

DESENVOLVIMENTO DE VERNIZ PU BICOMPONENTE DE ALTA TECNOLOGIA PARA SUBSTRATO EM MADEIRA

Suelen de Jesus Lima¹

Josiane da Rocha Silvano das Neves²

Resumo: As indústrias químicas estão investindo em desenvolvimento de diferentes formulações que permitem a funcionalidade e tecnologia em um determinado substrato. O mercado está bastante competitivo pela otimização de produtos em uma determinada superfície moveleira. Diante disso, o presente trabalho tem como propósito realizar o desenvolvimento de verniz poliuretano (PU) para o setor moveleiro, com a finalidade de implantar o projeto de produtos de alta tecnologia para a linha moveleira. O atual estudo foi realizado considerando testes físico-químicos no verniz com a seleção inicial de cinco formulações e a partir de ensaios selecionou-se a formulação ideal para o sistema. Desta forma o projeto apresentou resultados satisfatórios com a fórmula FE, nos ensaios realizados como: dureza, secagem, viscosidade, *cold check* e resistência química. O excelente desempenho dessa formulação foi principalmente característico das matérias-primas utilizadas, como a resina e o isocianato. Atualmente as indústrias moveleiras buscam revestimentos que valorizam o móvel desde sua estética até mesmo a funcionalidade dada ao substrato. Os clientes atuais estão cada vez mais exigentes quanto a qualidade do produto utilizado a em móveis de alto padrão, pois buscam performance ao verniz, além do verniz realçar o aspecto da madeira, é comum ser utilizado para proteger o móvel contra a umidade. A formulação desenvolvida é apropriada para características de excelentes propriedades que serão apresentadas no decorrer do estudo.

Palavras-chave: Verniz. Isocianato. Formulação. Poliuretano

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de tintas e vernizes, possui um mercado muito competitivo. Esse cenário acelera as indústrias a buscarem alternativas e novas tecnologias. As indústrias de vernizes desenvolvem e pesquisam diariamente produtos que atendam às exigências do cliente e até mesmo superem as expectativas.

Uma indústria química de Santa Catarina, tem como projeto o desenvolvimento de verniz de alta performance agregando características no produto acabado, a partir de testes laboratoriais identificando a formulação ideal para atender

¹ Graduanda em Engenharia Química. E-mail: suelendejesuslima@hotmail.com.br

² Profa. Dra em Engenharia Química. E-mail: josiane.neves@satc.edu.br

o cliente em sua necessidade. O presente trabalho propõe o desenvolvimento de vernizes poliuretanos (PU) para indústria moveleira, a base de solvente com proporções estequiométricas de isocianato (NCO) e o número de hidroxilas (OH) livre na resina. O intuito do projeto é agregar um valor estético e funcional a madeira, trata-se de um substrato nobre com necessidade de proteção superficial, tanto contra a simples sujidade, mas sobretudo contra as alterações devidas a reações químicas dos seus elementos constituintes, em particular por efeito da radiação ultravioleta (UV) e de oxidações, além da degradação biológica, que é em grande parte também controlada com as mesmas soluções de proteção contra os agentes químicos e físicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os principais fundamentos teóricos relativos ao tema, bem como as principais matérias-primas e características do verniz poliuretano.

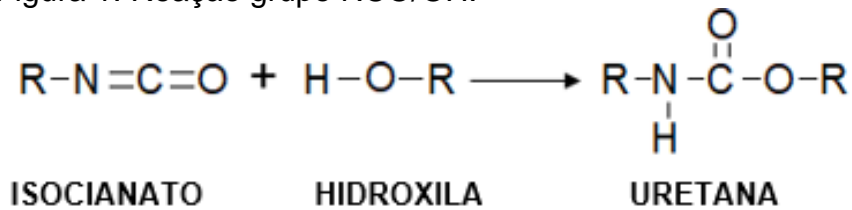
2.1 SISTEMA POLIURETANO (PU)

Segundo Cangemi, Santos e Neto (2009), o poliuretano é um polímero com grande versatilidade, com diversas aplicações na fabricação de tintas, vernizes, espumas e colas. Em 1849, Wurtz e Hofmann obtiveram a química dos poliuretanos através da reação entre um isocianato e um composto hidroxílico. No ano de 1937 esse composto foi patenteado por Otto Bayer e desde então a tecnologia dos polímeros possui grandes avanços tecnológicos e de alto desempenho.

Conforme Ismail et al. (2016) e Oliveira (2018), os sistemas uretânicos são obtidos a partir da reação entre os grupos de isocianatos $-N=C=O$ e os grupos $-OH$. O pré-polímero de poliuretano e o polímero hidroxilado são embalados e vendidos comercialmente separados.

De acordo com Macedo e Protzek (2013) e Oliveira (2018), a reação resultante do grupo $-N=C=O$ e $-OH$, formam vernizes ou também chamados de filme termofixo de elevada dureza. Na Fig. 1 é possível visualizar a representação esquemática da reação química entre o grupo NCO/OH.

Figura 1: Reação grupo NCO/OH.



Fonte: Adaptado de Pereira (2010, p. 15)

Reis (2012), afirma que vernizes ou tintas fabricadas com sistemas PU são de alta performance, alta resistência a agentes químicos, resistência a abrasão e retenção de cor e brilho, com excelente resistência aos raios ultravioleta, especialmente as resinas obtidas com isocianatos alifáticos.

2.2 VERNIZ POLIURETANO (PU)

Segundo Oliveira (2018), vernizes são compostos bicomponentes e incolores, a principal característica é a formação de uma película superficial sólida protetora do substrato aplicado. O agente formador de filme seco de verniz é a resina.

No segmento de tintas e vernizes, a reação entre R-N=C=O e R'-OH para a formação dos filmes dos vernizes uretânicos originam os sistemas poliuretano, principalmente produtos de alta performance em relação a aplicabilidade desse sistema em uma determinada funcionalidade (FAZENDA, 2005).

2.3 RESINA POLIÉSTER

Dabove (2013) e Oliveira (2017), afirmam que o termo poliéster se refere ao principal componente estrutural das cadeias nos quais o polímero é composto. O grupo funcional éster em resina poliéster é obtido por meio da reação de condensação entre um poliálcool e um ácido policarboxílico.

De acordo com Santos, Silva e Silva (2012), resina poliéster é derivada de reações de álcool com ácido, para formação do polímero. É necessário que o álcool possua dois ou mais grupos hidroxílicos (-OH) conhecido como diálcool e o ácido possuir dois ou mais grupos carboxílicos (RCOH) por molécula conhecido como diácido ou seu anidrido. O produto resultante apresentará diversos grupos ésteres.

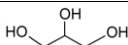
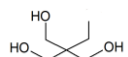
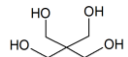
2.4 POLIÁLCOOIS

Segundo Carvalho (2016), os poliálcoois utilizados para preparação de resina poliéster se destacam o glicerol (GLI), trimetilolpropano (TMP) e o pentaeritritol (PE). Os poliálcoois possuem um importante papel na fabricação de resinas quando utilizada como reagente inicial durante a etapa de alcoólise, devido as características finais obtidas após a etapa de esterificação e produção da resina.

Meneghetti e Brito (2013), afirmam que o processo de transesterificação ou alcoólise consiste na reação entre um éster e um álcool, com formação de outro éster e outro álcool. A reação química está relacionada a transformação de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal, com poliálcoois de cadeia curta como glicerina, trimetilolpropano e pentaeritritol, na presença de catalisadores.

No Qd. 1 é possível visualizar as estruturas e descrições dos poliálcoois mais utilizados na produção de resinas e as propriedades do produto final.

Quadro 1: Poliálcoois e suas propriedades.

Poliálcoois	Estrutura Química	Propriedades
Glicerina		Dureza e flexibilidade.
Trimetilolpropano		Dureza, flexibilidade e resistência.
Pentaeritritol		Dureza.

Fonte: Adaptado de Carvalho (2016, p.30)

Com diferentes poliálcoois disponíveis no mercado é possível obter-se formulações de alto desempenho a fim de se obter características finais, seja nas resinas ou vernizes e tintas.

2.4.1 Glicerol

Conforme Vollhardt e Shore (2013), o glicerol $C_3H_8O_3$, popularmente conhecido como glicerina, e de acordo com a nomenclatura da IUPAC, é também conhecido quimicamente como 1,2,3-propanotriol. Essa substância é um tri álcool com três carbonos.

De acordo com Santos (2008), o nome glicerol provém da palavra grega *glykys*, doce. A glicerina em temperatura ambiente apresenta-se como um líquido

viscoso, incolor, com sabor adocicado, higroscópico, com ponto de ebulição de 290°C. Amplamente empregado em formulações de resinas, devido ao baixo custo e por apresentar alto ponto de ebulição, permitindo que a polimerização possa ser conduzida em temperaturas elevadas. O glicerol é obtido a partir de fontes naturais ou petroquímica com pureza acima de 95%.

2.4.2 Trimetilolpropano (TMP)

Segundo Santos (2008), o trimetilolpropano $C_6H_{14}O_3$ possui temperatura de fusão de 58 °C e de ebulição de 289 °C, sua estrutura confere características de resistência química quando utilizado para modificar óleos vegetais. A estrutura do trimetilolpropano TMP é bastante semelhante ao glicerol, porém as hidroxilas primárias conferem maior homogeneidade em termos de reatividade à molécula de TMP em comparação com o glicerol que possui uma hidroxila secundária e duas primárias.

De acordo com Wicks et al. (2007), o TMP é bastante utilizado, mas sua taxa de esterificação é mais lenta comparado com o glicerol. Os grupos de álcoois do TMP são primários, o que fornece uma distribuição mais estreita de peso molecular, e resinas com uma viscosidade um pouco menor quando comparada com resinas à base de glicerol.

2.4.3 Pentaeritritol (PE)

Segundo Carvalho (2016), o pentaeritritol $C_5H_{12}O_4$ possui uma temperatura de fusão de 250 °C. Esse poliálcool é um pó cristalino branco, inodoro e não higroscópico.

No Qd. 1 é possível visualizar a configuração estrutural e a funcionalidade do composto pentaeritritol, contendo quatro grupos hidroxilas (-OH) primárias, obtendo facilidade de reação e em seus derivados maior resistência ao calor, luz e umidade.

De acordo com Wicks et al. (2007), é comum a utilização desse poliálcool na fabricação de resinas, utilizadas em formulações de diferentes vernizes e tintas, com o principal objetivo de garantir a melhor propriedade e característica final do

produto, tais como: aderência, boa secagem, durabilidade, resistência a umidade, calor, luz, estabilidade de cor e alto brilho.

2.5 ISOCIANATO (NCO)

Conforme Fazenda (2005); Wicks et al. (2007), o isocianato é um composto orgânico de grupo NCO. Composto por átomos de nitrogênio (N), carbono (C) e oxigênio (O). A fórmula geral do isocianato é representada por $R(N=C=O)_n$, onde R é o radical de grupos aromáticos, alifáticos ou cíclicos e o “n” representa a funcionalidade, podendo variar de dois (diisocianato) até quatro (poliisocianato).

Szycher (2013), afirma que sistemas poliuretânicos podem ser produzidos com isocianatos aromáticos ou alifáticos, a escolha do isocianato irá interferir diretamente na forma final do polímero e sua reatividade depende da sua estrutura química, cada grupo reativo reage e origina filmes com elevado grau de reticulação.

2.5.1 Diisocianato de hexametileno (HDI)

Conforme Campani (2009) e Vilar (2004), o hexametileno diisocianato $C_8H_{12}N_2O_2$ é também conhecido quimicamente pela nomenclatura da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), como 1,6-diisocianato-hexano. Os diisocianatos alifáticos possuem como vantagem em poliuretanos a resistência a degradação pelos raios ultravioleta (UV) do sol e resistência à abrasão.

2.6 SOLVENTE

De acordo com Fazenda (2005), o solvente é um produto usado para solubilizar ou dissolver. Na composição de revestimentos, é geralmente usado para dissolver a resina e manter todos os componentes em uma mistura homogênea. As propriedades físicas da película seca são diretamente afetadas pelos solventes, contribuindo para o nivelamento, controlando a taxa de evaporação e influenciando parâmetros de aparência final, tal como o brilho.

Matos (2017), afirma que essa substância química proporciona uma viscosidade adequada para que se aplique no revestimento permitindo a formação da película. Os sistemas base solvente são divididos em: hidrocarbonetos aromáticos,

hidrocarbonetos alifáticos, álcoois, cetonas, ésteres, éteres, hidrocarbonetos halogenados e outros solventes orgânicos.

2.7 RELAÇÃO NCO/OH

Conforme Santos, Neto e Chierice (2014), a relação entre NCO/OH envolve os principais grupos reativos presentes na resina e isocianato. Geralmente a relação é feita para quantidade estequiométrica, de maneira que não sobre grupos radicais.

De acordo com Fazenda (2005), os poliuretanos e isocianatos são comercializados em embalagens diferentes, e em certo tempo antes da aplicação do produto é realizada a mistura. O sistema é formulado conforme a equivalência estequiométrica NCO ou OH. O cálculo é proporcional ao número de gramas de isocianato necessários para reagir com 1 g de hidroxila na proporção NCO/OH.

O teor de hidroxila é fornecido pelo fornecedor da matéria-prima conforme a especificação do produto, da mesma forma, o teor de isocianato. Esses dados fornecidos são expressos em sólidos de resina ou solução de resina total.

Segundo Chapman e Hall (1993), por sub reticulação (*under-crosslinking*), significa usar uma razão NCO/OH menor que 1:1, o filme de poliuretano geralmente se torna mais macio e mais flexível, menos resistente às intempéries e menos resistente a solventes e produtos químicos. Por outro lado, super reticulação (*over-crosslinking*), usando uma relação NCO/OH maior que 1:1, os filmes resultantes tendem a ser mais resistentes e resistentes a produtos químicos.

2.8 ADITIVOS

Segundo Wicks JR et al. (2007), os aditivos são incluídos em pequenas quantidades numa determinada formulação, influenciando no revestimento, manufatura, estabilidade, aplicabilidade, qualidade e aspecto do filme aplicado.

Fazenda (2005), afirma que, na composição de uma formulação, o total de aditivos não excede a 5% e são divididos por função e não por composição química ou forma física. Os aditivos de cinética (secante, catalisador, antipele), reológico (espessante, antiescorrimento), processo (surfactante, umectante, dispersante, antiespumante, nivelante) e preservação (biocidas, estabilizante de ultravioleta).

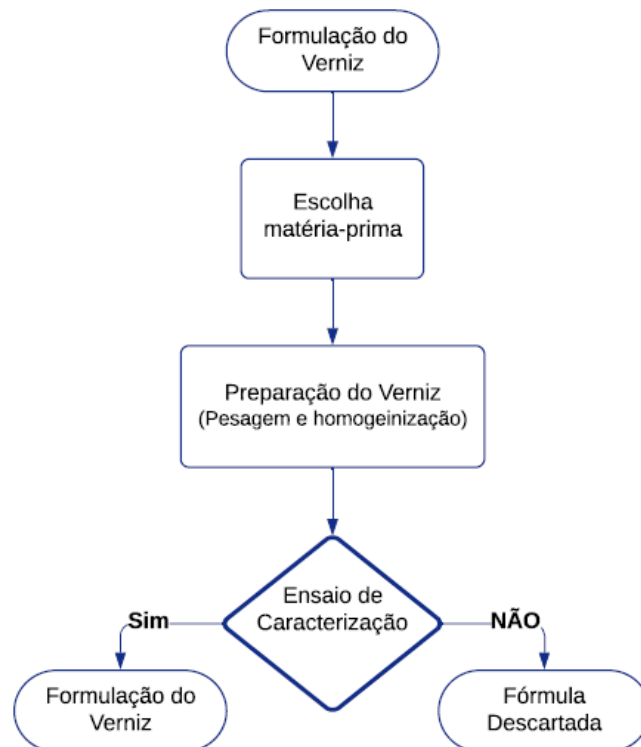
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Esta seção abordará a metodologia de ensaios que foram realizados. A Empresa Farben S/A Indústria Química, localizada no município de Içara/SC, disponibilizou o laboratório de desenvolvimento de tintas, equipamentos, bem como o fornecimento das matérias-primas para a realização do projeto.

3.1 FLUXOGRAMA DO PROJETO

Na Fig. 2 está esquematizado o fluxograma do projeto, contendo as etapas de desenvolvimento e cálculos para a aprovação e desenvolvimento da melhor formulação para um verniz de alta performance.

Figura 2: Fluxograma do projeto.



Fonte: Do autor (2019)

3.2 FORMULAÇÃO DO VERNIZ

Para o desenvolvimento das formulações de verniz realizou-se: o cálculo estequiométrico proporcional para cada formulação, o estudo de resinas poliésteres modificados em diferentes poliálcoois e o levantamento do isocianato alifático.

3.3 ESCOLHA DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Realizado os cálculos estequiométricos de acordo com a característica de cada formulação em combinação de resina e isocianato. Utilizou-se aditivos aceleradores de reação para obter-se uma secagem rápida, porém sem alterar as características do tempo de vida útil (*pot life*). E também aditivos de superfície para estética do filme, como o deslizamento superficial com toque suave (*slip*).

3.3.1 Resina

Inicialmente, realizou-se um levantamento, verificando as principais matérias-primas que possuem nas formulações de resinas poliésteres.

A partir das informações, selecionou-se resinas com as mesmas matérias-primas com intuito de manter as propriedades e alterar os poliálcoois. A fim de avaliar as diferentes propriedades dos poliálcoois em resinas poliésteres, selecionou-se resinas de mesmo óleo, anidrido, porém de diferentes poliálcoois. As resinas selecionadas são a base de solvente, óleo de coco, anidrido ftálico, e poliálcoois de glicerol, trimetilolpropano e pentaeritritol.

Conforme os dados fornecidos pelo fornecedor da matéria-prima, na Tab.1 são apresentadas as especificações das resinas avaliadas no projeto referentes aos percentuais de OH e quantidade de sólidos. Vale ressaltar que se realizou a média da faixa de especificação a fim de obter apenas um valor para os cálculos a seguir.

Tabela 1: Especificações das resinas.

Resina	Poliálcool	% OH	Sólidos
Resina 1	Pentaeritritol	3,3%	60%
Resina 2	Glicerina	2,6%	60%
Resina 3	Trimetilolpropano	3,6%	75%

Fonte: Do autor (2019)

3.3.2 Isocianato

Após a seleção das resinas, buscou-se isocianatos com diferentes propriedades, para formulação do verniz PU sendo então selecionados os isocianatos alifáticos. Na Tab. 2 são apresentadas apenas a média das especificações dos endurecedores baseados nos boletins técnicos dos fornecedores de cada matéria-prima, a fim de obter-se apenas um valor para realizar os cálculos estequiométricos.

Tabela 2: Especificações endurecedores.

Isocianato	Grupo	% NCO	Sólidos
Endurecedor 1	Alifático	16,4%	75%
Endurecedor 2	Alifático	19,8%	90%

Fonte: Do autor (2019)

3.3.3 Solução de solvente

Com diversas tecnologias de revestimentos, a exigência de diferentes solventes conforme suas propriedades e concentrações é comum nas formulações. Para isso foi necessário desenvolver uma solução de solvente afim de ajustar o tempo de escoamento do verniz. Para o tempo de escoamento do verniz ficou determinado uma faixa de 13 – 16 s, valores baseados em especificações internas da Empresa. A solução de solventes é formulada de acordo com a propriedade físico-química de cada substância, na Tab. 3 é exposto as características das substâncias utilizadas no estudo, especificado pelo fornecedor da matéria-prima.

Tabela 3: Propriedade físico-química da solução.

Solvente	Quantidade (%)	Peso Molecular (g/mol)
Acetato de N-Butila	30,00	116,18
Metil Etil Cetona	25,00	72,10
Dowanol PMA	20,00	132,20
Diisobutil Cetona	25,00	142,24

Fonte: Do autor (2019).

3.3.4 Aditivos

Os aditivos testados foram disponibilizados pelos fornecedores. Cada aditivo em teste possui uma determinada quantidade ideal para ser utilizado em uma determinada formulação, no qual cada fornecedor especifica em seu produto. Na Tab.4 está a relação de aditivos e suas respectivas composições. Os aditivos utilizados são aditivos reativos de superfície.

Tabela 4: Propriedades dos aditivos.

Aditivos Reativos	Composição	Dosagem recomendada (%)	Propriedades	Índice de OH	Não voláteis (%)
Aditivo de Superfície 1	Solução de um copolímero di-metil polissiloxano, hidroxil funcional, poliéter modificado	0,1 – 5	Aumenta a resistência a riscos.	Aprox. 80	52
Aditivo de Superfície 2	Di-metil polissiloxano poliéter modificado	0,05 - 1	Umectação do substrato e o nivelamento.	Aprox. 45	>96

Fonte: Do autor (2019).

3.3.5 Cálculo estequiométrico NCO/OH

Os cálculos estequiométricos serão realizados sobre o total de sólidos em função do %NCO e %OH. De acordo com os dados da Tab. 1 utilizou-se os dados de sólidos de resina, %OH na resina e na Tab. 2 o %NCO no isocianato.

O cálculo estequiométrico 1:1 foi realizado a partir dos cálculos da massa molecular (MM) de cada grupo funcional, hidroxila (OH) e isocianato (NCO), obteve-se a fórmula geral para o cálculo de %OH equivalente para a %NCO do grupo funcional.

Chapman e Hall (1993) afirmam que a partir da Eq. (1) é possível determinar estequiometricamente a proporção de resina e endurecedor para o sistema.

$$X = \frac{\%OH}{\%NCO} * \frac{MM_{NCO}}{MM_{OH}} * 100 \quad (1)$$

Onde:

X = quantidade proporcional de NCO ou OH equivalente (%);

$\%OH$ = %OH sobre o total de sólidos de resina (%);

$\%NCO$ = %NCO sobre o total de sólidos de isocianato (%);

MM_{NCO} = massa molecular do grupo NCO (g);

MM_{OH} = massa molecular do grupo OH (g).

De acordo com a Eq. (1) obteve-se cinco diferentes formulações, utilizou-se três resinas e dois endurecedores para os cálculos estequiométricos da proporção de NCO com OH. As formulações em estudo foram calculadas com excesso de NCO,

a fim de obter propriedades de uma super reticulação. De acordo com a Eq. (2) é possível obter o valor de 20% em excesso de NCO.

$$Y = X * 1,2 \quad (2)$$

Onde:

X = quantidade proporcional de NCO ou OH equivalente 1:1 (%);

Y = quantidade proporcional de NCO ou OH equivalente 1,2:1 (%).

3.3.6 Formulação dos vernizes

De acordo com a Eq. (1) obteve-se cinco formulações, utiliza-se três resinas e dois endurecedores para os cálculos estequiométricos da proporção de NCO com OH. Os cálculos foram realizados para obter um excesso de 20 % de NCO. Na Tab. 5 é possível visualizar as diferentes formulações obtidas a partir dos cálculos.

Tabela 5: Formulação dos vernizes em teste.

	FA (%)	FB (%)	FC (%)	FD (%)	FE (%)
Resina 1	52,08	49,44	-	-	-
Resina 2	-	-	55,08	-	-
Resina 3	-	-	-	46,17	43,91
Endurecedor 1	-	29,49	-	24,88	28,57
Endurecedor 2	25,73	-	21,44	-	-
Aditivo de Cinética	0,02	0,01	0,02	0,05	0,04
Aditivo de Superfície 1	0,05	0,05	0,06	0,05	0,04
Aditivo de Superfície 2	1,30	1,24	1,38	1,15	1,10
Solução Solvente	20,83	19,78	22,03	27,70	26,34

Fonte: Do autor (2019)

3.4 PREPARAÇÃO DOS VERNIZES

Em escala laboratorial produziu-se 500 g de cada formulação, utilizando duas etapas principais de produção: pesagem e homogeneização.

Na etapa de homogeneização, realizou-se a mistura de resinas e solventes, utilizou-se um dispersor do tipo *cowles*, que possui um disco circular com dentes intercalados para baixo e para cima, em rotação de 800 rpm de 5 min a 10 min.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DO VERNIZ

A metodologia dos ensaios de caracterização, realizados no verniz líquido como na película seca do produto, serão apresentados a seguir. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. Os procedimentos dos testes foram elaborados de acordo com uma determinada norma técnica e em cada item é apresentado a norma utilizada.

3.5.1 Teste de elasticidade (*Cold Check*)

O ensaio é realizado de acordo com a NBR 14535 (ABNT,2008). Este teste visa verificar a resistência do filme quando submetido a sucessivos estiramentos e contrações devido a bruscas mudanças de temperatura, simulando situações naturais extremas. Fundamenta-se na execução de ciclos de 2 h, repetidos 50 ciclos. O sistema de pintura é reprovado quando ocorre algum tipo de defeito.

Iniciou-se o ciclo na estufa, submeteu-se os corpos de prova durante 1 h em uma estufa na temperatura de 60 °C. Em seguida, foram transferidos para um refrigerador entre -5 °C a -10 °C, onde permaneceram por mais 1 h. Para realização da leitura visual do substrato, os corpos de prova foram inclinados a um ângulo de 45° e em local iluminado. Realizou-se a análise quanto ao aspecto físico das películas.

3.5.2 Brilho

Conforme a NBR 15299 (ABNT,2015), o ensaio de brilho foi realizado na película de verniz seco. Para preparar os vernizes formulados foi necessário catalisar nas proporções estequiométricas 1,2:1 NCO/OH.

Aplicou-se o filme em um vidro com o fundo pintado de preto, e aplicou-se com extensor de barra de 100 µm. Após aplicação, aguardou-se 10 min para que o solvente da formulação evapore, esse período é chamado também de *flash-off*. Após o tempo especificado, colocou-se o painel aplicado na estufa durante 1 h a 60 °C.

Para realizar a medição do brilho foi necessário a calibração do equipamento conforme as recomendações do fabricante. É possível mensurar o brilho com o medidor de brilho *Glossmeter*, número de série 1235, da marca Egotec. As

leituras foram realizadas de modo estatístico, onde foram feitas medições em lugares distintos no vidro, expressando o resultado em unidades de brilho (UB).

3.5.3 Sólidos

O método consiste na determinação de uma fração de produto que é relativamente estável à temperatura ambiente, porém quando submetido a uma temperatura de 120 °C durante 1 h os solventes voláteis são arrastados. Em diferentes recipientes foram pesadas as amostras de vernizes ± 3 g previamente preparadas para uso. A Empresa estabelece um parâmetro para vernizes poliuretanos sendo de baixos sólidos 30 %, médio 30 - 60 % e alto sólidos acima de 60 %.

Com a obtenção da massa de verniz no recipiente, após a estufa é possível obter os sólidos em porcentual de cada formulação, utilizando a Eq. (3).

$$\text{Sólidos} = \frac{(C-A)}{B} * 100 \quad (3)$$

Onde:

Sólidos = Sólidos real da mistura (%);

A = Massa da placa vazia (g);

B = Massa da amostra (g);

C = Massa da placa com amostra após o aquecimento em estufa (g).

3.5.4 Intemperismo artificial acelerado

O ensaio de intemperismo artificial acelerado consistiu em simular as condições externas dos raios solares quanto ao aspecto visual na mudança de coloração e comparativo com o espectrofotômetro. O substrato moveleiro, ou seja, a madeira quando submetida ao intemperismo sofre danos que são inicialmente observados pela variação de cor natural.

Para a caracterização utilizou-se uma câmara de teste de radiação UV que simulou os efeitos de degradação na superfície de produtos causados pela luz solar. Os testes foram realizados em chapas de flandres, utilizando luz de gálio (Ga) de mercúrio (Hg).

Após a cura, os painéis foram expostos em ciclos alternados de radiação. As amostras foram posicionadas na extensão da área de exposição do equipamento, totalizando 10 ciclos em todo o ensaio, a velocidade da esteira de 10 m/min em sua potência máxima, com temperatura de 50 °C. Após finalização do total de ciclos as amostras foram retiradas do equipamento e avaliadas.

Na sequência da avaliação visual, realizou-se as medições de parâmetros colorimétricos, com auxílio de um espectrofotocolorímetro *Color i5 X-Rite* acoplado a um microcomputador. O método de leitura foi realizado conforme a norma ASTM E313 (ASTM,2015) onde obteve-se os valores de YIE 313 da amostra padrão (sem intemperismo) e teste (após a câmara acelerada). A partir da Eq. (4) o próprio equipamento aplica os dados e apresenta o resultado final YIE313 representativo.

$$YIE\ 313 = \frac{100*(C_xX - C_zZ)}{Y} \quad (4)$$

Onde:

YIE 313 = índice de amarelamento (---);

C_x = coeficiente conforme o ângulo do observador C/2°:1,2769, D65/2°:1,2985, C/10°1,2871 e D65/10° 1,3013 (---);

C_z = coeficiente conforme o ângulo do observador C/2°:1,0592, D65/2°:1,1335, C/10°1,0781 e D65/10° 1,1498 (---);

X, Y e Z = valores tricromáticos espectrais (---).

3.5.5 Vida útil da mistura (*Pot Life*)

Conforme a NBR 15742 (ABNT,2015), o ensaio consiste em verificar a vida útil da mistura (verniz e endurecedor). A vida útil dos dois componentes possui um determinado tempo, podendo ser em segundos, minutos ou horas, após tornarem-se sólidas o produto deve ser descartado, pois não é possível realizar aplicação.

Para realizar o teste preparou-se uma mistura, 1,2:1, homogeneizou os componentes com auxílio de uma espátula, em temperatura ambiente realizou-se a medição do tempo de escoamento em Copo Ford nº 4 com ciclos de intervalos de 1 h entre as medições, totalizando 4 h de *pot life*, a fim de avaliar a vida útil da amostra.

3.5.6 Secagem

O ensaio de secagem foi realizado em vernizes de proporções estequiométricas 1,2:1 NCO/OH. Esse método determina o tempo de secagem de vernizes por medida instrumental. A metodologia de ensaio foi baseada na NBR 15311 (ABNT,2016) e adaptado para as condições moveleiras.

Na placa de vidro, com o extensor de $150 \pm 1 \mu\text{m}$ estende-se uma película de verniz uniforme. O ensaio foi realizado em ambiente controlado.

3.5.7 Dureza ao pêndulo König

O ensaio de dureza é realizado com as fórmulas de vernizes em proporções estequiométricas 1,2:1 de NCO/OH. O teste é realizado segundo a NBR 14946 (ABNT,2017).

Em um painel de vidro, aplicou-se o verniz com extensor de barra de 100 μm . Após 7 dias de cura do filme, realizou-se a medição de dureza no pêndulo.

A medição foi realizada no filme seco, o equipamento possui esferas com diâmetro de 5 mm em contato com o filme realizando uma carga de $200 \text{ g} \pm 0,2 \text{ g}$. O resultado é expressado em segundos ou em números de oscilações. Para expressar o resultado em segundos foi necessário multiplicar o número de oscilações por 1,4, esse dado é fornecido pelo fabricante do equipamento.

3.5.8 Viscosidade

Conforme a NBR 5849 (ABNT,2015), realizou-se o ensaio utilizando um Copo Ford nº 04 com capacidade de 100 mL de amostra e um pequeno orifício de 4,0 mm. Com a obtenção do tempo de escoamento expresso em segundos é possível obter a viscosidade cinemática, utilizando a Eq. (5) correspondente ao nº 4 do copo.

$$VC = 3,85 * (t - 4,49) \tag{5}$$

Onde:

t = tempo de escoamento (s);

VC = viscosidade cinemática (cst).

3.5.9 Resistência química

Os filmes de vernizes foram aplicados sobre painéis de madeira, foram expostos a substâncias químicas ou domésticas por um determinado tempo, em seguida avaliou-se o efeito de exposição sobre a aparência e integridade dos filmes.

Foi necessário deixar exposto um determinado tempo cronometrado para cada substância, conforme descrito na Tab. 6. Transcorrido o tempo de exposição estabelecido, removeu-se a substância, e observou-se o efeito da exposição após 24 h. Os testes foram realizados de acordo com a norma DIN 68861 (DIN,2013), para avaliar diferentes substâncias químicas.

Tabela 6: Tempo de exposição de cada substância.

Substância	Tempo
Acetona	10 s
Desinfetante	10 min
Ácido acético	60 min
Detergente	60 min
Álcool etílico anidro	60 min
Vinho	5 h
Ketchup	5 h
Mostarda	5 h
Chá preto	16 h
Manteiga	16 h
Café instantâneo	16 h
Bebida à base de cola	16 h

Fonte: Adaptado de DIN 68861 (2011, p.21)

Os aspectos avaliados no filme, são descritos conforme o Qd. 2, que apresenta a característica conforme a intensidade avaliada.

Quadro 2: Dados de avaliação do substrato de resistência química.

Grau	Descrição
0	O impacto não é visível.
1	As mudanças de brilho e cor são poucos visíveis.
2	Rápidas alterações de brilho e cor, sem alteração na superfície.
3	Marcas consideráveis na superfície, mas estrutura basicamente sem impacto.
4	Marcas consideráveis na superfície, mas estrutura da superfície impactada.
5	Superfície danificada.

Fonte: Adaptado de DIN 68861 (2011)






3.5.10 Aderência seca – corte cruzado

O teste de adesão ao substrato é de grande importância para um revestimento, visto que a sua falta pode provocar a formação de bolhas de ar e de

umidade, deteriorando a película. O teste é embasado na NBR 14535 (ABNT, 2008) e refere-se à execução de cortes em grades no substrato com filme seco, no período mínimo de 24 h e no máximo 72 h. Realizou-se cortes formando 25 quadrados e posteriormente adição de uma fita com adesividade de 25 g/cm³ durante 1 min.

O resultado é obtido visualmente avaliando-se a quantidade de revestimento que fica aderido ao substrato, em uma escala de graus com variações de Gr0 a Gr4. No Qd. 3 é possível visualizar os índices de aderência conforme o modelo de película teste.

Quadro 3: Escala de graus de aderência.

Índice de Aderência	Modelo
Gr0: Nenhuma área da película destacada.	
Gr1: Área da película destacada, cerca de 5% da área quadriculada.	
Gr2: Área da película destacada, cerca de 15% da área quadriculada.	
Gr3: Área da película destacada, cerca de 35% da área quadriculada.	
Gr4: Área da película destacada, cerca de 65% da área quadriculada.	

Fonte: Adaptado de NBR 15311 (ABNT,2016)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As formulações partiram inicialmente do estudo proporcional 1:1 de relação NCO/OH. Com a aplicação dos ensaios certificou-se que a teoria está totalmente ligada à prática. Na Tab. 7 é possível visualizar o comparativo dos dados experimentais de dureza em diferentes proporções estequiométricas.

Tabela 7: Dados experimentais de dureza.

	Tempo de oscilação ensaio de dureza (s)		
	NCO/OH 1:1	NCO/OH 1,2:1	NCO/OH 1,2:1 (Aditivo reativo)
FA	153	148	106
FB	142	151	123
FC	98	152	94
FD	113	152	95
FE	109	139	131

Fonte: Do autor (2019)

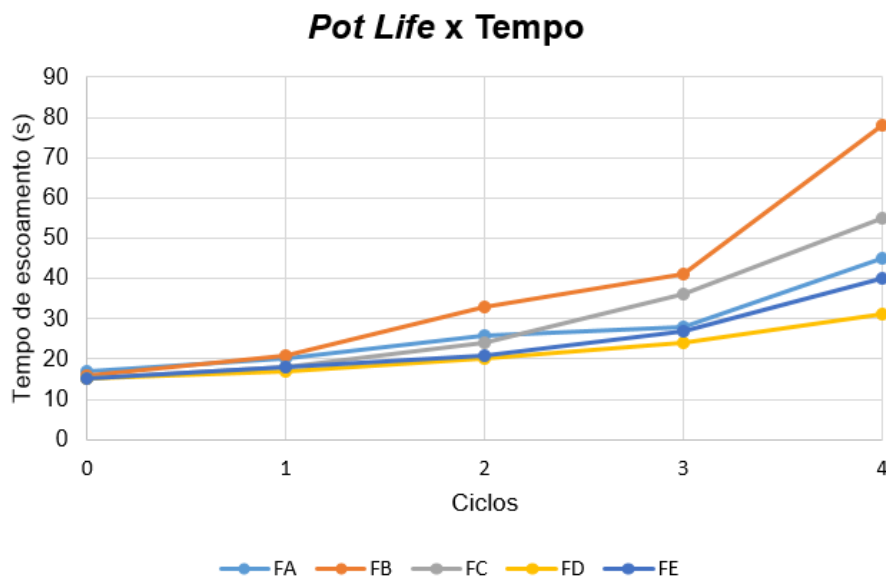
É possível observar que os valores dos tempos de durezas são maiores quando há excesso de isocianato. Como exemplo para o sistema de reticulação 1:1 a

FC apresentou um tempo de dureza de 98 s enquanto para o sistema de reticulação 1,2:1 o tempo de dureza foi de 152 s. Esse fator é bastante relevante pelo fato que o poliálcool de cada resina não foi tão característico para essa qualidade de alta dureza para vernizes bicomponentes.

A partir então desse excelente resultado, foi aditivada as formulações com intuito de caracterizar melhor a superfície, com auxílio de aditivos reativos, ou seja, na formulação dos aditivos utilizados estão presentes hidroxilas OH livre, onde o percentual de OH livre no aditivo é fornecido pelo fabricante. Na Tab. 7 é possível analisar o comparativo de todos os dados de dureza onde nota-se que com adição dos aditivos mesmo tendo um filme super reticulado, o aditivo teve interação com NCO em excesso fazendo com que a dureza do filme não continuasse alta. Outro fator é que a concentração utilizada nas formulações foram as indicadas pelo fornecedor tendo 2,5% do aditivo 1 e 0,1% do aditivo 2, mesmo que o filme possui um excelente *slip* o intuito era manter a elevada dureza. Em contrapartida a melhor formulação quanto a dureza foi a fórmula FE, pois mesmo adicionando o aditivo manteve-se a característica de uma alta dureza no filme reticulado.

Com os dados experimentais obtidos foi possível identificar a atividade cinética de cada formulação poliuretana do projeto. Inicialmente realizou-se o estudo da vida útil do verniz e analisando sua respectiva característica quanto sua reatividade a partir do ensaio de *pot life*. Na Fig. 3 é possível analisar a reatividade da mistura no decorrer do tempo, onde a viscosidade é alterada.

Figura 3: Comparativo de *pot life* das formulações.



Fonte: Do autor (2019)

Conforme os dados obtidos experimentalmente, é possível afirmar que a formulação FB é a fórmula mais reativa comparando com as outras. A composição da FB é resina 1 e endurecedor 1. Com auxílio do gráfico é possível identificar visualmente a reatividade das formulações, considerando o tempo zero o tempo de escoamento inicial do verniz, ou seja, logo após a catálise, e com decorrer do tempo o teste não pode dobrar seu tempo de escoamento após 2 h de reação. Por este motivo a formulação FB foi considerada a formulação mais reativa do estudo, após 2 h de teste o tempo de escoamento dobrou de seu valor inicial.

Os painéis de madeira foram preparados com uma formulação de fundo selador para posterior aplicação do verniz em estudo. Esse selador teve como principal objetivo “selar” a madeira, ou seja, fechar os poros, a fim de ajudar a preservar a madeira e preparar para receber o verniz. Na Tab. 8 observa-se os resultados obtidos dos ensaios realizados no verniz líquido e na película seca.

Tabela 8: Dados obtidos experimentalmente.

	Cold Check (nº Ciclo)	Tempo de escoar (s)	Brilho (UB)	Índice de amarelamento (YIE 313)	Aderência	Secagem	Sólidos (%)
FA	50	15	95	1,98	Gr0	1h10min	55
FB	50	14	95	2,01	Gr0	1h10min	50
FC	50	14	97	2,86	Gr0	1h30min	52
FD	50	13	96	2,47	Gr0	1h5min	53
FE	50	12	95	2,53	Gr0	1h	49

Fonte: Do autor (2019)

Os resultados foram satisfatórios pois obteve-se vernizes de alto brilho, ou seja ≥ 95 UB, médio sólidos, ou seja 30 - 60 %, e secagem rápida. A secagem rápida prejudicaria a utilização do produto em regiões quentes como norte e nordeste, para região sul essas características ainda não seriam tão pertinentes, mas para região norte é bastante relevante pois prejudica o sistema de aplicação do verniz, deixando o substrato com um aspecto pulverizado.

O ensaio quanto ao índice de amarelamento foi obtido pequenas diferenças quanto ao amarelamento dos vernizes, o fato do isocianato ser de sistema alifático não significa que essa diferença deveria ser zero, pelo contrário, a madeira por sua natureza amarela por natural e quando filme possui essa mínima diferença acaba com que o verniz proteja a peça e ainda demore muito mais tempo para que seja perceptível sem o auxílio de lentes essa diferença de cor.

O ensaio de resistência química foi realizado com intuito de simular a deformação química de superfícies de móveis prontos para uso. As substâncias utilizadas foram as mais comuns do ambiente doméstico, desde alimentos, produtos químicos domésticos e produtos de limpeza. As substâncias foram expostas no verniz por um determinado tempo, conforme Tab. 6. Após esse período foram analisadas as alterações feitas na superfície. De acordo com a Tab. 8 é possível visualizar as substâncias em teste e seus respectivos graus de resistência obtidos experimentalmente, onde zero (0) o impacto não é visível e um (1) as mudanças de brilho e cor são poucos visíveis.

Tabela 8: Dados experimentais.

Substância	Grau FA	Grau FB	Grau FC	Grau FD	Grau FE
Acetona	0	0	0	0	0
Desinfetante	0	0	0	0	0
Ácido acético	1	1	0	1	0
Detergente	0	0	0	0	0
Álcool etílico anidro	0	0	0	0	0
Vinho	0	0	0	0	0
Ketchup	0	0	0	0	0
Mostarda	1	1	1	1	1
Chá preto	0	0	0	0	0
Manteiga	0	0	0	0	0
Café instantâneo	0	0	0	0	0
Bebida à base de cola	0	0	0	0	0

Fonte: Do autor (2019)

As formulações desenvolvidas obtiveram um excelente desempenho quando submetidas a substâncias químicas e substâncias corantes e de diferentes naturezas químicas como potencial hidrogeniônico (pH) ácido, básico e neutro. É importante destacar que as substâncias do teste mais agressivas foi o ácido acético e mostarda. O ácido acético (CH_3COOH) trata-se de um ácido fraco, porém é uma substância comum no ambiente doméstico. Sua forma impura é popularmente conhecida como vinagre, uma solução aquosa de $\pm 7\%$ de ácido. Então, determinou-se como o principal parâmetro de excelente formulação o grau de resistência química zero para o ácido.

Já para a mostarda amarela, apresentou mudança de cor no filme, porém são pouco visíveis. A mostarda amarela é a mais consumida no Brasil. Ela é um condimento suave, sua tonalidade amarela vívida, provém da inclusão de cúrcuma à receita. Deste modo tratou-se como a melhor formulação os filmes que não obtiveram um amarelamento visual.

Todas as formulações dos vernizes de alta performance passaram por rigorosos ensaios para um maior rendimento quanto ao padrão de alta qualidade. Sendo assim, a partir dos resultados obtidos foi possível concluir que a formulação FE caracterizou-se melhor quanto ao padrão pré-definido.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos do projeto, a proposta do trabalho era desenvolver uma nova formulação de verniz poliuretano, para utilização em móveis de alto padrão. O trabalho proposto apresentou resultados satisfatórios a partir dos testes aplicados, sendo a melhor formulação obtida a FE com a resina 3 em poliálcool de trimetilolpropano e isocianato HDI. Obtendo-se então um verniz de alto brilho, médio sólidos, alta dureza, excelente resistência química, ótima aderência do filme ao substrato, excelente *pot life* e *cold check*, e quanto ao índice de amarelamento é relativamente pequeno, porém o ideal é realizar o intemperismo natural e na câmara de QUV, determinando assim se o verniz é somente indicado para ambientes internos ou externos também.

Para complemento do projeto em estudo e o lançamento do novo produto no mercado para os clientes, foi definido propostas: realizar o ensaio de intemperismo natural, reformular o verniz quanto ao estudo do aditivo de *slip* para não influenciar na dureza do filme e também realizar levantamento do custo da formulação.

REFERÊNCIAS

ABNT. **NBR 14946**.: Determinação da dureza König. 5 ed. Brasil, 2017.

ABNT. **NBR 5849**: Determinação de viscosidade pelo copo Ford. 9 ed. Brasil, 2015.

ABNT. **NBR 15311**: Determinação do tempo de secagem de tintas e vernizes por medida instrumental. 5 ed. Brasil, 2016.

ABNT. **NBR 14535**: Moveis de madeira - Requisitos e ensaio para superfície pintadas. 3 ed. Brasil, 2008.

ABNT. **NBR 15742**: Tintas e vernizes – Avaliação do tempo de vida útil da mistura (*pot life*). 8 ed. Brasil, 2015.

ABNT. **NBR 15299**: Tintas para construção civil – Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais – Determinação de brilho 12 ed. Brasil, 2015.

ASTM. **ASTM E313**: Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates. 2015 ed. Estados Unidos, 2015.

CAMPANI, Adriano Dias. **Poliuretanos Base Solvente Destinados ao Recobrimento de Superfícies**: Estudo da Extensão de Cadeia. 2009. 69 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. Disponível em: <<http://tede2.pucrs.br/tede2/bitstream/tede/3145/1/418178.pdf>>. Acesso em: 25 fev. 2019.

CANGEMI, José Marcelo; SANTOS, Antonia Marli dos; CLARO NETO, Salvador. Poliuretano: De Travesseiros a Preservativos, um Polímero Versátil. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 31, n. 3, p.159-164, 19 fev. 2009. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc31_3/02-QS-3608.pdf>. Acesso em: 17 mar. 2019.

CARVALHO, Renata Kobal Campos de. **Síntese de Resinas Alquílicas Via Alcoólise Enzimática**. 2016. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Centro Universitário Fei, São Bernardo do Campo, 2016. Disponível em: <<https://repositorio.fei.edu.br/bitstream/FEI/66/1/fulltext.pdf>>. Acesso em: 14 mar. 2019.

CHAPMAN; HALL. **Surface Coatings**: Raw Materials and Their Usage. Londres: Surface Coatings Association Of Australia, 1993. Disponível em: <<https://bit.ly/2Zzobsh>>. Acesso em: 05 abr. 2019.

DABOVE, Daniel Alberto Carbo. **Desenvolvimento de Polímeros à Base de Glicerol**. 2013. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/7863/DissDACD.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 11 maio 2019.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN 68861**: Comportamento Sob Influência Química. 2 ed. Alemanha, 2013.

FAZENDA, J.M.R.; Tintas & Vernizes: Ciência e Tecnologia. 3ª ed. São Paulo: Abrafati.2005.

ISMAIL, T.N.M.T.; PALAM, K.D.P.; BAKAR, Z.B.A.; SOI, HS.; KIAN, Y.S.; HASSAN, H.A.; SC HIFFMAN, C.; SENDIJAREVIC, A.; SENDIJAREVIC, V.; SENDIJAREVIC, I.

Urethane – forming reaction kinetics and catalysis of model palm olein polyols: Quantified impact of primary and secondary hydroxyls. J.Appliedm Polymer Science 133 (2),42955.2016.

MACEDO, Bruna Santos de; PROTZEK, Giuliana Ribeiro. **Análise da Degradação Térmica por FT-IR do Poliuretano Derivado do Óleo de Mamona Utilizado Como Isolante Térmico.** 2013. 56 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Produção Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/2136/1/CT_EPC_2013_1_08.pdf>. Acesso em: 11 maio 2019.

MATOS, Mariana. **Uma visão química das Tintas Imobiliárias e sua questão ambiental.** 2017. Monografia (Especialização) - Curso de Química, Universidade Federal de São João del- Rei, São João del-Rei, 2017. Disponível em: <<https://www.ufsj.edu.br/portal2-repositorio/File/coqui/TCC/Monografia-TCC-MarianaMatos.pdf>>. Acesso em: 10 mar. de 2019.

MENEGHETTI, Simoni P.; MENEGHETTI, Mario Roberto; C. BRITO, Yariadner. Rev. Virtual Quim. |Vol 5| |No. 1| |63-73|63ArtigoA Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, Maceió, v. 5, n. 1, p.63-73, 06 jan. 2013. Disponível em: <<https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/1285870/52/ReacaodeTransterificacao.BioDiesel.pdf>>. Acesso em: 14 abr. 2019.

OLIVEIRA, José Mauro Diniz. **Estudo da Aplicação de Vermiculita como Carga Ativa em Verniz Uretânico.** 2018. 112 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Plitécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-28022018-113617/fr.php>>. Acesso em: 03 abr. 2019.

OLIVEIRA, Luan Carvalho Santana de. **Obtenção e caracterização de um compósito de matriz de resina poliéster e resíduos de madeira produzidos em marcenarias.** 2017. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/22398/1/LuanCarvalhoSantanaDeOliveira_DISSERT.pdf>. Acesso em: 22 mar. 2019.

PEREIRA, Paulo Henrique Leuteviler. **Estudo das Propriedades Físico-Químicas da poliuretana derivada do óleo de mamona com potencial aplicação na área médica.** 2010. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010. Disponível

em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75132/tde-26072010-141545/pt-br.php>>. Acesso em: 15 mar. 2019,

REIS, Ricardo de Freitas. **A importância da tinta líquida industrial**. 2012. Monografia (Especialização) - Curso Engenharia de Produção, Universidade Candido Mendes Pós-Graduação “lato sensu” avm faculdade integrada, 2012. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.funvicpinda.org.br:8080/jspui/bitstream/123456789/49/1/SantosSilvaSilva.pdf>>. Acesso em: 17 mar. 2019.

SANTOS, Ana Carolina; SILVA, Daiana; SILVA, Danieli. **Desenvolvimento e análises de tintas e vernizes na linha de pulverizados**. 2012. 40 f. Monografia (Especialização) - Curso de Tecnólogo em Processos Químicos, Faculdade de Pindamonhangaba, Pindamonhangaba, 2012. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.funvicpinda.org.br:8080/jspui/bitstream/123456789/49/1/SantosSilvaSilva.pdf>>. Acesso em: 12 mar. 2019.

SANTOS, Ademir Francisco dos. **Polióis de Substratos Vegetais Quimicamente Modificados com Trimetilolpropano**. 2008. Tese (Doutorado), Universidade Estadual Paulista Faculdade. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/105788/santos_af_dr_araiq.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 15 mar. 2019.

SANTOS, A.M.; CLARO NETO, S.; CHIERICE, G.O. **Influência da relação NCO/OH no estudo do comportamento térmico do poliuretano derivado de óleo vegetal**. *Braz. J. Therm. Anal.*, Rio Claro, v. 3, n. 1-2, p.1-4, 26 ago. 2014. Disponível em: <<http://www.bjta.iiatbr.org/ojs-2.4.3/index.php/bjta/article/viewFile/19/75>>. Acesso em: 8 abr. 2019.

SZYCHER, Michael. **Szycher's Handbook of Polyurethanes**. 2^a ed. Estados Unidos: 2013. 629 p.

VILAR, Walter. **Química e Tecnologia de Poliuretanos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004. Disponível em: <<https://www.poliuretanos.com.br/>>. Acesso em: 06 mar. 2019.

VOLLHARDT, Peter; SCHORE, Neil E. **Química Orgânica: Estrutura e Função**. 6. ed. Brasil: Saraiva, 2013.

WICKS JR, Zeno W; JONES, Frank N; PAPPAS, S. Peter ; WICKS, Douglas A. **Organic Coatings: Science and Technology**. 3.Ed, New Jersey: Wiley Interscience, 2007.