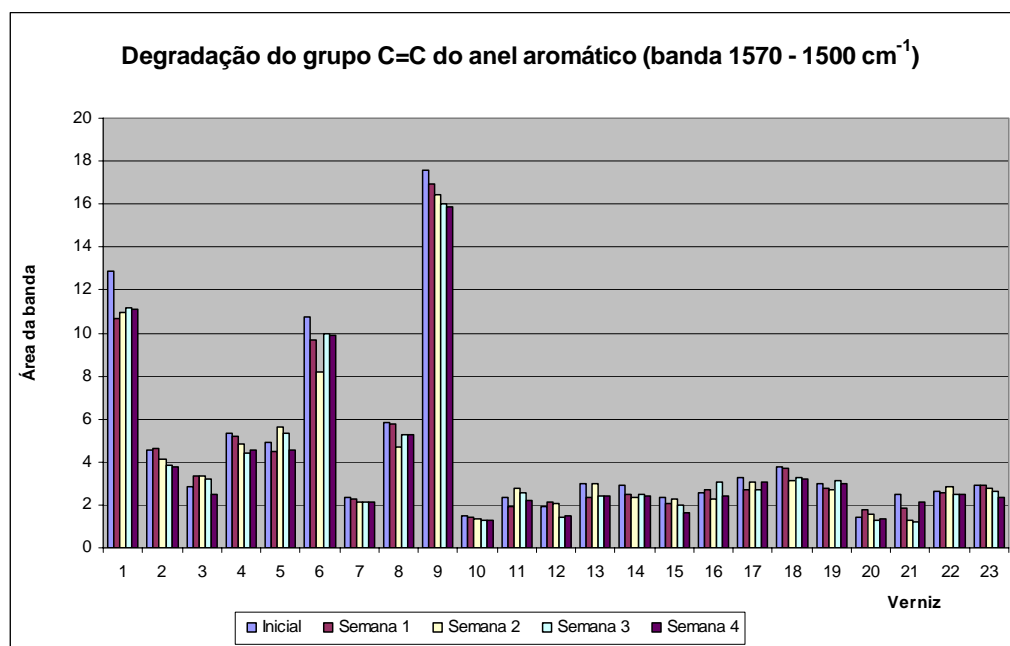


Figura 92 – Área da banda 1570-1500 cm^{-1} para os vernizes durante o intemperismo a cada semana de degradação

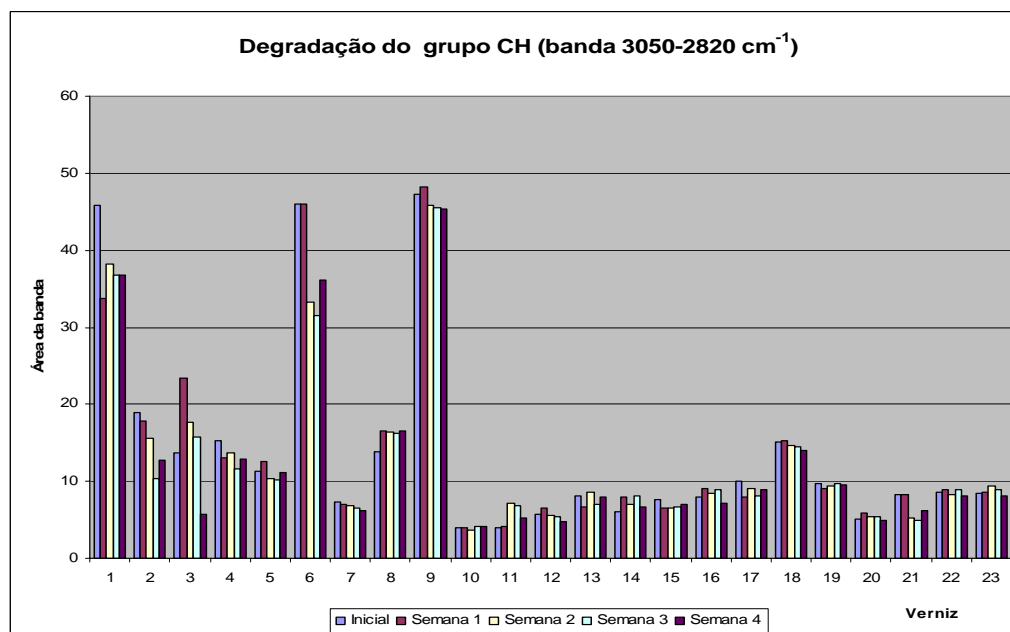


Figura 93 – Área da banda 3050-2820 cm^{-1} para os vernizes durante o intemperismo a cada semana de degradação

No gráfico da Figura 92, pode-se observar que em todos os vernizes a área do grupo C=C do anel aromático diminui com a exposição destes ao intemperismo. Esse grupo diminui por causa da reação já comentada no item de estudo do índice de amarelecimento com a degradação (Figura 79), em que é demonstrada a fotodegradação do anel aromático da resina uretano-acrilada.

A queda da área dessa banda foi observada em especial nos vernizes que sofreram maior alteração na cor, como era esperado, e no caso do verniz 9 (que apresentou o pior resultado de resistência ao amarelecimento) pode-se notar com clareza a queda da área da banda em 1500 cm^{-1} .

No estudo das bandas da ligação CH ($3050\text{-}2820\text{ cm}^{-1}$), na Figura 93 verifica-se que, em muitos casos, inicialmente ocorreu um aumento da área dessa banda. Esse fenômeno pode ser explicado, uma vez que algumas duplas ligações do grupo acrílico ainda não estavam reagidas e com a luz ultravioleta do sol a reação pode ter evoluído formando assim mais ligações CH, em especial nas primeiras semanas.

Depois desse aumento, as áreas diminuíram novamente por causa da cisão das ligações CH, típicas na degradação de compostos orgânicos. Mais uma vez essa queda pode ser bem observada no caso do verniz 9 – que também foi o que apresentou maior queda de brilho, o que pode ser observado na Figura 77 –, e também no caso do verniz 3 – que de todas as cargas testadas foi a que apresentou menor estabilidade de brilho, conforme evidenciado na Figura 72.

Outra observação importante a ser feita com relação a esse estudo de degradação por meio do espectro infravermelho é que, assim como já havia sido notado nos testes de perda de brilho e de índice de amarelecimento, os vernizes formulados com a mistura de cargas (vidro/óxido de alumínio) apresentaram boa estabilidade, ou seja, obtiveram bom desempenho na conservação de suas ligações químicas, o que pode se dever à soma das propriedades de cada uma das cargas utilizadas.

4.3. Testes de resistência à abrasão, aderência e arrancamento com o melhor isolante e vernizes AT

4.3.1. Testes de aderência e arrancamento

Os resultados dos ensaios de aderência e arrancamento são apresentados na Tabela 36.

Tabela 36 – Resultados dos testes de aderência e arrancamento dos vernizes AT

Peça	Resultados de aderência (%)	Resultados de arrancamento (kg)
A	100	3,0
B	100	2,0
C	100	2,0
D	100	4,0
E	100	3,0
F	100	3,0
G	100	3,0
H	100	3,0
I	100	3,0
J	100	3,0
L	100	3,0
M	100	3,0
N	100	3,0
O	100	3,0
P	100	3,0
Q	100	3,0
R	100	3,0
S	100	3,0
T	100	2,5
U	100	3,0
V	100	3,0
X	100	3,0
Z	100	2,0

Aderência

Na Tabela 36 observa-se que a aderência não foi alterada com a introdução das cargas no verniz AT. Esses resultados já eram esperados, uma vez que o aumento da rugosidade de um determinado revestimento auxilia na aderência das demais demãos aplicadas sobre ele. Esse fenômeno pode ser comparado com o lixamento, em que microrrugosidades são criadas para a adesão da camada seguinte.

Arrancamento

Na Tabela 36 nota-se que nos resultados de arrancamento a adição de cargas como o óxido de alumínio e o agalmatolito influencia negativamente, diminuindo para 2 kg os resultados em questão, como se pode observar nos vernizes 2 e 3 (peças B e C respectivamente), enquanto no verniz 1, sem carga (peça A), o resultado encontrado foi de 3 kg. Isto se deve ao fato de que as cargas aumentaram a dureza do filme, como já foi observado no item 4.2.2.2.1.1, fazendo com que ele se torne mais quebradiço e, portanto, apresente resultados um pouco menores de arrancamento.

No caso dos vidros #200 e #325, não houve influência significativa destes nos vernizes quanto ao arrancamento, mantendo, em quase todos os casos, o resultado de 3 kg obtido pelo verniz 1. Somente no caso dos vernizes 19 e 23 (peças de T e Z), que, apesar de conterem 5% de vidro #200 e #325 respectivamente, contêm 10% de óxido de alumínio, os resultados de arrancamento diminuíram para 2,5 kg e 2 kg, respectivamente. Esse resultado, como foi visto no verniz 2, é atribuído ao óxido de alumínio, conforme discutido anteriormente.

4.3.2. Testes de resistência à abrasão

Nos gráficos das Figuras 94 a 101 são mostrados os resultados dos testes de resistência à abrasão de cada verniz (em vez do nome da peça, colocou-se qual o verniz utilizado em cada uma delas para facilitar o entendimento) e para cada um deles foram construídos os gráficos do desgaste com o rebolo CS-17 e com a lixa S-42. Os valores utilizados para a construção dos gráficos são apresentados nas Tabelas do apêndice I e as linhas de tendência (ou reta média), bem como suas equações e os desvios-padrões (R^2), foram desenhados pelo *software Microsoft Excel*.

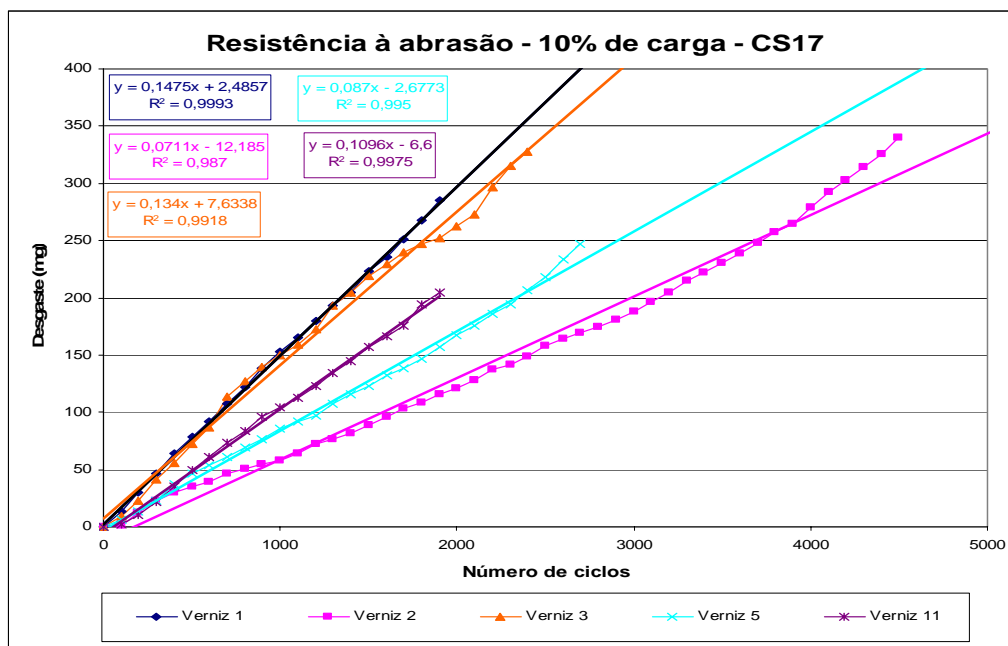


Figura 94 – Gráfico de número de ciclos x taxa de desgaste para os vernizes 1, 2, 3, 5 e 11 utilizando o rebolo CS-17 como abrasivo

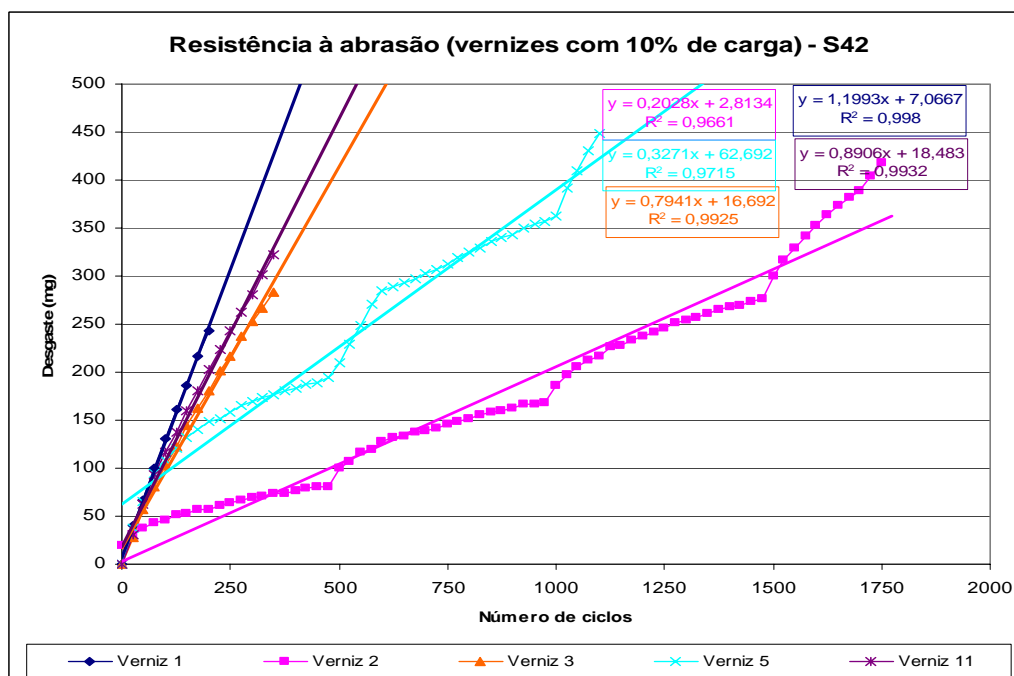


Figura 95 – Gráfico de número de ciclos x taxa de desgaste para os vernizes 1, 2, 3, 5 e 11 e utilizando o papel S-42 como abrasivo

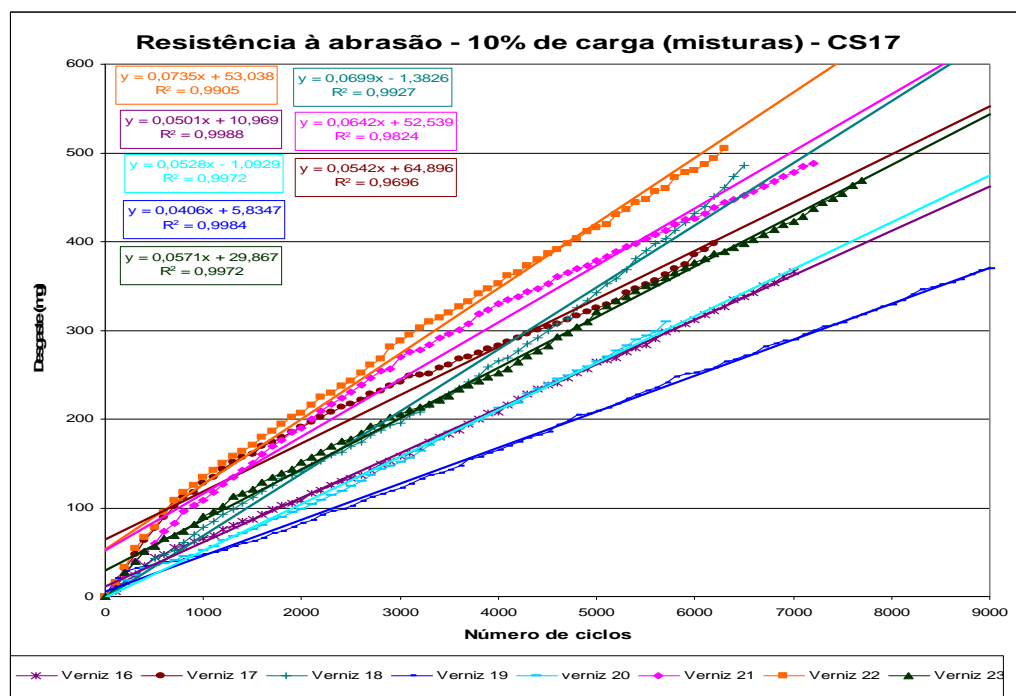


Figura 96 – Gráfico de número de ciclos x taxa de desgaste para os vernizes 16-23 utilizando o rebolo CS-17 como abrasivo

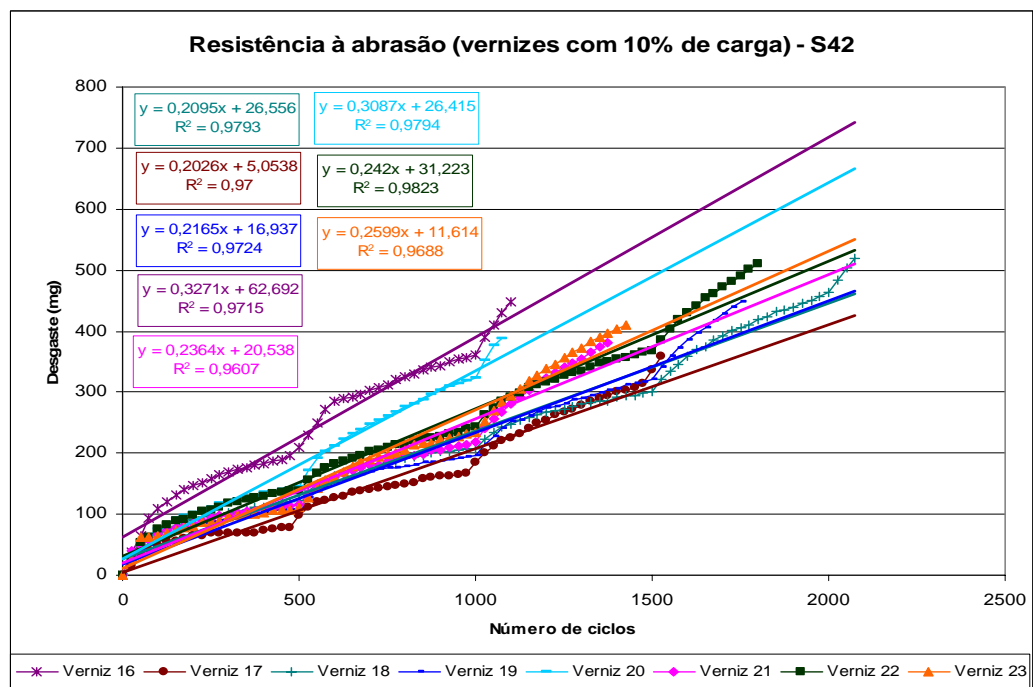


Figura 97 – Gráfico de número de ciclos x taxa de desgaste para os vernizes 16-23 utilizando o papel S-42 como abrasivo

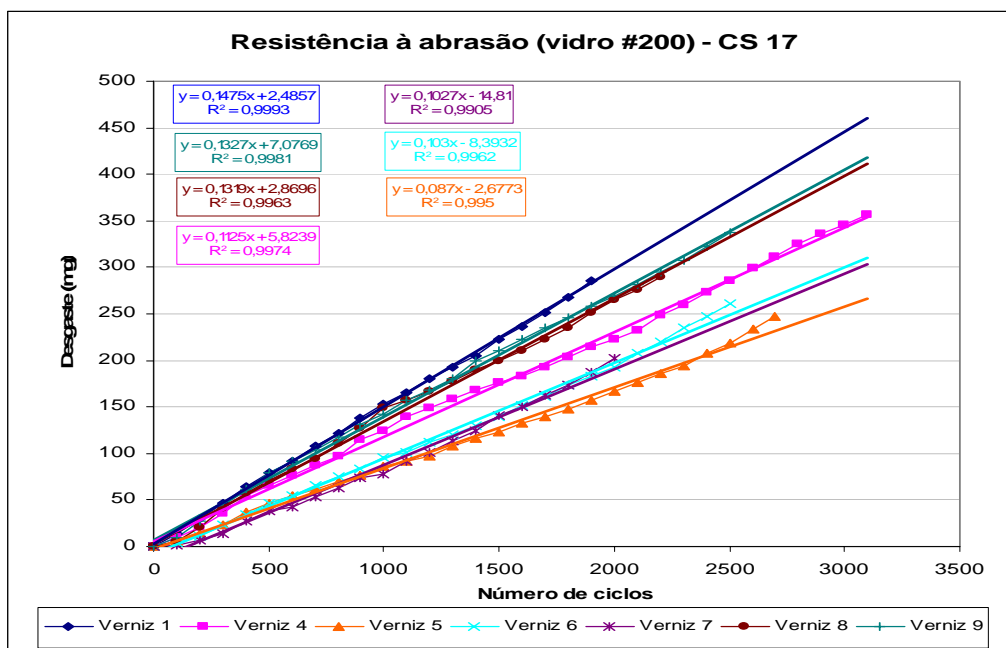


Figura 98 – Gráfico de número de ciclos x taxa de desgaste para os vernizes com vidro #200 utilizando o rebolo CS-17 como abrasivo

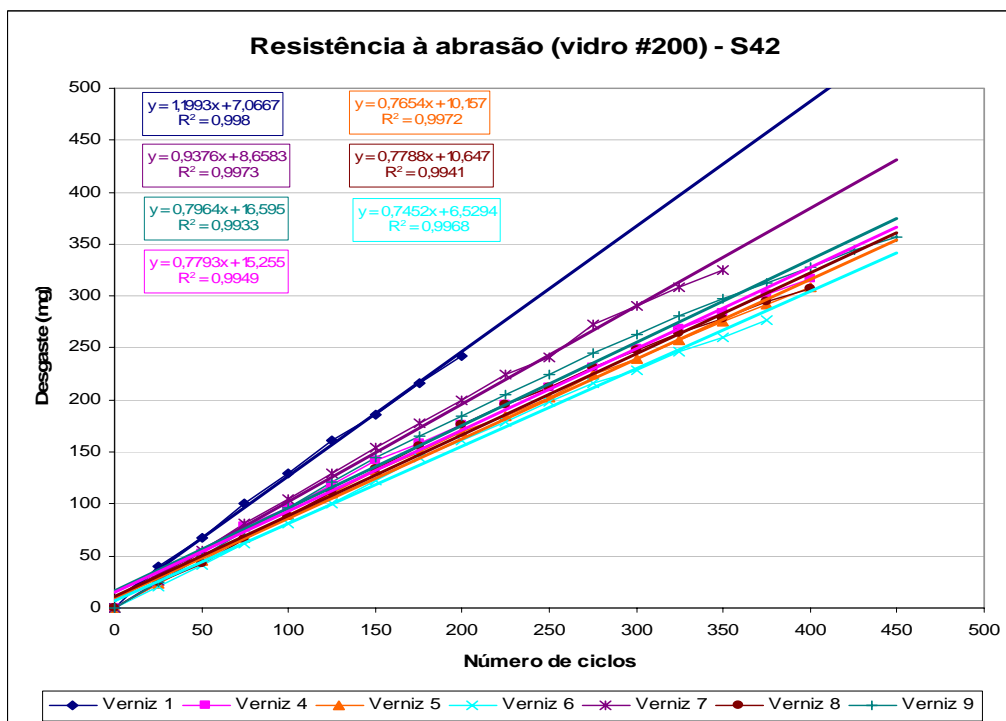


Figura 99 – Gráfico de número de ciclos x taxa de desgaste para os vernizes contendo vidro #200 utilizando o papel S-42 como abrasivo

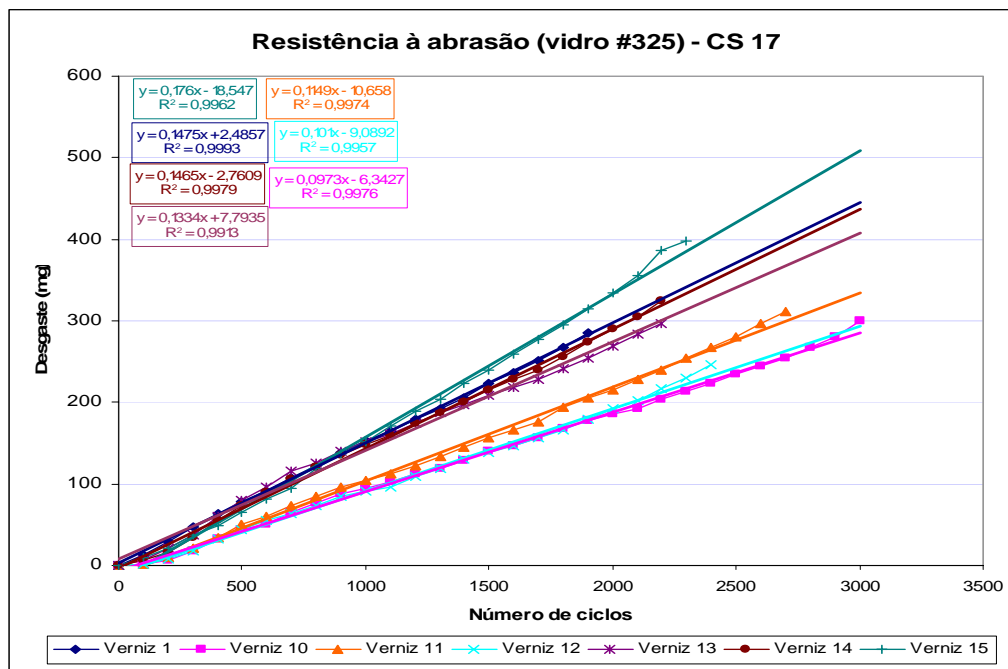


Figura 100 – Gráfico de número de ciclos x taxa de desgaste para os vernizes contendo vidro #325 utilizando o rebolo CS-17 como abrasivo

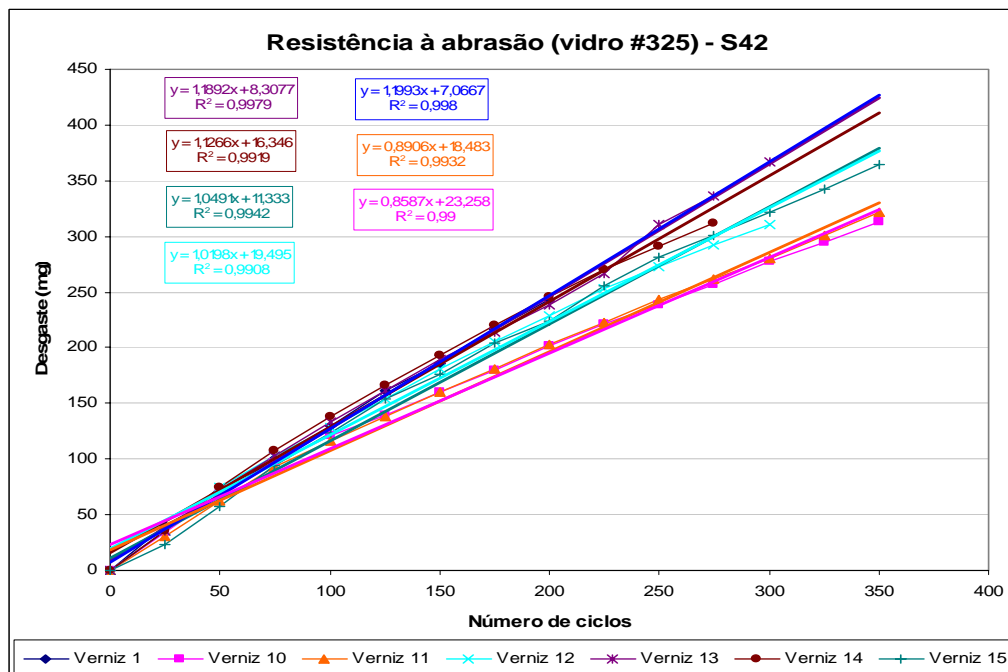


Figura 101 – Gráfico de número de ciclos x taxa de desgaste para os vernizes contendo vidro #325 utilizando o papel S-42 como abrasivo

Com os valores obtidos nas equações das curvas de tendência construídas pelo *Excel* foi possível obter a taxa de desgaste de cada verniz, tanto com os testes utilizando o rebolo abrasivo CS-17 quanto com os ensaios utilizando o papel abrasivo S-42. Esses valores, bem como os de número de ciclos de cada ensaio, estão apresentados na Tabela 37.

Tabela 37 – Resultados de abrasão obtidos com os vernizes com diferentes abrasivos

Verniz	CS-17			S-42		
	Tx. de desgaste mg/1000 ciclos	Nº de ciclos	Massa total desgastada (mg)	Tx. de desgaste mg/100 ciclos	Nº de ciclos	Massa total desgastada (mg)
1	147,5	1900	285	119,30	200	243
2	71,1	4500	340	20,28	1800	424
3	134,0	2400	328	79,41	350	283
4	112,5	3100	356	77,93	400	317
5	87,0	2700	247	32,71	400	309
6	103,0	2500	261	74,52	375	277
7	102,7	2000	202	93,76	350	325
8	131,9	2200	290	77,88	400	307
9	132,7	2500	338	79,64	450	357
10	97,3	3000	300	85,87	350	313
11	109,6	2700	311	89,06	350	322
12	101,0	2400	247	101,98	300	311
13	133,4	2200	297	118,92	300	367
14	146,5	2200	324	112,66	275	312
15	176,0	2300	398	104,90	350	365
16	50,1	7000	366	32,71	1100	449
17	54,2	6200	398	20,26	1525	358
18	69,9	6500	486	20,95	2075	520
19	40,6	9000	369	21,65	1750	448
20	52,8	5700	310	30,87	1075	388
21	64,2	7200	488	23,64	1375	381
22	73,5	6300	505	24,20	1800	510
23	57,1	7700	469	25,99	1425	410

Com os valores de taxa de desgaste e número de ciclos construiu-se um gráfico para cada tipo de abrasivo para melhor visualização dos resultados, o qual é mostrado na Figura 102.

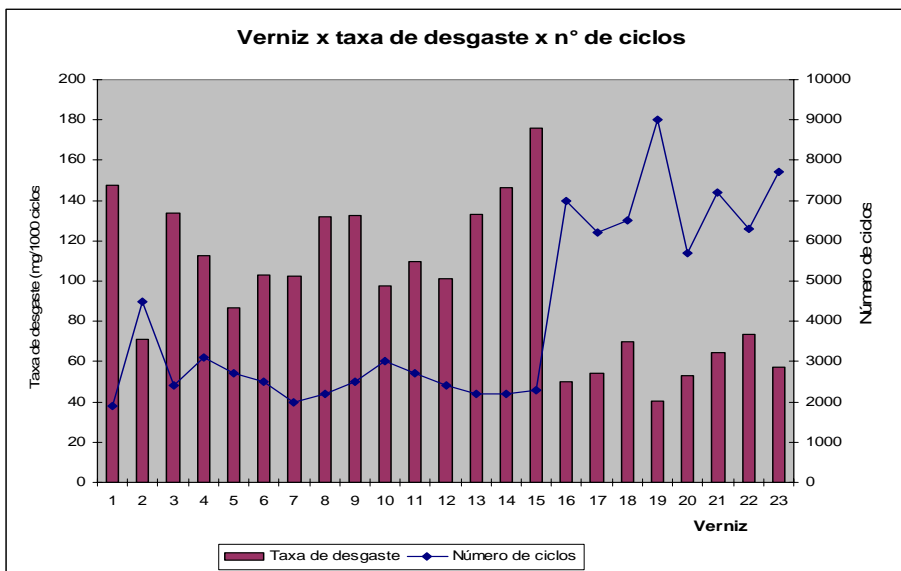


Figura 102 - Gráfico de verniz x taxa de desgaste x número de ciclos para os ensaios com CS-17

Para os resultados com CS-17, observa-se pelo gráfico da Figura 102 que os vernizes que obtiveram maior resistência à abrasão, ou seja, menor taxa de desgaste, foram aqueles em que houve as combinações de óxido de alumínio e vidros, tanto #325 quanto #200, que são os vernizes 16 ao 23. Observa-se também que, ao contrário do que era esperado, quanto maior a quantidade de vidro na mistura, maior a resistência à abrasão, o que é observado nos vernizes 16 ao 18 (em que utilizou-se o vidro #200) e nos vernizes 20 ao 22 (em que utilizou-se o vidro #325). Os vernizes com 10% de óxido de alumínio e 5% de vidro (vernizes 19 e 23) foram os que apresentaram melhores resultados, destacando-se que o vidro #200 (verniz 19) apresentou melhor resultado do que o vidro #325 em todos os casos. Resultados de sinergia entre o óxido de alumínio e sílicas também já haviam sido observados em estudos como o de Bauer (BAUER et al., 2005), em que a resistência à abrasão de um sistema poliacrílico aumentou em quase 100% com a combinação dos dois óxidos. No estudo de Bauer pode-se observar também que a proporção ideal de mistura entre esses

óxidos foi de aproximadamente 1,2 de SiO_2 : 1 de Al_2O_3 , o que sugere que maiores quantidades de sílica na mistura deram melhores resultados, como foi também encontrado neste estudo nos casos dos vernizes 16 ao 18 e do 20 ao 22, conforme dito anteriormente.

Quando os vernizes com 10% de carga (vernizes 2, 3, 5 e 11) são analisados, observa-se que o óxido de alumínio (verniz 2) é o que apresenta melhores resultados de resistência à abrasão, aumentando a resistência do verniz 1 (sem carga) em cerca de 200%. O vidro #200 aumentou a resistência à abrasão do verniz 1 em aproximadamente 169% e o vidro #325 e o agalmatolito apresentaram resultados próximos e aumentaram a resistência em torno de 130%. A diferença de resistência à abrasão entre os vidros #200 e #325 se deve ao tamanho das suas partículas, já que a composição deles é a mesma. Conforme alguns estudos, como o de Menzel (MENZEL; BIEHLER; LOKAI, 2005) e de Flyunt (FLYUNT et al., 2006), observou-se que as partículas maiores conferem ao sistema maior resistência à abrasão, já que para o desgaste destas é necessário maior esforço. Em seus estudos, Menzel e Flyunt testaram óxidos de alumínio de diversos tamanhos e observaram que quanto maior o diâmetro da partícula, maior a resistência à abrasão.

O agalmatolito, apesar de ter em sua composição aproximadamente 30% de Al_2O_3 , não apresentou resultados melhores do que os vidros, o que pode ser atribuído à sua morfologia. Sabe-se por meio de estudos realizados anteriormente que quanto mais irregular e angular a partícula, maior a resistência à abrasão. Em estudos comparativos entre um óxido de alumínio angular e um óxido de alumínio com partículas arredondadas, o resultado de resistência à abrasão das partículas angulares foi aproximadamente 20% maior (BAUER et al., 2005; FLYUNT et al., 2006). Como o agalmatolito apresenta uma estrutura lamelar, a sua resistência diminui, sendo desgastado mais facilmente pelo abrasivo.

Outro fenômeno observado, nos vernizes 4 a 9 e 10 a 15, e que também já era esperado, é que com o aumento da quantidade de carga no sistema, sobretudo com quantidades de cargas maiores do que 15%, a resistência à abrasão do filme diminui. Já foi verificado em estudos como o de Menzel (MENZEL; BIEHLER; LOKAI, 2005) que o aumento de óxido de alumínio para quantidades maiores do que 15% não produz ganhos significativos de abrasão. Ainda, com o aumento de carga no

sistema, em especial naqueles que utilizam oligômeros uretano-acrilados em sua composição e que são considerados ligantes “moles”¹⁴, quanto maior a quantidade de carga e menor quantidade de ligante, mais facilmente a carga se desprende da matriz polimérica, o que leva a resistência à abrasão ser menor.

Pode-se observar também do gráfico da Figura 102 e na Tabela 37 que o número de ciclos nem sempre é coerente com o valor da taxa de desgaste, isto porque o número de ciclos é fortemente influenciado pela camada aplicada, ou seja, quanto maior a camada, maior o número de ciclo, o que não acontece com a taxa de desgaste, que depende somente da resistência à abrasão do filme. Um exemplo seria o verniz 5, que apresentou taxa de desgaste melhor do que o verniz 4, entretanto obteve um resultado inferior de número de ciclos porque a camada desgastada foi menor. Enquanto o verniz 4 apresentou um resultado de 3100 ciclos para desgastar 356 mg, o verniz 5 obteve um resultado de 2700 ciclos, porém a massa desgastada foi de 247 mg. É por esta razão que o valor mais importante e representativo é o da taxa de desgaste.

O gráfico mostrado na Figura 103 corresponde aos resultados de resistência à abrasão obtidos nos ensaios com o papel abrasivo S-42.

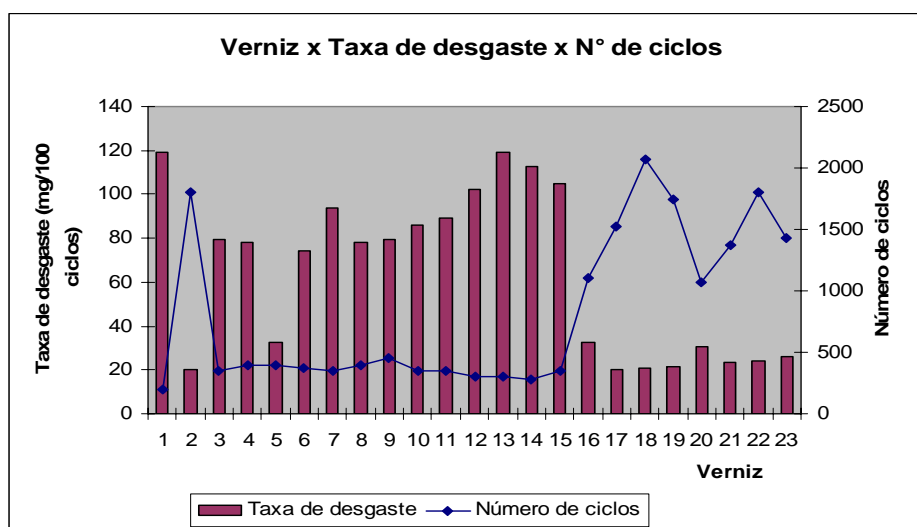


Figura 103 - Gráfico de verniz x taxa de desgaste x número de ciclos para os ensaios com S-42

¹⁴ Os oligômeros uretano-acrilados – sobretudo os difuncionais, como o utilizado neste estudo – são mais flexíveis do que a maioria dos oligômeros utilizados na formulação de vernizes curados por radiação ultravioleta, especialmente se compararmos o oligômero em questão com oligômeros epóxi-acrilados, poliéster-acrilados ou até mesmo uretano-acrilados com maior funcionalidade, como os hexafuncionais.

Para os resultados com S-42, verifica-se pelo gráfico da Figura 103 que os vernizes que obtiveram maior resistência à abrasão, ou seja, menor taxa de desgaste, mais uma vez foram os vernizes em que se deram as combinações de óxido de alumínio e vidros, tanto #325 quanto #200, que são os vernizes 16 ao 23. Esses resultados também haviam sido observados nos ensaios com CS-17, mas o S-42, sendo mais agressivo, faz com que a diferença entre os resultados dos vernizes contendo misturas de cargas e do verniz contendo somente óxido de alumínio seja pequena; e assim, os resultados foram muito próximos, em torno de 20 mg/100 ciclos. Se os resultados de número de ciclos forem levados em consideração nesses ensaios com S-42, como era esperado, a resistência à abrasão aumentou com o aumento da quantidade de óxido de alumínio, o que é observado em especial no número de ciclos encontrados nos vernizes 16 ao 18 (em que foi utilizado o vidro #200) e nos vernizes 20 ao 22 (em que foi utilizado o vidro #325). Entretanto, como os resultados de taxa de desgaste são os mais confiáveis, o comportamento verificado nesses vernizes, mais uma vez, como nos ensaios com CS-17, foi o mesmo, ou seja, os vernizes com maior quantidade de vidro apresentaram melhor resistência à abrasão, e esse fenômeno foi observado nos vernizes 17 ao 19 e 21 ao 23. As exceções foram os vernizes 16 e 20, em que a taxa de desgaste mostrou-se maior do que nos vernizes com menor quantidade de vidro. Os vernizes com 5% de óxido de alumínio e 5% de vidro foram os que apresentaram melhor resultado, e o vidro #200 apresentou melhor resultado do que o vidro #325 em todos os casos. Vale lembrar mais uma vez que o ensaio com o S-42 é bastante agressivo e, por essa razão, perdem-se diferenças pequenas. Nota-se, assim, que os resultados nos vernizes 17 ao 19 e 21 ao 23 ficaram bem próximos.

Quando os vernizes com 10% de carga (vernizes 2, 3, 5 e 11) foram analisados, verificou-se mais uma vez, como no caso dos ensaios com CS-17, que o óxido de alumínio (verniz 2) é o que apresenta melhores resultados de resistência à abrasão, aumentando a resistência do verniz 1 (sem carga) em aproximadamente 588%. O vidro #200 aumentou a resistência à abrasão do verniz 1 em aproximadamente 364%, mais do que nos ensaios com CS-17, o que pode ser mais uma vez explicado pela alta agressividade dos ensaios com S-42, os quais acabam desgastando rapidamente os vernizes sem carga, que não oferecem grande resistência.

O agalmatolito e o vidro #325, mais uma vez, apresentaram resultados próximos, aumentando a resistência à abrasão do verniz puro em 150%.

A diferença de resistência à abrasão entre os vidros #200 e #325 se deve mais uma vez ao tamanho de suas partículas, como explicado anteriormente nos ensaios com CS-17, e o resultado com agalmatolito se deve, conforme também já mencionado, à sua morfologia.

Outro fenômeno que já havia sido observado nos ensaios com CS-17 nos vernizes 4 a 9 e 10 a 15, e que também era esperado, é que com o aumento da quantidade de carga no sistema, e nesse caso sobretudo com quantidades de cargas maiores do que 20%, a resistência à abrasão do filme diminui. A explicação para esses resultados já foi fornecida anteriormente. Nota-se, entretanto, que as diferenças nos ensaios com S-42 não são tão claras e definidas quanto as dos ensaios com CS-17, em virtude, como já foi comentado, da agressividade do método com S-42.

Mais uma vez pôde-se também notar que o número de ciclos nem sempre é coerente com o valor da taxa de desgaste, pelos mesmos motivos anteriormente citados. Um exemplo, no caso dos ensaios com S-42, seria o verniz 18, que apresentou taxa de desgaste um pouco inferior com relação ao verniz 17 (20,95 e 20,26 mg/100 ciclos respectivamente), porém obteve-se um resultado superior de número de ciclos, pois a camada desgastada foi maior. Enquanto o verniz 17 apresentou um resultado de 1575 ciclos (para desgastar 358 mg), o verniz 18 apresentou um resultado de 2075 ciclos, porém a massa desgastada foi maior e igual a 520 mg. Por essa razão é que vale frisar que o valor mais importante e representativo é o da taxa de desgaste.

5. CONCLUSÕES

O principal objetivo deste trabalho foi encontrar uma aplicação para o vidro laminado proveniente de rejeitos industriais ou pós-consumo. De acordo com os resultados obtidos, observou-se que é possível a utilização desse material, que foi separado em filme de PVB e vidro de baixa granulometria, introduzindo-os na formulação de um isolante e de vernizes AT, respectivamente, utilizados no revestimento de pisos de madeira.

Por meio dos resultados alcançados para a obtenção do isolante com o filme de PVB, observou-se que:

- a quantidade de carga presente no filme de PVB, no caso o agalmatolito, como constatado na espectroscopia de absorção na região do infravermelho, e que é incorporado ao filme após a sua moagem para separação do vidro, é pequena e não afeta as propriedades dos isolantes preparados;
- as viscosidades obtidas com os isolantes formulados com filme de PVB foram adequadas para aplicação na máquina de rolo;
- o isolante 2, formulado com maior quantidade de filme de PVB, foi o que apresentou maior flexibilidade, conferindo melhor resultado de arrancamento, resultado este que ficou muito próximo ao do isolante-padrão (UV base água).
- o isolante 2 apresentou cura superficial menor do que o isolante 1, mesmo na cura com dosagens de energia ultravioleta maiores, o que é uma vantagem, pois, caso ocorram variações de energia, a aderência entre a demão de isolante e do restante do processo não será prejudicada.
- a cura em profundidade do isolante 2 foi adequada em todos os casos estudados, garantindo assim a aderência desse isolante ao substrato;
- em ambos os isolantes formulados, a estabilidade mostrou-se adequada.

Por meio dos resultados obtidos na utilização dos vidros de baixa granulometria (#200 e #325), sua comparação em relação às cargas utilizadas normalmente na formulação de vernizes (óxido de alumínio e agalmatolito) e misturas com o óxido de alumínio, observou-se que:

- os vernizes formulados com até 20% de vidro #200 apresentaram boa viscosidade para a sua aplicação em máquina de rolo, e acima dessa concentração a viscosidade tornou-se muito elevada. Para os vernizes formulados com o vidro #325, essa porcentagem caiu para 10%.
- nas misturas de vidro com óxido de alumínio, todas as concentrações apresentaram viscosidades adequadas;
- a adição de cargas no sistema aumenta a dureza dos vernizes;
- nas demais características gerais de cura, as cargas aparentemente não influenciaram as propriedades tais como: cura superficial, cura em profundidade e resistência química. Entretanto, nos ensaios de cura acompanhados com espectroscopia de absorção na região do infravermelho e com o DPC, pôde-se concluir que o tipo e a quantidade de carga, na realidade, afetam a cura do verniz; assim, o agalmatolito e o vidro #325 apresentaram maior interferência na cura por causa do tamanho de suas partículas, ao passo que o óxido de alumínio e o vidro #200 não apresentaram influências tão evidentes.
- quanto à concentração de carga, observou-se que, quando se adiciona mais do que 15%, a cura diminui por causa da reflexão da radiação pelas partículas de carga;
- os vidros são as cargas que menos influenciaram na turbidez e na coloração dos filmes, enquanto o óxido de alumínio e o agalmatolito propiciaram turbidez, e, no caso do óxido de alumínio, coloração acinzentada.
- os filmes obtidos com vidro e óxido de alumínio não apresentaram turbidez e sua coloração mostrou-se ligeiramente acinzentada, quando a concentração utilizada de óxido de alumínio foi de 7% e 10%.
- a adição de cargas diminuiu o brilho dos vernizes em todos os casos;

- a utilização dos vidros promoveu a estabilidade, quanto à viscosidade e à sedimentação, e os vernizes que continham vidro ou misturas de vidro com óxido de alumínio apresentaram boa estabilidade e pouca sedimentação, pois o vidro atuou como uma espécie de agente anti-sedimentante para o óxido de alumínio;
- quando submetidos aos ensaios de intemperismo, os vernizes formulados com 10% de vidro foram os que apresentaram melhores resultados quando comparados ao agalmatolito e ao óxido de alumínio. As misturas também apresentaram resultados razoáveis;
- os vernizes formulados com agalmatolito e óxido de alumínio apresentaram os melhores resultados quanto ao amarelecimento frente ao intemperismo, em razão da presença de TiO_2 e de Fe_2O_3 , que funcionam como filtros solares e impedem a formação de grupos cromóforos. As misturas de vidro com óxido de alumínio também apresentaram bons resultados, sobretudo nas misturas com maior quantidade de óxido de alumínio;
- nas formulações com vidros, as resistências à aderência e ao arrancamento foram preservadas. Nas formulações com as demais cargas, observou-se uma redução quanto à resistência ao arrancamento dos revestimentos. As misturas de vidro com óxido de alumínio também preservaram a resistência ao arrancamento, com exceção dos vernizes formulados com 10% de óxido de alumínio;
- quanto aos resultados de resistência à abrasão dos vernizes desenvolvidos, aqueles contendo vidro combinado com o óxido de alumínio apresentaram um ótimo desempenho, com resistência à abrasão superior aos vernizes encontrados no mercado, os quais possuem somente o óxido de alumínio em sua composição.
- as misturas contendo vidro #200 e óxido de alumínio foram as que apresentaram os melhores resultados de resistência à abrasão, sendo que a melhor combinação foi aquela que continha 5% de cada carga.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE MADEIRA PROCESSADA. Curitiba. Estudo setorial 2003 – Produtos de madeira sólida - Pisos. Disponível em: <<http://www.abimci.com.br/03Dados/0306Estset2003/0306Quadro.htm>>. Acesso em: 28 jul. 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE PISO LAMINADO DE ALTA RESISTÊNCIA. Piso laminado. Disponível em: <<http://www.abiplar.com.br/plowres.html>>. Acesso em: 14 ago. 2005.

ALLEN, N. S.; JOHNSON, M. A.; OLDRING, P. K. T.; SALIM, M. S. **Chemistry and technology of UV & EB formulation for coatings, inks and paints: prepolymers and reactive diluents for UV and EB curable formulations.** 1. ed. London: Sita technology, 1991. v. 2.

ALLEN, T. **Particle size measurement:** powder sampling and particle size measurement. 5. ed. London: Chapman & Hall, 1997. v. 1.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D16-00:** standard terminology for paint, related coatings, materials and applications. Philadelphia, 2001. v. 06.01.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D281-95:** Standard test method for oil absorption of pigments by spatula rub-out. West Conshohocken, 2003. v. 06.01.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D523-89:** standard test method for specular gloss. Philadelphia, 2001. v. 06.01.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D869-85:** standard test method for evaluating degree of settling of paint. West Conshohocken, 2003. v. 06.02.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D869-85**: standard test method for viscosity by Ford viscosity cup. D1200-94. Philadelphia, 2001. v. 06.01.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D2134-93**: test method for determining the hardness of organic coatings with a Sward-type hardness Rocker. Philadelphia, 2001. v. 06.01.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D2197-98**: standard test method for adhesion of organic coatings by scrape adhesion. Philadelphia, 2001. v. 06.01.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D3359-97**: standard test method for measuring adhesion by tape test. Philadelphia, 2001. v. 06.01.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D3363-00**: standard test method for film hardness by pencil test. Philadelphia, 2001. v. 06.01.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D3732-82**. Standards related to testing of radiation-cured coatings - Standard Practice for reporting cure times of ultraviolet-cured coatings. West Conshohocken, 2005. CD-ROM.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D4060-01**: standard test method for abrasion resistance of organic coatings by the taber abraser. Philadelphia, 2001. v. 06.01.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D4366-95**: standard test method for hardness of organic coatings by pendulum damping tests. Philadelphia, 2001. v. 06.01.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E313-98**: standard practice for calculating Yellowness and Whiteness indices from instrumentally measured color coordinates. Philadelphia, 2001. v. 06.01.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G7-97**: standard practice for atmospheric environmental exposure testing of nonmetallic materials. Philadelphia, 2001. v. 14.04.

ARNDT, L. W.; JUNKER, L. J.; PATEL, S. P.; POURREAU, D. B.; WANG, W. UV-Curable acrylic urethane coatings for weatherable application. **PCI – Paint & Coatings Industry**, v. 20, n. 2, p. 42-50, fev. 2004.

ASKIENAZY, A.; MAGNY, B. Abrasion resistance of UV curable coatings. In: RADTECH EUROPE CONFERENCE AND EXHIBITION, 7., 1995, Maastricht. **RadTech 1995**: proceedings. Fribourg: Radtech Europe, 1995. p. 408-417.

BANKOWSKY, H. H.; ENENKEL, P.; BECK, E.; KEIL, E.; LOKAI, M. Formulação e teste de ligantes de cura por radiação para vernizes para assoalho resistentes à abrasão. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TINTAS, 5., 1997, São Paulo. **Anais**. São Paulo: Abrafati, 1997. p. 535-547. v. II.

BARBEAU, P.; MUZEAU, E.; HIRSCH-ASKIENAZY, A. The mechanical performances of urethane acrylate oligomers. In: RADTECH EUROPE CONFERENCE AND EXHIBITION, 9., 1999, Berlin. **RadTech 1999**: proceedings. Nyon: Radtech Europe, 1999. p. 123-128.

BARBERÁN. Barcelona. Barberán machinery. Disponível em: <http://www.barberan.org/sites/barberan/web/htmlIndex.htm>. Acesso em: 23 ago. 2005.

BAUER, F.; FLYUNT, R.; CZIHAL, K.; GLÄSEL, H. J.; HARTMANN, E.; MEHNERT, R. Nano/Micro particle reinforced polyacrylates for flooring applications. In: RADTECH EUROPE CONFERENCE AND EXHIBITION, 12., 2005, Barcelone. **RadTech 2005**: proceedings. Hannover: Radtech Europe, 2005. CD-ROM.

BIESBROUCK, K. Hard or flexible coatings: influence on measured performances. In: RADTECH EUROPE CONFERENCE AND EXHIBITION, 12., 2005, Barcelone. **RadTech 2005**: proceedings. Hannover: Radtech Europe, 2005. CD-ROM.

BILLMEYER, F. W.; SALTZMAN, M. **Principles of color technology**. 2. ed. New York: John Wiley, 1981.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science**. 3. ed. New York: Wiley Interscience, 1984.

BIRO, D.; SANDERS, R. The state of UV/EB in graphic arts. **Radtech Report**, v. 18, n. 2, p. 53-56, mar. 2004.

BLEUS, J. P.; DECAUX, M.; FRANZOLIN, G.; PHILIPS, M. UV-varnishes for parquet primers. **European Coatings Journal**, p. 30-34, jan./fev. 2005.

BOYD, D. C.; DANIELSON, P. S., THOMPSON, D. A. Glass. In: KIRK-OTHMER Encyclopedia of Chemical Technology. 4. ed. New York: Wiley Interscience, 1994. v. 12, p. 555-627.

BRAITHWAITE, M.; DAVIDSON, S.; HOLMAN, R.; LOWE, C.; OLDRING, P. K.T.; SALIM, M.S.; WALL, C. **Chemistry and technology of UV and EB formulation for coatings, inks & paints: Formulation**. London: Sita technology, 1991. v. 4.

BRANDL, C. UV curing applications for the automotive market. In: RADTECH EUROPE CONFERENCE AND EXHIBITION, 9., 1999, Berlin. **RadTech 1999: proceedings**. Nyon: Radtech Europe, 1999. p. 173-192.

BURAK, L. Decoding the influence of monomers on the performance properties of oligomers. **PCI – Paint & Coatings Industry**, v. 18, n. 3, p. 36-43, mar. 2002.

BYK GARDNER. **Instruments 2001: gloss, color, physichal testing**. Guilford: [s.n.], [200?].

CAMPOS, A. C. S.; SILVA, G. P.; OLIVEIRA, M. C. F. R.; CAMPOS, P.; MASCOLI, R. V. Novas aplicações utilizando a tecnologia UV e EB. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TINTAS, 9., 2005, São Paulo. **Anais**. São Paulo: Abrafati, 2005. CD-ROM.

CHO, K.; LEE, D. Effect of molecular weight between cross-links on the abrasion behavior of rubber by a blade abrader. **Polymer**, v. 41, n.1, p. 133-140, 2000.

CIBA. **Photoinitiators for UV curing: key products selection guide**. Switzerland: 1999A. Pub. No. 016295.00.040.

CIBA. **Photoinitiator for UV curing. formulators' guide for coatings**. Switzerland: 1999B. Pub. No. 016297.00.040 e/CH.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses**. Germany: VCH, 1996.

CRAVER, J. K.; TESS, R. W. **Applied Polymer Science**. Washington: Organic Coatings and Plastics Chemistry Division of the American Chemical Society, 1975.

DAVIDSON, R. S. Whither cationic curing? The development of new photoinitiators. In: RADCURE COATINGS & INKS CONFERENCE: economy and performance, 1., Manchester, UK. **Proceedings**. Middlesex: Paint Research Association, 2004. Paper 2.

DECAUX, M. ; BLEUS, J. P. ; VAN DEN BERGEN, H. ; RANDOUX, T. Flame retardant radiation curable coatings for parquet application. **European Coatings Journal**, n. 6, p. 14-18, jun. 2003.

DECKER, C.; MOUSSA, K. Recent advances in UV: curing chemistry. **Journal of Coatings Technology**, v. 65, n. 819, p. 49-57, apr. 1993.

DIETLIKER, K. K. Photoinitiators for free radical and cationic polymerisation. In: OLDRING, P.K.T. (Ed.). **Chemistry and technology of UV and EB formulation for coatings, inks and paints**. London: Sita technology, 1991. v. 3.

DOREMUS, R. H. **Glass science**. 2. ed. New York: Wiley Interscience, 1994.

DUFOUR, R. E.; KNIGHT, R. E.; PINCUS, A.; SKELHORNE, G. G.; TANIHATA, T. **Chemistry and technology of UV & EB formulation for coatings, inks and paints**: markets and curing equipment. London: Sita technology, 1991. v. 1.

ELFUSA. **Especificações técnicas**. São Paulo: [s.n.], [2000].

FAZANO, C. A. T. V. **Tintas**: métodos de controle de pinturas e superfícies. São Paulo: Hemus, 1997.

FAZENDA, J. M. R. (Coord.). **Tintas e vernizes, ciência e tecnologia**. 2. ed. São Paulo: Abrafati, 1995. v. 2.

FELTRE, R.; YOSHINAGA, S. **Atomística**. São Paulo: Moderna, 1974.

FISCHER, W.; WEIKARD, J.; LÜHMANN, E.; FÄCKE, T. UV: curing urethane acrylates in the spotlight. **European Coatings Journal**, p.10-12, nov. 2003.

FLYUNT, R.; CZIHAL, K.; BAUER, F.; BUCHMEISER, M. R.; MEHNERT, R.; BAUCH, H.; EMMER, R. Development of scratch and abrasion resistant UV: coatings for wood surfaces based on solvent-poor nanocomposite lacquers. In: WOODCOATINGS CONGRESS, 5., Prague, 2006. **Enhancing Service Life**: proceedings. Middlesex, UK, PRA, 2006. Paper 25.

FRIEBEL, S.; HENNECKE, S.; WITTENBERG, K.; OVERHAGEBÖCK, L.; GOLETZ, P.; POHL, K. Industrial transparent UV coatings for outdoor applications. In: WOODCOATINGS CONGRESS, 5., Prague, 2006. **Enhancing Service Life**: proceedings. Middlesex, UK, PRA, 2006. Paper 30.

GAVEN, T. Choosing a UV system. In: RADTECH INTERNATIONAL NORTH AMERICA, 2000, Baltimore. **RadTech 2000**: proceedings. Baltimore: Bethesda, 2000. p. 944-959.

GERMETEC. UV na indústria gráfica. Rio de Janeiro: 2003. CD-Rom.

GLOTFELTER, C.; MENZEL, K. Water-based, UV curable-primer (hydro-primer). In: RADTECH INTERNATIONAL NORTH AMERICA, Indianápolis, 2002. **RadTech 2002**: proceedings. Bethesda: Radtech North America, 2002. p. 122-126.

GOLDEN, R. Low-emission technologies: a path to greener industry. **Radtech Report**, v.19 n.3, p.14-18, may/june 2005.

GROOTE, P.; ROOSE, P.; RANDOUX, T.; VAN DEN BRANDA, S.; DEMARTEAU, W. Evolution of visco-elastic properties and crosslinking density of radiation-cured coatings with conversion. In: RADTECH EUROPE CONFERENCE AND EXHIBITION, 11., Berlin, 2003. **RadTech 2003**: proceedings. Hannover: Radtech Europe, 2003. CD-ROM.

GUARDANI, R.; ONIMARU, R. S.; CRESPO, F. C. A. Monitoramento de processo de cristalização utilizando difração de laser e modelos de redes neurais. In: II CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS DE PARTICULADOS, 27., 2000, Campos do Jordão. XXVII ENEMP: **Anais**. São Paulo: Epusp, 2000. p. 323-328.

HALLENSLEBEN, M. L. Polyvinyl compounds, others. In: **ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 5. ed. Weinheim: VCH, 1992. v. A21, p. 743-758.

HATADA, K.; FOX, R.B.; KAHOVEC, J.; MARÉCHAL, E.; MITA, I.; SHIBAEV, V. Definitions of terms relating to degradation, aging, and related chemical transformations of polymers. **Pure & Appl. Chem.**, v. 68, n. 12, p. 2313-2323, 1996.

HOLMAN R.; OLDRING P. **UV and EB curing formulation for printing inks coatings and paints**. 3. ed. London: Sita technology, 1991.

HOLMAN, R.J. The degradation and durability of radcure coatings. **Paint & Ink International**, p. 12-17, mar./april, 1996.

HOLZHEIM, R. **Empresa inicia programa para incentivar reciclagem**. In: Setor reciclagem. Disponível em: <<http://www.setorreciclagem.com.br/03/06/04>>. Acesso em: 30 out. 2006.

HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA. Yutaka Okamoto; Yuji Kikuchi. **Vehicle Windshield**. US 6,834,905, 28 dec. 2004.

INDUSPARQUET. Apresenta recursos e atividades desenvolvidas. Disponível em: <<http://www.indusparquet.com.br>>. Acesso em: 11 ago. 2005.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 105-A02**: tests for colour fastness – part A02: Grey scale for assessing change in colour. Suíça, 1987.

JANKOWSKY, I. P.; LUIZ, M. G.; ANDRADE, A. Pisos de madeira maciça – Agregando valor e qualidade ao produto. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, 9., 2004, Cuiabá. **Anais**. Cuiabá: EdUFMT, 2004. CD-ROM.

JONG, B. H. W. S. Glass. In: **ULLMANN'S** Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5. ed. Weinheim: VCH, 1989. v. A12, p. 365-432.

KACZMAR, P. Floor seals and lacquers: a strategic approach to selection and specification. In: INTERNATIONAL WOODCOATINGS CONGRESS, 3., Hague, 2002. **Proceedings**. Middlesex: The Paint Research Association, 2002. Paper 26.

KAYAMAN-APOHAN, N.; AMANOEL, A.; ARSU, N.; GÜNGÖR, A. Synthesis and characterizations of UV-curable vinyl ether functionalized urethane oligomers. **Progress in Organic Coatings**, v. 49, n.1, p. 23-32, 2004.

KEIL, E.; BONKOWSKY, H.; ENENKEL, P.; LOKAI, M.; BECK, E. Radiation-curing binders for abrasion-resistant parquet varnishes. **PCI- Paint & Coatings Industry**, v. 13, n.6, p.44-48, jun. 1997.

KELLY, P.; WILLIAMS, B.; PENDLEBURY, S. Stick!...UV adhesion characteristics on “difficult” wood. In: EUROPE CONFERENCE AND EXHIBITION, 11., 2003, Berlin. **RadTech 2003**: proceedings. Hannover: Radtech Europe, 2003. CD-ROM.

KIPPAX, P. Why particle sizing? **PCI - Paint & Coatings Industry**, v. 21, n. 3, p. 70-73, mar. 2005.

KOGA, R. C.; BITTENCOURT, R. M.; GONÇALVES, M. T. T. Resistência à abrasão do bambu gigante e espécies de madeiras para utilização como elemento de piso. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, 8., 2002, Uberlândia. **Anais**. Uberlândia: Ibramem, 2002. CD-ROM.

KOLESKE, J. V. A radiation-cure primer. **Journal of Coatings Technology**, v. 69, n. 866, p. 29-38, mar. 1997.

KOLESKE, J. V. **Radiation curing of coatings**. New Jersey: ASTM International, 2002.

KRONGAUZ, V. V.; CHAWLA, C. P. Abrasion resistance and molecular properties of UV-cured polymer films. In: RADTECH EUROPE CONFERENCE AND EXHIBITION, 9., 1999, Berlin. **RadTech 1999: Proceedings**. Nyon: Radtech Europe, 1999. p. 435-446.

KUBILLUS, U.; VENKATARAMAN, B. Synthetic resins for wood applications. **PCI – Paint & Coatings Industry**, v. 20, n. 11, p. 38-50, nov. 2004.

LAGE, L.G. **Caracterização de poliuretanas por espectroscopia vibracional e análise térmica**. 1999. 66 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

LAGE, L.G. **Poliuretanas: caracterização, avaliação estrutural e efeito induzido pela radiação gama**. 2003. 144 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

LINDEMANN, M. K. Vinyl alcohol polymers. In: **ENCYCLOPEDIA of Polymers Science and Technology**. New York: John Wiley, 1971. v. 14, p. 149-239.

LUDEWIG, M.; STÖCKEL, N.; WEIKARD, J. Allophanate structures as building blocks for very low viscous urethane acrylates. In: RADTECH EUROPE CONFERENCE AND EXHIBITION, 12., 2005, Barcelone. **RadTech 2005**: proceedings. Hannover: Radtech Europe, 2005. CD-ROM

MALONEY, D. L. UV-curing lamp considerations for the automotive refinish and repair market. **Radtech Report**, v. 18, n. 6, p. 14-15, nov./dec. 2004.

MARTIN, J. K. The history of photocurable compositions for dental applications. **Radtech Report**, v. 16, n. 5, p. 36-38, sep./oct. 2002.

MAY, J.T. Instruments for UV Process Monitoring. In: RADTECH EUROPE CONFERENCE AND EXHIBITION, 7., 1995, Maastricht. **RadTech 1995**: proceedings. Fribourg: Radtech Europe, 1995. p. 147-153.

MEINE, D. Focus on parquet coatings. **European Coatings Journal**, p. 64-67, jan./fev. 2001.

MENZEL, K.; BIEHLER, M.; FREY, T.; GRAF, K. Formulating and processing pigmented UV coatings: latest investigation. **PCI – Paint & Coatings Industry**, v. 20, n. 11, p. 58-62, nov. 2004.

MENZEL, K.; BIEHLER, M.; LOKAI, M. Formulation of UV-parquet coatings with respect to adhesion, abrasion and scratch resistance. In: CONGRESSO INTERNATIONAL DE TINTAS, 9., 2005, São Paulo. **Anais**. São Paulo: Abrafati, 2005. CD-ROM.

MILLER, C.W. Buscando la cura. **Inpra Latina**, v. 11, n. 1, p. 27-29, jan./fev. 2006.

MINERAÇÃO MATHEUS LEME Ltda. **Especificações técnicas**. São Paulo: [s.n.], [2002].

MÜLLER, M. High performance UV parquet coatings based on unsaturated acrylics. **European Coatings Journal**, p.118-122, apr. 2001.

MONSANTO COMPANY. George E. Cartier; Peter H. Farmer. **Polyvinyl butyral sheet roughness control**. US 4,654,179, 2 jul. 1985.

NATIONAL ELECTRICAL MANUFACTURERS ASSOCIATION. Wear resistance chart. In: _____. High-pressure decorative laminates – NEMA LD 3-13. Virginia, NEMA, 1995. LD 3-2005. Disponível em: http://www.nema.org/stds/complimentary-docs/upload/LD3_2005D.pdf. Acesso em: 22 ago. 2006.

NORTON. São Paulo. Moveleiro: a importância do lixamento. Disponível em: <http://www.norton-abrsaivos.com.br>. Acesso em: 22 ago. 2005.

NOVOPISO. Cruzeiro. Pisos. Disponível em: <http://www.novopiso.com.br>. Acesso em: 14 ago. 2005.

NYLEN, P.; SUNDERLAND, E. **Modern surface coatings**: a textbook of the chemistry and technology of paints, varnishes, and lacquers. London: Interscience, 1965.

NYQUIST, R. A.; PUTZIG, C. L.; LEUGERS, M. A. **Handbook of infrared and raman spectra of inorganic compounds and organic salts**. 2. ed. San Diego: Academic, 1997. v. 4.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 2. ed. New York: John Wiley, 1981.

OKAMITSU, J. K.; BAO, R.; JONSSON, S. New UV polymerisation. **Polymers Paint Colour Journal**, v. 195, n. 4490, p. 28-32, jul. 2005.

OLDRING, P.; HAYWARD, G. **Resins for surface coatings**. 4. ed. London: Sita technology, 1994. v. 3.

PAPPAS, S. P. **UV curing**: science and technology. 2. ed. Connecticut: Technology Marketing, 1980.

PAPPAS, S. P. **UV curing**: science and technology. Connecticut: Technology Marketing, 1985. v. 2.

PARKER, D. H. **Tecnología de los recubrimientos de superficies.** In: ENCICLOPEDIA de la química industrial. Bilbao: Urmo, 1970. v. 7.

PASTERNAK, G. An introduction to UV- and EB-Curable coating technology. **Radtech Report**, v. 18, n. 1, p. 20-27, jan./fev. 2004.

PAUL, S. **Surface coatings: science and technology.** London: John Wiley, 1985.

POITOUX, M.; CAVALIÉ, H. How to improve the scratch resistance of UV cured wood coatings? In: RADTECH EUROPE CONFERENCE AND EXHIBITION, 12., 2005, Barcelone. **RadTech 2005: proceedings.** Hannover: Radtech Europe, 2005. CD-ROM.

PREUSS, H. P. **Pigments in paint.** New Jersey: Noyes Data, 1974.

RAWLE, A. Basic principles of particle size analysis. Malvern: Malvern Instruments, 1995. (Technical Paper).

REINTHALER, E. Polyvinyl butyral, the binder for environmentally friendly printing inks. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA EM TINTAS, REVESTIMENTOS, TINTAS GRÁFICAS E IMPERMEABILIZANTES, 2., 2004, São Paulo. **LATINCOAT 2004: anais.** São Paulo, 2004. CD-ROM.

REMADE. Portal Nacional da Madeira. Detalhes evitam alteração da madeira. Disponível em: <<http://www.remade.com.br/artigos/materiais.php?artigo=Piso>>. Acesso em: 11 ago. 2005.

REMADE. Portal Nacional da Madeira. Glossário. Disponível em: <<http://www.remade.com.br/glossario/index.php>>. Acesso em: 14 ago. 2005.

ROEGES, N. P. G. **A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organics structures**. 2. ed. Chichester: John Wiley, 1995.

RUIZ, C. S. B. **Avaliação da formação e degradação de filmes de vernizes curados por radiação ultravioleta e feixe de elétrons e expostos ao envelhecimento acelerado**. 2003. 208 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

SANGERMANO, M. New developments in cationic photopolymerization for coatings applications. In: RADCURE COATINGS AND INKS CONFERENCE: ECONOMY AND PERFORMANCE, 1., Manchester, 2004. **Conference Papers**, Middlesex: Paint Research Association, 2004. Paper 1.

SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas**: aplicada às argilas brasileiras. São Paulo: Edgard Blucher, 1975. v. 1.

SARTOMER. Abrasion resistance of UV curable coatings. (Application Bulletin) Disponível em: <http://www.sartomer.com/TechLit/4028.pdf>. Acesso em: 20 ago 2006.

SAUNDERS, K. J. **Organic polymer chemistry**: an introduction to the organic chemistry of adhesives, fibres, paints, plastics and rubbers. 2. ed. London: Chapman and Hall, 1988

SAYERLACK. **Tecnologia de produtos e processos**. São Paulo: [s.n.], 2005.

SCHAEFFER, R.; LEROY, C.; FAN, M. UV-Curable products with superior outdoor durability. **Radtech Report**, v.18, n. 6, p. 16-23, nov./dez. 2004.

SCHEY, J. A. **Tribology in metalworking**: friction, lubrication and wear. 2. ed. Ohio: American Society for Metals, 1984.

SCHOLZ, W.; GILSBACH, M.; KAPP, B.; FITTING, U. Aditivos de ceras em vernizes para pisos e tintas gráficas aquosos. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TINTAS, 8., 2003, São Paulo. **Anais**. São Paulo: Abrafati, 2003.

SCHWARZ, B. UV-Systems technology in comparison. In: RADTECH EUROPE CONFERENCE AND EXHIBITION, 9., Berlin, 1999. **RadTech 1999**: proceedings. Nyon: Radtech Europe, 1999.

SCOTT, L.; NATESH, A.; NARAYAN, R.; SHAH, S. Performance by design: abrasion and scratch resistance UV/EB curable sealers and topcoats, Charlotte, 2004. **Radtech 2004**: proceedings. Charlotte: Radtech e|5, 2004.

SEGRE, N. C. **Avaliação da estabilidade de fibras de polipropileno em meios agressivos aos materiais a base de cimento**. 1995. 64 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

SEYMOUR, R. B.; CARRAHER, C. E. **Polymer chemistry**: an introduction. 4. ed. New York: Marcel Dekker, 1996.

SHARROCK, R. F. A European approach to UV protection with a novel pigment. **Journal of Coatings Technology**, v. 62, n. 789, p. 125-131, oct. 1990.

SHIPWAY, P. H. A mechanical model for particle motion in the micro-scale abrasion wear test. **Wear**. v. 257, p. 984-991, 2004.

SIGNORELLI, E. Novos oligômeros curáveis por radiação combinando propriedades superiores de resistência ao desgaste com superior resistência química. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TINTAS, 7., 2001, São Paulo. **Anais**. São Paulo: Abrafati, 2001. v.1, p. 347-358.

SILVA, A. B.; SOUZA, J. Madeiras amazônicas para uso adequado em assoalhos. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, 4., 1992, São Carlos. **Anais**. São Carlos: LaMEM/EESC/USP, 1992. v. 5, p. 85-100.

SILVA, F. D; BITTENCOURT, R. M. Estudo do desgaste à abrasão do eucalipto, madeira laminada e bambu gigante laminado utilizados como elemento de piso. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, 8., 2002, Uberlândia. **Anais**. Uberlândia: Ibramem, 2002. CD-ROM.

SILVERSTEIN, R. M. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SIPANI, V.; COONS L.S.; RANGARAJAN, B.; SCRANTON, A. Photopolymerization of composites: recent developments in glass-fiber and silica-filled systems. **Radtech Report**, v. 17, n. 3, p. 22-26, may/june 2003.

SITE DE CIÊNCIAS DOS MATERIAIS. Ciência dos materiais I: ensaios de tração e outros. Disponível em: <http://myspace.eng.br/eng/mat/cie_mat1.asp>. Acesso em: 14 ago.2005.

SMEETS, S.; BOERRIGTER, E.; PEETERS, S. Latest developments in UV coatings for plastics. **Radtech Report**, v. 18, n. 6, p. 24-31, nov./dec. 2004.

SOBRINHO, P. J. N. **Reciclagem de poeiras e lamas provenientes da fabricação de aço inoxidável**. 2004. 144p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

SOLUTIA. **Laminating guide**. São Paulo: [s.n.], [199?].

SOLUTIA. **Butvar polyvinyl butyral resin: properties and uses**. [S.l.]: America, 1999a.. pub.n. 2008084D.

SOLUTIA. **Butvar polyvinyl butyral resin dispersion BR resin: technical bulletin.** [S.l.]: America, 1999b. pub. n.. 2006019F.

SOLUTIA. What is laminated glass. Disponível em: <<http://www.solutiaautomotive.com/en/lgi/whatislami.aspx>>. Acesso em: 4 out. 2005.

SPARKS, B. Outstanding benefits lead furniture manufacturer to UV. **Radtech Report**, v. 18, n. 4, p. 26-27, jul./ago. 2004.

STOWE, R. W. Aspects of radiometry and process verification for 3-D UV processing. **Journal of Coatings Technology**, p. 30-35, jan. 2005.

STUDER, K.; DECKER, C.; BECK, E.; SCHWALM, R.; GRUBER, N. Redox and photoinitiated crosslinking polymerization. I. Dual-cure isocyanate-acrylate system. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, p. 126-133, 2005.

TASIC, S.; BOZIC, B.; DUNJIC, B. Synthesis of new hyperbranched urethane-acrylates and their evaluation in UV-curable coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 51, p. 321-328, 2004.

TESS, R. W.; POEHLEIN, G. W. (Eds.). **Applied polymer science**. 2. ed. Washington: American Chemical Society, 1985. (ACS symposium series, v. 285)

TIELEMANS, M.; BLEUS, J. P. New radiation curable polyurethane dispersions for outdoor application on wood. In: INTERNATIONAL WOOD COATINGS CONGRESS, 5., 2006, Prague. **Proceedings**. Middlesex: PRA, 2006. Paper 33

TROY, M. Solutia automotive wins PR awards. **PR Newswire**, n.5, may, 2005.

VAHLHAUS, A. The renaissance of wet application: new opportunities for the laminate flooring industry with HPC (High Performance Coatings). In: RADTECH EUROPE CONFERENCE AND EXHIBITION, 12., 2005, Barcelone. **RadTech 2005**: proceedings. Hannover: Radtech Europe, 2005. CD-ROM.

VALDES-AGUILERA, O. Aliphatic uethanes for UV/EB curable wood flooring. **PCI – Paint & Coatings Industry**, v. 18, n. 4, p. 66-68, apr. 2001.

VALDES-AGUILERA, O. Acrylated performance products for floor coatings with high scratch and abrasion resistance. **PCI – Paint & Coatings Industry**, v. 21, n. 11, p. 32-35, nov. 2005.

VALERA, T.S. **Reaproveitamento de vidros laminados provenientes de rejeitos industriais e pós-consumo**. 2005. 152 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

VALET, A. **Light stabilizers for paints**. Hannover: Vincentz, 1997.

VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of inorganic glasses**. San Diego: Academic, 1994.

VU, C.; FAURENT, C.; ERANIAN, A.; VINCENT, P.; WILHELM, D. Abrasion and scratch resistant UV-cured clearcoats using colloidal silica acrylates. In: RADTECH CONFERENCE EXHIBITION, 2000, Baltimore. **RadTech 2000**: proceedings . Bethesda: Radtech North America, 2000. p. 822-831.

XU, Y. M.; MELLOR, B. G. A comparative study of the wear resistance of thermoplastic and thermoset coatings. **Wear**, v. 255, p. 722-733, 2003.

WACKER POLYMER SYSTEMS. **Pioloform B**: polivinyl butyrals. Burghausen, [s.n.], 2001. (Boletim Técnico).

WADE, R. A.; DVORCHAK, M. J.; IRLE, C. UV- A curable polyurethane dispersions in wood coatings: Reducing the hurdle of investment costs in UV equipment. **Journal of Coatings Technology**, p. 42-46, mar. 2005.

WEISS, K. D. Paint and coatings: a mature industry in transition. **Progress in Polymer Science**, v. 22, n. 2, p. 203-245, 1997.

WICKS, Z. W.; JONES, F. N.; PAPPAS, S. P. **Organic coatings: science and technology**. New York: John Wiley, 1994. v. 2.

YAMASAKI, M. C. R. **A cura de tintas, vernizes e revestimentos por ultravioleta e feixe de elétrons: conceitos básicos**. São Paulo: ATBCR, 1997.

YOUNGER, J. R. The use of polyfunctional monomers in UV-curing. **Journal of the Oil and Colour Chemists Association**, v. 52, p. 197-201, 1976.

ANEXO I

A Tabela 38 que contém os coeficientes utilizados pela norma ASTM E313-98 para cálculo do índice de amarelecimento está ilustrada a seguir.

Tabela 38 - Coeficientes da Equação de Índice de Amarelecimento

Coeficiente	Iluminante padrão CIE e Observador Padrão			
	C, 1931	D ₆₅ , 1931	C, 1964	D ₆₅ , 1964
X _n	98,074	95,047	97,285	94,811
Y _n	100,000	100,000	100,000	100,000
Z _n	118,232	108,883	116,145	107,304
F _A	0,7987	0,8105	0,7987	0,8103
F _B	0,2013	0,1895	0,2013	0,1897
C _X	1,2769	1,2985	1,2871	1,3013
C _Z	1,0592	1,1335	1,0781	1,1498
Erro Residual	- 0,0006	- 0,0004	- 0,0004	- 0,0006

ANEXO II

As Tabelas 39, 40, 41 e 42 mostradas neste anexo foram obtidas diretamente do equipamento Malvern e por esta razão apresentaram esta configuração.

Tabela 39 - Dados obtidos de tamanho de partícula para o agalmatolito

ID: Agalmatolito		Run No: 9		Measured: 20/3/06 11:55			
File: VIDRO2		Rec. No: 7		Analysed: 20/3/06 11:55			
Path: C:\USERS\YOSHII				Source: Analysed			
Range: 100 mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: None			
Presentation: 2OHD		Analysis: Polydisperse		Obs: 21.0 %			
Modifications: None				Residual: 0.267 %			
Conc. = 0.0157 %Vol		Density = 1.000 g/cm ³		S.S.A. = 1.3183 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 19.10 um		D[3, 2] = 4.55 um			
D(v, 0.1) = 1.85 um		D(v, 0.5) = 11.09 um		D(v, 0.9) = 40.15 um			
Span = 3.453E+00		Uniformity = 1.272E+00					
Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %
0.415	0.00	1.92	10.37	8.91	42.97	41.30	90.57
0.441	0.02	2.05	10.98	9.48	44.90	43.92	91.72
0.469	0.15	2.17	11.66	10.08	46.87	46.70	92.73
0.499	0.32	2.31	12.39	10.72	48.87	49.65	93.60
0.531	0.55	2.46	13.19	11.39	50.89	52.79	94.33
0.564	0.83	2.61	14.05	12.11	52.94	56.13	94.95
0.600	1.18	2.78	14.96	12.88	55.00	59.68	95.46
0.638	1.60	2.96	15.92	13.69	57.08	63.45	95.87
0.678	2.07	3.14	16.94	14.56	59.18	67.47	96.20
0.721	2.56	3.34	18.03	15.48	61.28	71.73	96.46
0.767	3.07	3.55	19.18	16.46	63.39	76.27	96.66
0.815	3.57	3.78	20.39	17.50	65.50	81.10	96.83
0.867	4.09	4.02	21.65	18.61	67.60	86.23	96.96
0.922	4.60	4.27	22.95	19.79	69.68	91.68	97.08
0.980	5.11	4.54	24.31	21.04	71.73	97.48	97.20
1.04	5.60	4.83	25.74	22.37	73.75	103.6	97.31
1.11	6.07	5.13	27.24	23.78	75.73	110.2	97.44
1.18	6.53	5.46	28.80	25.29	77.65	117.2	97.59
1.25	6.98	5.80	30.41	26.89	79.53	124.6	97.76
1.33	7.43	6.17	32.07	28.59	81.35	132.5	97.96
1.42	7.88	6.56	33.77	30.40	83.11	140.8	98.22
1.51	8.33	6.97	35.52	32.32	84.79	149.7	98.56
1.60	8.80	7.42	37.32	34.36	86.40	159.2	98.99
1.70	9.29	7.89	39.17	36.54	87.91	169.3	99.48
1.81	9.81	8.38	41.06	38.85	89.30	180.0	100.00

Tabela 40 - Dados obtidos de tamanho de partícula para o óxido de alumínio

ID: Óxido de Alumínio		Run No: 7		Measured: 20/3/06 11:38			
File: VIDRO2		Rec. No: 5		Analysed: 20/3/06 11:38			
Path: C:\USERS\YOSHII				Source: Analysed			
Range: 100 mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: None			
Presentation: 2OHD		Analysis: Polydisperse		Obs: 19.0 %			
Modifications: None				Residual: 0.509 %			
Conc. = 0.0406 %Vol		Density = 1.000 g/cm ³		S.S.A. = 0.5024 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 32.67 um		D[3, 2] = 11.94 um			
D(v, 0.1) = 13.58 um		D(v, 0.5) = 27.86 um		D(v, 0.9) = 53.36 um			
Span = 1.428E+00		Uniformity = 5.176E-01					
Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %
0.415	0.08	1.92	3.06	8.91	5.04	41.30	78.29
0.441	0.10	2.05	3.07	9.48	5.29	43.92	81.70
0.469	0.13	2.17	3.09	10.08	5.66	46.70	84.74
0.499	0.17	2.31	3.12	10.72	6.17	49.65	87.38
0.531	0.29	2.46	3.16	11.39	6.85	52.79	89.64
0.564	0.46	2.61	3.21	12.11	7.73	56.13	91.55
0.600	0.65	2.78	3.27	12.88	8.84	59.68	93.13
0.638	0.87	2.96	3.34	13.69	10.20	63.45	94.40
0.678	1.10	3.14	3.43	14.56	11.85	67.47	95.41
0.721	1.33	3.34	3.53	15.48	13.85	71.73	96.20
0.767	1.56	3.55	3.64	16.46	16.21	76.27	96.77
0.815	1.79	3.78	3.75	17.50	18.92	81.10	97.18
0.867	2.00	4.02	3.87	18.61	22.02	86.23	97.46
0.922	2.21	4.27	3.99	19.79	25.52	91.68	97.63
0.980	2.39	4.54	4.11	21.04	29.36	97.48	97.73
1.04	2.55	4.83	4.22	22.37	33.49	103.6	97.78
1.11	2.69	5.13	4.33	23.78	37.90	110.2	97.81
1.18	2.80	5.46	4.42	25.29	42.51	117.2	97.84
1.25	2.88	5.80	4.50	26.89	47.24	124.6	97.89
1.33	2.95	6.17	4.56	28.59	52.03	132.5	97.98
1.42	2.99	6.56	4.61	30.40	56.81	140.8	98.15
1.51	3.03	6.97	4.66	32.32	61.51	149.7	98.44
1.60	3.04	7.42	4.70	34.36	66.07	159.2	98.88
1.70	3.05	7.89	4.77	36.54	70.44	169.3	99.41
1.81	3.06	8.38	4.88	38.85	74.52	180.0	100.00

Tabela 41 - Dados obtidos de tamanho de partícula para o vidro #200

ID: VIDRO2		Run No: 2		Measured: 20/3/06 11:00			
Path: C:\USERS\YOSHII		Rec. No: 1		Analysed: 20/3/06 11:02			
Range: 100 mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: None			
Presentation: 2OHD		Analysis: Polydisperse		Obs': 20.1 %			
Modifications: None				Residual: 0.352 %			
Conc. = 0.0229 %Vol		Density = 1.000 g/cm ³		S.S.A. = 0.8378 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 35.80 um		D[3, 2] = 7.16 um			
D(v, 0.1) = 3.20 um		D(v, 0.5) = 20.73 um		D(v, 0.9) = 94.70 um			
Span = 4.414E+00		Uniformity = 1.297E+00					
Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %
0.415	0.02	1.92	6.39	8.91	27.04	41.30	71.31
0.441	0.04	2.05	6.75	9.48	28.51	43.92	73.11
0.469	0.05	2.17	7.12	10.08	30.02	46.70	74.86
0.499	0.09	2.31	7.51	10.72	31.56	49.65	76.53
0.531	0.19	2.46	7.93	11.39	33.13	52.79	78.14
0.564	0.33	2.61	8.36	12.11	34.74	56.13	79.68
0.600	0.51	2.78	8.82	12.88	36.37	59.68	81.14
0.638	0.73	2.96	9.31	13.69	38.04	63.45	82.53
0.678	0.96	3.14	9.83	14.56	39.73	67.47	83.86
0.721	1.22	3.34	10.40	15.48	41.45	71.73	85.12
0.767	1.49	3.55	11.02	16.46	43.20	76.27	86.30
0.815	1.78	3.78	11.69	17.50	44.98	81.10	87.43
0.867	2.08	4.02	12.40	18.61	46.78	86.23	88.49
0.922	2.39	4.27	13.16	19.79	48.60	91.68	89.49
0.980	2.72	4.54	13.98	21.04	50.44	97.48	90.44
1.04	3.04	4.83	14.86	22.37	52.30	103.6	91.35
1.11	3.37	5.13	15.82	23.78	54.17	110.2	92.23
1.18	3.70	5.46	16.85	25.29	56.05	117.2	93.07
1.25	4.02	5.80	17.93	26.89	57.95	124.6	93.91
1.33	4.36	6.17	19.07	28.59	59.87	132.5	94.75
1.42	4.69	6.56	20.27	30.40	61.79	140.8	95.63
1.51	5.03	6.97	21.52	32.32	63.72	149.7	96.60
1.60	5.36	7.42	22.83	34.36	65.65	159.2	97.67
1.70	5.70	7.89	24.20	36.54	67.57	169.3	98.81
1.81	6.04	8.38	25.60	38.85	69.46	180.0	100.00

Tabela 42 - Dados obtidos de tamanho de partícula para o vidro #325

ID: VIDRO2		Run No: 5		Measured: 20/3/06 11:22			
Path: C:\USERS\YOSHII		Rec. No: 3		Analysed: 20/3/06 11:23			
Range: 100 mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: None			
Presentation: 2OHD		Analysis: Polydisperse		Obs': 19.3 %			
Modifications: None				Residual: 0.259 %			
Conc. = 0.0157 %Vol		Density = 1.000 g/cm ³		S.S.A. = 1.1693 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 16.88 um		D[3, 2] = 5.13 um			
D(v, 0.1) = 2.25 um		D(v, 0.5) = 11.08 um		D(v, 0.9) = 33.08 um			
Span = 2.781E+00		Uniformity = 1.026E+00					
Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %
0.415	0.04	1.92	8.76	8.91	41.45	41.30	94.58
0.441	0.06	2.05	9.22	9.48	43.82	43.92	95.47
0.469	0.09	2.17	9.71	10.08	46.23	46.70	96.21
0.499	0.14	2.31	10.23	10.72	48.66	49.65	96.79
0.531	0.28	2.46	10.78	11.39	51.10	52.79	97.23
0.564	0.50	2.61	11.38	12.11	53.57	56.13	97.56
0.600	0.76	2.78	12.02	12.88	56.04	59.68	97.78
0.638	1.07	2.96	12.70	13.69	58.51	63.45	97.91
0.678	1.41	3.14	13.46	14.56	60.99	67.47	97.99
0.721	1.78	3.34	14.31	15.48	63.46	71.73	98.01
0.767	2.17	3.55	15.24	16.46	65.93	76.27	98.01
0.815	2.58	3.78	16.26	17.50	68.38	81.10	98.01
0.867	3.01	4.02	17.37	18.61	70.80	86.23	98.01
0.922	3.45	4.27	18.58	19.79	73.17	91.68	98.01
0.980	3.90	4.54	19.89	21.04	75.50	97.48	98.01
1.04	4.35	4.83	21.33	22.37	77.76	103.6	98.02
1.11	4.80	5.13	22.90	23.78	79.95	110.2	98.05
1.18	5.24	5.46	24.59	25.29	82.05	117.2	98.11
1.25	5.69	5.80	26.39	26.89	84.05	124.6	98.20
1.33	6.13	6.17	28.30	28.59	85.96	132.5	98.33
1.42	6.57	6.56	30.30	30.40	87.75	140.8	98.52
1.51	7.01	6.97	32.38	32.32	89.41	149.7	98.79
1.60	7.44	7.42	34.56	34.36	90.93	159.2	99.14
1.70	7.87	7.89	36.81	36.54	92.31	169.3	99.56
1.81	8.31	8.38	39.11	38.85	93.53	180.0	100.00

APÊNDICE I

Verniz 1 (CS-17)

Massa inicial da peça (Mi) 77,423		
N° de ciclos (ciclos)	Massa após determinado n° de ciclos (Mx)	Desgaste da peça (Mi-Mx)
100	77,410	13
200	77,393	30
300	77,376	47
400	77,359	64
500	77,344	79
600	77,331	92
700	77,315	108
800	77,301	122
900	77,285	138
1000	77,270	153
1100	77,258	165
1200	77,243	180
1300	77,230	193
1400	77,218	205
1500	77,200	223
1600	77,187	236
1700	77,172	251
1800	77,155	268
1900	77,138	285

Verniz 1 (S-42)

Massa inicial da peça (Mi) 81,731		
N° de ciclos (ciclos)	Massa após determinado n° de ciclos (Mx)	Desgaste da peça (Mi-Mx)
25	81,691	40
50	81,664	67
75	81,631	100
100	81,601	130
125	81,570	161
150	81,545	186
175	81,515	216
200	81,488	243

Verniz 2 (CS-17)

Massa inicial da peça (Mi)		
76,153		
N° de ciclos	Massa após determinado n° de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
100	76,152	1
200	76,141	12
300	76,130	23
400	76,123	30
500	76,118	35
600	76,114	39
700	76,107	46
800	76,102	51
900	76,098	55
1000	76,095	58
1100	76,089	64
1200	76,081	72
1300	76,076	77
1400	76,071	82
1500	76,064	89
1600	76,057	96
1700	76,050	103
1800	76,044	109
1900	76,037	116
2000	76,032	121
2100	76,025	128
2200	76,016	137
2300	76,011	142
2400	76,004	149
2500	75,995	158
2600	75,989	164
2700	75,984	169
2800	75,978	175
2900	75,972	181
3000	75,965	188
3100	75,957	196
3200	75,948	205
3300	75,938	215
3400	75,931	222
3500	75,923	230
3600	75,914	239
3700	75,905	248
3800	75,896	257
3900	75,888	265
4000	75,874	279
4100	75,860	293
4200	75,850	303
4300	75,839	314
4400	75,827	326
4500	75,813	340

Verniz 2 (S-42)

Massa inicial da peça (Mi) 76,361		
Nº de ciclos (ciclos)	Massa após determinado nº de ciclos (Mx)	Desgaste da peça (Mi-Mx)
25	76,342	19
50	76,331	30
75	76,324	37
100	76,318	43
125	76,315	46
150	76,310	51
175	76,308	53
200	76,304	57
225	76,304	57
250	76,300	61
275	76,297	64
300	76,295	66
325	76,292	69
350	76,290	71
375	76,288	73
400	76,288	73
425	76,284	77
450	76,282	79
475	76,280	81
500	76,280	81
525	76,261	100
550	76,254	107
575	76,245	116
600	76,241	120
625	76,233	128
650	76,229	132
675	76,227	134
700	76,224	137
725	76,222	139
750	76,219	142
775	76,215	146
800	76,213	148
825	76,210	151
850	76,206	155
875	76,203	158
900	76,201	160
925	76,199	162
950	76,195	166
975	76,195	166
1000	76,193	168
1025	76,175	186
1050	76,164	197
1075	76,156	205
1100	76,149	212
1125	76,144	217
1150	76,135	226
1175	76,133	228
1200	76,128	233
1225	76,124	237
1250	76,119	242
1275	76,115	246
1300	76,110	251
1325	76,107	254
1350	76,104	257
1375	76,100	261
1400	76,096	265
1425	76,093	268
1450	76,091	270
1475	76,088	273
1500	76,084	277
1525	76,061	300
1550	76,045	316
1575	76,032	329
1600	76,020	341
1625	76,008	353
1650	75,997	364
1675	75,988	373
1700	75,979	382
1725	75,972	389
1750	75,965	396
1775	75,957	404
1800	75,937	424

Verniz 3 (CS-17)

Massa inicial da peça (Mi)		
79,405		
N° de ciclos	Massa após determinado n° de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
100	79,396	9
200	79,382	23
300	79,364	41
400	79,349	56
500	79,333	72
600	79,318	87
700	79,291	114
800	79,278	127
900	79,265	140
1000	79,255	150
1100	79,246	159
1200	79,232	173
1300	79,212	193
1400	79,200	205
1500	79,186	219
1600	79,176	229
1700	79,165	240
1800	79,158	247
1900	79,153	252
2000	79,142	263
2100	79,132	273
2200	79,108	297
2300	79,090	315
2400	79,077	328

Verniz 3 (S-42)

Massa inicial da peça (Mi)		
75,548		
N° de ciclos	Massa após determinado n° de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
25	75,520	28
50	75,491	57
75	75,468	80
100	75,445	103
125	75,426	122
150	75,404	144
175	75,385	163
200	75,368	180
225	75,347	201
250	75,331	217
275	75,311	237
300	75,295	253
325	75,281	267
350	75,265	283

Verniz 4 (CS-17)

Massa inicial da peça (Mi) 80,586		
N° de ciclos (ciclos)	Massa após determinado n° de ciclos (Mx)	Desgaste da peça (Mi-Mx)
100	80,577	9
200	80,565	21
300	80,550	36
400	80,532	54
500	80,521	65
600	80,510	76
700	80,499	87
800	80,489	97
900	80,471	115
1000	80,461	125
1100	80,446	140
1200	80,437	149
1300	80,427	159
1400	80,418	168
1500	80,410	176
1600	80,403	183
1700	80,394	192
1800	80,383	203
1900	80,371	215
2000	80,363	223
2100	80,354	232
2200	80,337	249
2300	80,327	259
2400	80,313	273
2500	80,301	285
2600	80,287	299
2700	80,275	311
2800	80,261	325
2900	80,250	336
3000	80,240	346
3100	80,230	356

Verniz 4 (S-42)

Massa inicial da peça (Mi) 80,730		
N° de ciclos (ciclos)	Massa após determinado n° de ciclos (Mx)	Desgaste da peça (Mi-Mx)
25	80,706	24
50	80,678	52
75	80,651	79
100	80,633	97
125	80,611	119
150	80,588	142
175	80,571	159
200	80,554	176
225	80,534	196
250	80,518	212
275	80,499	231
300	80,480	250
325	80,461	269
350	80,446	284
375	80,428	302
400	80,413	317

Verniz 5 (CS-17)

Massa inicial da peça (Mi) 77,079		
Nº de ciclos	Massa após determinado nº de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
100	77,073	6
200	77,066	13
300	77,056	23
400	77,042	37
500	77,033	46
600	77,025	54
700	77,018	61
800	77,010	69
900	77,002	77
1000	76,993	86
1100	76,987	92
1200	76,982	97
1300	76,971	108
1400	76,963	116
1500	76,956	123
1600	76,947	132
1700	76,940	139
1800	76,932	147
1900	76,922	157
2000	76,912	167
2100	76,903	176
2200	76,893	186
2300	76,885	194
2400	76,872	207
2500	76,861	218
2600	76,845	234
2700	76,832	247

Verniz 5 (S-42)

Massa inicial da peça (Mi) 72,519		
Nº de ciclos	Massa após determinado nº de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
25	72,496	23
50	72,473	46
75	72,452	67
100	72,429	90
125	72,409	110
150	72,387	132
175	72,369	150
200	72,349	170
225	72,334	185
250	72,316	203
275	72,294	225
300	72,279	240
325	72,262	257
350	72,243	276
375	72,227	292
400	72,210	309

Verniz 6 (CS-17)

Massa inicial da peça (Mi) 73,140		
N° de ciclos	Massa após determinado n° de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
100	73,136	4
200	73,129	11
300	73,117	23
400	73,106	34
500	73,093	47
600	73,086	54
700	73,074	66
800	73,065	75
900	73,056	84
1000	73,045	95
1100	73,039	101
1200	73,028	112
1300	73,020	120
1400	73,010	130
1500	73,000	140
1600	72,988	152
1700	72,979	161
1800	72,967	173
1900	72,957	183
2000	72,947	193
2100	72,933	207
2200	72,920	220
2300	72,905	235
2400	72,893	247
2500	72,879	261

Verniz 6 (S-42)

Massa inicial da peça (Mi) 77,577		
N° de ciclos	Massa após determinado n° de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
25	77,557	20
50	77,535	42
75	77,515	62
100	77,496	81
125	77,477	100
150	77,455	122
175	77,432	145
200	77,416	161
225	77,398	179
250	77,379	198
275	77,361	216
300	77,348	229
325	77,330	247
350	77,316	261
375	77,300	277

Verniz 7 (CS-17)

Massa inicial da peça (Mi) 70,535		
N° de ciclos (ciclos)	Massa após determinado n° de ciclos (Mx)	Desgaste da peça (Mi-Mx)
100	70,535	0
200	70,528	7
300	70,521	14
400	70,507	28
500	70,497	38
600	70,493	42
700	70,482	53
800	70,472	63
900	70,461	74
1000	70,457	78
1100	70,443	92
1200	70,434	101
1300	70,421	114
1400	70,411	124
1500	70,394	141
1600	70,385	150
1700	70,373	162
1800	70,361	174
1900	70,348	187
2000	70,333	202

Verniz 7 (S-42)

Massa inicial da peça (Mi) 72,256		
N° de ciclos (ciclos)	Massa após determinado n° de ciclos (Mx)	Desgaste da peça (Mi-Mx)
25	72,230	26
50	72,201	55
75	72,175	81
100	72,151	105
125	72,126	130
150	72,102	154
175	72,079	177
200	72,056	200
225	72,032	224
250	72,015	241
275	71,983	273
300	71,965	291
325	71,947	309
350	71,931	325

Verniz 8 (CS-17)

Massa inicial da peça (Mi)		
75,112		
N° de ciclos	Massa após determinado n° de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
100	75,106	6
200	75,091	21
300	75,071	41
400	75,055	57
500	75,041	71
600	75,029	83
700	75,018	94
800	75,001	111
900	74,985	127
1000	74,963	149
1100	74,955	157
1200	74,945	167
1300	74,934	178
1400	74,922	190
1500	74,913	199
1600	74,902	210
1700	74,889	223
1800	74,877	235
1900	74,860	252
2000	74,847	265
2100	74,836	276
2200	74,822	290

Verniz 8 (S-42)

Massa inicial da peça (Mi)		
74,226		
N° de ciclos	Massa após determinado n° de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
25	74,201	25
50	74,183	43
75	74,160	66
100	74,138	88
125	74,115	111
150	74,093	133
175	74,070	156
200	74,050	176
225	74,030	196
250	74,014	212
275	73,995	231
300	73,978	248
325	73,962	264
350	73,948	278
375	73,931	295
400	73,919	307

Verniz 9 (CS-17)

Massa inicial da peça (Mi)		
75,502		
Nº de ciclos	Massa após determinado nº de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
100	75,492	10
200	75,475	27
300	75,458	44
400	75,441	61
500	75,423	79
600	75,411	91
700	75,398	104
800	75,385	117
900	75,371	131
1000	75,360	142
1100	75,345	157
1200	75,334	168
1300	75,321	181
1400	75,303	199
1500	75,291	211
1600	75,279	223
1700	75,267	235
1800	75,256	246
1900	75,244	258
2000	75,233	269
2100	75,220	282
2200	75,207	295
2300	75,194	308
2400	75,180	322
2500	75,164	338

Verniz 9 (S-42)

Massa inicial da peça (Mi)		
71,865		
Nº de ciclos	Massa após determinado nº de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
25	71,840	25
50	71,815	50
75	71,790	75
100	71,769	96
125	71,744	121
150	71,721	144
175	71,700	165
200	71,680	185
225	71,660	205
250	71,640	225
275	71,620	245
300	71,602	263
325	71,584	281
350	71,568	297
375	71,552	313
400	71,537	328
425	71,520	345
450	71,508	357

Verniz 10 (CS-17)

Massa inicial da peça (Mi)		
71,881		
N° de ciclos	Massa após determinado n° de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
100	71,879	2
200	71,874	7
300	71,863	18
400	71,849	32
500	71,837	44
600	71,830	51
700	71,816	65
800	71,805	76
900	71,793	88
1000	71,786	95
1100	71,779	102
1200	71,769	112
1300	71,762	119
1400	71,752	129
1500	71,741	140
1600	71,734	147
1700	71,724	157
1800	71,713	168
1900	71,703	178
2000	71,695	186
2100	71,688	193
2200	71,677	204
2300	71,668	213
2400	71,658	223
2500	71,647	234
2600	71,637	244
2700	71,627	254
2800	71,613	268
2900	71,600	281
3000	71,581	300

Verniz 10 (S-42)

Massa inicial da peça (Mi)		
73,222		
N° de ciclos	Massa após determinado n° de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
25	73,188	34
50	73,154	68
75	73,126	96
100	73,101	121
125	73,083	139
150	73,062	160
175	73,042	180
200	73,020	202
225	73,001	221
250	72,983	239
275	72,965	257
300	72,944	278
325	72,927	295
350	72,909	313

Verniz 11 (CS-17)

Massa inicial da peça (Mi) 73,118		
N° de ciclos (ciclos)	Massa após determinado n° de ciclos (Mx)	Desgaste da peça (Mi-Mx)
100	73,116	2
200	73,108	10
300	73,096	22
400	73,083	35
500	73,068	50
600	73,057	61
700	73,045	73
800	73,034	84
900	73,022	96
1000	73,014	104
1100	73,005	113
1200	72,995	123
1300	72,984	134
1400	72,973	145
1500	72,961	157
1600	72,952	166
1700	72,942	176
1800	72,924	194
1900	72,913	205
2000	72,902	216
2100	72,889	229
2200	72,878	240
2300	72,864	254
2400	72,851	267
2500	72,838	280
2600	72,822	296
2700	72,807	311

Verniz 11 (S-42)

Massa inicial da peça (Mi) 73,665		
N° de ciclos (ciclos)	Massa após determinado n° de ciclos (Mx)	Desgaste da peça (Mi-Mx)
25	73,634	31
50	73,603	62
75	73,572	93
100	73,549	116
125	73,527	138
150	73,505	160
175	73,484	181
200	73,462	203
225	73,442	223
250	73,422	243
275	73,403	262
300	73,385	280
325	73,364	301
350	73,343	322

Verniz 12 (CS-17)

Massa inicial da peça (Mi)		
71,237		
N° de ciclos	Massa após determinado n° de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
100	71,235	2
200	71,229	8
300	71,219	18
400	71,204	33
500	71,193	44
600	71,182	55
700	71,174	63
800	71,164	73
900	71,153	84
1000	71,145	92
1100	71,140	97
1200	71,128	109
1300	71,118	119
1400	71,106	131
1500	71,099	138
1600	71,091	146
1700	71,080	157
1800	71,070	167
1900	71,058	179
2000	71,045	192
2100	71,035	202
2200	71,020	217
2300	71,007	230
2400	70,990	247

Verniz 12 (S-42)

Massa inicial da peça (Mi)		
75,034		
N° de ciclos	Massa após determinado n° de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
25	74,998	36
50	74,959	75
75	74,931	103
100	74,905	129
125	74,880	154
150	74,853	181
175	74,828	206
200	74,805	229
225	74,781	253
250	74,761	273
275	74,742	292
300	74,723	311

Verniz 13 (CS-17)

Massa inicial da peça (Mi) 72,893		
N° de ciclos	Massa após determinado n° de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
100	72,887	6
200	72,872	21
300	72,856	37
400	72,833	60
500	72,813	80
600	72,797	96
700	72,778	115
800	72,768	125
900	72,752	141
1000	72,742	151
1100	72,732	161
1200	72,719	174
1300	72,705	188
1400	72,695	198
1500	72,684	209
1600	72,675	218
1700	72,664	229
1800	72,651	242
1900	72,638	255
2000	72,624	269
2100	72,610	283
2200	72,596	297

Verniz 13 (S-42)

Massa inicial da peça (Mi) 69,168		
N° de ciclos	Massa após determinado n° de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
25	69,132	36
50	69,096	72
75	69,065	103
100	69,035	133
125	69,007	161
150	68,979	189
175	68,954	214
200	68,929	239
225	68,901	267
250	68,858	310
275	68,832	336
300	68,801	367

Verniz 14 (CS-17)

Massa inicial da peça (Mi)		
70,556		
N° de ciclos	Massa após determinado n° de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
100	70,550	6
200	70,539	17
300	70,521	35
400	70,500	56
500	70,482	74
600	70,467	89
700	70,450	106
800	70,436	120
900	70,420	136
1000	70,407	149
1100	70,396	160
1200	70,381	175
1300	70,369	187
1400	70,355	201
1500	70,341	215
1600	70,328	228
1700	70,316	240
1800	70,300	256
1900	70,282	274
2000	70,265	291
2100	70,251	305
2200	70,232	324

Verniz 14 (S-42)

Massa inicial da peça (Mi)		
72,620		
N° de ciclos	Massa após determinado n° de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
25	72,584	36
50	72,545	75
75	72,512	108
100	72,482	138
125	72,454	166
150	72,427	193
175	72,400	220
200	72,374	246
225	72,350	270
250	72,329	291
275	72,308	312

Verniz 15 (CS-17)

Massa inicial da peça (Mi) 69,339		
N° de ciclos	Massa após determinado n° de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
100	69,329	10
200	69,317	22
300	69,302	37
400	69,290	49
500	69,274	65
600	69,257	82
700	69,244	95
800	69,220	119
900	69,202	137
1000	69,188	151
1100	69,168	171
1200	69,150	189
1300	69,135	204
1400	69,116	223
1500	69,100	239
1600	69,080	259
1700	69,062	277
1800	69,044	295
1900	69,025	314
2000	69,004	335
2100	68,984	355
2200	68,953	386
2300	68,941	398

Verniz 15 (S-42)

Massa inicial da peça (Mi) 73,321		
N° de ciclos	Massa após determinado n° de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
25	73,298	23
50	73,263	58
75	73,227	94
100	73,197	124
125	73,167	154
150	73,145	176
175	73,117	204
200	73,097	224
225	73,066	255
250	73,040	281
275	73,020	301
300	72,999	322
325	72,978	343
350	72,956	365

Verniz 16 (CS-17)

Massa inicial da peça (Mi)		
75,127		
Nº de ciclos (ciclos)	Massa após determinado nº de ciclos (Mx)	Desgaste da peça (Mi-Mx)
100	75,121	6
200	75,110	17
300	75,103	24
400	75,092	35
500	75,083	44
600	75,079	48
700	75,072	55
800	75,070	57
900	75,065	62
1000	75,061	66
1100	75,058	69
1200	75,051	76
1300	75,047	80
1400	75,042	85
1500	75,040	87
1600	75,034	93
1700	75,029	98
1800	75,024	103
1900	75,022	105
2000	75,019	108
2100	75,011	116
2200	75,007	120
2300	75,002	125
2400	74,997	130
2500	74,994	133
2600	74,990	137
2700	74,985	142
2800	74,978	149
2900	74,974	153
3000	74,969	158
3100	74,965	162
3200	74,960	167
3300	74,953	174
3400	74,947	180
3500	74,944	183
3600	74,939	188
3700	74,933	194
3800	74,927	200
3900	74,920	207
4000	74,919	208
4100	74,911	216
4200	74,904	223
4300	74,899	228
4400	74,893	234
4500	74,889	238
4600	74,886	241
4700	74,881	246
4800	74,875	252
4900	74,871	256
5000	74,863	264
5100	74,860	267
5200	74,858	269
5300	74,851	276
5400	74,847	280
5500	74,843	284
5600	74,837	290
5700	74,829	298
5800	74,825	302
5900	74,820	307
6000	74,815	312
6100	74,810	317
6200	74,805	322
6300	74,800	327
6400	74,793	334
6500	74,789	338
6600	74,785	342
6700	74,777	350
6800	74,773	354
6900	74,766	361
7000	74,761	366

Verniz 16 (S-42)

Massa inicial da peça (Mi)		
75,763		
N° de ciclos	Massa após determinado n° de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
25	75,725	38
50	75,698	65
75	75,669	94
100	75,654	109
125	75,642	121
150	75,631	132
175	75,623	140
200	75,615	148
225	75,611	152
250	75,605	158
275	75,598	165
300	75,594	169
325	75,590	173
350	75,586	177
375	75,583	180
400	75,580	183
425	75,576	187
450	75,574	189
475	75,568	195
500	75,553	210
525	75,534	229
550	75,514	249
575	75,492	271
600	75,478	285
625	75,474	289
650	75,470	293
675	75,466	297
700	75,460	303
725	75,456	307
750	75,450	313
775	75,443	320
800	75,438	325
825	75,434	329
850	75,427	336
875	75,423	340
900	75,420	343
925	75,413	350
950	75,409	354
975	75,406	357
1000	75,401	362
1025	75,372	391
1050	75,353	410
1075	75,332	431
1100	75,314	449

Verniz 17 (CS-17)

Massa inicial da peça (Mi) 71,859		
Nº de ciclos	Massa após determinado nº de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
100	71,846	13
200	71,827	32
300	71,811	48
400	71,796	63
500	71,782	77
600	71,770	89
700	71,757	102
800	71,747	112
900	71,741	118
1000	71,731	128
1100	71,724	135
1200	71,716	143
1300	71,708	151
1400	71,702	157
1500	71,698	161
1600	71,689	170
1700	71,685	174
1800	71,679	180
1900	71,674	185
2000	71,668	191
2100	71,662	197
2200	71,657	202
2300	71,651	208
2400	71,646	213
2500	71,642	217
2600	71,638	221
2700	71,631	228
2800	71,627	232
2900	71,622	237
3000	71,617	242
3100	71,610	249
3200	71,609	250
3300	71,608	251
3400	71,601	258
3500	71,598	261
3600	71,591	268
3700	71,589	270
3800	71,584	275
3900	71,580	279
4000	71,577	282
4100	71,572	287
4200	71,568	291
4300	71,563	296
4400	71,558	301
4500	71,555	304
4600	71,552	307
4700	71,547	312
4800	71,543	316
4900	71,538	321
5000	71,534	325
5100	71,530	329
5200	71,527	332
5300	71,517	342
5400	71,512	347
5500	71,508	351
5600	71,503	356
5700	71,496	363
5800	71,490	369
5900	71,485	374
6000	71,474	385
6100	71,468	391
6200	71,461	398

Verniz 17 (S-42)

Massa inicial da peça (Mi) 71,487		
Nº de ciclos	Massa após determinado nº de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
25	71,471	16
50	71,452	35
75	71,444	43
100	71,438	49
125	71,432	55
150	71,431	56
175	71,426	61
200	71,422	65
225	71,422	65
250	71,419	68
275	71,418	69
300	71,418	69
325	71,417	70
350	71,417	70
375	71,417	70
400	71,413	74
425	71,411	76
450	71,410	77
475	71,409	78
500	71,388	99
525	71,376	111
550	71,366	121
575	71,365	122
600	71,359	128
625	71,357	130
650	71,352	135
675	71,348	139
700	71,346	141
725	71,344	143
750	71,343	144
775	71,340	147
800	71,337	150
825	71,335	152
850	71,329	158
875	71,327	160
900	71,325	162
925	71,324	163
950	71,322	165
975	71,319	168
1000	71,302	185
1025	71,286	201
1050	71,276	211
1075	71,267	220
1100	71,261	226
1125	71,255	232
1150	71,246	241
1175	71,238	249
1200	71,233	254
1225	71,225	262
1250	71,220	267
1275	71,215	272
1300	71,209	278
1325	71,202	285
1350	71,197	290
1375	71,192	295
1400	71,187	300
1425	71,183	304
1450	71,179	308
1475	71,172	315
1500	71,151	336
1525	71,129	358

Verniz 18 (CS-17)

Massa inicial da peça (Mi) 74,313		
Nº de ciclos (ciclos)	Massa após determinado nº de ciclos (Mx)	Desgaste da peça (Mi-Mx)
100	74,305	8
200	74,298	15
300	74,287	26
400	74,279	34
500	74,270	43
600	74,265	48
700	74,261	52
800	74,252	61
900	74,243	70
1000	74,235	78
1100	74,228	85
1200	74,220	93
1300	74,215	98
1400	74,208	105
1500	74,201	112
1600	74,194	119
1700	74,188	125
1800	74,180	133
1900	74,176	137
2000	74,172	141
2100	74,165	148
2200	74,161	152
2300	74,154	159
2400	74,150	163
2500	74,144	169
2600	74,139	174
2700	74,131	182
2800	74,125	188
2900	74,120	193
3000	74,117	196
3100	74,109	204
3200	74,105	208
3300	74,097	216
3400	74,091	222
3500	74,085	228
3600	74,078	235
3700	74,071	242
3800	74,064	249
3900	74,054	259
4000	74,048	265
4100	74,044	269
4200	74,036	277
4300	74,028	285
4400	74,022	291
4500	74,013	300
4600	74,006	307
4700	74,000	313
4800	73,988	325
4900	73,980	333
5000	73,971	342
5100	73,961	352
5200	73,955	358
5300	73,945	368
5400	73,932	381
5500	73,923	390
5600	73,915	398
5700	73,910	403
5800	73,901	412
5900	73,891	422
6000	73,881	432
6100	73,874	439
6200	73,862	451
6300	73,852	461
6400	73,839	474
6500	73,827	486

Verniz 18 (S-42)

Massa inicial da peça (Mi)		
74,694		
Nº de ciclos	Massa após determinado nº de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
25	74,670	24
50	74,647	47
75	74,635	59
100	74,626	68
125	74,621	73
150	74,613	81
175	74,607	87
200	74,603	91
225	74,599	95
250	74,597	97
275	74,595	99
300	74,591	103
325	74,589	105
350	74,587	107
375	74,583	111
400	74,582	112
425	74,580	114
450	74,576	118
475	74,574	120
500	74,572	122
525	74,556	138
550	74,544	150
575	74,539	155
600	74,532	162
625	74,526	168
650	74,523	171
675	74,517	177
700	74,514	180
725	74,512	182
750	74,509	185
775	74,506	188
800	74,502	192
825	74,500	194
850	74,499	195
875	74,494	200
900	74,492	202
925	74,491	203
950	74,489	205
975	74,486	208
1000	74,486	208
1025	74,471	223
1050	74,460	234
1075	74,451	243
1100	74,446	248
1125	74,440	254
1150	74,435	259
1175	74,431	263
1200	74,426	268
1225	74,424	270
1250	74,422	272
1275	74,418	276
1300	74,413	281
1325	74,410	284
1350	74,409	285
1375	74,408	286
1400	74,402	292
1425	74,400	294
1450	74,399	295
1475	74,396	298
1500	74,393	301
1525	74,374	320
1550	74,359	335
1575	74,348	346
1600	74,335	359
1625	74,325	369
1650	74,319	375
1675	74,309	385
1700	74,302	392
1725	74,293	401
1750	74,289	405
1775	74,284	410
1800	74,275	419
1825	74,270	424
1850	74,262	432
1875	74,259	435
1900	74,255	439
1925	74,248	446
1950	74,244	450
1975	74,237	457
2000	74,231	463
2025	74,210	484
2050	74,191	503
2075	74,174	520

Verniz 9 (CS-17) - Massa inicial da peça (Mi) = 77,360		
Nº de ciclos (ciclos)	Massa após determinado nº de ciclos (Mx)	Desgaste da peça (Mi-Mx)
100	77,340	20
200	77,332	28
300	77,328	32
400	77,326	34
500	77,324	36
600	77,322	38
700	77,320	40
800	77,318	42
900	77,315	45
1000	77,313	47
1100	77,310	50
1200	77,308	52
1300	77,304	56
1400	77,300	60
1500	77,298	62
1600	77,295	65
1700	77,289	71
1800	77,286	74
1900	77,282	78
2000	77,278	82
2100	77,274	86
2200	77,269	91
2300	77,264	96
2400	77,262	98
2500	77,258	102
2600	77,253	107
2700	77,248	112
2800	77,245	115
2900	77,241	119
3000	77,238	122
3100	77,233	127
3200	77,228	132
3300	77,223	137
3400	77,221	139
3500	77,218	142
3600	77,213	147
3700	77,205	155
3800	77,203	157
3900	77,198	162
4000	77,195	165
4100	77,190	170
4200	77,186	174
4300	77,182	178
4400	77,178	182
4500	77,175	185
4600	77,167	193
4700	77,162	198
4800	77,156	204
4900	77,154	206
5000	77,151	209
5100	77,148	212
5200	77,143	217
5300	77,137	223
5400	77,133	227
5500	77,128	232
5600	77,125	235
5700	77,119	241
5800	77,112	248
5900	77,109	251
6000	77,108	252
6100	77,105	255
6200	77,102	258
6300	77,096	264
6400	77,093	267
6500	77,089	271
6600	77,087	273
6700	77,079	281
6800	77,075	285
6900	77,072	288
7000	77,071	289
7100	77,065	295
7200	77,061	299
7300	77,056	304
7400	77,054	306
7500	77,052	308
7600	77,046	314
7700	77,042	318
7800	77,038	322
7900	77,034	326
8000	77,031	329
8100	77,027	333
8200	77,020	340
8300	77,014	346
8400	77,012	348
8500	77,009	351
8600	77,006	354
8700	77,003	357
8800	76,997	363
8900	76,993	367
9000	76,991	369

Verniz 19 (S-42)

Massa inicial da peça (Mi)		
72,746		
Nº de ciclos	Massa após determinado nº de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
25	72,711	35
50	72,705	41
75	72,696	50
100	72,688	58
125	72,681	65
150	72,677	69
175	72,668	78
200	72,665	81
225	72,662	84
250	72,660	86
275	72,657	89
300	72,653	93
325	72,651	95
350	72,648	98
375	72,646	100
400	72,644	102
425	72,640	106
450	72,640	106
475	72,640	106
500	72,636	110
525	72,620	126
550	72,608	138
575	72,602	144
600	72,594	152
625	72,590	156
650	72,586	160
675	72,580	166
700	72,576	170
725	72,573	173
750	72,571	175
775	72,569	177
800	72,568	178
825	72,565	181
850	72,562	184
875	72,562	184
900	72,559	187
925	72,557	189
950	72,555	191
975	72,552	194
1000	72,551	195
1025	72,532	214
1050	72,518	228
1075	72,506	240
1100	72,494	252
1125	72,492	254
1150	72,486	260
1175	72,479	267
1200	72,472	274
1225	72,469	277
1250	72,466	280
1275	72,459	287
1300	72,456	290
1325	72,451	295
1350	72,448	298
1375	72,444	302
1400	72,440	306
1425	72,434	312
1450	72,431	315
1475	72,429	317
1500	72,425	321
1525	72,406	340
1550	72,387	359
1575	72,374	372
1600	72,360	386
1625	72,349	397
1650	72,340	406
1675	72,330	416
1700	72,319	427
1725	72,306	440
1750	72,298	448

Verniz 20 (CS-17)

Massa inicial da peça (Mi)		
68,527		
N° de ciclos (ciclos)	Massa após determinado n° de ciclos (Mx)	Desgaste da peça (Mi-Mx)
100	68,520	7
200	68,509	18
300	68,503	24
400	68,495	32
500	68,492	35
600	68,490	37
700	68,486	41
800	68,482	45
900	68,481	46
1000	68,475	52
1100	68,471	56
1200	68,464	63
1300	68,459	68
1400	68,456	71
1500	68,451	76
1600	68,447	80
1700	68,440	87
1800	68,438	89
1900	68,432	95
2000	68,429	98
2100	68,423	104
2200	68,419	108
2300	68,413	114
2400	68,408	119
2500	68,403	124
2600	68,397	130
2700	68,390	137
2800	68,384	143
2900	68,380	147
3000	68,376	151
3100	68,371	156
3200	68,363	164
3300	68,356	171
3400	68,350	177
3500	68,342	185
3600	68,338	189
3700	68,334	193
3800	68,328	199
3900	68,323	204
4000	68,315	212
4100	68,312	215
4200	68,309	218
4300	68,299	228
4400	68,293	234
4500	68,288	239
4600	68,282	245
4700	68,278	249
4800	68,273	254
4900	68,268	259
5000	68,263	264
5100	68,257	270
5200	68,250	277
5300	68,245	282
5400	68,238	289
5500	68,233	294
5600	68,229	298
5700	68,217	310

Verniz 20 (S-42)

Massa inicial da peça (Mi) 70,387		
N° de ciclos (ciclos)	Massa após determinado n° de ciclos (Mx)	Desgaste da peça (Mi-Mx)
25	70,357	30
50	70,338	49
75	70,323	64
100	70,311	76
125	70,302	85
150	70,294	93
175	70,289	98
200	70,284	103
225	70,279	108
250	70,276	111
275	70,269	118
300	70,266	121
325	70,262	125
350	70,259	128
375	70,257	130
400	70,251	136
425	70,250	137
450	70,247	140
475	70,244	143
500	70,242	145
525	70,216	171
550	70,196	191
575	70,185	202
600	70,175	212
625	70,164	223
650	70,156	231
675	70,148	239
700	70,139	248
725	70,133	254
750	70,127	260
775	70,119	268
800	70,110	277
825	70,106	281
850	70,100	287
875	70,091	296
900	70,085	302
925	70,078	309
950	70,073	314
975	70,068	319
1000	70,063	324
1025	70,036	351
1050	70,010	377
1075	69,999	388

Verniz 21 (CS-17)

Massa inicial da peça (Mi) = 73,983		
Nº de ciclos (ciclos)	Massa após determinado nº de ciclos (Mx)	Desgaste da peça (Mi-Mx)
100	73,971	12
200	73,958	25
300	73,943	40
400	73,932	51
500	73,923	60
600	73,910	73
700	73,901	82
800	73,887	96
900	73,880	103
1000	73,874	109
1100	73,866	117
1200	73,856	127
1300	73,848	135
1400	73,841	142
1500	73,833	150
1600	73,823	160
1700	73,814	169
1800	73,807	176
1900	73,798	185
2000	73,793	190
2100	73,783	200
2200	73,774	209
2300	73,766	217
2400	73,759	224
2500	73,752	231
2600	73,745	238
2700	73,737	246
2800	73,729	254
2900	73,726	257
3000	73,713	270
3100	73,707	276
3200	73,705	278
3300	73,699	284
3400	73,692	291
3500	73,687	296
3600	73,682	301
3700	73,676	307
3800	73,664	319
3900	73,660	323
4000	73,653	330
4100	73,649	334
4200	73,645	338
4300	73,640	343
4400	73,636	347
4500	73,630	353
4600	73,623	360
4700	73,618	365
4800	73,613	370
4900	73,610	373
5000	73,605	378
5100	73,600	383
5200	73,594	389
5300	73,589	394
5400	73,585	398
5500	73,580	403
5600	73,575	408
5700	73,571	412
5800	73,564	419
5900	73,558	425
6000	73,557	426
6100	73,551	432
6200	73,545	438
6300	73,539	444
6400	73,535	448
6500	73,531	452
6600	73,526	457
6700	73,521	462
6800	73,515	468
6900	73,509	474
7000	73,505	478
7100	73,498	485
7200	73,495	488

Verniz 21 (S-42)

Massa inicial da peça (Mi)		
71,574		
Nº de ciclos	Massa após determinado nº de ciclos	Desgaste da peça
(ciclos)	(Mx)	(Mi-Mx)
25	71,533	41
50	71,526	48
75	71,516	58
100	71,507	67
125	71,500	74
150	71,495	79
175	71,493	81
200	71,490	84
225	71,484	90
250	71,481	93
275	71,477	97
300	71,475	99
325	71,472	102
350	71,469	105
375	71,469	105
400	71,465	109
425	71,464	110
450	71,463	111
475	71,461	113
500	71,458	116
525	71,440	134
550	71,432	142
575	71,421	153
600	71,414	160
625	71,407	167
650	71,402	172
675	71,398	176
700	71,394	180
725	71,393	181
750	71,387	187
775	71,383	191
800	71,379	195
825	71,377	197
850	71,376	198
875	71,369	205
900	71,368	206
925	71,364	210
950	71,362	212
975	71,361	213
1000	71,356	218
1025	71,334	240
1050	71,318	256
1075	71,306	268
1100	71,293	281
1125	71,281	293
1150	71,272	302
1175	71,259	315
1200	71,251	323
1225	71,243	331
1250	71,233	341
1275	71,227	347
1300	71,219	355
1325	71,208	366
1350	71,199	375
1375	71,193	381

Verniz 22 (CS-17)

Massa inicial da peça (Mi) = 73,008		
Nº de ciclos (ciclos)	Massa após determinado nº de ciclos (Mx)	Desgaste da peça (Mi-Mx)
100	72,992	16
200	72,975	33
300	72,954	54
400	72,941	67
500	72,930	78
600	72,913	95
700	72,900	108
800	72,890	118
900	72,883	125
1000	72,874	134
1100	72,866	142
1200	72,858	150
1300	72,850	158
1400	72,844	164
1500	72,837	171
1600	72,828	180
1700	72,821	187
1800	72,814	194
1900	72,806	202
2000	72,801	207
2100	72,792	216
2200	72,783	225
2300	72,779	229
2400	72,771	237
2500	72,765	243
2600	72,756	252
2700	72,747	261
2800	72,740	268
2900	72,727	281
3000	72,720	288
3100	72,713	295
3200	72,705	303
3300	72,698	310
3400	72,694	314
3500	72,688	320
3600	72,682	326
3700	72,676	332
3800	72,667	341
3900	72,661	347
4000	72,655	353
4100	72,646	362
4200	72,643	365
4300	72,635	373
4400	72,628	380
4500	72,622	386
4600	72,617	391
4700	72,610	398
4800	72,605	403
4900	72,597	411
5000	72,592	416
5100	72,589	419
5200	72,578	430
5300	72,572	436
5400	72,564	444
5500	72,560	448
5600	72,551	457
5700	72,548	460
5800	72,536	472
5900	72,530	478
6000	72,528	480
6100	72,521	487
6200	72,514	494
6300	72,503	505

Verniz 22 (S-42) - Massa inicial da peça (Mi) = 74,802		
Nº de ciclos (ciclos)	Massa após determinado nº de ciclos (Mx)	Desgaste da peça (Mi-Mx)
25	74,775	27
50	74,749	53
75	74,739	63
100	74,727	75
125	74,719	83
150	74,713	89
175	74,710	92
200	74,703	99
225	74,697	105
250	74,694	108
275	74,690	112
300	74,685	117
325	74,681	121
350	74,677	125
375	74,676	126
400	74,673	129
425	74,668	134
450	74,667	135
475	74,663	139
500	74,663	139
525	74,645	157
550	74,635	167
575	74,627	175
600	74,619	183
625	74,615	187
650	74,610	192
675	74,605	197
700	74,600	202
725	74,597	205
750	74,593	209
775	74,589	213
800	74,587	215
825	74,582	220
850	74,578	224
875	74,578	224
900	74,575	227
925	74,570	232
950	74,568	234
975	74,561	241
1000	74,559	243
1025	74,540	262
1050	74,528	274
1075	74,517	285
1100	74,509	293
1125	74,503	299
1150	74,495	307
1175	74,491	311
1200	74,485	317
1225	74,480	322
1250	74,474	328
1275	74,471	331
1300	74,467	335
1325	74,460	342
1350	74,454	348
1375	74,453	349
1400	74,448	354
1425	74,446	356
1450	74,441	361
1475	74,437	365
1500	74,434	368
1525	74,417	385
1550	74,398	404
1575	74,383	419
1600	74,372	430
1625	74,360	442
1650	74,348	454
1675	74,340	462
1700	74,330	472
1725	74,320	482
1750	74,312	490
1775	74,301	501
1800	74,292	510

Verniz 23 (CS-17)

Massa inicial da peça (Mi) 74,066		
Nº de ciclos (ciclos)	Massa após determinado nº de ciclos (Mx)	Desgaste da peça (Mi-Mx)
100	74,057	9
200	74,039	27
300	74,027	39
400	74,015	51
500	74,010	56
600	74,001	65
700	73,997	69
800	73,993	73
900	73,985	81
1000	73,976	90
1100	73,970	96
1200	73,964	102
1300	73,953	113
1400	73,950	116
1500	73,945	121
1600	73,937	129
1700	73,932	134
1800	73,927	139
1900	73,922	144
2000	73,915	151
2100	73,909	157
2200	73,903	163
2300	73,897	169
2400	73,891	175
2500	73,889	177
2600	73,882	184
2700	73,874	192
2800	73,870	196
2900	73,864	202
3000	73,860	206
3100	73,856	210
3200	73,852	214
3300	73,849	217
3400	73,845	221
3500	73,840	226
3600	73,832	234
3700	73,828	238
3800	73,823	243
3900	73,819	247
4000	73,814	252
4100	73,809	257
4200	73,802	264
4300	73,795	271
4400	73,789	277
4500	73,783	283
4600	73,773	293
4700	73,769	297
4800	73,762	304
4900	73,756	310
5000	73,745	321
5100	73,738	328
5200	73,733	333
5300	73,728	338
5400	73,721	345
5500	73,716	350
5600	73,712	354
5700	73,707	359
5800	73,701	365
5900	73,695	371
6000	73,690	376
6100	73,685	381
6200	73,680	386
6300	73,677	389
6400	73,673	393
6500	73,668	398
6600	73,664	402
6700	73,658	408
6800	73,652	414
6900	73,647	419
7000	73,643	423
7100	73,638	428
7200	73,629	437
7300	73,622	444
7400	73,617	449
7500	73,612	454
7600	73,603	463
7700	73,597	469

Verniz 23 (S-42)

Massa inicial da peça (Mi) 74,938		
Nº de ciclos (ciclos)	Massa após determinado nº de ciclos (Mx)	Desgaste da peça (Mi-Mx)
25	74,912	26
50	74,876	62
75	74,875	63
100	74,874	64
125	74,869	69
150	74,864	74
175	74,861	77
200	74,857	81
225	74,850	88
250	74,850	88
275	74,848	90
300	74,842	96
325	74,840	98
350	74,838	100
375	74,837	101
400	74,835	103
425	74,832	106
450	74,831	107
475	74,831	107
500	74,826	112
525	74,810	128
550	74,795	143
575	74,785	153
600	74,777	161
625	74,768	170
650	74,760	178
675	74,751	187
700	74,749	189
725	74,745	193
750	74,740	198
775	74,737	201
800	74,733	205
825	74,725	213
850	74,722	216
875	74,721	217
900	74,716	222
925	74,714	224
950	74,710	228
975	74,706	232
1000	74,705	233
1025	74,686	252
1050	74,669	269
1075	74,655	283
1100	74,644	294
1125	74,632	306
1150	74,620	318
1175	74,610	328
1200	74,600	338
1225	74,593	345
1250	74,582	356
1275	74,573	365
1300	74,566	372
1325	74,554	384
1350	74,549	389
1375	74,542	396
1400	74,534	404
1425	74,528	410