

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS
MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

LUCAS REPECKA ALVES

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE TINTA
BICOMPONENTE DE POLIURETANO À BASE DE ÓLEO DE MAMONA**

SOROCABA

2024

LUCAS REPECKA ALVES

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE TINTA
BICOMPONENTE DE POLIURETANO À BASE DE ÓLEO DE MAMONA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes.

Coorientadora: Prof. Dra. Maira de Lourdes Rezende.

Financiamento: O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

Sorocaba

2024

Lucas Repecka, Alves

Preparação, caracterização e aplicação de tinta bicomponente de poliuretano à base de óleo de mamona / Alves Lucas Repecka -- 2024.
118f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba
Orientador (a): Aparecido Junior de Menezes
Banca Examinadora: Aparecido Junior de Menezes, Daniel Komatsu, Marcos Mariano
Bibliografia

1. Poliuretano,. 2. . I. Lucas Repecka, Alves. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano - CRB/8
6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Lucas Repecka Alves, realizada em 02/02/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes (UFSCar)

Prof. Dr. Daniel Komatsu (PUC)

Prof. Dr. Marcos Mariano (PMBRC)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

Dedico este trabalho à minha mãe, Regina Elisabete Repecka. Eternas saudades.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS.....	xv
PREÂMBULO.....	xvii
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT.....	xix
1. INTRODUÇÃO.....	20
2. JUSTIFICATIVA.....	24
3. OBJETIVOS.....	25
3.1 Objetivo Geral.....	25
3.2 Objetivos específicos.....	25
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
4.1 Definição de polímeros.....	26
4.2 Principais fontes de matéria-prima dos polímeros.....	26
4.3 História do poliuretano.....	28
4.4 Síntese do poliuretano.....	29
4.5 Aplicações do poliuretano.....	31
4.6 Polióis.....	33
4.7 Isocianatos.....	35
4.8 Óleo de mamona.....	38
4.9 Definição de tinta.....	40
4.9.1 Revisão na literatura com utilização de operador booleano.....	41
4.9.2 Solventes.....	41
4.9.3 Aplicações da tinta de poliuretano.....	42
4.9.4 Propriedades da tinta de poliuretano.....	43
4.9.5 Componentes da tinta de poliuretano.....	44

4.9.6 Resina.....	45
4.9.7 Pigmentos.....	46
4.9.8 Aditivos.....	47
5. FUNDAMENTAÇÃO DOS ENSAIOS DE TINTA UTILIZADOS NO PRESENTE TRABALHO.....	48
5.1 Teor de sólidos/massa.....	48
5.2 Massa específica.....	49
5.3 Teor de pigmentos.....	50
5.4 Viscosidade.....	51
5.5 Determinação de aderência.....	51
6. FUNDAMENTAÇÃO DAS CARACTERIZAÇÕES UTILIZADAS NO PRESENTE TRABALHO.....	53
6.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	53
6.2 Difração de raios-X (DRX).....	54
6.3 Reologia.....	55
6.4 Termogravimetria (TG).....	56
6.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	57
6.6 Microscopia óptica (MO).....	57
7. MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	58
7.1 Materiais.....	58
7.1.1 Equipamentos e vidrarias.....	58
7.2 Planejamento experimental da preparação das espumas.....	59
7.2.1 Planejamento experimental da preparação das tintas.....	60
7.3 Procedimento para a caracterização do óleo de mamona.....	62
7.3.1 Índice de acidez.....	62
7.3.2 Índice de hidroxila.....	62
7.4 Metodologia dos ensaios utilizados na tinta.....	63
7.4.1 Teor de sólidos.....	63
7.4.2 Massa específica.....	63
7.4.3 Teor de pigmentos.....	64

7.4.4	Viscosidade.....	64
7.4.5	Atividade antimicrobiana e antifúngica.....	64
7.4.6	Ensaio de degradação na câmara UV.....	65
7.4.7	Determinação de aderência.....	65
7.5	Metodologia dos parâmetros utilizados nas caracterizações.....	65
7.5.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	65
7.5.2	Difração de raios-X (DRX).....	66
7.5.3	Termogravimetria (TG).....	66
7.5.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	66
7.5.5	Ensaio de reologia.....	66
7.5.6	Microscopia óptica (MO).....	67
8.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	68
8.1	Espumas à base de óleo de mamona e espumas convencionais obtidas através do planejamento fatorial.....	68
8.2	Caracterização por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier das espumas convencionais (FTIR).....	69
8.2.1	Caracterização por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier das espumas à base de óleo de mamona (FTIR).....	70
8.2.2	Caracterização por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier das tintas à base de óleo de mamona (FTIR).....	72
8.2.3	Caracterização por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier da tinta de poliuretano alifático industrial (FTIR).....	73
8.3	Caracterização por difração de raios-X das espumas convencionais (DRX).....	74
8.3.1	Caracterização por difração de raios-X das espumas à base de óleo de mamona (DRX).....	75
8.4	Índice de acidez e hidroxila do óleo de mamona.....	76
8.5	Tintas preparadas com base no planejamento fatorial.....	77
8.5.1	Preparação da tinta.....	77
8.6	Ensaio de reologia de fluxo.....	78
8.6.1	Ensaio de tixotropia (3ITT).....	79
8.6.2	Ensaio de varredura de frequência.....	81

8.7 Termogravimetria das espumas convencionais (TG).....	82
8.7.1 Termogravimetria derivada das espumas convencionais (DTG).....	83
8.7.2 Termogravimetria das espumas à base de óleo de mamona (TG).....	84
8.7.3 Termogravimetria derivada das espumas à base de óleo de mamona (DTG)...	85
8.7.4 Termogravimetria das tintas (TG).....	87
8.7.5 Termogravimetria derivada das tintas (DTG).....	87
8.8 Calorimetria exploratória diferencial das espumas convencionais (DSC).....	89
8.8.1 Calorimetria exploratória diferencial das espumas à base de óleo de mamona (DSC).....	90
8.8.2 Calorimetria exploratória diferencial das tintas (DSC).....	91
8.9 Teste microbiológico.....	92
9 Microscopia óptica da tinta de poliuretano industrial (MO).....	93
9.1 Microscopia óptica da tinta de poliuretano à base de óleo de mamona (MO).....	95
9.2 Teor de sólidos.....	98
9.3 Massa específica.....	98
9.4 Teor de pigmentos.....	99
9.5 Viscosidade.....	99
9.6 Determinação da aderência das amostras não degradadas.....	100
9.6.1 Determinação da aderência das amostras degradadas em UVC.....	100
10. CONCLUSÕES.....	102
11. TRABALHOS FUTUROS.....	103
REFERÊNCIAS.....	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Consumo mundial de óleos vegetais em toneladas por ano.....	25
Figura 2: Estrutura química da borracha natural.....	27
Figura 3: Esquema representando a obtenção de polímeros através da destilação do carvão mineral	28
Figura 4: Representação das sequências de obtenção dos monômeros para produção dos polímeros	28
Figura 5: Reação de geleificação	30
Figura 6: Reação de sopro	31
Figura 7: Principais aplicações do poliuretano por setor	32
Figura 8: Consumo global de poliuretano em diferentes setores	32
Figura 9: Representação do poliálcool-poliéter	34
Figura 10: Representação do poliálcool poliéster	34
Figura 11: Representação da estrutura do PBLH	35
Figura 12: Estrutura química dos diisocianatos presentes no mercado	37
Figura 13: Mecanismo de reação entre o isocianato e um álcool funcional.....	38

Figura 14: Estrutura química do óleo de mamona.....	39
Figura 15: Ocorrência dos principais solventes utilizados para preparação de poliuretanos	42
Figura 16: Ocorrência das principais aplicações envolvendo tintas de poliuretano	43
Figura 17: Ocorrência das principais propriedades das tintas de poliuretano	44
Figura 18: Ocorrência das principais componentes encontrados em formulações de tintas de poliuretano	45
Figura 19: Exemplos de geometrias utilizadas para a realização do ensaio de cisalhamento	56
Figura 20: Fluxograma de preparação das espumas	60
Figura 21: Fluxograma da preparação da tinta.....	61
Figura 22: Espumas à base de óleo de mamona à esquerda e espumas convencionais à direita	68
Figura 23: Espectroscopia de FTIR das amostras de PU contendo polioliol e isocianato.....	70
Figura 24: Espectroscopia de FTIR das amostras de PU com óleo de mamona e isocianato.....	71
Figura 25: Espectroscopia de FTIR das amostras de tinta com óleo de mamona.....	72

Figura 26: Espectroscopia de FTIR da amostra de tinta comercial.....	74
Figura 27: Espectroscopia de DRX das amostras de PU com poliols e isocianato.....	75
Figura 28: Espectroscopia de DRX das amostras de PU com poliols e isocianato	76
Figura 29: Tintas à base de óleo de mamona provenientes do planejamento fatorial de 3 ²	77
Figura 30: Ensaio de fluxo	79
Figura 31: Ensaio de tixotropia (3ITT)	80
Figura 32: Ensaio de varredura de frequência	81
Figura 33: Curva TG das espumas convencionais	82
Figura 34: Curva DTG das espumas convencionais	83
Figura 35: Curva TG das espumas à base de óleo de mamona.....	85
Figura 36: Curva DTG das espumas à base de óleo de mamona	86
Figura 37: Curva TG das tintas	87
Figura 38: Curva DTG das tintas	88
Figura 39: Curvas DSC das espumas convencionais da 2 ^o corrida	90

Figura 40: Curvas DSC das espumas à base de óleo de mamona da 2º corrida	91
Figura 41: Curvas DSC das tintas da 2º corrida	92
Figura 42: Crescimento de fungos e bactérias sobre as tintas: (a) <i>Escherichia coli</i> , (b) <i>Staphylococcus aureus</i> , (c) <i>Rhodotorula mucilaginosa</i> e (d) <i>Candida albicans</i>	93
Figura 43: Imagens da tinta industrial aplicada sobre o substrato de aço A36 expostas a 0, 50, 100, 150, 200, 250 e 300 horas sobre UVC	94
Figura 44: Imagens da tinta industrial aplicada sobre o substrato de compósito de fibra de vidro com resina éster vinílica expostas a 0, 50, 100, 150, 200, 250 e 300 horas sobre UVC	95
Figura 45: Imagens da tinta à base de óleo de mamona aplicada sobre o substrato de aço A36 expostas a 0, 50, 100, 150, 200, 250 e 300 horas sobre UVC	96
Figura 46: Imagens da tinta à base de óleo de mamona aplicada sobre o substrato de compósito de fibra de vidro com resina éster vinílica expostas a 0, 50, 100, 150, 200, 250 e 300 horas sobre UVC	97
Figura 47: Ensaio de aderência para as amostras não degradadas de TPU OM à esquerda e TPU IND à direita.....	100
Figura 48: Ensaio de aderência para as amostras degradadas de TPU OM e TPU IND.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Ácidos graxos presentes no óleo de mamona	39
Tabela 2: Código e figura do destacamento na interseção e ao longo das incisões.....	52
Tabela 3: Planejamento fatorial 3^2 para as sínteses das espumas.....	59
Tabela 4: Planejamento fatorial 3^2 para a preparação das tintas.....	61
Tabela 5: Valores obtidos de índice de acidez e hidroxila para o óleo de mamona.....	76
Tabela 6: Composição da tinta.....	78
Tabela 7: Valores de $T_{inicial}$ e $T_{máx}$ para as amostras de espumas convencionais com as temperaturas de decomposição e perda de massa.....	83
Tabela 8: Valores de $T_{inicial}$ e $T_{máx}$ para as amostras de espumas à base de óleo de mamona com as temperaturas de decomposição e perda de massa.....	86
Tabela 9: Valores de $T_{inicial}$ e $T_{máx}$ para as amostras de tintas com as temperaturas de decomposição e perda de massa.....	89
Tabela 10: Média e desvio padrão para o ensaio de teor de sólidos da TPU 1 OM	98
Tabela 11: Média e desvio padrão para o ensaio de massa específica da TPU 1 OM.....	99
Tabela 12: Média e desvio padrão para o ensaio de teor de pigmentos da TPU 1 OM.....	99
Tabela 13: Média e desvio padrão para o ensaio de viscosidade da TPU 1 OM.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PU: poliuretano;

PE: polietileno;

PS: poliestireno;

PP: polipropileno;

OM: óleo de mamona;

TPU IND: tinta de poliuretano industrial;

TPU OM: tinta de poliuretano à base de óleo de mamona;

T_g : Temperatura de transição vítrea;

$T\beta$: transição beta;

TG: termogravimetria;

$T_{inicial}$: temperatura inicial;

$T_{máx}$: temperatura máxima;

DTG: termogravimetria derivada;

FTIR: espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier;

DRX: difração de raios-X;

DSC: calorimetria exploratória diferencial;

MO: microscopia óptica;

PPG: polipropileno glicol;

PTMEG: politetrametileno glicol;

PO: óxido de propileno;

THF: tetra-hidrofurano;

PBLH: polibutadieno líquido hidroxilado;

TDI: toleuno diisocianato;

MDI: difenilmetano diisocianato;

HDI: hexametileno diisocianato;

IPDI: isoforona diisocianato;

HMDI: dicitclohexilmetano;

UV: radiação ultravioleta;

KOH/g: miligrama de hidróxido de potássio por grama;

SI: sistema internacional de medidas;

KOH: hidróxido de potássio;

I_{Ac}: índice de acidez;

I_{OH}: índice de hidroxila;

UFC: unidade formadora de colônias;

TSA: *agar tryptic soy*;

μL: microlitro;

mL: mililitro;

μm: micrômetro;

mm: milímetro;

nm: nanômetro;

UVC: ultravioleta C;

(3ITT): *three interval thixotropy test*;

G': módulo de armazenamento;

G'': módulo de perda;

CaCO₃: carbonato de cálcio;

TiO₂: dióxido de titânio;

CO₂: dióxido de carbono;

COVs: compostos orgânicos voláteis;

cSt: Centipoise;

Pa.s: Pascal segundo.

PRÊAMBULO

A presente dissertação produziu os seguintes artigos:

Alves, L. R.; Carriello, G. M.; Pegoraro, G. M.; Rezende, M. de L.; Menezes, A. J. de. Aplicações de Enzimas em Poliuretano: uma revisão das Dissertações e Teses brasileiras. *Disciplinarum Scientia | Naturais e Tecnológicas* **2022**, 23 (2), 99–112. <https://doi.org/10.37779/nt.v23i2.4313>.

Pegoraro, G. M.; Alves, L. R.; Carriello, G. M.; Janolla, T. de A.; Mambrini, G. P.; Rezende, M. de L.; Menezes, A. J. de. Polyurethane and Rare-Earth Materials: A Review. *The Journal of Engineering and Exact Sciences* **2023**, 9 (3), 15627–01e. <https://doi.org/10.18540/jcecv19iss3pp15627-01e>.

Silva, J. F. da; Alves, L. R. Propriedades e aplicações de compósitos e blendas de Poliuretano com Éter Diglicídico de Bisfenol a: uma revisão na plataforma Web of Science. *Disciplinarum Scientia | Naturais e Tecnológicas* **2023**, 24 (1), 1–18. <https://doi.org/10.37779/nt.v24i1.4457>.

Alves, L. R.; Carriello, G. M.; Pegoraro, G. M.; Lopes, H. S. M.; Janolla, T. de A.; Dias, A. N. C.; Mambrini, G. P.; Rezende, M. de L.; Menezes, A. J. de. Synthesis and Characterization of Polyurethane and Samarium(III) Oxide and Holmium(III) Oxide Composites. *Polímeros* **2024**, 33, e20230039. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.20230023>.

Apresentação em Congresso:

Alves, L. R., Carriello, G. M., Pegoraro, G. M., de Lourdes Rezende, M., & de Menezes, A. J. PLANEJAMENTO FATORIAL NA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO À BASE DE ÓLEO DE MAMONA. XIV Encontro de Ciência e Tecnologia de materiais, Nova Friburgo/RJ. Anais, 2023. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/377206949_PLANEJAMENTO_FATORIAL_NA_SINTESE_E_CARACTERIZACAO_DE_ESPUMAS_DE_POLIURETANO_A_BASE_DE_OLEO_DE_MAMONA.

RESUMO

Os poliuretanos (PUs) constituem uma classe de materiais poliméricos notáveis pela sua extensa versatilidade. Podem ser encontrados em várias formas, tais como espumas, termoplásticos, elastômeros e tintas. Estes polímeros resultam da síntese de duas substâncias químicas principais: isocianatos e polióis. O crescente interesse na utilização de materiais provenientes de fontes renováveis tem conduzido a um aumento substancial na investigação para a substituição total ou parcial destas duas substâncias. Por exemplo, o polioliol pode ser substituído pelo óleo de mamona sem necessidade de qualquer modificação química, além do fato do óleo de mamona ser uma abundante fonte renovável no Brasil. Nesse contexto, o objetivo deste estudo é desenvolver uma tinta de poliuretano à base de óleo de mamona, uma vez que não há menção ao desenvolvimento do produto semelhante na literatura, de acordo com a busca realizada neste trabalho. Tal evidência sugere que este produto seja inédito. Para atingir tal objetivo, as amostras foram submetidas a diversas análises, incluindo espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), ensaio de reologia, teste microbiológico e microscopia óptica (MO). Os resultados obtidos indicaram que a substituição do polioliol pelo óleo vegetal foi bem-sucedida, como evidenciado pelo aparecimento das bandas de referência do poliuretano nos espectros de FTIR. As análises de DRX e DSC comprovaram a natureza amorfa dos poliuretanos obtidos. Os ensaios de reologia confirmaram o comportamento pseudoplástico esperado para a tinta à base de óleo de mamona. Os ensaios de TG demonstraram que a tinta à base de óleo vegetal exibiu uma estabilidade térmica superior à tinta industrial, como também uma excelente propriedade de aderência, equiparando-se à tinta comercial. Contudo, os testes microbiológicos não apresentaram halos de inibição contra fungos e bactérias na tinta desenvolvida a partir do óleo de mamona e na tinta industrial. Por fim, o ensaio de degradação UV revelou que a tinta à base de óleo vegetal apresentou uma tendência a desenvolver coloração amarelada quando exposta aos raios UV, o que limita a sua aplicação em ambientes externos sujeitos a essa exposição, entretanto pode ser aplicada em locais internamente.

Palavras-chave: Poliuretano; Óleo de mamona; Tintas.

ABSTRACT

Polyurethanes (PUs) constitute a class of polymeric materials notable for their extensive versatility. They can be found in various forms, such as foams, thermoplastics, elastomers and paints. These polymers result from the synthesis of two main chemical substances: isocyanates and polyols. The growing interest in the use of materials from renewable sources has led to a substantial increase in research into the total or partial replacement of these two substances. For example, polyol can be replaced by castor oil without the need for any chemical modification, in addition to the fact that castor oil is an abundant renewable source in Brazil. In this context, the objective of this study is to develop a polyurethane paint based on castor oil, since there is no mention of the development of a similar product in the literature, in accordance with the search carried out in this work. Such evidence suggests that this product is unprecedented. To achieve this objective, the samples were subjected to various analyses, including Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), rheology test, microbiological testing and optical microscopy (OM). The results obtained indicated that the replacement of the polyol with vegetable oil was successful, as evidenced by the appearance of the polyurethane reference bands in the FTIR spectra. XRD and DSC analyzes confirmed the amorphous nature of the polyurethanes obtained. Rheology tests confirmed the pseudoplastic behavior expected for the castor oil-based paint. TG tests demonstrated that the vegetable oil-based paint exhibited superior thermal stability than industrial paint, as well as excellent adhesion properties, comparable to commercial paint. However, microbiological tests did not show inhibition halos against fungi and bacteria in the paint developed from castor oil and in the industrial paint. Finally, the UV degradation test revealed that the vegetable oil-based paint tended to develop a yellowish color when exposed to UV rays, which limits its application in external environments subject to this exposure, however it can be applied in places internally.

Keywords: Polyurethane; Castor bean oil; Paints.

1 INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PUs) são materiais poliméricos obtidos pela reação entre grupos químicos isocianatos (-NCO) e grupos hidroxila (-OH), constituindo um grupo de compostos com ampla diversidade de aplicações industriais. Essa reação química forma o PU, que pode ser encontrado em várias formas, sendo as espumas rígidas, semi-rígidas ou flexíveis as mais comuns. Esses materiais são essenciais em diversos setores da indústria, desde produtos de consumo diário, como colchões e travesseiros, até aplicações mais específicas, incluindo implantes cirúrgicos, suportes para imobilização de enzimas, isolamento acústico e térmico na construção civil. A versatilidade dos PUs resulta na disponibilidade de vários tipos, variando de acordo com o processo de síntese e a aplicação final. Por exemplo, as espumas flexíveis de baixa densidade, que podem conter células abertas ou fechadas, são aplicadas em móveis, assentos e almofadas devido às suas propriedades de flexibilidade, resiliência, resistência mecânica e durabilidade. Por outro lado, as espumas rígidas possuem alta resistência mecânica, baixa condução de calor e densidade reduzida, tornando-as ideais como isolantes térmicos em refrigeradores, onde o gás de expansão fica retido nas estruturas porosas do material e embalagens (ALVES *et al.*, 2021; ALVES *et al.*, 2022; ALVES *et al.*, 2024; DA SILVA; ALVES, 2023; GUO; JAVNI; PETROVIC, 2000; LINUL; VĂLEAN; LINUL, 2018; PEGORARO *et al.*, 2023; REGHUNADHAN; THOMAS, 2017; SAINT-MICHEL *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2017).

Os PUs também podem ser encontrados na forma de elastômeros. Embora sejam menos consumidos que as espumas de PU, apresentam características importantes, tais como baixo custo e excelentes propriedades mecânicas, incluindo resistência à compressão e a altas cargas. Além disso, esses elastômeros são de fácil preparação e podem ser facilmente coloridos. Devido à alta resistência à abrasão, solventes e produtos químicos em geral, bem como sua baixa absorção de umidade, eles têm substituído outros tipos de plásticos, como borrachas. Essas diversas propriedades tornam os elastômeros de PU ideais para a produção de embalagens e produtos na área da saúde, tais como bolsas de sangue, cateteres, enxertos vasculares, entre outros dispositivos. Eles encontram aplicações em rodas, polias e amortecedores. Já os elastômeros de baixa densidade são utilizados na fabricação de solas de sapatos (PETROVIĆ; FERGUSON, 1991; REGHUNADHAN; THOMAS, 2017; XIE *et al.*, 2019).

Outra classe muito importante de PUs é encontrada na forma de termoplásticos. Esses materiais têm semelhanças significativas com os plásticos em geral e exibem excelente

elasticidade e transparência. Os PUs termoplásticos são também conhecidos como polímeros de bloco, compostos por segmentos flexíveis e rígidos, que formam uma microestrutura de duas fases. Esses segmentos podem ser alternados e controlados para conferir ao material diversas propriedades, o que torna esses PUs amplamente utilizados em várias áreas, como na saúde, revestimentos, adesivos, esportes, ferramentas elétricas e calçados em geral. Além disso, esses materiais apresentam alta resistência à abrasão e a diversos produtos químicos, como solventes (BOUBAKRI *et al.*, 2010a; QI; BOYCE, 2005; REGHUNADHAN; THOMAS, 2017).

Além das várias formas de PUs, como espuma, elastômeros e termoplásticos, destacam-se também as tintas de PU, que são compostas por resina, solvente, pigmentos e aditivos. Estas tintas podem utilizar tanto resinas naturais, à base de óleos vegetais, quanto resinas sintéticas, e têm a função de aderir e formar um filme sobre a superfície aplicada. A resina, em conjunto com o solvente, desempenha um papel fundamental no estabelecimento das propriedades das tintas, tais como secagem, durabilidade e adesão. Devido às suas excelentes características, como resistência à corrosão, à abrasão, flexibilidade, cura rápida e resistência química, as tintas de PU exercem uma grande influência no mercado de tintas. Esses atributos tornam essas tintas amplamente utilizadas como revestimento de alto desempenho na indústria automobilística e em eletrodomésticos em geral (DUTTA; KARAK; JANA, 2009; HOWARTH, 2003).

As tintas de PU podem ser monocomponentes ou bicomponentes, sendo esta última presente também nas espumas de PU. No caso das tintas bicomponentes, elas são armazenadas em dois recipientes distintos: os componentes A e B, que são misturados antes da aplicação. O componente A geralmente contém poliol, catalisador, solventes e aditivos, enquanto o componente B é composto por isocianato livre, além de solvente e outros aditivos estabilizantes de UV (CHEN; WOJCIK, 2000; TURRI *et al.*, 1999).

Já nas tintas monocomponentes, todos os reagentes necessários para o preparo da tinta são misturados e mantidos em um único recipiente, sendo posteriormente curados com aquecimento, uma vez que não reagem à temperatura ambiente. A proporção de isocianato e grupos hidroxila altera significativamente o aspecto final do filme. Quando há grupos –OH não reagidos, o filme de tinta apresenta um comportamento mais flexível e uma maior adesão ao substrato, contudo exibe uma menor resistência química. Enquanto isso, na presença de grupos –NCO remanescentes, o filme final necessita de um maior tempo de secagem, ao passo que demonstra uma maior dureza e também é mais resistente a produtos químicos (CHEN; WOJCIK, 2000; TURRI *et al.*, 1999).

A presente pesquisa tem como principal objetivo a substituição do polioliol de fonte petroquímica pelo óleo de mamona na preparação da tinta de PU. Essa substituição visa utilizar um reagente proveniente de fonte renovável, economicamente viável e sustentável, o qual pode ser utilizado para preparar diversos polímeros biodegradáveis. É importante ressaltar que o Brasil ocupa a posição de 3º maior produtor mundial de óleo de mamona, o que torna essa alternativa ainda mais relevante e promissora para a indústria. (CANGEMI; SANTOS; NETO, 2010; CHAKRABORTY; CHATERJEE, 2000; KUNDURU *et al.*, 2015; SAUCEDA *et al.*, 2022). O óleo de mamona reage com o isocianato para formar a resina da tinta. Para determinar-se a melhor formulação a ser utilizada no trabalho, realizou-se um planejamento fatorial com espumas de PU à base de óleo de mamona e convencional (fonte petroquímica), variando a razão mássica dos reagentes e a temperatura, a fim de determinar a influência destas variáveis e consequentemente obter a melhor formulação para esta proposta.

Com base nos resultados obtidos sobre as variáveis favoráveis na síntese, realizou-se um novo planejamento fatorial para as tintas, a fim de determinar a melhor proporção de resina e tolueno como solvente a serem utilizados na formulação. Além disso, para avaliar a formação das espumas, as amostras foram caracterizadas por meio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Com o propósito de analisar o desempenho da tinta de PU à base de óleo vegetal obtida em laboratório, foi feita uma comparação com uma tinta equivalente de PU alifático bicomponente da empresa Sherwin-Williams, chamada Sumatane 355. As tintas foram caracterizadas por FTIR, ensaio de reologia, TG, DSC, microscopia óptica (MO), teste microbiológico e aplicadas em substratos de aço e fibra de vidro para avaliar a resistência à degradação por radiação ultravioleta (UV).

Dessa maneira, a estrutura do trabalho é a seguinte: no capítulo 1, há uma introdução sobre os principais tipos de poliuretanos disponíveis no mercado. Nos capítulos 2 e 3, encontra-se a justificativa e os objetivos do trabalho, respectivamente. No capítulo 4, aborda-se o referencial teórico relacionado a poliuretanos e tintas. O capítulo 5 trata da fundamentação dos ensaios realizados na tinta, enquanto no capítulo 6, apresenta-se a base das caracterizações reproduzidas no trabalho. No capítulo 7, são discutidos a metodologia seguida e os materiais utilizados. Os resultados e as discussões dos dados obtidos experimentalmente são apresentados nos capítulos 8 e 9, enquanto, no capítulo 10, estão expostas as conclusões provenientes da

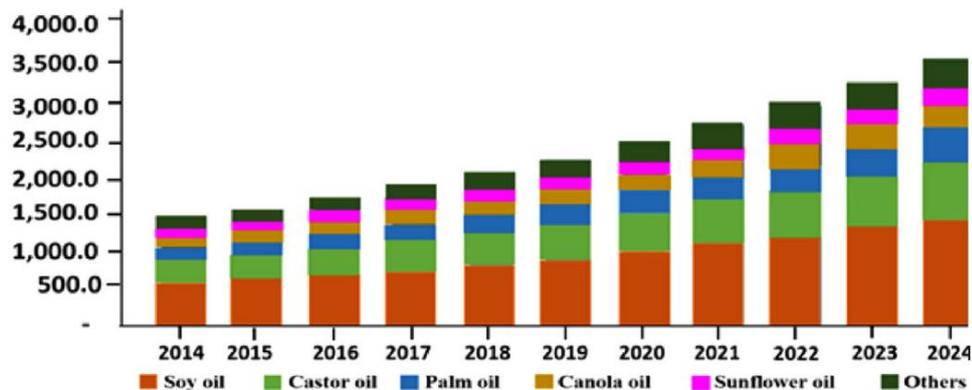
pesquisa e, por fim, no capítulo 11 estão apresentados os possíveis trabalhos futuros para os pesquisadores.

2 JUSTIFICATIVA

A grande maioria dos PUs encontrados no mercado atual provém de fontes não renováveis, como materiais derivados do petróleo, principalmente os polióis e isocianatos. A fabricação dessas substâncias químicas libera grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera, contribuindo para o aquecimento global. Além disso, há uma crescente preocupação global com a dependência da utilização de recursos de fontes fósseis em decorrência do aumento do preço do barril de petróleo e, conseqüentemente, de seus derivados. Em resposta a essas questões, estão surgindo cada vez mais pesquisas que visam utilizar materiais de fontes renováveis para substituir total ou parcialmente os derivados do petróleo. Outro fator de extrema importância é o descarte desses materiais, que causa poluição devido à sua baixa biodegradabilidade. Portanto, torna-se crucial buscar alternativas sustentáveis na produção de PUs, a fim de reduzir os impactos ambientais de forma mais sustentável (AYO *et al.*, 2012; IMASUEN *et al.*, 2014; SINGH *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2018).

Dessa forma, os óleos vegetais, como o óleo de mamona, apresentam-se como uma alternativa viável aos polióis não renováveis. O óleo de mamona é considerado um polioliol natural devido à sua fonte renovável, baixos impactos ao meio ambiente, fácil processamento e características ecológicas. Além disso, ele se mostra economicamente acessível e biodegradável, tornando-se uma opção sustentável para diversas aplicações, incluindo o setor de tintas devido à sua solubilidade em diversos solventes, o que contribui para torná-lo ainda mais atrativo como matéria-prima. O óleo de mamona, denominado também como *castor oil* em inglês, é abundantemente encontrado em várias regiões de clima tropical no território nacional, o que impulsiona seu crescimento e utilização cada vez maiores, como demonstrado na figura 1 (ALVES *et al.*, 2021; KAIKADE; SABNIS, 2023; MOSIEWICKI *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2008).

Figura 1 – Consumo mundial de óleos vegetais em toneladas por ano.



Fonte: Adaptado de Singh *et al.* 2020.

Com essas vantagens ambientais e econômicas, a adoção do óleo de mamona como poliál natural mostra-se como uma escolha promissora para promover a sustentabilidade e reduzir a dependência de recursos não renováveis na indústria (ALVES *et al.*, 2021; KAIKADE; SABNIS, 2023; MOSIEWICKI *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2008).

Ademais, vale ressaltar que além do Brasil ser o terceiro maior produtor de óleo de mamona no mundo, é também o quinto maior produtor mundial de tintas, com um volume produzido em 2022 equivalente a 1,65 bilhões de litros de tinta. À vista disso, a união entre o óleo mamona com a indústria de tintas nacional pode gerar diversos novos produtos economicamente viáveis e mais sustentáveis (ABRAFATI, 2022; CANGEMI; SANTOS; NETO, 2010; CHAKRABORTY; CHATERJEE, 2000; SAUCEDA *et al.*, 2022).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo preparar uma tinta de poliuretano com óleo de mamona para substituir o poliál petroquímico na composição da tinta.

3.2 Objetivos específicos

Para os objetivos específicos:

- Realizar um planejamento fatorial entre o isocianato e óleo de mamona de modo a compreender a química do PU e posteriormente realizar um planejamento fatorial entre os componentes da tinta como a resina e o solvente;
- Utilizar o óleo de mamona como substituinte ao poliálcool de fonte petroquímica na formulação da tinta;
- Avaliar as propriedades fungicidas e bactericidas da tinta;
- Avaliar as propriedades da tinta através de ensaios de teor de sólidos, teor de pigmentos, massa específica, viscosidade, degradação ultravioleta (UV) e determinação de aderência.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As subseções posteriores apresentam a fundamentação teórica dos materiais estudados, das técnicas de caracterizações utilizadas, dos materiais e procedimentos experimentais utilizados, discussão dos resultados e por fim a conclusão da pesquisa. Para melhor organização textual cada subseção apresenta subseções.

4.1 DEFINIÇÃO DE POLÍMEROS

Os polímeros, citados pela primeira vez pelo inglês Alexandre Parkers no ano de 1860, podem ser definidos como macromoléculas de alta massa molar, as quais são unidas através de várias moléculas menores. A unidade repetitiva é formada por várias moléculas menores chamadas monômeros, e as macromoléculas referem-se aos polímeros. Esses termos têm origem grega, em que "*poly*" significa muitos e "*meros*" significa partes (RODRIGUES, 2012).

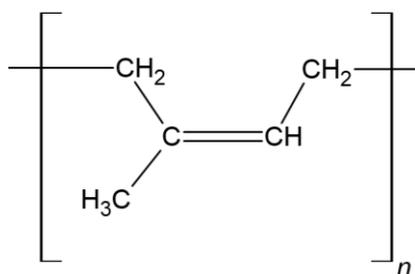
Esses materiais são oriundos de materiais orgânicos ou inorgânicos e apresentam alta massa molar, aproximadamente acima de dez mil g/mol podendo chegar até dez milhões, tornando-se uma macromolécula estruturada através da combinação de moléculas simples unidas principalmente por ligações covalentes (CANEVAROLO, 2002).

4.2 PRINCIPAIS FONTES DE MATÉRIA-PRIMA DOS POLÍMEROS

As fontes de matérias-primas utilizadas na síntese dos polímeros podem ser divididas em três grandes grupos, sendo eles obtidos de fontes naturais, hulha ou carvão mineral e petróleo (CANEVAROLO, 2002).

As fontes naturais se apresentam como macromoléculas, as quais com algumas modificações se tornam adequadas para a produção de polímeros. Um exemplo é a borracha natural, representada na figura 2, a qual é encontrada no látex da seringueira *Havea Brasiliensis*, apresentada na forma de uma emulsão de borracha sobre a água. Durante o período compreendido entre os anos 1827 e 1915, o Brasil se apresentou como o maior exportador de borracha natural, sendo este período conhecido como o Ciclo da Borracha. As principais regiões produtoras de borracha natural no Brasil se concentram nas regiões do oeste do Estado de São Paulo, as quais se apresentam como responsáveis pela metade da produção nacional (CANEVAROLO, 2002).

Figura 2 – Estrutura química da borracha natural.

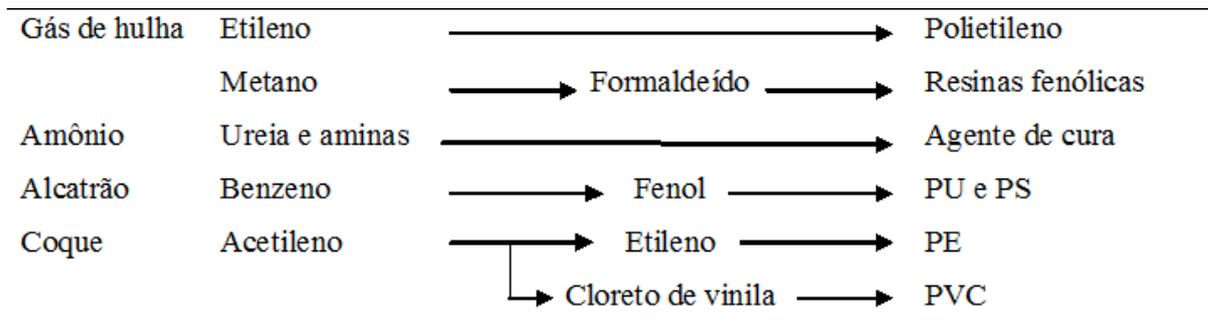


Fonte: Adaptado de Canevarolo, 2002.

Além da borracha natural, também é possível citar diversas outras fontes naturais, por meio das quais é possível obter polímeros, como resíduos de milho, cana de açúcar, celulose, amido, quitina, quitosana etc. Os quais possuem características importantíssimas como a biodegradabilidade (FILHO; SANFELICE, 2018; MEDEIROS; LIMA, 2020).

Quanto aos polímeros obtidos através da hulha ou carvão mineral demonstrado na figura 3, quando estes são submetidos a uma destilação seca, produzem determinadas substâncias, como: gases de hulha, amônio, alcatrão de hulha e coque como resíduo. A partir do gás de hulha pode-se separar etileno e metano, recursos utilizados para formação de resinas e polietileno (PE). Já a amônia é utilizada para produção de ureia, extensivamente empregada na obtenção de resinas epóxi. Seguidamente, a destilação do alcatrão da hulha tem como produto o benzeno, produto amplamente utilizado para produção de fenóis, estireno e isocianatos, que são utilizados para a produção do poliestireno (PS) e PUs. Por fim, tem-se o coque, a partir do qual obtém-se o acetileno, o qual gera como produtos etileno e cloreto de vinila (CANEVAROLO, 2002).

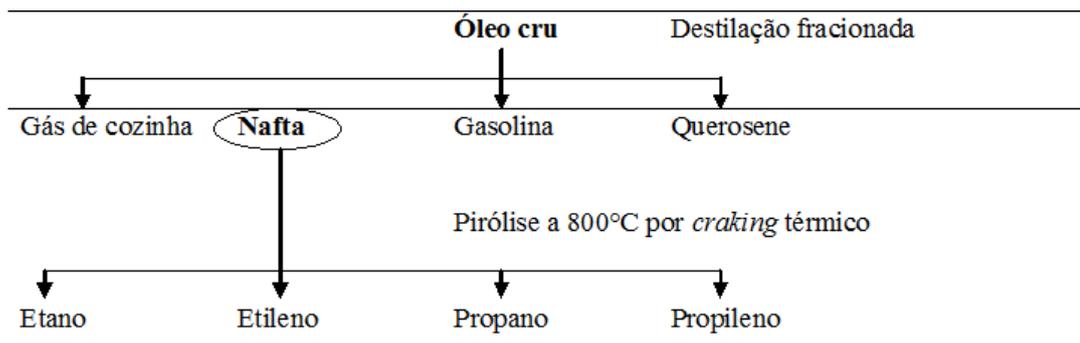
Figura 3 – Esquema representando a obtenção de polímeros através da destilação do carvão mineral.



Fonte: Adaptado de Canevarolo, 2002.

Em relação aos polímeros oriundos de fonte petroquímica, tem-se a destilação fracionada de óleo cru, como pode ser observada na figura 4, a qual gera diversas frações como gás de cozinha, nafta, gasolina, querosene etc. Sendo a mais importante para os polímeros a nafta, esta que é submetida a uma pirólise a quase 800°C e por catálise, gerando diversos gases contendo moléculas saturadas e insaturadas. Essas moléculas insaturadas, como etileno, propileno e butadieno são separadas e posteriormente dão origem aos polímeros de segunda geração, como o PE e polipropileno (PP) (BASTOS, 2007; CANEVAROLO, 2002).

Figura 4 – Representação das sequências de obtenção dos monômeros para produção dos polímeros.



Fonte: Adaptado de Canevarolo, 2002.

4.3 HISTÓRIA DO POLIURETANO

O primeiro relato da síntese do PU ocorreu no ano de 1849 pelo pesquisador Wurtz, o qual sintetizou o monômero uretano. Posteriormente, Otto Bayer e seus colaboradores sintetizaram o PU no ano de 1937 através da reação entre um poliéster diol e um diisocianato (GAMA; FERREIRA; BARROS-TIMMONS, 2018).

Ao final da segunda guerra mundial, após Otto Bayer sintetizar o PU na Alemanha a Grã-Bretanha e os Estados Unidos passaram a ter o método de produção do PU e aplicaram essa tecnologia para produções industriais específicas. Apesar de sua tecnologia limitada no início, o PU passou a ser extensivamente investido pelos Estados Unidos em meados de 1950, os quais combinavam esse material com diversos outros. Este alto investimento em pesquisa e inovação levou a síntese de novos materiais como a fibra flexível de PU, a lycra. Ao receber um maior valor agregado, o PU passou a ser utilizado em diversas indústrias e em diversas aplicações, alcançando um consumo mundial equivalente a 8 milhões de toneladas durante 1990, sendo que esse número tem se multiplicado cada vez mais (YANPING; QINGXUAN, 2018).

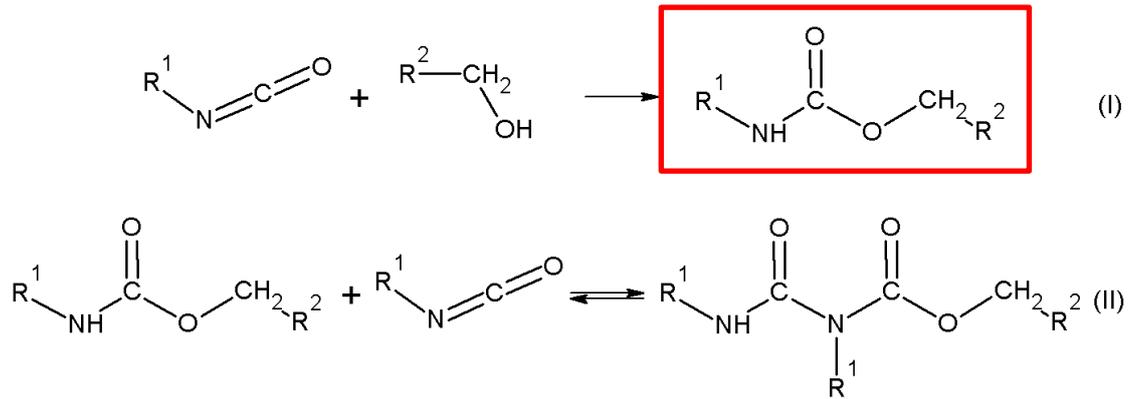
4.4 SÍNTESE DO POLIURETANO

A reação de síntese do PU ocorre em duas principais etapas, sendo elas a reação de geleificação e a reação de sopro. A reação de geleificação ocorre através da síntese do grupo uretano através do isocianato e um álcool para formar o material. Já a segunda reação, denominada sopro, acontece entre a água e o isocianato de modo a se formar o composto químico chamado ácido carbâmico, o qual se decompõe e forma como produto dióxido de carbono (CO_2) e grupos amina, responsáveis pela expansão do material, cuja aparência final é de espuma (ALVES *et al.*, 2021).

A reação de geleificação pode ser observada na figura 5, em que é possível notar a formação do polímero e do uretano como produto da equação (I). Esse composto fica em equilíbrio químico com o alofanato na reação entre o isocianato, como é possível observar na equação (II) (ALVES *et al.*, 2021).

Assim, o radical R^1 pode ser uma cadeia na qual há grupos isocianatos, com possibilidade de serem utilizados até poliisocianatos na reação de síntese (ALVES *et al.*, 2021).

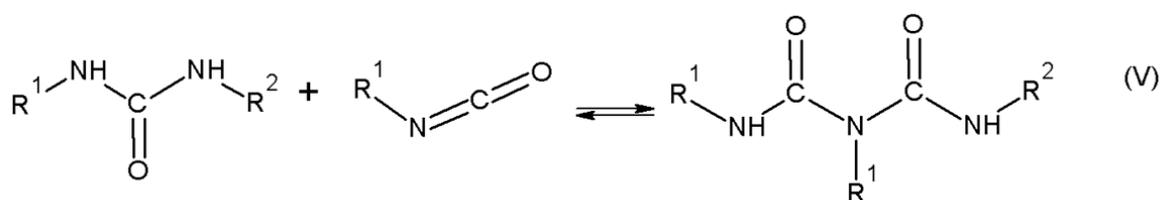
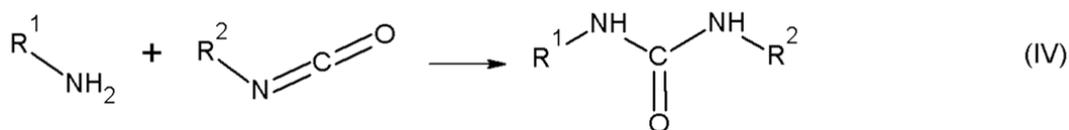
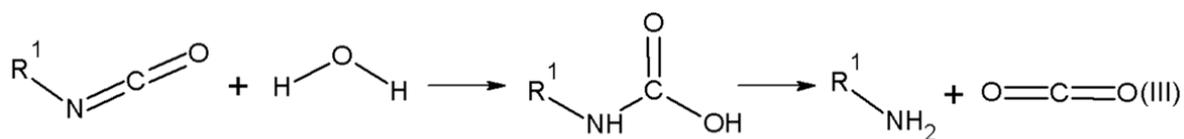
Figura 5 – Reação de geleificação.



Fonte: Alves *et al.* 2021.

Como pode ser visualizado na figura 6, a qual ilustra a reação de sopro, a primeira reação que ocorre é entre o isocianato e a água, a qual gera CO₂, que favorece a expansão do polímero, como também forma grupos amina como produto da reação da equação (III). Esse grupo amina volta a reagir com o isocianato e forma como produto a ureia dissubstituída na equação (IV), cuja substância reage novamente com o isocianato e forma como produto um composto chamado biureto na equação (V). Conforme Dworakowska *et al.* (2014), o controle dessas duas reações é de extrema importância na síntese do PU, uma vez que determinados compostos podem vir a reagir paralelamente com outros, tal como o alofanato presente na reação de geleificação, que resultada na reticulação do polímero. Desta forma, a reação de sopro ou de geleificação pode ser favorecida e deslocada, influenciando fortemente a aparência final do material, de acordo com à sua reticulação (ALVES *et al.*, 2021).

Figura 6 – Reação de sopro.

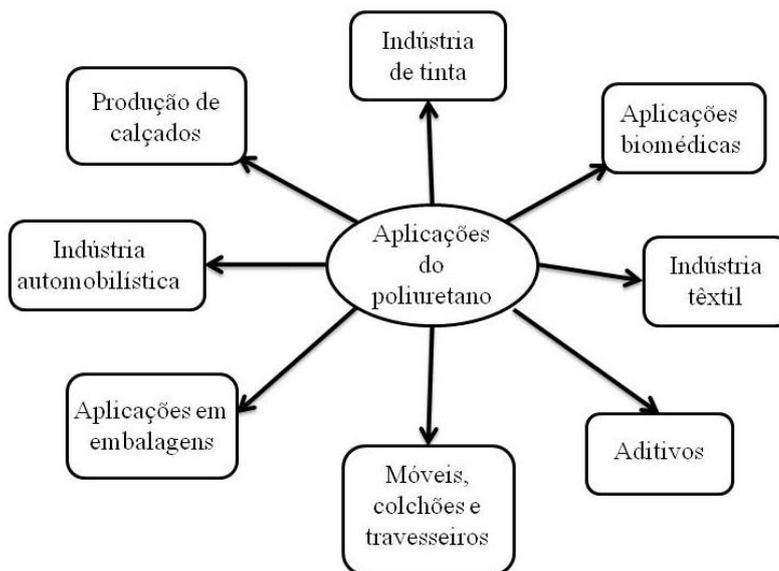


Fonte: Alves *et al.* (2021).

4.5 APLICAÇÕES DO POLIURETANO

Desde o seu primeiro relato de síntese, o PU tem sido amplamente utilizado nos mais diversos segmentos, uma vez que pode ser combinado de diferentes formas a fim de se obter propriedades físicas e químicas únicas, as quais permitem sua aplicabilidade em revestimentos, tintas, selantes, espumas, adesivos, borrachas rígidas e flexíveis e até mesmo em suporte para imobilizador de enzimas. As aplicações em diversas áreas podem ser visualizadas na figura 7 (ALVES *et al.*, 2022; CANGEMI, 2006; NOGUEIRA, 2010).

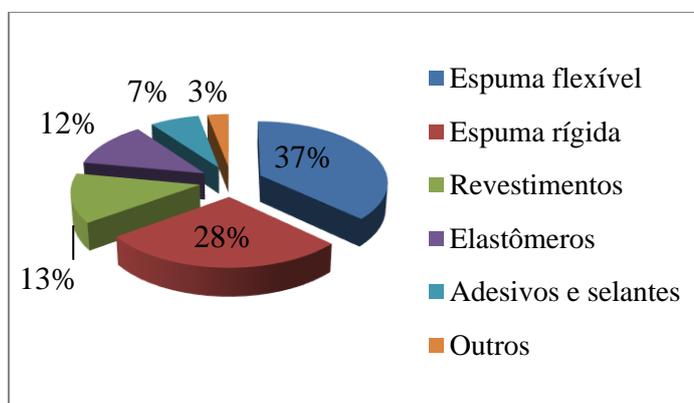
Figura 7 – Principais aplicações do poliuretano por setor.



Fonte: Adaptado de Malani, Malshe e Thorat, 2022.

De modo a atender às diversas demandas presentes no mercado, existem os PU's flexíveis, que são utilizados em colchões, estofamentos e em assentos para automóveis - os PU's semirrígidos sendo amplamente aplicados na indústria de automóveis como painéis e para-choques e, finalmente, os PU's rígidos usados como isolamento térmico em geladeiras, caminhões frigoríficos e painéis divisórios. O PU representa cerca de 9% do consumo global de plástico, sendo largamente utilizado na forma de espuma como demonstrado na figura 8 (CANGEMI, 2006; GAMA; FERREIRA; BARROS-TIMMONS, 2018).

Figura 8 - Consumo global do poliuretano em diferentes setores.



Fonte: Adaptado de Kaur *et al.*, 2022.

Apesar do Brasil ter apresentado um baixo consumo de PUs, entre os anos 2001 e 2010, este cresceu, aproximadamente 41% no Brasil, o qual representa atualmente 24% do mercado mundial. Dados recentes apontam que o consumo mundial de PU, em 2019, foi estimado em 18,4 milhões de toneladas, com uma previsão de chegar a 22,5 milhões de toneladas até o ano de 2024. Com relação aos valores, o mercado de PU mundial chegou a um patamar de 60,5 bilhões de dólares em 2017, o que indica um aumento anual chegando a ser avaliado em aproximadamente 70,7 bilhões de dólares em 2020. É importante ressaltar que as previsões indicam um crescimento a uma taxa de anual de 3,8% entre 2021 a 2028 (JIN *et al.*, 2022; MACHADO, 2022; SIKDAR *et al.*, 2022).

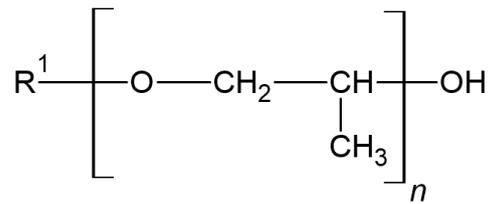
4.6 POLIÓIS

Os polióis são substâncias que possuem diversos grupos hidroxilas ligados a um carbono saturado e que reagem com grupos isocianatos de modo a formar o grupo uretano e, posteriormente, o poliuretano final. Os polióis são extremamente importantes na síntese do PU, uma vez que tornam esse material imensamente versátil e com uma extensiva aplicabilidade. Os polióis podem ser divididos em polióis poliéteres (com 90% da utilização na produção do poliuretano), polióis poliésteres e polióis hidrocarbônicos. Apesar da maioria desses reagentes serem oriundos de fontes petroquímicas, também há os polióis de fontes renováveis, como óleos vegetais, em que o óleo de mamona está incluído (ALVES *et al.*, 2021; DELFINO, 2012).

A estrutura química do polioli influencia significativamente nas propriedades finais do PU formado. Dentre os principais fatores estão a massa molar, funcionalidade do polioli, ou seja, a quantidade de grupos –OH presentes na molécula, e a estrutura química da cadeia do polioli (DELFINO, 2012).

Os polióis poliéteres (figura 9) são obtidos através da polimerização de óxidos de etileno ou PP com catálise alcalina. Esses compostos geralmente apresentam uma faixa de massa molar, a qual varia entre 600 e 6000 g/mol.

Figura 9 – Representação do polioli-poliéter.

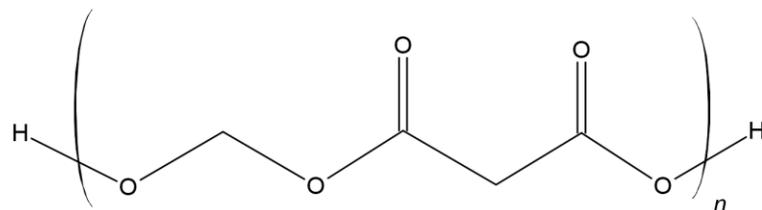


Fonte: Adaptado de Aquino, 2009.

Também podem ser sintetizados através de uma reação polimérica entre um óxido orgânico e outro composto com dois ou mais hidrogênios ativos presentes. Esses polióis são preferencialmente utilizados para a síntese de espumas flexíveis de PUs, as quais apresentam propriedades desejáveis, tais como boa resiliência e estabilidade hidrolítica, embora apresentem baixa estabilidade térmica. Os dois principais polióis poliéteres utilizados para a síntese do poliuretano são o polipropileno glicol (PPG) e politetrametileno glicol (PTMEG). O PPG é sintetizado pela polimerização aniônica de óxido de propileno (PO), podendo também ser obtido pela copolimerização em bloco dos óxidos de propileno e etileno. A etapa de obtenção do PPG tem como base a reação entre um composto hidroxilado e uma base forte, como o hidróxido de potássio, que tem como produto o alcoolato, o qual corresponde ao início da reação de polimerização. Já o PTMEG é sintetizado através da polimerização catiônica do tetra-hidrofurano (THF) (AQUINO, 2009; RODRIGUES, 2005).

Os polióis poliésteres podem ser obtidos pela reciclagem de espumas flexíveis de PU, bem como através da policondensação entre um diácido e um diálcool em excesso. Durante a reação de condensação ocorre a eliminação das moléculas de água, as quais são removidas a fim de se deslocar o equilíbrio químico para o sentido da formação do produto, obtendo altas taxa de conversão, acima de 99%. Sua fórmula estrutural pode ser visualizada na figura 10.

Figura 10 – Representação do polioli poliéster.

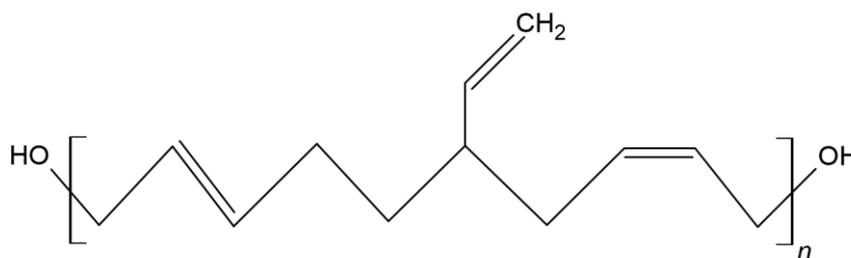


Fonte: Adaptado de Delfino, 2012.

Caso a reação seja incompleta, pode haver excesso de grupos carboxílicos na estrutura, os quais irão interferir diretamente na reação de formação dos PUs. As propriedades dos PUs estão intrinsecamente relacionadas com as estruturas dos polióis, sendo que polióis poliésteres altamente ramificados têm como resultado PUs rígidos com boa resistência ao calor e a ataques químicos, enquanto os polióis poliésteres menos ramificados resultam em um PU com uma boa flexibilidade e baixa resistência química. Além disso, polióis com baixa massa molar formam PUs rígidos, ao passo que polióis com alta massa molar produzem PUs flexíveis. Apesar dos polióis poliésteres fornecerem boas propriedades mecânicas e térmicas ao PU formado, estas propriedades são inferiores quando comparado com os polióis poliéteres com relação à estabilidade hidrolítica (ALVES *et al.*, 2021; AQUINO, 2009; DELFINO, 2012; SILVA, 2020).

Os polióis hidrocarbônicos são obtidos através de um processo de polimerização radicalar com um hidrocarboneto, tal como o butadieno, em um meio alcoólico, iniciada pelo peróxido de hidrogênio, como o polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) ilustrado na figura 11.

Figura 11 – Representação da estrutura do PBLH.



Fonte: Adaptado de Gonçalves, 2013.

Os PUs que possuem estrutura hidrocarbônica possuem elevada resistência à temperatura e geralmente são utilizados em encapsulamento de componentes eletrônicos na indústria automotiva. Uma das vantagens desses polióis é a sua alta resistência à hidrólise, aos ácidos e bases em geral (ALVES *et al.*, 2021; GONÇALVES, 2013).

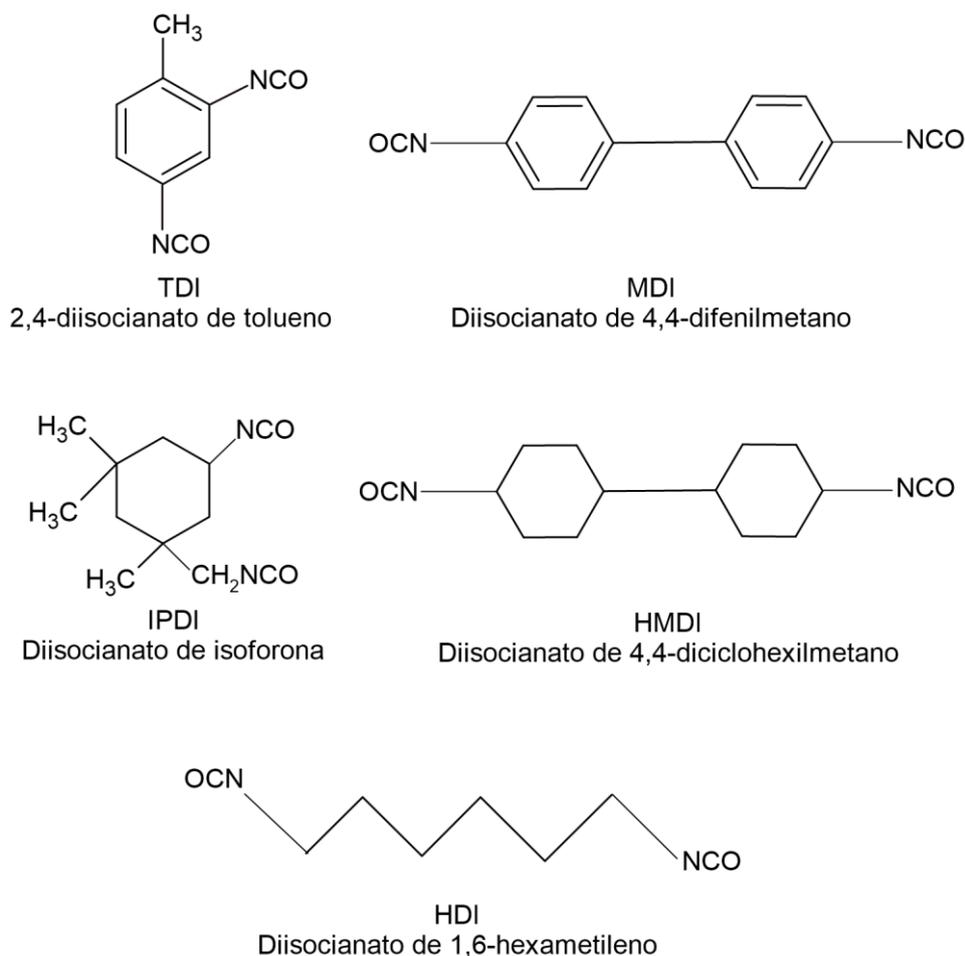
4.7 ISOCIANATOS

Os isocianatos são substâncias extremamente importantes para a síntese dos PUs, uma vez que, juntamente com os polióis, irão ditar as propriedades finais do material. Para a obtenção do PU são necessários pelo menos isocianatos com dois ou mais grupos –NCO. Dentre os isocianatos produzidos comercialmente destacam-se, os aromáticos e alifáticos. Por mais que haja diversos tipos de isocianatos disponíveis no mercado, aproximadamente 95% de todos os isocianatos utilizados são provenientes do tolueno diisocianato (TDI) e do difenilmetano diisocianato (MDI), sendo o último o mais utilizado mundialmente (CANGEMI, 2006; DELFINO, 2012).

Quanto ao método de obtenção dos isocianatos aromáticos, o TDI é sintetizado pela nitração do tolueno, que forma dinitro derivados, os quais são hidrogenados até a formação de diaminas e, posteriormente, são convertidas em diisocianatos através da reação com fosgênio. Já o MDI é obtido por meio da fosgenação do diaminodifenilmetano, em que este é produzido pela condensação entre a anilina e o formaldeído. O MDI puro é um sólido com tom levemente amarelado, o qual detém um ponto de fusão de aproximadamente 40°C, que apresenta dificuldades de síntese, uma vez que forma dímeros quando armazenado acima de 40°C. Já o MDI polimérico corresponde a frações destiladas com funcionalidade 2 e 3 (AQUINO, 2009; PACHECO, 2006)

Os isocianatos alifáticos são menos utilizados na indústria por conta do seu valor mais elevado quando comparados com os isocianatos aromáticos, além de serem menos reativos uma vez que não possuem anéis aromáticos em suas estruturas. No entanto, é bastante utilizado em determinadas aplicações nas quais a cor é um fator preponderante, tais como em revestimentos e em sapatos, já que evita o amarelamento após a aplicação. Dentre os isocianatos mais utilizados, estão o hexametileno diisocianato (HDI), isoforona diisocianato (IPDI) e dicitlohexilmetano diisocianato (HMDI). A figura 12 ilustra a estrutura de alguns diisocianatos mais comumente utilizados na indústria. Embora os isocianatos alifáticos sejam mais caros, esses compostos são mais resistentes à oxidação quando expostos à radiação ultravioleta (UV), além de apresentarem uma alta biocompatibilidade, o que faz com que os PUs provenientes de isocianatos alifáticos sejam extensivamente utilizados na área biomédica (LOPES, 2009a; SAVIOLI, 2022).

Figura 12 – Estrutura química dos diisocianatos presentes no mercado.

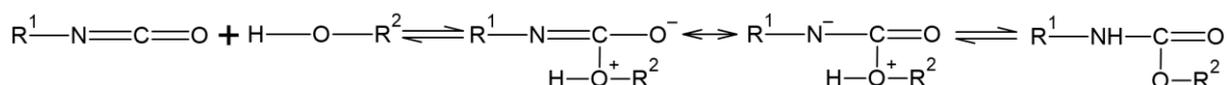


Fonte: Adaptado de Prado, 2014.

Os isocianatos são moléculas polares associadas ao segmento rígido do PU e que apresentam uma densidade eletrônica baixa no carbono, intermediária no nitrogênio e alta no oxigênio. Trata-se de grupos extremamente reativos, os quais têm a capacidade de produzir diferentes grupos químicos ao serem combinados com substâncias como –OH e –NH. O grupo –NCO é altamente reativo ao entrar em contato com substâncias que possuem o hidrogênio ativo, nesse caso os polióis, a água e extensores de cadeia. Dentre os isocianatos existentes, os aromáticos são os mais reativos em virtude da presença do anel aromático em sua estrutura, que por sua vez apresentam ligações do tipo π que são mais fortes do que as do tipo σ , bem como agregam propriedade mecânica superior ao produto final em comparação aos de origem alifática. Sua alta reatividade se deve à presença de duas ligações duplas acumuladas em sua estrutura, que ao reagir com um álcool, tem o centro nucleofílico do reagente hidroxilado inserido ao átomo de carbono eletrofílico presente no grupo carbonila do isocianato, e então o

próton é transferido para o átomo de nitrogênio como demonstrado na figura 13 (OLIVEIRA, 2008; PRADO, 2014; SAVIOLI, 2022).

Figura 13 – Mecanismo de reação entre o isocianato e um álcool funcional.



Fonte: Adaptado de Oliveira, 2008.

4.8 ÓLEO DE MAMONA

O óleo de mamona, conhecido também por óleo de rícino, é um poliol trifuncional extraído da planta *Ricinus Communis*, da família Euphorbiaceae, nativa da Ásia tropical e África. Essa planta cresce rapidamente na natureza, a qual pode atingir facilmente 12 metros de altura (GALDOLFI, 2016; MUTLU; MEIER, 2010; SAVIOLI, 2022).

Seu cultivo já era praticado no Egito, há mais de 6000 anos atrás, podendo atualmente ser encontrado em escala mundial em zonas temperadas. O continente asiático lidera com a maior produção sendo utilizado, principalmente na indústria oleoquímica, o que tornou a Índia a maior exportadora mundial do óleo de rícino, com um total de 70% das exportações, seguido de China, Brasil e Tailândia. No Brasil, a mamona foi introduzida através da colonização portuguesa, com a utilização do óleo voltada para lubrificação de eixos e iluminação. A planta é conhecida popularmente como mamona, carrapateira ou apenas rícino, sendo amplamente distribuída em várias regiões do Brasil, com destaque para a Bahia, Estado que possui aproximadamente 67% da produção de mamona dentro do território brasileiro e a região Nordeste, que ocupa cerca de 180 mil hectares plantados (ALVES *et al.*, 2021; BRESOLIN, 2014; GALDOLFI, 2016; MUTLU; MEIER, 2010; SAVIOLI, 2022).

A extração do óleo resulta de uma combinação de processos, como prensagem e extração por solvente. As sementes da mamona devem estar limpas, separadas e secadas para posterior moagem até a formação de uma pasta para a liberação do óleo da mamona (ALVES *et al.*, 2021; MUTLU; MEIER, 2010).

Com relação à sua composição química, o óleo de mamona consiste em um triglicerídeo composto por uma variedade de ácidos graxos e glicerol, tais como o palmítico, esteárico, oleico, linoleico, linolênico e ricinoleico, como pode ser visualizado na tabela 1 (BRESOLIN, 2014; MUTLU; MEIER, 2010).

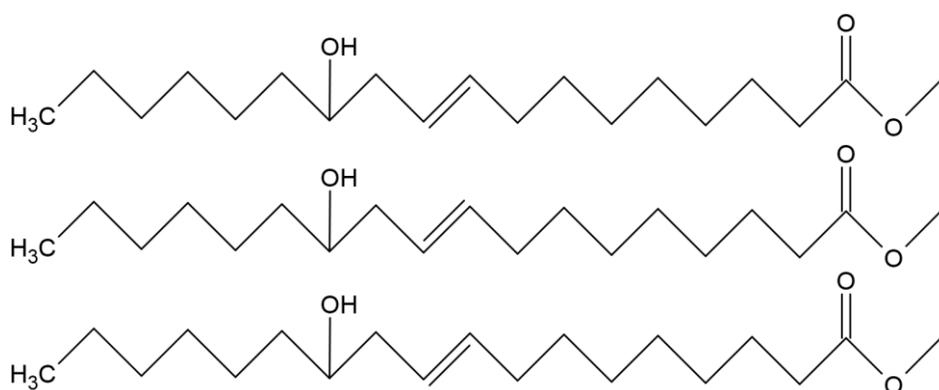
Tabela 1 – Ácidos graxos presentes no óleo de mamona.

Ácido graxo	Fórmula molecular	Proporção (%)
Ricinoleico	$C_{18}H_{34}O_3$	89,5
Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	4,2
Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	3,0
Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	1,0
Estearico	$C_{18}H_{32}O_2$	1,0
Diidroxiestearico	-	0,7
Linolênico	$C_{18}H_{30}O_2$	0,3
Licosanóico	-	0,3

Fonte: Adaptado de Savioli, 2022.

Dentre os ácidos graxos presentes na sua estrutura, cerca de 90% são provenientes do ácido ricinoleico, o qual é responsável pelas diversas propriedades químicas únicas do óleo de mamona quando comparado com outros óleos vegetais, uma vez que possui em sua estrutura grupos funcionais extremamente reativos, tais como grupos hidroxilas, insaturações e carbonilas, como ilustrado na figura 14.

Figura 14 – Estrutura química do óleo de mamona.



Fonte: Adaptado de Cangemi, Santos e Neto, 2010.

Sendo o grupo hidroxila um componente fundamental para a produção de PUs, já que não necessita de modificações químicas como outros óleos vegetais para ser utilizado em sua síntese. O óleo de mamona possui uma funcionalidade igual a 2,7, massa molar média de aproximadamente 950 g.mol^{-1} e seu índice de hidroxila é cerca de 163 mg KOH/g (miligrama

de hidróxido de potássio por grama) (ALVES *et al.*, 2021; CANGEMI, 2006; MERLINI, 2011; PEREIRA, 2010; SAVIOLI, 2022).

4.9 DEFINIÇÃO DE TINTA

As tintas podem ser descritas como uma mistura líquida, na maioria das vezes viscosa que quando aplicada sobre uma superfície através de um posterior processo de cura formará um filme opaco e aderente sobre a região recoberta contendo seus principais componentes. A principal função da tinta é proteger a superfície aplicada, como também embelezar os mais diversos substratos, tais como a madeira, metal, plástico, pisos etc (BACH; RANGEL, 2005; MELLO; SUAREZ, 2012; PILZ, 2005).

A tinta possui diversos componentes, dentre eles cabe destacar:

- O veículo ou resina é responsável pela formação de filme e por manter os outros componentes dispersos e aglutinados. A resina é a responsável pela classificação da tinta a partir do solvente utilizado, com a possibilidade de ser à base de água ou à base de solvente orgânico. A maior parte das propriedades e características da tinta final são ditadas pela resina, tais como brilho, adesão e flexibilidade (MATOS, 2017; MELLO; SUAREZ, 2012; PILZ, 2004).
- Os pigmentos geralmente são compostos orgânicos ou inorgânicos, insolúveis no veículo e responsáveis por prover cor, opacidade e poder de cobertura à tinta (MELLO; SUAREZ, 2012; PILZ, 2004).
- Os solventes são líquidos voláteis, com baixo ponto de ebulição cuja função é reduzir a viscosidade e solubilizar a resina a fim de se facilitar a sua aplicação. Algumas características são importantes para um bom solvente, como neutralidade, estabilidade química, alta solubilidade, baixa toxicidade etc (MATOS, 2017; MELLO; SUAREZ, 2012; PILZ, 2004).
- As cargas geralmente consistem em pós inorgânicos utilizados para aprimorar determinadas características, porém sem interferir na cor e opacidade do revestimento. São quimicamente inertes e agregam diversas propriedades à tinta, como redução de custo, brilho, aumento da quantidade de sólidos, resistência à abrasão, como alteração de suas propriedades reológicas (PILZ, 2004).
- Os aditivos são substâncias inseridas em baixas concentrações na tinta, cujo teor varia de 1 a 3%, tendo como finalidade o aprimoramento de suas características

e propriedades. Possuem influência significativa na manufatura, estabilidade, aplicabilidade e qualidade da formação de filme. Os aditivos mais utilizados são espessantes, secantes, surfactantes, tensoativos, entre outros (PILZ, 2004).

4.9.1 REVISÃO NA LITERATURA COM UTILIZAÇÃO DE OPERADOR BOOLEANO

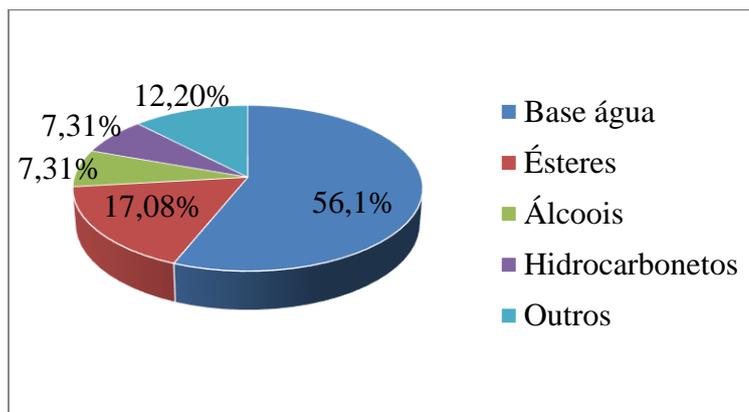
A realização do levantamento de artigos contendo tinta de poliuretano ocorreu no mês de janeiro de 2023 na plataforma Web of Science, através da metodologia proposta por Pegoraro *et al.* (2023). Para tanto, foi utilizado o Portal de Periódicos CAPES pelo acesso da Comunidade Acadêmica Federada (CAFe). Com isso, foram utilizados os operadores booleanos: Polyurethane (título) and Paint OR Ink OR Tint (título).

Obteve-se, então um total de 122 artigos através da busca, os quais, posteriormente foram classificados e descartados os trabalhos que não tratavam da preparação de tinta de PU, bem como não estavam disponíveis na plataforma CAFe CAPES, o que resultou, ao final em 67 trabalhos.

4.9.2 SOLVENTES

Para a preparação das tintas de PU, pode-se utilizar diversos tipos de solventes, como pode ser observado na figura 15. De acordo com a metodologia adotada para a busca de dados, os solventes à base de água representam aproximadamente 56,1% dos trabalhos investigados, seguido dos solventes contendo ésteres, totalizando cerca de 17,1%, posteriormente álcoois e hidrocarbonetos somando 14,62% e por fim outros tipos de solventes com um total de 12,20% das ocorrências (ABDELAZIZ *et al.*, 2020; AHMED *et al.*, 2022; APOLINARIO *et al.*, 2020; ASADINIA *et al.*, 2020; AZNAR; PARDINI; AMALVY, 2006; BEITNER *et al.*, 2020; CHEN *et al.*, 2022; DUTTA; KARAK, JANA, 2009; FANG *et al.*, 2010a; FANG *et al.*, 2010b; FANG *et al.*, 2014; IRIBARREN *et al.*, 2006; KOH *et al.*, 2014; KOWALCZYK *et al.*, 2012; KOWALCZYK; LUCZKA; GRZMIL, 2015; LARRAZA *et al.*, 2022; LEI *et al.*, 2014; LEI *et al.*, 2015; LEI *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2013; LIANG; ZHOU, 2012; LIN *et al.*, 2011; NGUYEN *et al.*, 2022; SANTOS *et al.*, 2005; SOOYOUL; KOH, 2017; SU *et al.*, 2019; VADILLO *et al.*, 2021; VESSOT *et al.*, 1998; VESSOT *et al.*, 2000a; VESSOT *et al.*, 2000b; YANG *et al.*, 2017; YOUNG *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2021; ZHU *et al.*, 2019).

Figura 15 – Ocorrência dos principais solventes utilizados para preparação de poliuretanos.

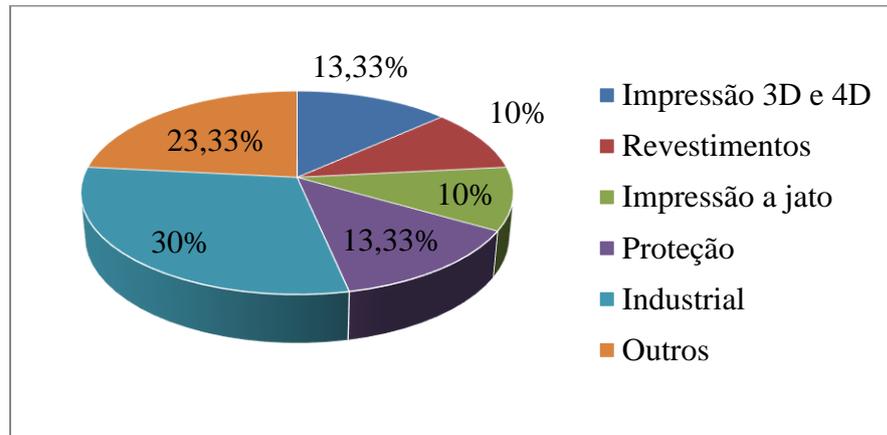


Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

4.9.3 APLICAÇÕES DA TINTA DE POLIURETANO

Com relação às principais aplicações encontradas envolvendo a tinta de PU, tem-se majoritariamente 30% aplicações dentro da indústria. Após isso, aproximadamente 26,66% dos trabalhos investigados envolveram aplicações de PU nas áreas de impressão 3D e 4D, sendo que as tintas de PU impressas em 4D apresentam mudanças de forma sob estímulos térmicos, além desse material ser utilizado como proteção. Com cerca de 20% dos trabalhos tem-se aplicações nas áreas de revestimentos e de impressão a jato. Por último, com 23,33% há outros tipos de aplicações para essas tintas (ABDELAZIZ *et al.*, 2020; AMINAYI *et al.*, 2022; ASADINIA; PAKSHIR; HOSSEINI *et al.*, 2020; BEITNER *et al.*, 2020; DUTTA; KARAK; JANA, 2009; EL-MOLLA, 2007; ERDINLER *et al.*, 2019; FANG *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2018; JIANG; HONG; HU, 2021; KOH *et al.*, 2014; KOWALCZYK *et al.*, 2012; LARRAZA *et al.*, 2022; LEI *et al.*, 2014; LEI *et al.*, 2016; LIANG; ZHOU, 2012; LIU *et al.*, 2022; NGUYEN *et al.*, 2022; OREL *et al.*, 2007; RIHAYAT *et al.*, 2020a; SCHUSTER; HIRTH; WEBER, 2019; SOOYOUL; KOH, 2017; SU *et al.*, 2019; TEY *et al.*, 2007; VADILLO *et al.*, 2021; XU *et al.*, 2019a; YANG; CUI, 2022; ZHANG *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2016; ZHENG *et al.*, 2021; ZHIHUI; GUANGFENG; HUIXUAN, 2017).

Figura 16 – Ocorrência das principais aplicações envolvendo tintas de poliuretano.



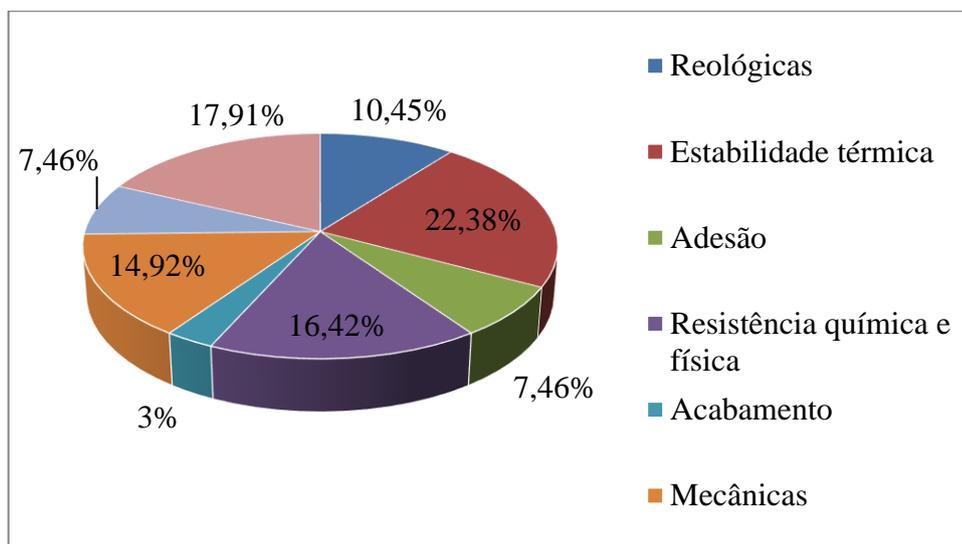
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

4.9.4 PROPRIEDADES DA TINTA DE POLIURETANO

Na figura 17 estão as propriedades da tinta de PU e a que possui maior predominância são suas propriedades térmicas, com uma ocorrência de 22,38% dentre os trabalhos investigados. A seguir, com cerca de 16,42% tem-se a propriedade de resistência química e física, a qual inclui a resistência a ácidos, intempéries etc. Com 14,92% tem-se a propriedade mecânica, característica importante para os revestimentos de PU. Posteriormente, aproximadamente 10,45% dos trabalhos estudaram a propriedade de acabamento. As propriedades reológicas e de adesão totalizaram cerca de 14,92% dentre os trabalhos pesquisados. Apenas 3% dos trabalhos investigaram a propriedade elétrica da tinta de PU e ao final 17,91% dos trabalhos analisaram outros tipos de propriedades (ABDELAZIZ *et al.*, 2020; AMINAYI *et al.*, 2017; APOLINÁRIO *et al.*, 2020; ASADINIA; PAKSHIR; HOSSEINI, 2020; AZNAR; PARDINI; AMALVY, 2006; BEITNER *et al.*, 2020; CHEN *et al.*, 2014; DUTTA; KARAK; JANA, 2009; ERDINLER *et al.*, 2019; ESEN *et al.*, 2020; FANG *et al.*, 2010a; FANG *et al.*, 2010b; FANG *et al.*, 2014; IRIBARREN *et al.*, 2006; JIANG; HONG; HU, 2021; KIM *et al.*, 2020; KIOSIDOU *et al.*, 2017; KOH *et al.*, 2014; KOWALCZYK *et al.*, 2012; KOWALCZYK *et al.*, 2013; KOWALCZYK; ŁUCZKA; GRZMIL, 2015; KUNIČ *et al.*, 2011; LEI *et al.*, 2014; LEI *et al.*, 2015; LEI *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2013; LIANG; ZHOU *et al.*, 2012; LIN *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2022; LARRAZA *et al.*, 2022; NGUYEN *et al.*, 2022; RIHAYAT *et al.*, 2020a; RIHAYAT *et al.*, 2020b; SANTOS *et al.*, 2005; SHI *et al.*, 2021; SOOYOUL; KOH, 2017; TEY *et al.*, 2007; VESSOT *et al.*, 1998; VESSOT *et al.*, 2000b;

WANG *et al.*, 2021a; WANG *et al.*, 2021b; XIAO *et al.*, 2020; YANG; CUI, 2022; YOUNG *et al.*, 2014; YOUNG *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2021; ZHENG *et al.*, 2021; ZHU *et al.*, 2019).

Figura 17 – Ocorrência das principais propriedades das tintas de poliuretano.



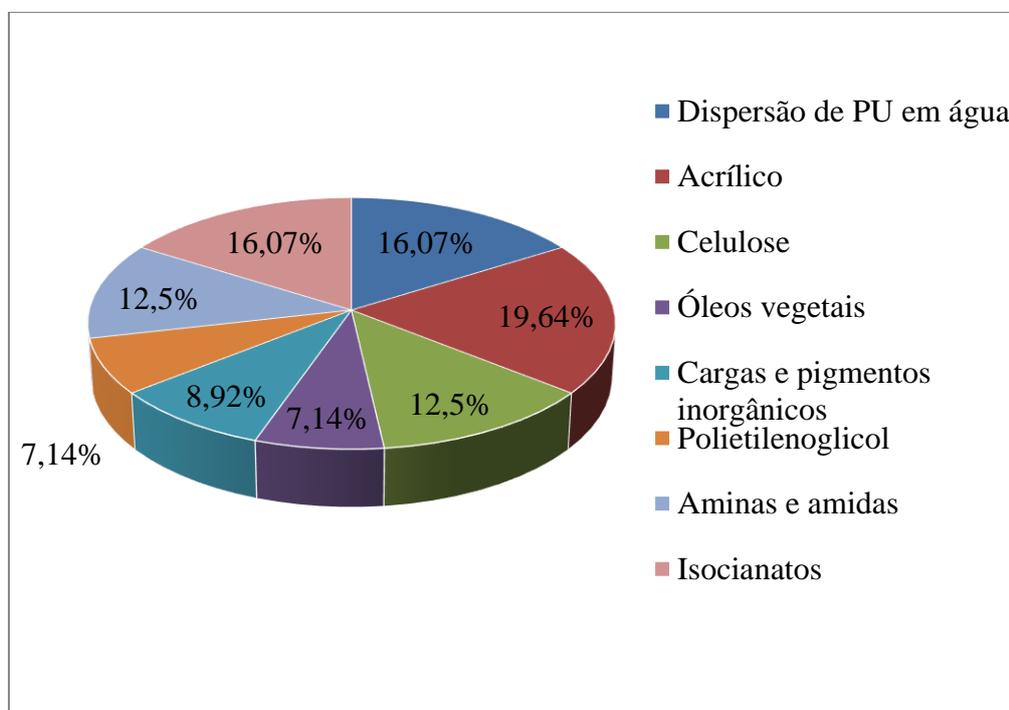
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

4.9.5 COMPONENTES DA TINTA DE POLIURETANO

Ao examinar a figura 18, na qual constam os principais componentes da tinta de PU, observa-se maior predominância do acrílico, com representatividade de aproximadamente 19,64% dos trabalhos. Na sequência, com 32,14% das ocorrências destacam-se as dispersões de PU em água e os isocianatos utilizados na formulação das tintas. Posteriormente, encontra-se com 25% dos trabalhos celulose, aminas e amidas, com a utilização das aminas e amidas como extensores de cadeia. Com aproximadamente 14,28% das ocorrências há a presença de PEG e de óleos vegetais utilizados na preparação do PU. E ao final, 8,92% dos artigos investigaram a influência dos pigmentos e cargas na composição das tintas (ABDELAZIZ *et al.*, 2020; AHMED *et al.*, 2022; AMINAYI *et al.*, 2017; APOLINÁRIO *et al.*, 2020; ASADINIA; PAKSHIR; HOSSEINI, 2020; AZNAR; PARDINI; AMALVY, 2006; BEITNER *et al.*, 2020; CHEN *et al.*, 2014; DILIK *et al.*, 2015; DUTTA; KARAK; JANA, 2009; ESEN *et al.*, 2020; ERDINLER *et al.*, 2019; EL-MOLLA, 2007; FANG *et al.*, 2014; HU *et al.*, 2011; IRIBARREN *et al.*, 2006; JIANG *et al.*, 2021; KIOSIDOU *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2020; KOWALCZYK *et al.*, 2012; LARRAZA *et al.*, 2022; LEI *et al.*, 2014; LEI *et al.*, 2015; LEI *et*

al., 2016; LI *et al.*, 2013; LIANG; ZHOU *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2022; LIN *et al.*, 2011; NGUYEN *et al.*, 2022; OREL *et al.*, 2007; RIHAYAT *et al.*, 2020a; RIHAYAT *et al.*, 2020b; SANTOS *et al.*, 2005; SCHUSTER; HIRTH; WEBER, 2019; SHI *et al.*, 2021; SU *et al.*, 2019; SURYANI *et al.*, 2014; TEY *et al.*, 2007; VADILLO *et al.*, 2021; VESSOT *et al.*, 1998; VESSOT *et al.*, 2000a; VESSOT *et al.*, 2000b; WANG *et al.*, 2021a; WANG *et al.*, 2021b; XIAO *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2019a; YANG; CUI, 2022; YOUNG *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2021; ZHENG *et al.*, 2021; ZHIHUI; GUANGFENG; HUIXUAN, 2017; ZHU *et al.*, 2019).

Figura 18 – Ocorrência dos principais componentes encontrados em formulações de tintas de poliuretano.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

4.9.6 RESINA

A resina, também conhecida tecnicamente por *binder* e veículo, é o principal constituinte da tinta, uma vez que ela permite a dispersão e mistura dos outros componentes, bem como fornece a maior parte das propriedades físicas e mecânicas do filme após aplicação, tais como brilho, dureza, flexibilidade e resistência à abrasão. As resinas podem ser definidas como agregantes de tinta, em que ditam a sua adesão e coesão, sendo constituídas por uma parte volátil e outra não (APOLINÁRIO; CARGNIN, 2019; LEITE, 2004; VERONA, 2004).

O componente volátil, ao mesmo tempo que facilita a aplicação, também facilita a secagem, por evaporação. Já o componente não volátil corresponde ao ligante responsável por formar a película, o qual irá incorporar as partículas do pigmento, que também será responsável pela aderência e a duração da tinta. As resinas podem ser classificadas em dois grupos, sendo eles veículos não convertíveis e veículos convertíveis. (LEITE, 2004).

Os veículos não convertíveis são substâncias que possuem propriedades filmogênicas, ou seja, após a evaporação do solvente há a formação de uma película seca, e neste caso não há nenhuma reação química. Como exemplo, têm-se as resinas acrílicas e vinílicas (LEITE, 2004).

Os veículos convertíveis são formados por substâncias que, neste caso, sofrem reação química após a aplicação da tinta. As resinas poliuretanas, fenólicas e alquímicas são um exemplo desses veículos (LEITE, 2004).

Sob uma perspectiva química e histórica, as resinas são polímeros e suas utilizações em tintas datam da época egípcia e grega, onde esses povos já utilizavam polímeros naturais, como piche, goma arábica e ovo juntamente com minerais de modo a produzir revestimentos (VERONA, 2004).

4.9.7 PIGMENTOS

Os pigmentos podem ser descritos como substâncias coloridas altamente finas, cujo objetivo principal é atribuir cor ao material aplicado. É importante destacar que os pigmentos são substâncias insolúveis no veículo da tinta, os quais se mantêm dispersos ou em suspensão, sobre esse meio. Esse material é de extrema importância para a formulação da tinta, uma vez que lhe confere opacidade, juntamente com a cobertura completa da base (CARDOSO, 2015; FRANCISCO; JUNIOR, 2012; LOPES, 2009b).

Quanto à sua classificação, essas matérias-primas podem ser classificadas como: inorgânicas, provenientes de minerais; terras-naturais; e orgânicas oriundas de fontes vegetais, animais e de pigmentos sintéticos (CARDOSO, 2015).

Em relação às funcionalidades, os pigmentos não são utilizados apenas para cor e opacidade ao material aplicado, mas também podem atribuir outras propriedades ao filme aplicado como a resistência à corrosão. Além disso, os pigmentos podem ser classificados como ativos e inertes, sendo que os ativos atuam como agentes de cor e cobertura de tintas, enquanto os inertes proporcionam outros tipos de propriedades, como dureza, lixabilidade e consistência atuando como cargas (CARDOSO, 2015; LOPES, 2009b).

4.9.8 ADITIVOS

Apesar dos principais componentes da tinta consistirem de resina, pigmento e solvente, que são responsáveis pela quase totalidade de sua composição, também há, em menor quantidade, os aditivos, empregados em pequenas quantidades, conferindo diversas qualidades desejáveis ao filme aplicado (FAZENDA, 2005).

Dentre os diversos tipos de aditivos existentes, pode-se classificá-los em quatro grandes grupos, sendo eles: aditivos de cinética, de reologia, de processo e de preservação (FAZENDA, 2005).

Dentre os aditivos de cinética, tem-se os secantes, sendo um dos grupos mais importantes de aditivos. Os secantes não interagem quimicamente com a resina após aplicada, assim não se ligam à sua estrutura química e não devem ser confundidos com os agentes de cura, que promovem uma reação química. Desta forma, seu comportamento se iguala a um catalisador de reação, cuja principal função é acelerar a secagem de resinas à base de óleos vegetais. Os secantes geralmente são elementos de transição e os mais utilizados são à base de cobalto, manganês, chumbo e ferro (ANGHINETTI, 2012; FAZENDA, 2005).

Já os aditivos de reologia têm como função regular a fluidez do produto, os quais evitam escorrimentos indesejáveis após a aplicação das tintas, além de contribuírem para uma espessura adequada da película da tinta depois de seca. O aditivo reológico mais importante é o espessante, o qual é responsável não somente pelo aumento da viscosidade da tinta, como também pela sua estabilidade durante o armazenamento, evitando assim, a sedimentação dos pigmentos. Os espessantes se dividem em duas categorias principais, sendo eles orgânicos e inorgânicos. Os orgânicos, com maior prevalência que os inorgânicos, são geralmente os sintéticos e celulósicos (FAZENDA, 2005; FEIJÃO, 2020).

Os aditivos de processo são os responsáveis por facilitar o processo de fabricação da tinta, neste caso estão englobados os dispersantes, surfactantes, umectantes, emulsificantes, antiespumantes, nivelantes etc. Um dos principais grupos para a fabricação de tintas são os surfactantes, os quais, além de umectar as partículas do pigmento, criam também uma interface estável entre a resina e a água. Outros aditivos importantíssimos para o processo de fabricação são os dispersantes e os umectantes, que têm por finalidade homogeneizar os pigmentos no restante dos componentes da tinta. Os umectantes, por sua vez, têm como objetivo penetrar na

resina entre os aglomerados de pigmentos, enquanto os dispersantes tornam essa dispersão estável (ANGHINETTI, 2012; FAZENDA, 2005).

As tintas possuem em sua composição diversos compostos orgânicos, os quais servem como nutrientes para diversos tipos de microrganismos, como fungos, bactérias e algas. Assim, os aditivos de preservação têm como papel evitar o crescimento de colônias sobre a tinta tanto após a aplicação quanto durante o seu armazenamento, sem que haja a perda da funcionalidade protetiva. As classes de aditivos de preservação mais utilizadas são os biocidas, que englobam os bactericidas, fungicidas e algicidas. Esses biocidas evitam o desenvolvimento de microrganismos indesejáveis. No entanto, recomenda-se a utilização de biocidas em baixas concentrações, por serem compostos que impactam de forma negativa o meio ambiente (ALVES, 2018; ANGHINETTI, 2012; FAZENDA 2005).

5 FUNDAMENTAÇÃO DOS ENSAIOS DE TINTA REALIZADOS NO PRESENTE TRABALHO

5.1 Teor de sólidos/massa

O teor de sólidos é um ensaio que tem como finalidade avaliar a matéria presente na tinta que não se volatilizou. Esse ensaio pode ser realizado de diversas formas, porém dentre todas as maneiras é necessário pesar uma determinada quantidade de tinta líquida e posteriormente avaliar sua massa após secagem. A equação 1 demonstra a relação entre a razão da película seca e a líquida. Ao realizar essa divisão, o número obtido é multiplicado por 100 e obtém-se a quantidade de matéria não volátil presente na tinta (CUSTODIO, 2020).

$$massa (\%) = \frac{massa \text{ de película seca } (g)}{massa \text{ da tinta líquida } (g)} \times 100 \quad (1)$$

A evaporação dos solventes presentes na tinta é fortemente influenciada pela espessura da película, portanto, geralmente recorre-se ao aquecimento da tinta aplicada utilizando estufas, o que auxilia na secagem e evaporação dos solventes. Tanto o tempo de secagem em estufa, como a espessura de camada da tinta variam conforme o tipo de resina empregada (CUSTODIO, 2020).

Um material bastante utilizado para pesar-se a tinta é a folha de alumínio de uso doméstico, comercializada em supermercados. É utilizada uma folha de alumínio com

dimensões de 15 x 30 cm, que é dobrada ao meio sobre a qual são depositados cerca de 0,5 a 1,0 g de tinta, segundo a norma Petrobras N° 1367 utilizando uma balança com precisão de 0,0001 g ou 1,8 a 2,2 g conforme a norma ABNT, com precisão de 0,001 g. E uma outra metade da folha de alumínio é colocada sobre a tinta e comprimida entre duas placas de vidro com 4 mm de espessura. As vantagens inerentes à folha de alumínio contemplam sua leveza, quando comparado a outros materiais, além do perfeito espalhamento da tinta sobre a mesma (FAZENDA, 2005).

5.2 – Massa específica

A massa específica pode ser definida como a massa de uma unidade de volume. No Sistema Internacional de Medidas (SI) as unidades de massa e volume são representadas por Kg e L, respectivamente, os quais também podem ser expressos por g e cm³, respectivamente, dado que o valor de massa específica também é relacionado com a densidade. É de extrema importância conhecer a massa específica da tinta, uma vez que ela é usada para se realizar cálculos de rendimento e controle de qualidade (FAZENDA, 2005).

A massa específica pode ser determinada pela quantidade de volume de tinta em um picnômetro. Para tanto, determina-se primeiro o volume do picnômetro com água destilada, e então o mesmo volume é preenchido com tinta. Ao final, o picnômetro é pesado em uma balança analítica e é dividida a massa de tinta pelo seu volume (CUSTODIO, 20020; FAZENDA, 2005).

O procedimento baseia-se em tarar o picnômetro e primeiramente enchê-lo com água destilada, depois disso é colocada a tampa de modo que a água transborde. Após isso é limpo o excesso de água e determina-se o volume real do picnômetro, como demonstrado na equação 2 (CUSTODIO, 2020).

$$V = \frac{(B - A)}{q} (2)$$

Sendo:

V = Volume real do picnômetro, em cm³.

B = Massa do picnômetro com água, em g.

A = Massa do picnômetro vazio, em g.

q = Massa específica da água, em g/cm³, que varia conforme a temperatura.

Depois de determinado o volume do picnômetro, é preciso repetir o mesmo procedimento anterior, porém com a tinta. Posteriormente, a massa específica da tinta pode ser calculada através da equação 3 (FAZENDA, 2005).

$$Me = \frac{(P - A)}{V} (3)$$

Sendo:

Me = Massa específica da tinta, em g/cm³.

P = Massa do picnômetro com tinta, em g.

A = Massa do picnômetro vazio, em g.

V = Volume real do picnômetro, em cm³.

5.3 Teor de pigmentos

Os pigmentos utilizados em tintas são insolúveis em todos os constituintes da tinta, os quais são formados por partículas bastante pequenas, da ordem de 0,1 a 0,5 µm. Sendo assim, é possível separá-los por centrifugação, calcinação e filtração, sendo este último o método mais difícil de ser realizado por conta do pequeno diâmetro dos pigmentos. Portanto, geralmente recorre-se ao método de separação por centrifugação, já que se trata de uma forma prática e rápida de separar os pigmentos da tinta (FAZENDA, 2005).

O procedimento se baseia nas normas NBR 9.944 e ASTM D 2.371, nas quais insere-se determinada quantidade de tinta em tubos de ensaio, onde esta é diluída com solventes apropriados. Após a diluição da tinta, os tubos são colocados, aos pares, em uma centrífuga e balanceados. Com relação ao tempo de centrifugação, esta dependerá do tipo de centrífuga e da tinta (FAZENDA, 2005).

Após centrifugados, os tubos são colocados em banho-maria durante alguns minutos e, posteriormente, transferidos para uma estufa a 105°C para eliminação dos solventes. Por fim, o teor de pigmentos é obtido pela razão da massa de pigmento seco no tubo e a massa líquida de tinta inicial, multiplicado por 100, de acordo com a equação 4 (FAZENDA, 2005).

$$\text{Pigmento (\%)} = \frac{\text{Massa de pigmento seco (g)}}{\text{Massa de tinta líquida (g)}} \times 100 \quad (4)$$

5.4 Viscosidade

É sabido que as tintas são líquidos altamente viscosos, cuja viscosidade aumenta com a adição de pigmentos. Portanto, recorre-se ao uso de solventes a fim de controlar a viscosidade das tintas e garantir maior fluidez e maior facilidade de aplicação. É importante que as tintas apresentem alta viscosidade, similar a de uma pasta, para evitar a sedimentação dos pigmentos e permitir o alastramento durante sua aplicação (CUSTODIO, 20020; FAZENDA, 2005).

Um método bastante eficaz para a determinação da viscosidade de tintas consiste no uso do viscosímetro no copo Ford N°4. O método se baseia na contagem do tempo de escoamento de um determinado volume de tinta através de um orifício com diâmetro padronizado (CUSTODIO, 20020; FAZENDA, 2005).

Para a realização do ensaio nivela-se a borda do copo com o auxílio de um nível de bolha circular e, em seguida, o orifício do mesmo é tampado e a tinta é colocada sobre o copo com ligeiro extravasamento. Após isso, o excesso de tinta é removido com uma lâmina de vidro. Posteriormente, libera-se o orifício e o cronômetro é acionado. Ao sinal da primeira interrupção do escoamento do filete da tinta, registra-se o tempo marcado pelo cronômetro e obtém-se o valor da viscosidade de Ford, medida em segundos (FAZENDA, 2005).

Para determinar a viscosidade pelo copo Ford N°4 em cSt, pode-se utilizar a equação 5, de acordo com o estabelecido pelas normas ASTM D 1200 para fluídos newtonianos e ASTM D 2196 para fluídos não newtonianos, sendo os valores 3,85 e 4,49 constantes da equação. (LIPTAK; VENCZEL, 2016).

$$V = 3,85 \times (t - 4,49) \quad (5)$$

Sendo:

V = viscosidade para o modelo copo Ford N°4, em cSt.

t = é o tempo de escoamento pelo orifício em segundos.

5.5 Determinação de aderência

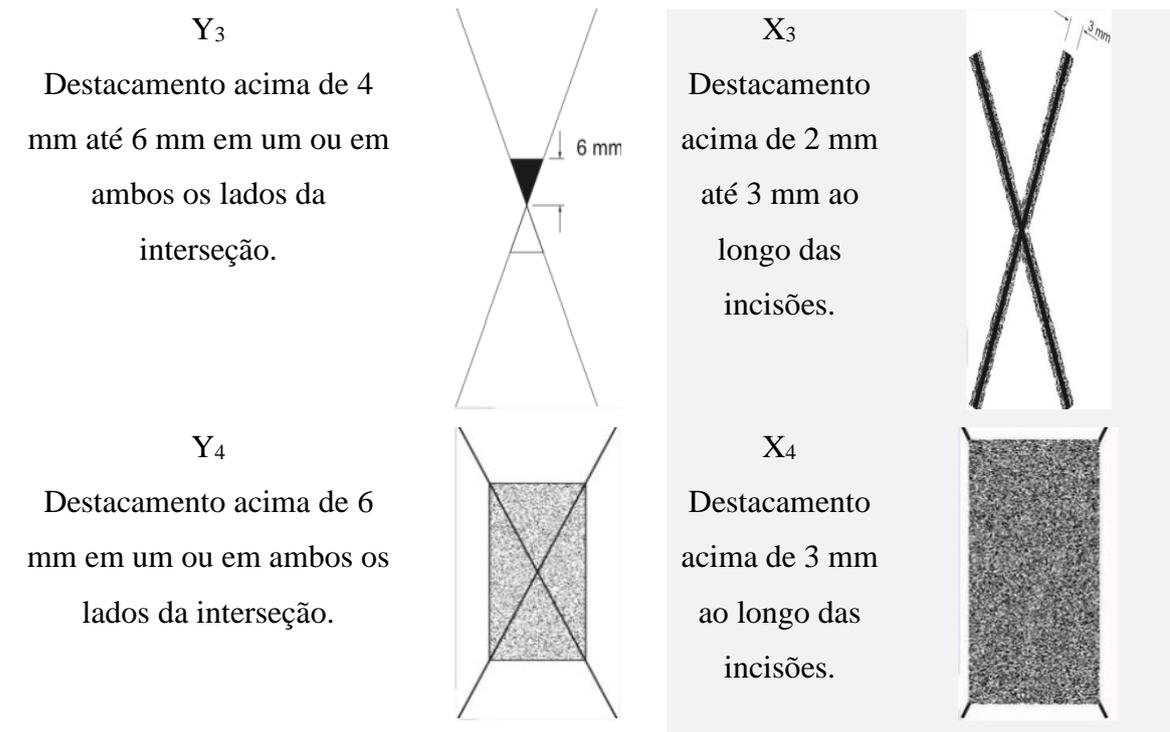
Uma característica importante para o desenvolvimento de tintas é a capacidade que a película seca possui em aderir ao substrato aplicado. Para avaliar essa propriedade, utiliza-se o

método do ensaio de determinação de aderência, o qual é baseado na norma brasileira ABNT NBR 11003 (LUIZ, 2017).

No ensaio, pode-se utilizar o corte em X ou o corte em grade. Neste trabalho, utilizou-se o corte em X, que consiste em efetuar dois cortes na película da tinta, interceptados ao meio, com o auxílio de um estilete. Em seguida, a fita é aplicada, fixada e retirada da forma mais uniforme possível. O resultado do teste é avaliado conforme a tabela A.1 e A.2 presente na norma NBR 11003, demonstrada na tabela 2, sendo possível observar o grau de destacamento de cada interseção realizada (ABNT, 2009).

Tabela 2 – Código e figura do destacamento na interseção e ao longo das incisões.

Tabela A.1 – Destacamento na interseção		Tabela A.2 – Destacamento ao longo das incisões	
Código	Figura	Código	Figura
Y ₀ Nenhum destacamento na interseção.		X ₀ Nenhum destacamento ao longo das incisões.	
Y ₁ Destacamento de 1 mm a 2 mm em um ou em ambos os lados na interseção.		X ₁ Destacamento de até 1 mm ao longo das incisões.	
Y ₂ Destacamento acima de 2 mm até 4 mm em um ou em ambos os lados da interseção.		X ₂ Destacamento acima de 1 mm até 2 mm ao longo das incisões.	



Fonte: Adaptado de ABNT (2009).

6 FUNDAMENTAÇÃO DAS CARACTERIZAÇÕES UTILIZADAS NO PRESENTE TRABALHO

6.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na faixa do infravermelho por transformada de Fourier estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, uma vez que possui a capacidade de identificar diferentes ligações químicas entre os átomos através de deformações rotacionais e vibracionais que absorvem energia na faixa compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} . Trata-se de uma técnica analítica simples, rápida e não destrutiva, extensivamente utilizada para caracterização de materiais, bem como a identificação estrutural de substâncias orgânicas, permitindo a caracterização de amostras nos estados físicos sólido, líquido e gasoso (LOPES; FASCIO, 2004; SOUZA; LIMA; OLIVEIRA, 2014).

O mecanismo de funcionamento do FTIR está relacionado aos estados de energia vibracional quantizados. Portanto, a análise se baseia na absorção de radiação que ocorre quando um fóton é transferido a outra molécula e passa para um estado de energia excitado. Para tanto a molécula necessita possuir momento dipolo, para que quando a radiação interagir com as ligações covalentes do material, esta irá absorver energia e induzirá uma oscilação, o qual pode ser associado com a energia, a frequência e a constante de Planck descritos como

$E = hf$. Um estado de maior energia irá resultar em vibrações de ligações moleculares como estiramento, dobra, torção, balanço, oscilação e deformação fora do plano com diversos números de frequências na região do infravermelho. Dessa forma, cada pico apresentado no espectro refere-se às propriedades físico-químicas inerentes daquele material, o que corresponde a uma impressão digital de determinado grupo funcional, como C-H, O-H, C=O, entre outros (CHEN *et al.*, 2015; KHAN *et al.*, 2018).

6.2 Difração de raios-X (DRX)

A difratometria de raios-X (DRX) é uma técnica de caracterização de materiais sólidos, sendo eles de natureza cristalina ou amorfa. Os materiais sólidos cristalinos podem ser constituídos por átomos, moléculas ou íons, os quais detêm uma organização bem definida e regular, ao contrário dos materiais amorfos, os quais não apresentam características de organização estrutural bem definidas (FILHO; LOPES, 2014; SEIBEL; KATO; LIMA, 2022).

O funcionamento da difração de raios-X ocorre através da interação entre o feixe de raios-X incidente com os elétrons dos átomos de dado material, o que resultará em um determinado espalhamento. O difratograma capta o eixo difratado através do detector, por meio do arranjo geométrico Bragg-Brentano, que é responsável pelo ângulo 2θ e o feixe difratado apresenta os picos, que têm como resultado um espectro de intensidade versus ângulo 2θ conhecido como difratograma. É importante destacar que há uma forte correlação entre a periodicidade e a difração, assim ângulos de difração mais altos podem ser observados com periodicidades mais curtas e vice-versa. Com a lei de Bragg, demonstrada na equação 6, é possível obter diversas informações do material, tal como a distância interplanar (d) proveniente dos picos de difração, bem como suas intensidades máximas, em que é possível identificar a natureza do material e sua organização cristalina, uma vez que a intensidade máxima de um pico é igual a distância entre os planos dos átomos (ALI; CHIANG; SANTOS, 2022; SEIBEL; KATO; LIMA, 2022).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6)$$

Onde: θ corresponde ao ângulo entre o feixe incidente e determinados planos do cristal.

d : trata-se da distância entre os planos dos átomos.

n : é a ordem de difração.

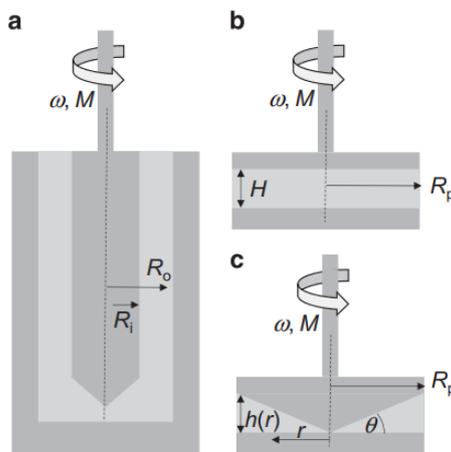
6.3 Reologia

A reologia pode ser definida como a ciência que estuda a deformação de materiais, ou seja, como esses materiais deformam em resposta a determinadas forças. O objetivo da reologia é fornecer parâmetros quantitativos sobre como um material irá se deformar em função de determinadas forças, tempo e orientação espacial. A reologia mede alguns parâmetros como tensão e a quantidade de força aplicada sobre uma determinada área da amostra, como também a tensão e o grau de deformação do material. Ela também mede a relação entre tensão e deformação para sólidos e a razão entre tensão e fluxo para líquidos (JANMEY; SCHLIWA, 2008; WILSON, 2018).

Dentre esses materiais, estão os fluídos, que podem ser classificados com relação ao comportamento reológico apresentando, como newtonianos e não newtonianos. Os newtonianos podem ser definidos como materiais cuja curva de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento é linear, ou seja, a viscosidade é uma grandeza independente da tensão e taxa de cisalhamento sob temperatura e pressão constantes. Por outro lado, os não newtonianos correspondem a fluídos cuja curva de fluxo não exibe uma linearidade, como as tintas, por exemplo e dessa forma apresenta uma viscosidade aparente, a qual depende das condições de fluxo (KRISHNAN; DESHPANDE; KUMAR, 2010; MACHADO *et al.*, 2021).

A figura 19 demonstra os dispositivos utilizados para realizar os ensaios sob as condições de cisalhamento, bem como algumas das configurações, como por exemplo as geometrias, podendo ser cilíndrica concêntrica na imagem (a), discos paralelos (b) e formato cone e placa (c), sendo a última geralmente a mais utilizada nos ensaios de tintas (WILSON, 2018).

Figura 19 – Exemplos de geometrias utilizadas para a realização do ensaio de cisalhamento.



Fonte: Wilson (2018).

6.4 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria faz parte de um conjunto de análises térmicas que mensura a variação de uma propriedade física de determinada amostra sujeita a uma temperatura controlada. No caso da termogravimetria, esta acompanha a variação da massa em função da temperatura. A perda de massa nesse ensaio pode ter relação com diversos fenômenos, tais como desidratação, sublimação, decomposição, que podem ser aplicados para o estudo de decomposição térmica de minerais, petróleo, madeira, polímeros, alimentos, entre tantos outros (PEREIRA *et al.*, 2009)

O equipamento de análise termogravimétrica é composto por uma termobalança, tratando-se de um instrumento, o qual permite a pesagem contínua conforme a amostra é aquecida ou resfriada. Pode-se listar como componentes principais da termobalança: balança registradora, forno, suporte de amostra, sensor de temperatura, programador de temperatura do forno e sistema controlador da atmosfera do forno (CUNHA; GOES, 2022).

As amostras podem ser inseridas tanto em atmosferas inertes, como ativas. Com isso, há a possibilidade de estudar as reações que ocorrem entre a amostra e diferentes gases, com a possibilidade de haver perda ou ganho de massa, sendo possível classificar esses processos térmicos. Os resultados de TG são plotados como massa versus temperatura ou tempo, mas também há outra representação para esses resultados, chamada a termogravimetria derivada (DTG). A DTG é utilizada para detectar mudanças de massas mais sutis, o que auxilia na detecção de transformações que podem se sobrepor ou com relação à baixa perda de massa (BLASIO, 2019).

6.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial consiste em uma técnica utilizada para a determinação de efeitos térmicos para uma variedade de materiais, podendo ser utilizada para desenvolvimento de novos materiais e inspeção de qualidade de produtos industriais. Esses materiais geralmente são caracterizados por uma mudança de entalpia pela faixa de temperatura. As amostras podem ser analisadas dinamicamente ou mantidas isotermicamente, e assim o fluxo de calor de ambas amostras e a referência são monitoradas como uma função do tempo e temperatura (DEMETZOS, 2008; ZHENG *et al.*, 2019).

O calorímetro pode medir a energia absorvida ou liberada pela amostra quando esta é submetida em temperaturas específicas. Como resultado disso, podem haver reações químicas e transições físicas, nesse caso reações exotérmicas e endotérmicas, o que acaba gerando um fluxo de calor que serve como um sinal medido pelo DSC (DEMETZOS, 2008; ZHENG *et al.*, 2019).

Quanto aos tipos de DSC, existem dois; com fluxo de calor e com compensação de potência. O fluxo de calor mede a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, podendo ser uma medida direta da taxa de fluxo de calor ou diferença na potência. A compensação de potência mede a potência da diferença fornecida à amostra e à referência, de modo a manter suas temperaturas praticamente iguais (HAINES; READING; WILBURN, 1998).

6.6 Microscopia óptica (MO)

O microscópio óptico é um instrumento que utiliza a luz visível para gerar uma imagem ampliada de um objeto, o qual é projetado para a retina do olho ou para uma superfície fotossensível de um dispositivo de imagem. Há dois principais componentes do microscópio para formar a imagem: objetiva e condensador. A objetiva coleta a luz difratada pela amostra e gera uma imagem real ampliada denominada plano real intermediário de imagem próximo das oculares, enquanto o condensador foca a luz do iluminador para uma pequena área da amostra a ser analisada (MURPHY; DAVIDSON, 2012).

A imagem virtual é formada por uma convergência das lentes quando o objeto é colocado, então a distância do centro das lentes é menor que a distância focal, além de que essa imagem não pode ser projetada em uma tela. Para a imagem real é utilizado um detector, como

o olho ou uma câmera, os quais são incorporados em uma convergência adicional de lentes objetivas de modo a formar então a imagem real (BANCROFT; FLOYD, 2012; SPENCER, 1982).

O objetivo da MO é basicamente obter imagens ampliadas de um objeto, as quais não seriam possíveis de serem visualizadas a olho nu. Os três principais parâmetros da microscopia são: aumento, resolução e contraste. A resolução pode ser definida como a capacidade do sistema óptico em separar individualmente detalhes adjacentes de uma imagem. Já o contraste é a capacidade de distinguir traços característicos da estrutura do plano de fundo e o aumento é a relação entre o tamanho da imagem e a do objeto (MANNHEIMER, 2002).

7 MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

7.1 Materiais

Para o preparo da espuma foram utilizados os seguintes reagentes: 2,4-diisocianato-difenilmetano comercial da empresa Redelease, poliol comercial da empresa Redelease e óleo de mamona da empresa QuimisulSC.

Para o preparo da tinta foram utilizados os reagentes: 2,4-diisocianato-difenilmetano comercial da empresa Redelease, óleo de mamona empresa QuimisulSC, hexano P.A da empresa Êxodo Científica, Benzilálcool P.A da empresa Qhemis, acetona P.A da empresa Qhemis, tolueno P.A da empresa Mallinckrodt UltimAR[®], carbonato de cálcio P.A da empresa Êxodo Científica, óxido de ferro P.A da empresa Magerial Science, dióxido de titânio rutilo comercial, polisorbato 20 P.A da empresa Neon, renex comercial, secante de cobalto classic acrilix comercial e tinta bicomponente de PU alifático Sumatane 355 da empresa Sherwin-Williams.

Para caracterizar o óleo de mamona foram utilizados tais reagentes: etanol P.A da empresa Dinâmica, solução de fenolfatleína 10 g.L⁻¹ em etanol, hidróxido de potássio P.A da empresa Dinâmica, piridina P.A da empresa Reagen, álcool butílico P.A da empresa Dinâmica e anidrido acético P.A da empresa Êxodo Científica.

7.1.1 Equipamentos e vidrarias

Estufa, balança analítica, agitador mecânico, câmara UV, bureta graduada de 25 mL, erlenmeyer de 250 mL, Béquero de 500 mL, tubos de ensaio de 10 mL, proveta de 50 mL, proveta

de 10 mL, banho maria, condensador de refluxo, pente medidor de filme úmido de tintas, fita e estilete.

7.2 Planejamento experimental da preparação das espumas

Com o objetivo de avaliar a melhor proporção de resina a ser utilizada na tinta e identificar quais variáveis afetam a síntese do PU, foram realizadas sínteses de 18 amostras de PU utilizando o método *one-shot*, adaptado de Alves *et al.* (2024). Este método envolve a vigorosa agitação dos reagentes dentro de um recipiente por aproximadamente 60 segundos até a formação da espuma. As amostras foram obtidas a partir dos reagentes difenilmetano-2,4'-diisocianato, polioli e óleo de mamona, todos sem purificação prévia.

A síntese das amostras ocorreu em três diferentes temperaturas: 2°C, 24°C e 70°C, representadas na tabela 2 como (-1, 0, +1), respectivamente. Para controlar a temperatura, utilizou-se banho-maria e uma câmara de resfriamento, onde os reagentes foram mantidos até atingirem a estabilidade na temperatura desejada. Posteriormente, as amostras foram sintetizadas nas mesmas condições de temperatura. Foi realizado um planejamento fatorial de 3² para as espumas à base de óleo de mamona e outro planejamento de 3² nas mesmas condições para o grupo controle, com o número de variáveis sendo representado pela temperatura e pelos reagentes. Os níveis inferiores, intermediários e superiores das variáveis foram representados por (-1, 0 e +1) na tabela 3.

Dessa forma, o objetivo foi analisar as melhores condições experimentais. Após as sínteses, as amostras foram reservadas à temperatura ambiente por 24 horas e posteriormente caracterizadas.

Tabela 3 – Planejamento fatorial 3² para as sínteses das espumas.

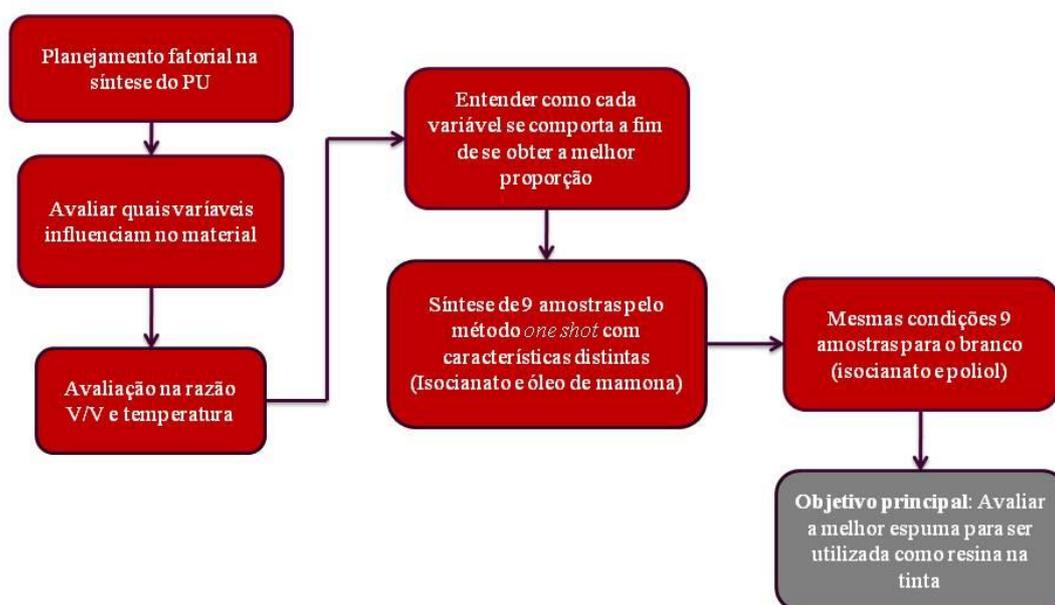
Amostra	Razão mássica	Temperatura (°C)	Poliol (g)	Isocianato (g)
1	1:2	+1	4,92	2,46
2	1:2	0	4,92	2,46
3	1:2	-1	4,92	2,46
4	1:1	+1	3,69	3,69
5	1:1	0	3,69	3,69
6	1:1	-1	3,69	3,69
7	1:2	+1	2,46	4,92

8	1:2	0	2,46	4,92
9	1:2	-1	2,46	4,92

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Para melhor visualização desta etapa do procedimento experimental, na figura 20 encontra-se um fluxograma, o qual descreve os objetivos e os procedimentos adotados com a síntese das espumas.

Figura 20 – Fluxograma de preparação das espumas.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

7.2.1 Planejamento experimental da preparação das tintas

Após análise de quais variáveis de fato influenciavam na síntese do PU, foi realizado um novo planejamento fatorial de 3^2 aplicado para as tintas de modo a avaliar qual a proporção ideal em relação ao uso dos solventes e da resina, adaptado de Paiva *et al.* (2020), uma vez que se tratam dos constituintes em maior quantidade na formulação da tinta. O expoente se trata do número de variáveis, neste caso o solvente e a resina. E a base trata dos níveis inferiores, intermediários e superiores como é possível observar na tabela 4. Os valores de solvente e resina estão dispostos em porcentagem, de modo a facilitar a conversão para determinadas quantidades de preparação de volume de tinta.

Tabela 4 – Planejamento fatorial de 3² para a preparação das tintas.

Amostra	Solvente (%)	Resina (%)	Razão isocianato/óleo
1	32	60	1:2
2	47	45	1:2
3	62	30	1:2
4	32	60	1:1
5	47	45	1:1
6	62	30	1:1
7	32	60	2:1
8	47	45	2:1
9	62	30	2:1

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

A seguir encontra-se um fluxograma representativo na figura 21 sobre o procedimento adotado para a preparação da tinta, no qual consiste em adicionar óleo de mamona e isocianato sob agitação mecânica em um béquer de plástico. Posteriormente o tolueno é incluído, como também o carbonato de cálcio e o dióxido de titânio, ao veículo da tinta para homogeneização de todos os componentes. Por último são inseridos os aditivos, como os dispersantes, umectantes e secantes, que promoverão melhores propriedades, tais como estabilidade entre as partículas e o veículo da tinta.

Figura 21 – Fluxograma da preparação da tinta.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

7.3 Procedimento para a caracterização do óleo de mamona

7.3.1 Índice de acidez

O índice de acidez se trata da quantidade necessária em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) para neutralizar os ácidos graxos livres sobre um grama de amostra. Essa análise é realizada por titulação podendo ser tanto em meio aquoso como alcóolico de KOH 0,5 mol.L⁻¹. A análise foi realizada baseada na norma ASTM D 1980.

Assim, foi pesada cerca de 1 g de óleo e então a amostra foi dissolvida com 50 mL de solvente inerte. Depois de dissolvida, a amostra foi titulada com solução padronizada de KOH 0,5 mol.L⁻¹ alcóolico com o uso de fenolftaleína como indicador do ponto de viragem. A análise foi realizada em triplicata e o índice de acidez foi calculado utilizando a equação 7 segundo a norma ASTM D 1980.

$$IAc = 56,1 \times N \frac{V}{M} \quad (7)$$

Sendo:

V = Volume de KOH gasto durante a titulação em mL;

N = Concentração real de KOH alcóolico em mg.L⁻¹;

M = Massa da amostra utilizada em g.

7.3.2 Índice de hidroxila

O índice de hidroxila foi realizado conforme a norma ASTM D 1957, na qual consiste em pesar 0,75 g da amostra a ser analisada em dois erlenmeyers de 250 mL. Após isso foi inserido 5 mL de uma solução com piridina e anidrido acético na proporção de 3:1, em ambos erlenmeyeres. Depois disso, o sistema foi colocado em refluxo por uma hora, utilizando um banho maria de modo a manter a temperatura constante por volta de 90°C.

Posteriormente, o sistema foi resfriado e adicionou-se 10 mL de água destilada pela parte de cima do condensador. Nesse ponto, caso aparecesse uma leve turvação na amostra adicionava-se um pouco mais de piridina pura, caso contrário, agitava-se a solução e o refluxo era continuado por mais 10 minutos.

Após o segundo refluxo, aguardou-se o sistema esfriar, e em seguida, foi adicionado 25 mL de álcool n-butílico pelo condensador. Em seguida, a amostra foi titulada com KOH

alcóolico de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, com o uso do indicador fenolftaleína de modo a determinar o ponto de viragem. As análises foram realizadas em triplicata e para o branco foram realizadas as mesmas condições, porém sem a amostra. O índice de hidroxila foi determinado com o auxílio da equação 8.

$$IOH = \frac{Vb + \frac{(Mam \times VIac)}{Miac} - VKOH}{Mam} \times 56,1 \quad (8)$$

Sendo:

V_b = Volume da solução padronizada de KOH alcóolico gasto na amostra branco em mL;

V_{IAC} = Volume da solução padronizada de KOH alcóolico gasto para a determinação do índice de acidez em mL;

V_{KOH} = Volume da solução padronizada de KOH alcóolico gasto com a amostra em mL.

M_{am} = massa da amostra em g;

M_{IAC} = Massa da amostra em gramas usada para determinação do índice de acidez da amostra.

7.4 Metodologia dos ensaios utilizados na tinta

7.4.1 Teor de sólidos

Para o ensaio de teor de sólidos, uma folha de alumínio foi cortada com as dimensões de 5 x 10 cm e dobrada ao meio. Em seguida, a folha foi tarada na balança e aproximadamente 0,125 g de tinta foi colocado com cuidado no centro da folha, evitando que a tinta extravasasse. Após isso, a massa do alumínio com a tinta líquida foi anotada e aguardou-se a secagem. Por fim, pesou-se a camada de alumínio com a tinta seca e calculou-se o valor do teor de sólidos utilizando a equação I. Os ensaios foram realizados em triplicata (FAZENDA, 2005).

7.4.2 Massa específica

Para o ensaio de massa específica, foram pesados três picnômetros vazios, cada um com capacidade de 5 mL. Suas respectivas massas foram anotadas e eles foram preenchidos com água. Em seguida, utilizou-se a equação II para determinar o volume real do picnômetro. Posteriormente, os picnômetros foram esvaziados, secos e preenchidos com tinta para a pesagem. Utilizando a equação III, determinou-se o valor da massa específica da tinta. O procedimento foi realizado em triplicata (FAZENDA, 2005).

7.4.3 Teor de pigmentos

Para o ensaio de teor de pigmentos, foram separados três tubos de ensaio e suas massas vazias foram anotadas. Em seguida, aproximadamente 2,3 g de tinta foram adicionados em cada tubo e as tintas foram diluídas com Thinner 16 T multiuso. A massa final foi então medida com as tintas diluídas nos tubos de ensaio. Os tubos foram emparelhados e balanceados, e posteriormente centrifugados a 4000 RPM (rotações por minuto) durante 10 minutos. Em seguida, os tubos foram retirados da centrífuga e colocados em banho-maria para remoção dos solventes. Por fim, os tubos de ensaio contendo as tintas foram colocados em uma estufa a 105°C por aproximadamente 24 horas. O teor de pigmentos foi determinado em triplicata e calculado utilizando a equação IV. (FAZENDA, 2005).

7.4.4 Viscosidade

No ensaio de viscosidade, foi utilizado o copo Ford n°4. Primeiramente, a borda do copo foi nivelada e, em seguida, o orifício foi obstruído. A tinta foi adicionada na parte superior do copo até atingir a borda, permitindo um pequeno extravasamento para as laterais. Em seguida, a parte superior da tinta nivelada à borda do copo. Após isso, o orifício foi desobstruído e o cronômetro foi acionado. Na primeira interrupção do filete de escoamento da tinta, o cronômetro foi parado e a medida em segundos foi verificada. O ensaio foi realizado em triplicata (FAZENDA, 2005).

7.4.5 Atividade antimicrobiana e antifúngica

Óleo de mamona, tinta industrial (TPU IND) e tinta à base de óleo de mamona (TPU OM) foram testados contra cepas de *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Rhodotorula mucilaginosa* PSR 34 e *Candida albicans* ATCC 10231. Para a incubação das bactérias foram necessárias 48 horas à 35°C ± 0,5 e, para o fungo, 72 horas à 25°C ± 0,5 e, posteriormente padronizadas à 10⁸ unidades formadoras de colônias por mL (UFC/mL). Foram semeados 100 µL de suspensão, uniformemente, com alça de Drigalski em placa de petri contendo meio TSA (do inglês *Agar Tryptic Soy*) para bactérias e, Ágar Sabouraud Dextrose para o fungo (KASVI LTDA). O teste para avaliação do potencial antimicrobiano e antifúngico utilizado foi o método de difusão segundo Kirby-Bauer, no qual discos de papel filtro da marca Ofite® impregnados com 30 µL da substância a ser examinada são colocados sobre as placas de petri contendo ágar. Estas são incubadas de acordo com o microrganismo (35°C ± 0,5 durante 24 horas para bactérias e 25°C ± 0,5 durante 72 horas para

fungo). Após a incubação, são verificadas zonas de inibição ao redor dos discos. Cada teste foi realizado em triplicata conforme a metodologia modificada de Carson e Riley, (1995).

7.4.6 Ensaio de degradação na câmara UV

De modo a avaliar a resistência à degradação UV da tinta preparada, preparou-se dois substratos no formato de quadrado nas dimensões de 50 x 50 mm. Os substratos escolhidos foram aço A36 e compósito de fibra de vidro com resina éster vinílica. Para efeitos de comparação, pintou-se dois substratos com a TPU OM e dois substratos com a TPU IND. Padronizou-se a camada de espessura da tinta úmida para todas as amostras em 150 µm com o auxílio de um pente medidor de filme úmido. A câmara UV utilizada para o ensaio foi construída e adaptada de acordo com Vaz *et al.* (2008). Com o propósito de encurtar o período de ensaio, utilizou-se lâmpadas UVC com comprimento de onda de 254 nm e a cada 50 horas levou-se as amostras ao microscópio óptico a fim de se avaliar os efeitos do envelhecimento acelerado sobre as tintas, tais como formação de bolhas, trincas, mudança de coloração e perda de brilho.

7.4.7 Determinação da aderência

Para o ensaio de determinação da aderência das tintas, foram preparados dois substratos de formato quadrado com dimensões de 50 x 50 mm, sendo eles o aço A36 e o compósito de fibra de vidro com resina éster vinílica. O ensaio foi realizado através do método A – corte em X, no qual consiste em medir a espessura da área, a qual necessita ser maior que 70 µm e, posteriormente, realizar dois cortes de 40 mm de comprimento cada, sendo interceptados ao meio. Após isso, verificou-se se o substrato foi atingido, e então foi aplicada uma fita de 10 cm no centro da interseção. Alisou-se a fita com o dedo nas áreas das incisões e esfregou-se firmemente uma borracha na direção longitudinal da fita, de modo a obter uma uniformidade na fita aplicada. Depois disso, a fita foi removida firmemente após 1 a 2 minutos da aplicação em um ângulo próximo de 180°. O ensaio foi realizado em triplicata com as amostras degradadas a 300 horas em UVC, conforme a norma ABNT NBR 11003 e em duplicata, sem degradar a fim de verificar se houve perda de aderência sobre os dois substratos após o envelhecimento acelerado.

7.5 Metodologia dos parâmetros utilizados nas caracterizações

7.5.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (FTIR)

Tanto as espumas, quanto as tintas foram caracterizadas por FTIR de modo a comprovar a existência das bandas características dos PUs. Assim, utilizou-se o espectrofotômetro PerkinElmer, *Spectrum 65* localizado no laboratório de caracterizações de polímeros da Faculdade de Tecnologia José Crespo Gonzales, Sorocaba. Para a geração dos espectros, foi utilizada resolução de 4 cm^{-1} com varredura de 64 *scans*.

7.5.2 Difração de raios-X (DRX)

Com objetivo de avaliar a estrutura cristalina das espumas, foram feitas medidas de difratograma com o equipamento LabX XRD-6100, *Shimadzu* da Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba. Os parâmetros de análise foram: $V = 40\text{ kV}$, $i = 30\text{ mA}$, $v = 2^\circ/\text{min}$, utilizando o intervalo de 5 a 37 graus com radiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,15406\text{ nm}$).

7.5.3 Termogravimetria (TG)

Com o intuito de avaliar as propriedades térmicas das espumas e das tintas, foram realizados ensaios de termogravimetria com o equipamento TGA/DTA modelo 6200 da marca SII *Nanotechnology* da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus Guaratinguetá. Os parâmetros de análise foram os seguintes: taxa de aquecimento: $10^\circ\text{C}/\text{min}$, faixa de temperatura de 25 a 900°C e atmosfera de nitrogênio com fluxo de $100\text{ mL}/\text{min}$.

7.5.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Com o propósito de analisar as transições térmicas das espumas e das tintas, foram realizadas curvas de DSC, sendo a 1ª etapa o processo de aquecimento e resfriamento com isoterma de 3 minutos a 110°C e posterior resfriamento até -90°C para apagar a história térmica. Foram consideradas a 2ª etapa de aquecimento e resfriamento para a retirada dos dados utilizando o equipamento DSC 25 da marca TA *Instruments* da Faculdade de Tecnologia José Crespo Gonzales, Sorocaba. Os parâmetros de análise foram os seguintes: taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, faixa de temperatura de -90 a 110°C e atmosfera de nitrogênio com fluxo de $50\text{ mL}/\text{min}$ e os dados foram retirados com o auxílio do software Trios.

7.5.5 Ensaio de reologia

Para comprovar a propriedade reológica da tinta preparada em laboratório foram feitos ensaios de reologia juntamente com a tinta industrial com o reômetro DHR-2 da marca TA *Instruments* da Pontífca Universidade Católica, campus Sorocaba. Os ensaios foram realizados

a 25°C utilizando o cone-placa como geometria, cujo diâmetro é de 40 mm e espaçamento de 55 µm. Para a geração das curvas do ensaio de fluxo, a viscosidade aparente foi obtida por meio da variação da taxa de cisalhamento de 10^{-4} a 5.500 s^{-1} . Já para o ensaio de tixotropia, os materiais foram submetidos a três blocos de carregamento variando a taxa de cisalhamento. No primeiro bloco as tintas sofreram uma taxa de cisalhamento de $0,1 \text{ s}^{-1}$ por 120 segundos. Posteriormente, a taxa foi elevada para 3.000 s^{-1} em que foi aplicada por 120 segundos e por fim, a taxa é reduzida para $0,1 \text{ s}^{-1}$ sendo aplicada por 300 segundos. E no ensaio de varredura de frequência utilizou-se uma amplitude de deformação de cisalhamento controlada de 1% e variação da frequência de 0,1 a 500 rad/s.

7.5.6 Microscopia óptica (MO)

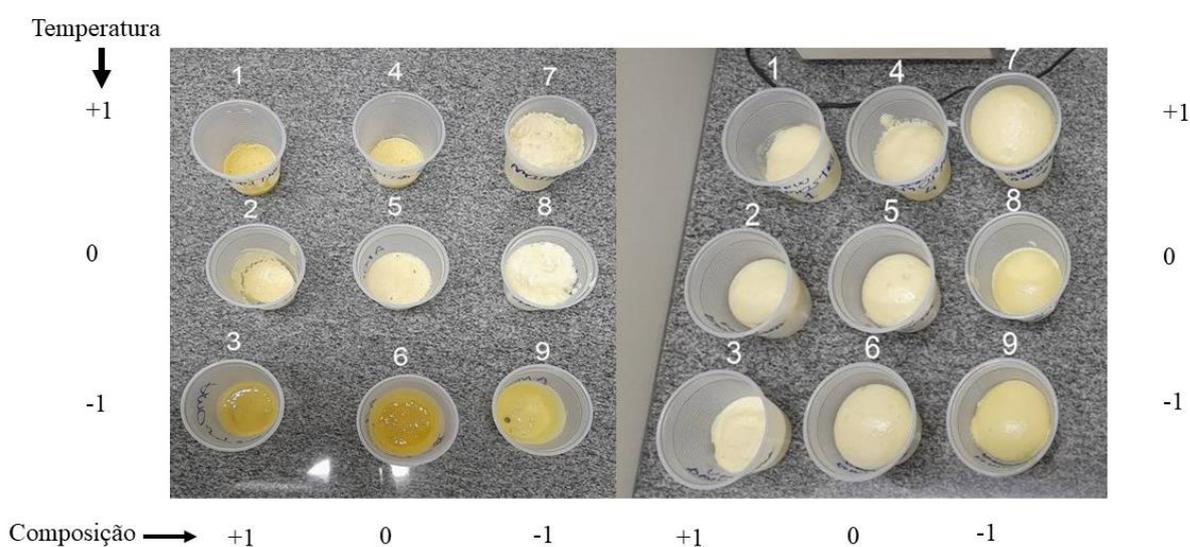
A fim de se acompanhar a degradação UV das amostras de tintas, foram retiradas imagens a cada 50 horas de exposição utilizando o microscópio óptico Leica EZ4W acoplado ao computador da Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba.

8 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

8.1 – Espumas à base de óleo de mamona e espumas convencionais obtidas através do planejamento fatorial

A Figura 22 apresenta as espumas obtidas, evidenciando variações tanto na cor quanto na expansão.

Figura 22 – Espumas à base de óleo de mamona à esquerda e espumas convencionais à direita.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

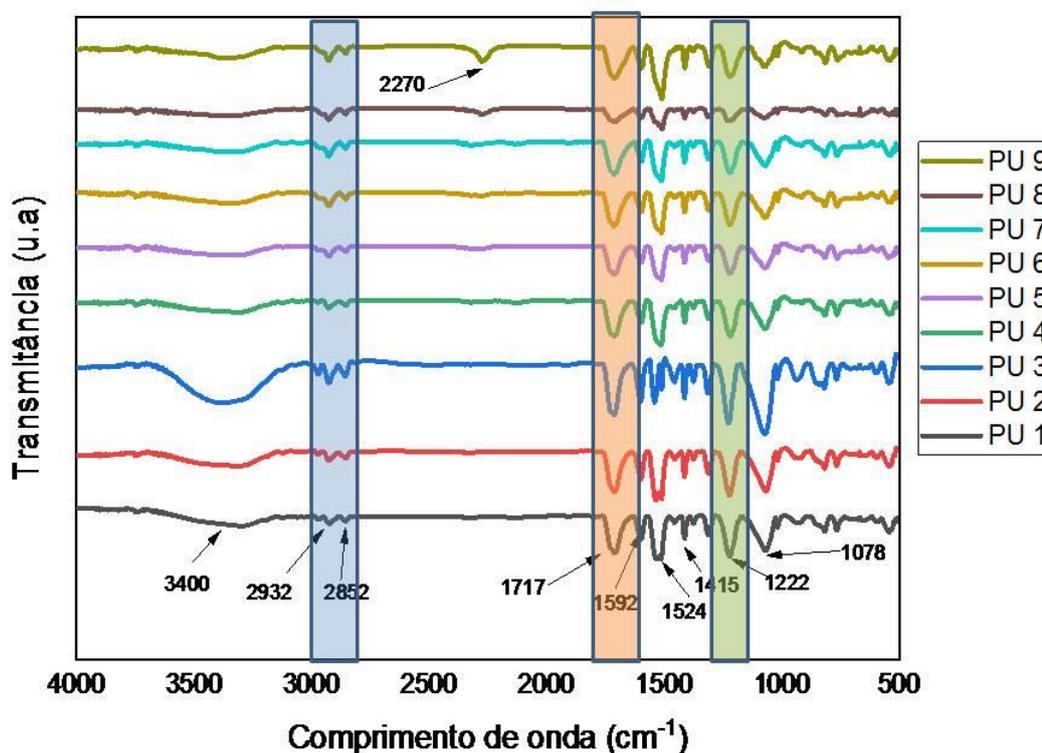
Essa notável diferença pode ser atribuída ao desbalanceamento estequiométrico da reação. Apesar de ambas as espumas terem sido sintetizadas nas mesmas condições, apresentaram aspectos distintos. As espumas à base de óleo de mamona (amostras 3, 6 e 9) sintetizadas a 2°C, mostraram uma coloração mais escura, semelhante à cor do óleo de mamona, o que não ocorreu com as espumas convencionais. Quanto à expansão, a amostra 7, sintetizada com isocianato em excesso a 70°C, destacou-se pelo maior volume, tanto nas espumas convencionais quanto nas à base de óleo vegetal. Conforme observado por Wang *et al.* (2022), a temperatura exerce uma influência significativa na formação da espuma. Temperaturas mais elevadas favorecem o aumento da reatividade das moléculas do polímero, resultando em uma

maior taxa de polimerização e, conseqüentemente, na produção de espumas com volumes mais expressivos.

8.2 – Caracterização por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier das espumas convencionais (FTIR)

A Figura 23 exibe os espectros das nove amostras sintetizadas com polioliol e isocianato. Pode-se observar, em torno de 3400 cm^{-1} , o estiramento OH nas amostras, indicando a presença de hidroxila residual no polioliol. Os picos nas regiões entre 2932 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} indicam metilas assimétricas e simétricas. A região por volta de 1717 cm^{-1} origina-se das ligações carbonila presentes no poliuretano (PU). Em 1592 cm^{-1} , há o estiramento C-C do anel aromático do isocianato, enquanto em 1524 cm^{-1} ocorre o acoplamento das vibrações do grupo C-N ao N-H do grupo (-CO-NH-). Na região de 1415 cm^{-1} , observa-se a presença da deformação angular simétrica no plano do grupo CH_2 . Na região de 1222 cm^{-1} , as vibrações do grupo C-O estão ligadas ao estiramento da carbonila do grupo uretano, e, por fim, em 1078 cm^{-1} , ocorre a deformação fora do plano do C-H do oxigênio unido com a deformação fora do plano de O=C-O presente no grupo uretano. Apenas nas amostras 7, 8 e 9 foi notado o aparecimento do grupo NCO, em aproximadamente 2270 cm^{-1} , atribuído aos grupos isocianatos remanescentes que não foram consumidos durante a reação, devido a uma maior razão de isocianato em comparação ao polioliol nessas amostras (PATTANAYAK; JANA, 2005; ZANETTI-RAMOS et al., 2006).

Figura 23 – Espectroscopia de FTIR das amostras de PU contendo polioli e isocianato.



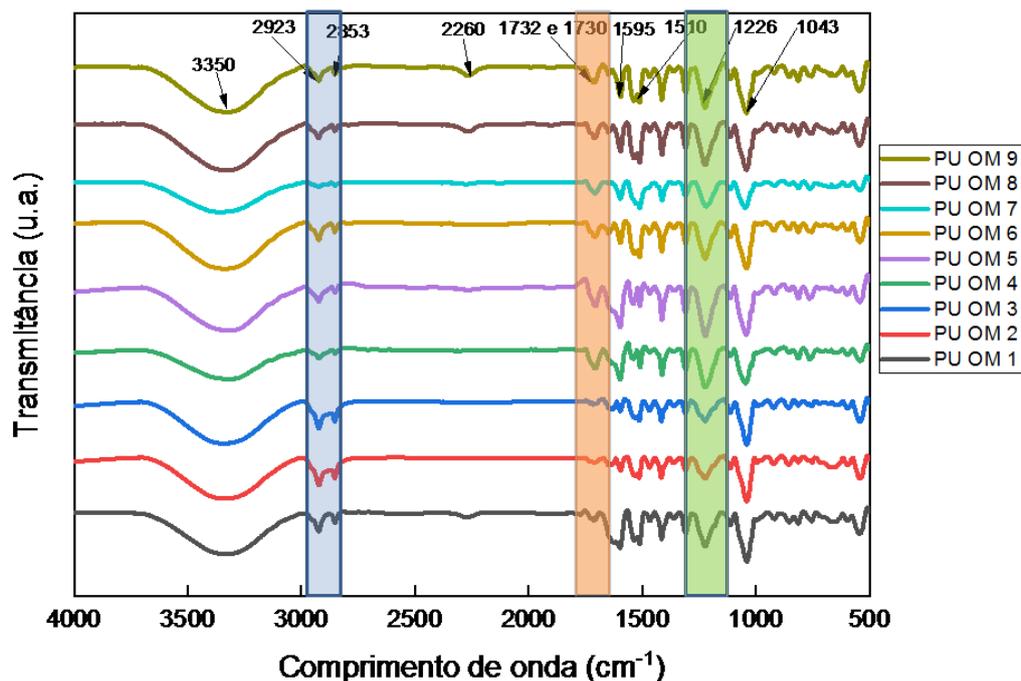
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

8.2.1 – Caracterização por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier das espumas à base de óleo de mamona (FTIR)

Na Figura 24, em relação aos espectros de FTIR das amostras de poliuretano (PU) com óleo de mamona (OM), primeiramente, nota-se a banda característica dos grupos hidroxilas na região de 3350 cm^{-1} , com grande intensidade, sugerindo uma elevada quantidade de grupos OH no OM utilizado. Em seguida, são evidenciadas duas bandas atribuídas à deformação de CH_3 e CH_2 em 2923 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} , respectivamente. Foi identificado um pico duplo referente ao estiramento do grupo carboxila $\text{C}=\text{O}$ em 1732 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} . Posteriormente, observa-se a banda em 1595 cm^{-1} , relacionada à vibração do anel benzeno do isocianato. A vibração do grupo N-H da uretana é constatada em 1510 cm^{-1} . Importante destacar a ausência de ligações do tipo ureia nos espectros, geralmente visualizadas na região entre 1680 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} . Na região de 1226 cm^{-1} , as vibrações da ligação C-O estão relacionadas ao estiramento da carbonila presente no grupo uretano. Também foi observado o estiramento da ligação C-NH-C em torno de 1043 cm^{-1} . Assim como nos espectros da Figura 23, das espumas convencionais, a espuma

de PU com OM também apresentou picos em 2260 cm^{-1} dos grupos isocianatos que não reagiram devido à razão superior dessa substância na reação, especialmente nas amostras 7, 8 e 9 (AMORIM, 2019; BRESOLIN, 2014; JAGANATHAN, 2017; PIZZATTO, 2009).

Figura 24 – Espectroscopia de FTIR das amostras de PU com óleo de mamona e isocianato.



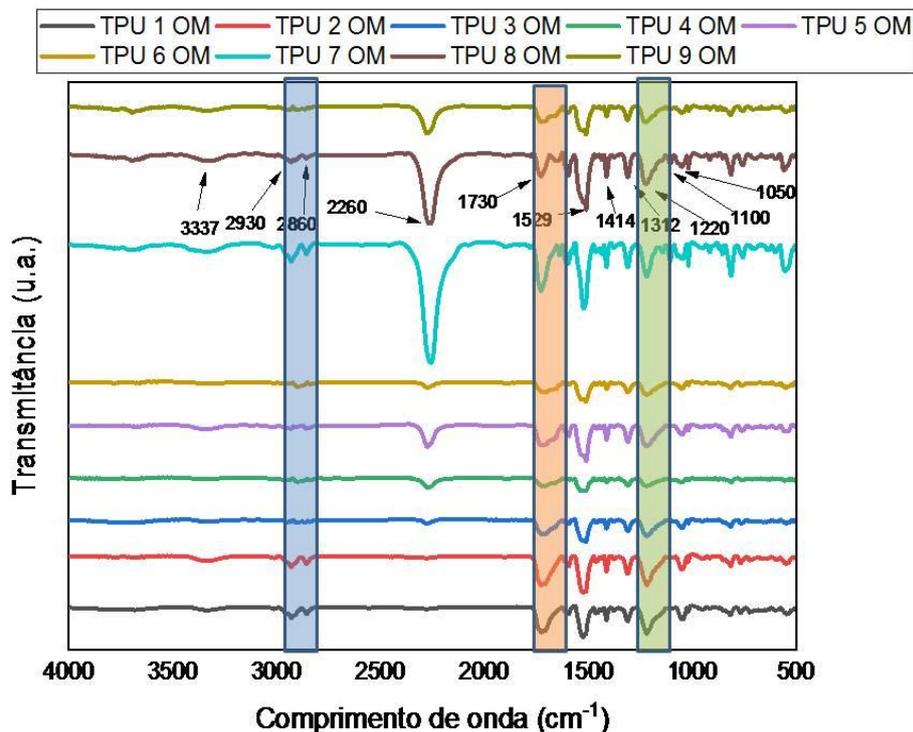
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Outra característica interessante observada nas amostras 7, 8 e 9 é que a amostra 7, sintetizada a 70°C , apresentou o pico em 2260 cm^{-1} referente aos grupos isocianatos com menor intensidade em comparação com as amostras 8 e 9. No entanto, foi a amostra que exibiu a maior expansão. Esses mesmos comportamentos podem ser notados nos espectros das espumas convencionais na Figura 23. Conforme indicado por Trovati *et al.* (2010), uma grande quantidade de grupos OH livres contribui para uma estrutura de polímero mais flexível, uma vez que o excesso de grupos hidroxila reduz o grau de reticulação da cadeia do poliuretano (PU). Portanto, pode-se afirmar que todas as nove amostras de PU com óleo de mamona possuem características flexíveis. Essa mesma classificação pode ser aplicada às espumas convencionais na Figura 23.

8.2.2 – Caracterização por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier da tinta de poliuretano à base de óleo de mamona (FTIR)

A figura 25 apresenta os espectros de FTIR das tintas à base de óleo de mamona. Primeiramente, nota-se a vibração do estiramento N-H da ligação intamolecular de uretano em aproximadamente 3337 cm^{-1} . Após isso, encontram-se as bandas da deformação dos grupos CH_3 e CH_2 em 2930 cm^{-1} e 2860 cm^{-1} , respectivamente. A presença do estiramento do grupo carbonila em 1730 cm^{-1} trata-se da carbonila livre. Em aproximadamente 1529 cm^{-1} há a presença de vibrações de flexão da ligação N-H, bem como o aparecimento da banda característica da ligação C-N por volta de 1312 cm^{-1} . Observou-se ainda uma banda característica dos anéis de isocianurato, em torno de 1414 cm^{-1} . Por fim, as bandas de absorção em 1220 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} são provenientes da presença de ligações C-O-C (AMORIM, 2019; BRESOLIN, 2014; JAGANATHAN, 2017; WANG *et al.*, 2015).

Figura 25 – Espectroscopia de FTIR das amostras de tinta com óleo de mamona.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

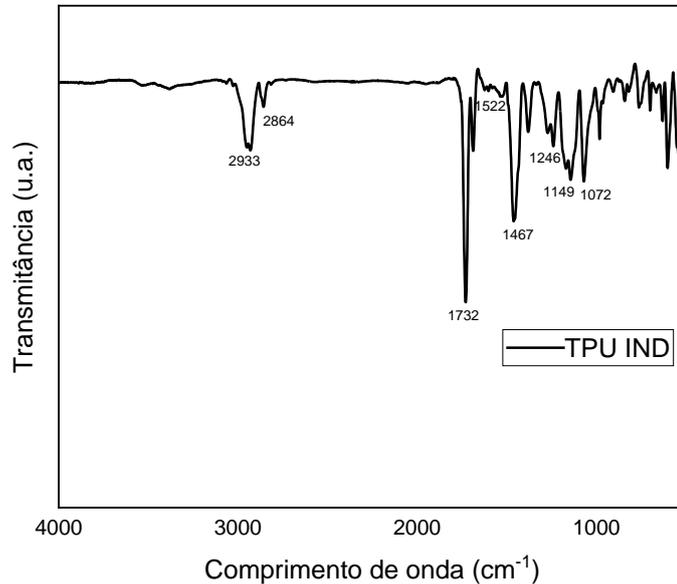
A análise dos espectros das amostras 7, 8 e 9 permite verificar o aparecimento do pico em 2260 cm^{-1} , que pode ser justificado pela maior razão de isocianato em relação ao óleo de

mamona, o que sugere que houve grupos NCO remanescentes que não deram origem à ligação de uretano (WANG *et al.*, 2015).

8.2.3 – Caracterização por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier da tinta de poliuretano alifático industrial (FTIR)

Para efeitos de comparação com a tinta preparada em laboratório, caracterizou-se a tinta bicomponente de poliuretano alifático industrial. Observando-se o espectro da figura 26, observa-se as bandas em 2933 cm^{-1} e 2864 cm^{-1} , referentes às vibrações de alongamento assimétrico e simétrico do grupo metileno CH_2 . É possível perceber também outro modo de vibração do CH_2 pelo aparecimento da banda em 1467 cm^{-1} . Verifica-se também, em 1732 cm^{-1} as frequências características da ligação de uretano, no qual a vibração de estiramento do C=O do éster é sobreposta pela ligação do uretano, resultando em um pico com alta intensidade. O estiramento em 1149 cm^{-1} relaciona-se ao grupo C-O-C e 1072 cm^{-1} ao grupo C-N . O pico em 1246 cm^{-1} é atribuído à banda da amida III, enquanto o pico em 1522 cm^{-1} refere-se à banda da amida II (CARVALHO *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2009). Vale destacar que não houve aparecimento tanto da banda de absorção do grupo NCO em torno de 2250 a 2270 cm^{-1} como também de grupos hidroxilas na região de 3500 cm^{-1} , o que indica que a reação foi completa sem nenhum grupo remanescente (LIU *et al.*, 2009).

Figura 26 – Espectroscopia de FTIR da amostra de tinta industrial.



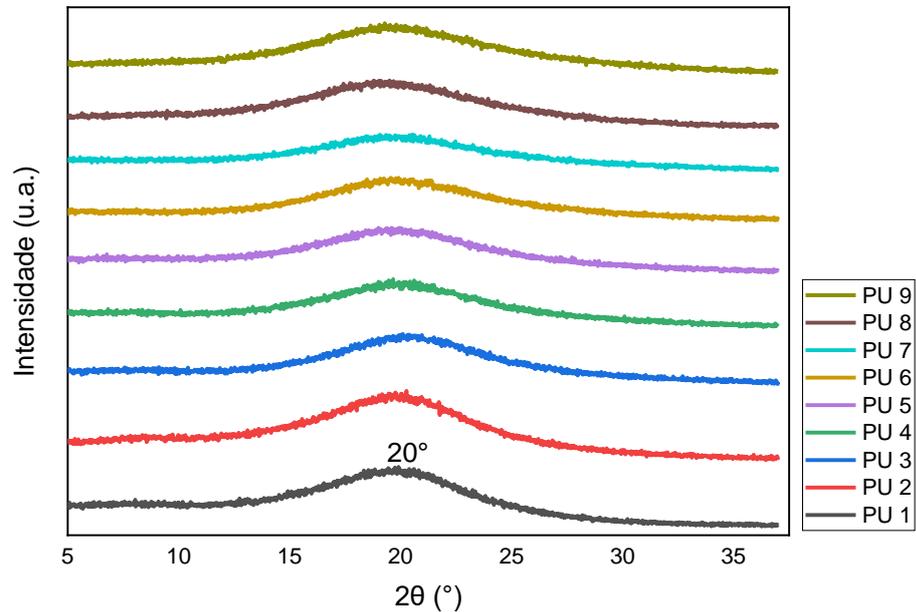
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

8.3 – Caracterização por Difração de raios-X das espumas convencionais (DRX)

Ao analisar os espectros de difração de raios-X (DRX) das amostras de espumas convencionais na Figura 27, nota-se que todas apresentam um pico bastante intenso próximo a $2\theta = 20^\circ$, tipicamente observado em poliuretanos puros. Este pico é característico de PUs com estrutura amorfa.

Todas as amostras de espumas convencionais podem ser categorizadas como flexíveis. Isso ocorre porque a quantidade de hidroxilas presente no polioliol controla o grau de reticulação das cadeias poliméricas. Portanto, uma elevada proporção de polioliol resulta na redução do grau de reticulação no uretano, tornando a espuma menos rígida e menos cristalina, sendo assim classificada como macia. Esses resultados são consistentes com os espectros de FTIR derivados das espumas, os quais também as classificam como flexíveis (ABU-JDAYIL *et al.*, 2022; TROVATI *et al.*, 2010).

Figura 27 – Espectroscopia de DRX das amostras de PU com polioli e isocianato.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

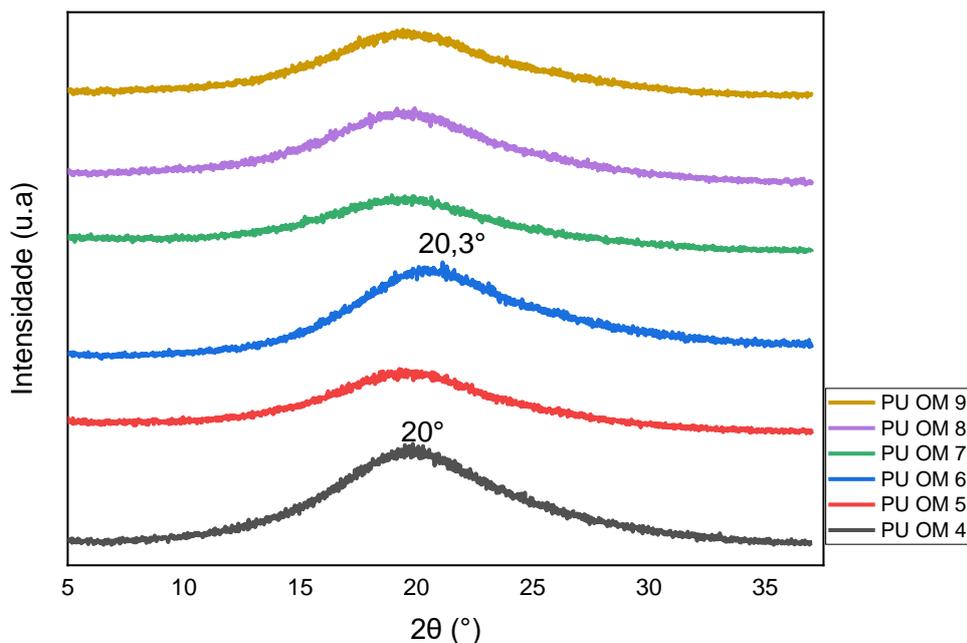
8.3.1 – Caracterização por Difração de raios-X das espumas à base de óleo de mamona (DRX)

Ao analisar a Figura 28, que apresenta os espectros de difração de raios-X (DRX) das espumas com óleo de mamona, percebe-se uma grande similaridade com as espumas convencionais. Em todas as amostras, observa-se um pico intenso e largo próximo de $2\theta = 20^\circ$, semelhante ao observado nas amostras convencionais. Houve apenas um leve deslocamento desse pico para a PU OM 6, resultando em um valor de $20,3^\circ$, como também para as amostras 7, 8 e 9 com um deslocamento de theta para valores menores. Isso pode ter ocorrido por conta dessas últimas amostras terem sido preparadas com uma razão 2:1 de isocianato em relação ao óleo, o que pode ter resultado em alguma interação química entre a matriz (MAIA, *et al.*, 2023).

Essa banda em $2\theta = 20^\circ$ demonstra a natureza amorfa do poliuretano (PU), como também observado em diversos outros trabalhos na literatura. As amostras 1, 2 e 3 não puderam ser caracterizadas devido à alta viscosidade. Além disso, não foi identificado nenhum pico na região de $2\theta = 8^\circ$, indicando que as espumas de óleo de mamona apresentam características predominantemente amorfas. Assim como as espumas convencionais, as espumas com óleo de mamona podem ser classificadas como flexíveis, em conformidade com os espectros obtidos

por FTIR (SINGH et al., 2018; TROVATI et al., 2010; WANG et al., 2014a; WANG et al., 2014b; XU et al., 2019).

Figura 28 - Espectroscopia de DRX das amostras de PU com óleo de mamona e isocianato.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

8.4 – Índice de acidez e hidroxila do óleo de mamona

Na tabela 5 estão dispostos os valores obtidos para o índice de acidez e hidroxila.

Tabela 5 – Valores obtidos de índice de acidez e hidroxila para o óleo de mamona

	índice de acidez (mg KOH/g de amostra)	índice de hidroxila (mg KOH/g de amostra)
Média	1,69	273,08
Desvio padrão	0,026	143,421

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

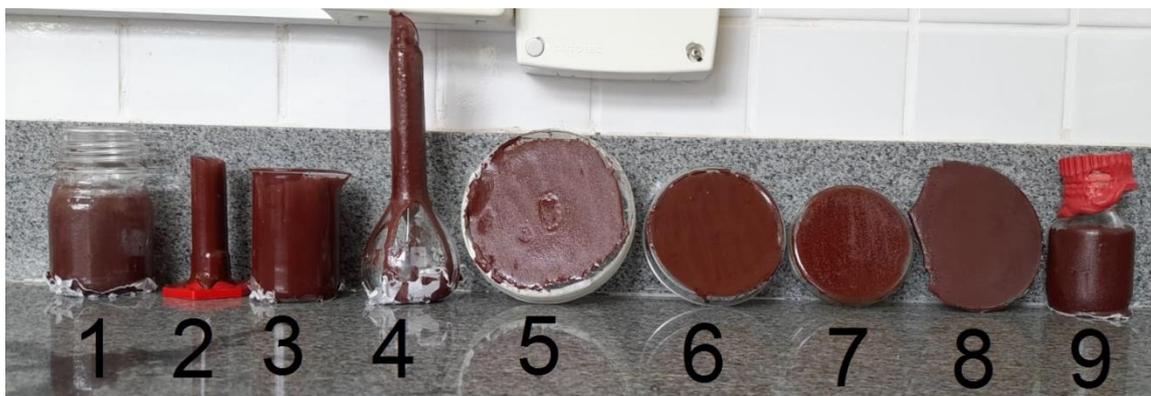
Os valores de índice de acidez estão de acordo com os dados reportados na literatura para o óleo de mamona puro, que pode estar entre 0,4 e 4 mg KOH. Cabe ressaltar que o desvio padrão está bem próximo de 0, o que demonstra a homogeneidade dos resultados. Em relação

ao índice de hidroxila, o valor obtido está acima do descrito na literatura que apresenta valores de 160 a 168 mg KOH. Esse resultado pode ser justificado pelo desvio padrão do óleo de mamona de 143,421. Portanto, os dados apresentados estão muito dispersos e não demonstram confiabilidade para o índice de hidroxila, mesmo após ter sido realizado em quadruplicata (AKPAN; JIMOH; MOHAMMED, 2006).

8.5 – Tintas preparadas com base no planejamento fatorial

Na figura 29 observa-se as amostras de tinta obtidas aplicadas sobre um substrato de vidro com o uso do planejamento fatorial de 3². Obteve-se tintas com características de película distintas, sendo possível notar visualmente que as amostras 1, 2 e 3 preparadas com uma razão superior de óleo de mamona em relação ao isocianato apresentaram uma película mais brilhante, ao passo que ao inverter essa razão, com a predominância do isocianato na formulação nas amostras 7, 8 e 9 a película de tinta apresentou aspecto mais rugoso e menos brilhante. Os dados obtidos estão em concordância os dados reportados por Cardoso e Neves (2022), os quais avaliaram o efeito do teor de hidroxila e isocianato em um verniz acrílico e perceberam que resinas com excesso de isocianato demonstraram menor brilho, porém são mais fisicamente resistentes. Já as resinas com excesso de hidroxila exibiram filmes mais brilhantes como os obtidos experimentalmente.

Figura 29 – Tintas à base de óleo de mamona provenientes do planejamento fatorial de 3².



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

8.5.1 – Preparação da tinta

Após realizado o planejamento fatorial, foi escolhida uma das tintas para prosseguir com os ensaios. Assim, foi escolhida a amostra 1 para dar continuidade às análises em virtude de uma maior quantidade de óleo de mamona em sua composição, o que acaba conferindo à película da tinta características flexíveis, além de um filme brilhante após aplicado ao substrato. Essas características foram escolhidas em virtude de que as tintas de PU comerciais apresentam esses mesmos aspectos. Em vista disso, estão apresentados na tabela 6 os componentes utilizados na tinta à base de óleo de mamona, bem como sua proporção (CHEN; WOJCIK, 2000; TURRI *et al.*, 1999).

Tabela 6 – Composição da tinta

Componentes da tinta	Proporção
Resina	40% óleo de mamona e 20% isocianato
Carga	2% de CaCO ₃
Pigmento	4% de TiO ₂
Aditivos	0,05% de secante de cobalto, 1% renex e 0,95% de polisorbato 20
Solvente	32% de tolueno

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

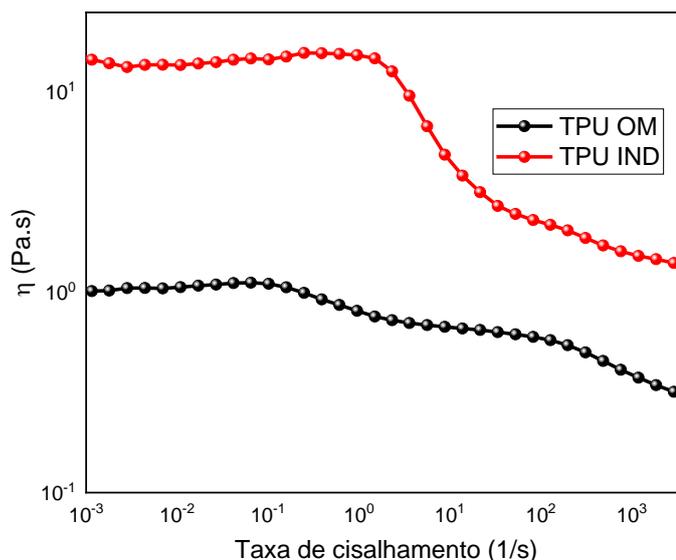
8.6 – Ensaio de reologia de fluxo

O ensaio de reologia de fluxo tem como função analisar o comportamento da viscosidade aparente quando aplicada uma vasta taxa de cisalhamento. No ensaio de fluxo é desejado que as tintas mantenham alta viscosidade em baixas taxas de cisalhamento, já que essa característica garante boas propriedades de resistência à sedimentação e estabilidade do pigmento quando a tinta é armazenada (MACHADO *et al.*, 2021).

Analisando-se a figura 30 pode-se observar que a tinta de poliuretano industrial (TPU IND) apresentou uma maior estabilidade à sedimentação, pois sua viscosidade aparente é maior em baixas taxas de cisalhamento, o que não se observa para a tinta de poliuretano à base de óleo de mamona (TPU OM), a qual demonstrou uma viscosidade inferior sob as mesmas taxas. A viscosidade aparente superior da TPU IND pode ser explicada por conta da alta quantidade de cargas inorgânicas em sua composição, como demonstrado na tabela 8, que pode resultar em uma maior viscosidade aparente. Entretanto, a viscosidade aparente mais alta sob baixas taxas de cisalhamento pode resultar em uma maior dificuldade de nivelamento das camadas aplicadas

da TPU IND, em relação à TPU OM. Comparando a TPU OM com a TPU IND, a TPU OM apresenta uma maior facilidade de aplicação, por conta de uma menor viscosidade aparente para maiores taxas de cisalhamento (MACHADO *et al.*, 2021; OSTERHOLD, 2000).

Figura 30 – Ensaio de fluxo.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Nota-se que até taxas de cisalhamento inferiores a $2.s^{-1}$ a TPU IND apresentou um maior valor de viscosidade aparente, o que se pode inferir um melhor comportamento reológico quanto à resistência de separação de componentes e escorrimento da tinta. Após taxas de cisalhamento superiores a $2.s^{-1}$ a TPU IND não demonstrou uma viscosidade aparente inferior em comparação a TPU OM, o que pode dificultar a sua aplicação através de meios como pincéis, rolos ou *spray*. No caso da TPU OM, há uma maior chance de ocorrer a sedimentação em baixas taxas de cisalhamento (MACHADO *et al.*, 2021).

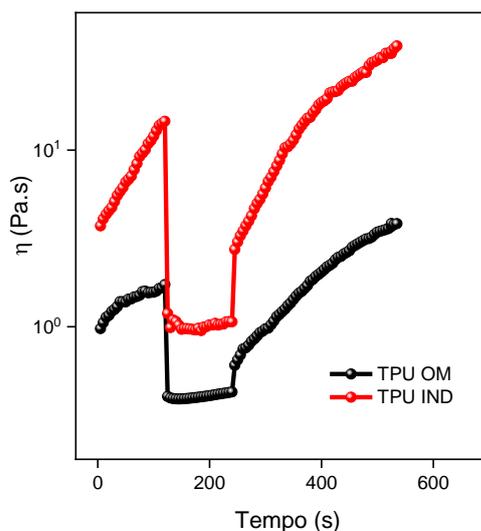
É importante destacar que ambas as tintas apresentaram um comportamento reológico característico de fluídos não newtonianos, ou seja, a viscosidade diminuiu ao aumentar a taxa de cisalhamento, tratando-se de um comportamento pseudoplástico, o qual é um comportamento esperado para as tintas (SIRQUEIRA *et al.*, 2016).

8.6.1 – Ensaio de tixotropia (3ITT)

O modelo do ensaio de tixotropia em três intervalos, conhecido como *Three Interval Thixotropy Test* (3ITT) demonstra de forma bastante próxima um cenário real de aplicação de tintas utilizando pincéis ou rolos, que representam a carga, laminação e consequente nivelamento do escoamento da tinta (BHAVSAR; SHREEPATHI, 2016; MACHADO *et al.*, 2021).

Ao examinar a figura 31, verifica-se que a TPU IND apresentou viscosidade aparente inicial alta em comparação a TPU OM. É possível perceber também que, para ambas as tintas, a taxa de cisalhamento de 3.000 s^{-1} teve como resultado uma alta diminuição na viscosidade aparente, sendo essa diminuição mais acentuada para a TPU IND. Após isso, ao reduzir a taxa de cisalhamento denota-se uma recuperação da viscosidade aparente para ambas as tintas, sendo esta mais rápida para a tinta TPU IND (MACHADO *et al.*, 2021).

Figura 31 – Ensaio de tixotropia (3ITT).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

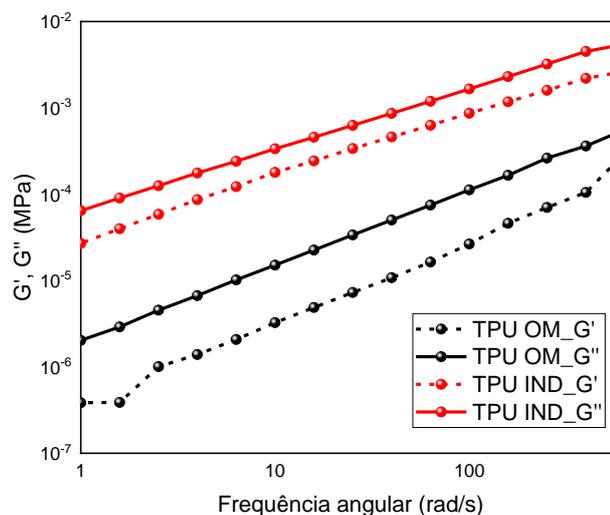
A viscosidade aparente sob uma taxa de cisalhamento de 3.000 s^{-1} ficou próxima a 1 para a TPU IND e próxima de 0,4 para a TPU OM. Dessa forma, altas taxas de cisalhamento resultam em menores taxas de viscosidade, sendo esta uma propriedade desejável para as tintas, o que indica uma maior facilidade de aplicação por diversos instrumentos tais como rolos e pincéis e também por *sprays* (MACHADO *et al.*, 2021).

Assim, ambas as tintas apresentaram comportamento tixotrópico bastante acentuado e similar, em virtude da significativa variação de viscosidade aparente para elevadas taxas de cisalhamento e com recuperação, lenta e não linear em função do tempo com a redução dessa taxa. A TPU IND apresentou uma recuperação de aproximadamente 100% de sua viscosidade por volta de 5 segundos mais rápida do que a TPU OM. Portanto, há uma maior tendência da TPU OM de escorrer em comparação a TPU IND, visto que a TPU OM apresenta uma viscosidade aparente menor durante os três intervalos (BHAVSAR; SHREEPATHI, 2016; MACHADO *et al.*, 2021).

8.6.2 – Ensaio de varredura de frequência

Conforme demonstrado na figura 32, percebe-se que nenhuma das duas tintas apresentaram valores de módulo de armazenamento (G') superior ao módulo de perda (G'') durante todas as frequências. O comportamento encontrado é diferente do relatado por Machado *et al.* (2021), o que pode indicar um comportamento mais similar a um líquido do que um sólido sob pequenas deformações, ou seja, neste caso o comportamento viscoso tem predominância sobre o comportamento elástico. Assim, ambas as tintas não se mantêm em uma forma estável, logo podem fluir com facilidade sob viscosidades bastante baixas. O que pode induzir a um menor grau de estabilidade, com a possibilidade de sedimentação e separação de fases dessas tintas durante o período de estocagem (MOOLMAN, 2008).

Figura 32 – Ensaio de varredura de frequência.



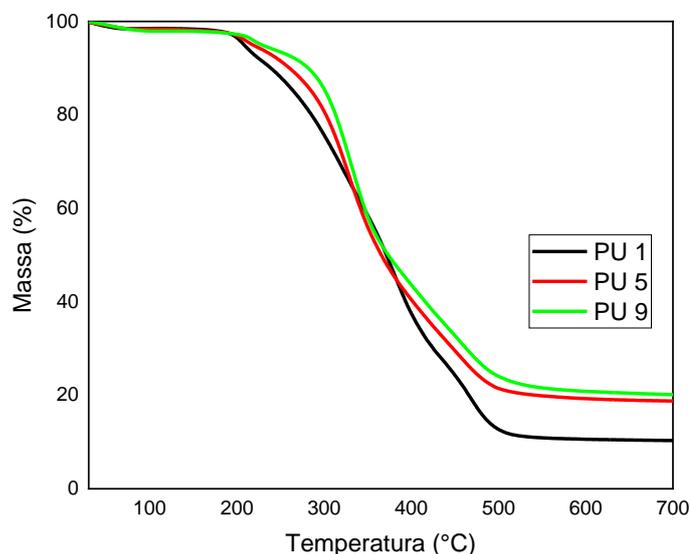
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Percebeu-se também que as tintas apresentaram valores de G' e G'' praticamente paralelos, entretanto o G' não foi superior ao G'' em nenhuma das frequências investigadas, o que pode indicar uma menor estabilidade entre as duas tintas (MACHADO *et al.*, 2021).

8.7 – Termogravimetria das espumas convencionais (TG)

A Figura 33 ilustra as curvas de termogravimétricas das espumas convencionais de poliuretano (PU). O processo de decomposição térmica do PU é dividido em três etapas distintas: na primeira etapa, ocorre a decomposição térmica dos segmentos rígidos do PU, marcada pelo desaparecimento do difenilmetano, que faz parte do isocianato, assim como a quebra das ligações de uretano e C-O. Essas ligações apresentam baixas forças de ligação e, ao se decompor, geram compostos voláteis como CO_2 , aminas, aldeídos, entre outros (CARVALHO; CHIERICE; NETO, 2014; CERVANTES-UC *et al.*, 2009; SILVA, 2006; TROVATI *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2011).

Figura 33 – Curvas TG das espumas convencionais.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

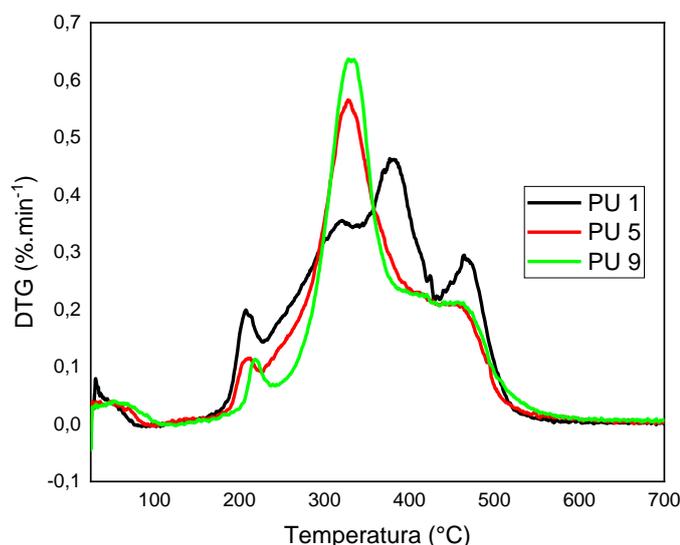
As etapas dois e três referem-se à decomposição térmica dos segmentos flexíveis por meio da quebra dos grupos ésteres, os quais possuem força de ligação mais elevada. Observa-se que a amostra PU 1, sintetizada a 70°C , apresentou estabilidade térmica inferior em

comparação com as amostras PU 5, sintetizada à temperatura ambiente, e PU 9, preparada a 2°C (SILVA, 2006; TROVATI *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2011).

8.7.1 – Termogravimetria derivada das espumas convencionais (DTG)

A Figura 34 exibe as curvas de DTG das espumas convencionais. Inicialmente, observa-se um discreto evento térmico entre 50°C e 100°C, atribuído à presença de água na amostra. As três espumas podem ser categorizadas como flexíveis, uma conclusão consistente com as análises de FTIR e DRX, pois apresentam três picos característicos de degradação térmica, conforme destacado por Trovati *et al.* (2010), excluindo o primeiro pico devido à presença de água.

Figura 34 – Curvas DTG das espumas convencionais.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

De acordo com a Tabela 7, as três espumas apresentaram comportamento térmico bastante similar, com exceção da PU 1, a qual foi sintetizada a uma temperatura de 70°C, com uma razão de polioliol/isocianato de 2:1, que apresentou início de decomposição em 177,92 °C.

Tabela 7 – Valores de T_{inicial} e $T_{\text{máx}}$ para as amostras de espumas convencionais com as temperaturas de decomposição e perda de massa.

1° Etapa	2° Etapa	3° Etapa
----------	----------	----------

Amostras	T _{inicial} (°C)	T _{máx} (°C)	Perda de massa (%)	T _{inicial} (°C)	T _{máx} (°C)	Perda de massa (%)	T _{inicial} (°C)	T _{máx} (°C)	Massa residual a 900 °C (%)
PU 1	177,92	207,50	4,89	227,31	382,02	55,23	431,96	464,75	10,30
PU 5	190,75	210,24	4,14	225,74	329,51	33,52	423,21	461,25	18,43
PU 9	198,86	219,41	4,12	248,11	330,51	30,27	425,08	463,74	19,41

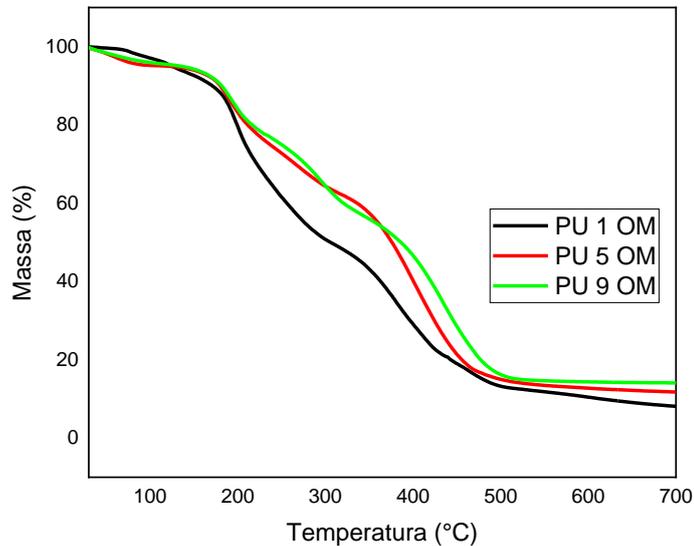
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Uma possível razão para a amostra PU 1 apresentar uma estabilidade térmica inferior em comparação com as demais pode estar associada ao teor de frações aromáticas do isocianato e à quantidade de ligações de uretano. Esta amostra exibiu uma proporção menor de isocianato em relação ao polioliol, além de ser influenciada pela temperatura, o que pode contribuir para uma menor estabilidade térmica. Assim, a baixa estabilidade térmica das ligações de uretano está ligada às energias de dissociação mais baixas das ligações químicas que compõem a estrutura do uretano, resultando em menos ligações cruzadas entre as cadeias do poliuretano. Isso, por sua vez, pode levar a um comportamento térmico inferior da PU 1 em comparação com as outras amostras (FRIDRIHSONE *et al.*, 2013).

8.7.2 – Termogravimetria das espumas à base de óleo de mamona (TG)

A Figura 35 representa as curvas de termogravimétricas para as espumas à base de óleo de mamona, as quais apresentam duas etapas principais de degradação térmica. O formato geral das curvas é bastante semelhante, com exceção da amostra PU 1 OM, que revelou uma estabilidade térmica significativamente inferior às demais. Ao comparar essas amostras com as espumas convencionais, nota-se que o comportamento térmico da amostra PU 1 é semelhante à espuma PU 1 comercial, evidenciando a menor estabilidade térmica em relação às outras amostras. Portanto, ambas as espumas, à base de óleo de mamona e de polioliol petroquímico, sintetizadas a 70°C, apresentaram menor estabilidade térmica (JAVNI *et al.*, 2000).

Figura 35 – Curvas TG das espumas à base de óleo de mamona.

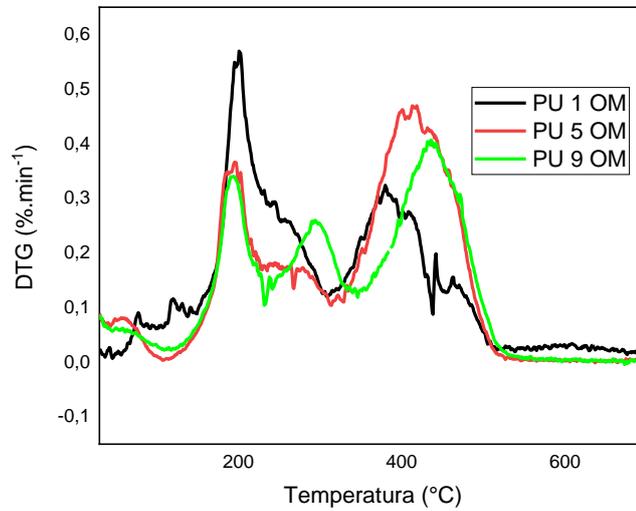


Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

8.7.3 – Termogravimetria derivada das espumas à base de óleo de mamona (DTG)

Na figura 36 são apresentadas as curvas DTG das espumas à base de óleo de mamona. Percebe-se que todas amostras apresentaram eventos térmicos em aproximadamente 50°C por conta da presença de água, como também duas etapas de degradação térmicas principais, como afirmado por Javni *et al.* (2000), exceto a amostra PU 9 OM, que por ter sido preparada com uma razão 2:1 de isocianato em relação ao óleo de mamona, pode ter contribuído para o aparecimento de um segundo pico de degradação térmica em aproximadamente 290°C proveniente do isocianato.

Figura 36 – Curvas DTG das espumas à base de óleo de mamona.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Na tabela 8, estão dispostos os valores das etapas de degradação térmica das amostras.

Tabela 8 – Valores de T_{inicial} e $T_{\text{máx}}$ para as amostras de espumas à base de óleo de mamona com as temperaturas de decomposição e perda de massa.

Amostras	1° Etapa			2° Etapa			3° Etapa			Massa residual a 900 °C
	T_{inicial} (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	Perda de massa (%)	T_{inicial} (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	Perda de massa (%)	T_{inicial} (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	Perda de massa (%)	
PU 1 OM	151,03	201,01	20,94	-	-	-	316,67	379,99	64,96	6,12
PU 5 OM	161,74	189,92	12,32	-	-	-	325,78	397,74	58,77	10,52
PU 9 OM	158,96	195,59	14,47	234,52	293,38	33,70	348,18	434,79	65,55	13,83

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

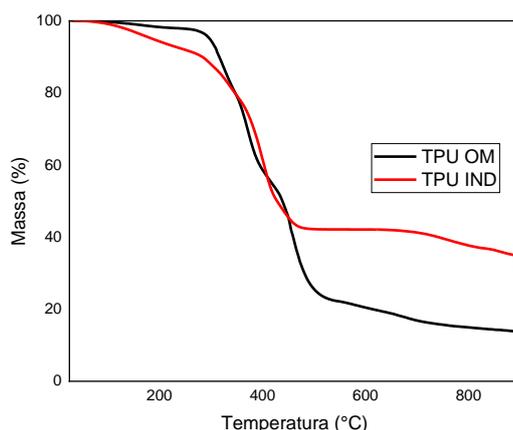
A primeira fase está ligada à decomposição das ligações de uretano, que ocorre na faixa de 150 a 200°C. Enquanto isso, a segunda fase está associada à decomposição do óleo de mamona, que contém ácido ricinoleico, podendo levar à formação de ácido-10-undecanóico e heptanal. Similar à observação na espuma convencional PU 1, a PU 1 OM demonstrou uma baixa estabilidade térmica, iniciando a degradação por volta de 151,03 °C. Esse fenômeno pode ser atribuído ao fato de que temperaturas de síntese mais elevadas têm uma influência

significativa na quebra das ligações cruzadas, as quais estão relacionadas a energias de ativação baixas. Consequentemente, apenas as ligações mais fortes entre as cadeias permanecem intactas, resultando em uma menor estabilidade térmica do material (JAVNI *et al.*, 2000; MOGHADAM *et al.*, 2016; NARINE *et al.*, 2007).

8.7.4 – Termogravimetria das tintas (TG)

Na figura 37 estão apresentadas as curvas TG das tintas TPU OM e TPU IND. Observa-se que a TPU OM apresentou resistência térmica superior a TPU IND, dado que a TPU OM apresentou estabilidade térmica até 297°C, com aproximadamente 5% de perda de massa. Enquanto a TPU IND apresentou uma perda de massa de 5% por volta de 185°C, na faixa entre 73,20 a 255,77°C. Assim, percebe-se que a TPU IND demonstrou uma perda de massa bastante antecipada, o que pode ser uma propriedade não desejada para determinadas aplicações onde há a presença de temperaturas mais elevadas. É importante destacar também que a TPU OM apresentou estabilidade térmica superior às tintas de PU encontradas na literatura, onde se observa temperaturas de início de decomposição em torno de 250 a 284°C, considerando uma perda de massa de 5% (DUTTA; KARAK; JANA, 2009; LI *et al.*, 2014; THOMAS; SINGH; JAIN, 2020).

Figura 37 – Curvas TG das tintas.

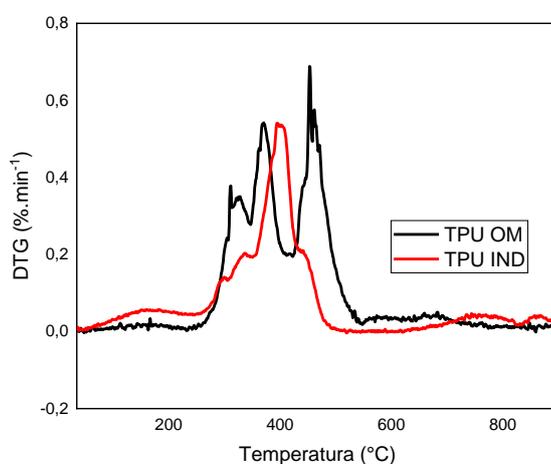


Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

8.7.5 – Termogravimetria derivada das tintas (DTG)

Ao observar a figura 38, pode-se notar que a TPU OM apresentou três etapas de degradação bem definidas, enquanto a TPU IND apresentou duas. A TPU IND apresentou determinada perda de massa por volta de 150°C, que pode estar relacionada a produtos não reagidos, como também segmentos de cadeia curta que não sofreram reticulação durante o processo de cura ou também através da evaporação de umidade e moléculas voláteis presentes na amostra (TIKHANI *et al.*, 2020; YOUNG *et al.*, 2015).

Figura 38 – Curvas DTG das tintas.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

A primeira etapa de degradação está relacionada com a degradação dos segmentos rígidos, em virtude da baixa estabilidade térmica dos grupos uretano, enquanto a segunda e terceira etapa têm relação com a decomposição térmica dos segmentos flexíveis, os quais detêm ligações químicas mais fortes (CERVANTES-UC *et al.*, 2009).

Ao observar a tabela 9 percebe-se que durante os dois estágios de degradação térmica para ambas as amostras, a TPU OM apresentou maior estabilidade térmica e menor perda de massa para cada etapa de degradação. No entanto, ao verificar a massa residual de cada amostra, constata-se que a TPU IND apresentou quantidade de massa residual inorgânica bastante superior a TPU OM, o que sugere que a TPU IND apresenta possivelmente uma elevada quantidade de cargas inorgânicas em sua composição. Dutta, Karak e Jana (2009) apontam que maior quantidade de resíduos em massa nas tintas é um indício de diversas unidades termoestáveis que fazem parte do componente aglutinante.

Tabela 9 – Valores de T_{inicial} e $T_{\text{máx}}$ para as amostras de tinta com as temperaturas de decomposição e perda de massa.

Amostras	1° Etapa			2° Etapa			3° Etapa		
	T_{inicial} (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	Perda de massa (%)	T_{inicial} (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	Perda de massa (%)	T_{inicial} (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	Massa residual a 900 °C (%)
TPU OM	260,97	311,47	8,55	349,19	370,68	29,92	424,98	453,07	13,79
TPU IND	73,20	294,31	11,29	346,68	394,90	35,61	-	-	34,90

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

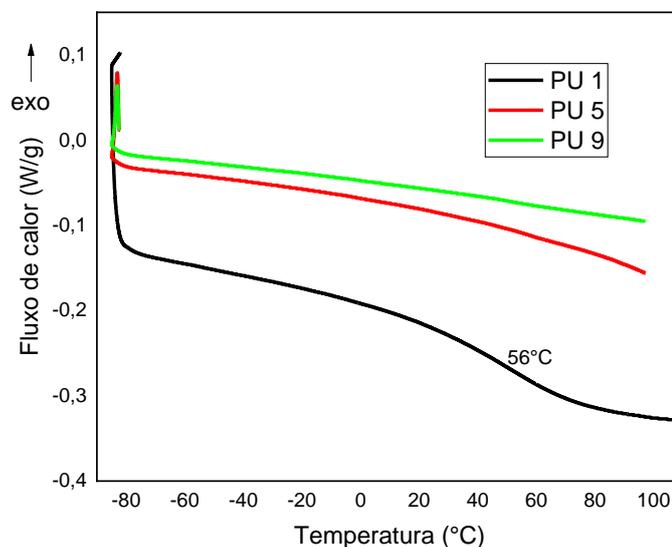
A estabilidade térmica do TPU OM superior a TPU IND pode ser explicada por conta da presença de cargas, como o CaCO_3 , o qual pode atuar como um isolante térmico aprimorando a estabilidade térmica do material, além de poder apresentar um efeito de barreira, que acaba retardando a liberação de compostos voláteis oriundos do processo de decomposição térmica (CERVANTES-UC *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2014; TIKHANI *et al.*, 2020).

É importante ressaltar também a presença do pigmento (TiO_2) Dióxido de titânio, o qual, de acordo com trabalhos reportados por outros pesquisadores, pode postergar o início do processo de decomposição do material, o que acaba aprimorando a sua estabilidade térmica final (MARIAPPAN; AGARWAL; RAL, 2017).

8.8 – Calorimetria exploratória diferencial das espumas convencionais (DSC)

A Figura 39 ilustra as curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das espumas convencionais. Observa-se que apenas a PU 1 apresentou uma temperatura de transição vítrea (T_g) aparente, situada a 56°C , indicativa dos segmentos rígidos do PU. Não foi observada uma transição β (T_β) em temperaturas negativas para nenhuma das amostras, indicando que as espumas convencionais PU 1, PU 5 e PU 9 não manifestaram cristalização a frio (GU; SAIN; KONAR, 2013; LEI *et al.*, 2019).

Figura 39 – Curvas DSC das espumas convencionais da 2ª corrida.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

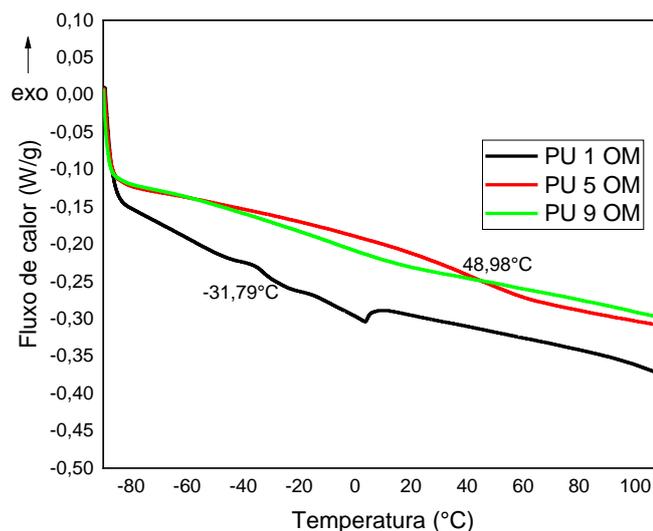
A T_g encontrada para a PU 1 está próxima dos valores reportados na literatura para espumas convencionais, que geralmente variam entre 52 a 66°C. Portanto, é possível afirmar que a PU 1 sintetizada a 70°C não demonstrou um deslocamento significativo da T_g , apesar de ser identificada como a espuma com menor estabilidade térmica, como discutido anteriormente na seção 8.6.1 do gráfico TG. É relevante ressaltar que a ausência de picos endotérmicos associados à fusão de segmentos cristalinos ou rígidos indica a natureza amorfa dos PUs, uma conclusão que está alinhada com os dados obtidos por DRX (BANIK; SAIN, 2008; GU; SAIN; KONAR, 2013; LEI et al., 2019).

8.8.1 – Calorimetria exploratória diferencial das espumas à base de óleo de mamona (DSC)

Na Figura 40, são apresentadas as curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos PUs à base de óleo de mamona. Em contraste com os poliuretanos convencionais, as amostras exibiram valores distintos de temperatura de transição vítrea, especialmente o PU 1 OM, que revelou uma T_g de -31,79°C, derivada do segmento flexível, devido às ligações C-O presentes no óleo de mamona. Essa variação na T_g , quando comparada com as demais amostras, pode ser atribuída à relação de 2:1 entre óleo de mamona e isocianato, por conta do desequilíbrio estequiométrico da reação, gerando um excesso de óleo que contribuiu

significativamente para a acentuada redução do valor de T_g do material. Esse efeito pode resultar em uma diminuição na reticulação e, conseqüentemente, em uma maior mobilidade das cadeias do material (SHEN *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2012).

Figura 40 – Curvas DSC das espumas à base de óleo de mamona da 2^o corrida.



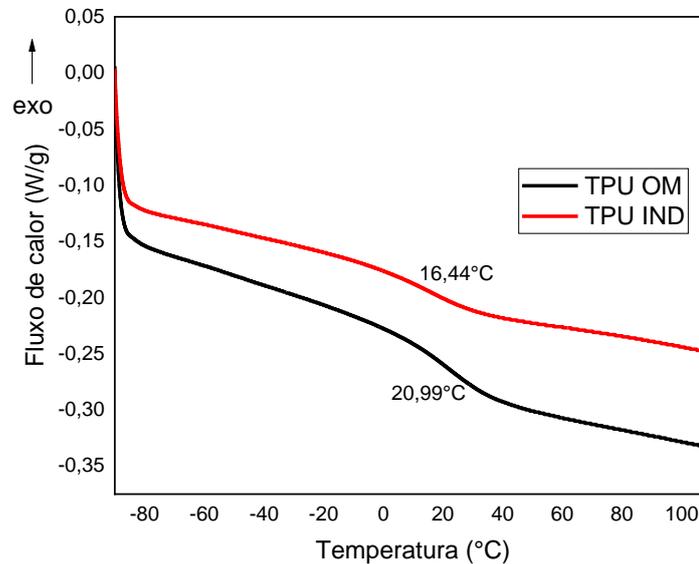
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Ao contrário da PU 5 convencional que não exibiu nenhum valor de T_g aparente, a PU 5 OM apresentou T_g de 49,98°C próxima dos valores reportados pela literatura pelo segmento rígido, enquanto que para a amostra PU 9 OM não foi observada a T_g (BANIK; SAIN, 2008; GU; SAIN; KONAR, 2013; YANG *et al.*, 2012).

8.8.2 – Calorimetria exploratória diferencial das tintas (DSC)

Na Figura 41, estão representadas as curvas DSC das tintas de PU. Inicialmente, ambas as tintas apresentaram valores de temperatura de T_g bastante próximos: 16,44°C para a tinta TPU IND e 20,99°C para a tinta TPU OM. As análises indicaram que as tintas possuem uma estrutura amorfa, pois não foram observados eventos térmicos, como picos de cristalização e fusão. Conhecer o valor da T_g dos polímeros, especialmente nas tintas, é de extrema importância, pois esses materiais não apresentam mobilidade em temperaturas abaixo de suas respectivas T_{gs} . Portanto, pode-se inferir que a tinta TPU OM apresenta maior estabilidade dimensional em relação à TPU IND (CAMARGO, 2002).

Figura 41 – Curvas DSC das tintas da 2ª corrida.



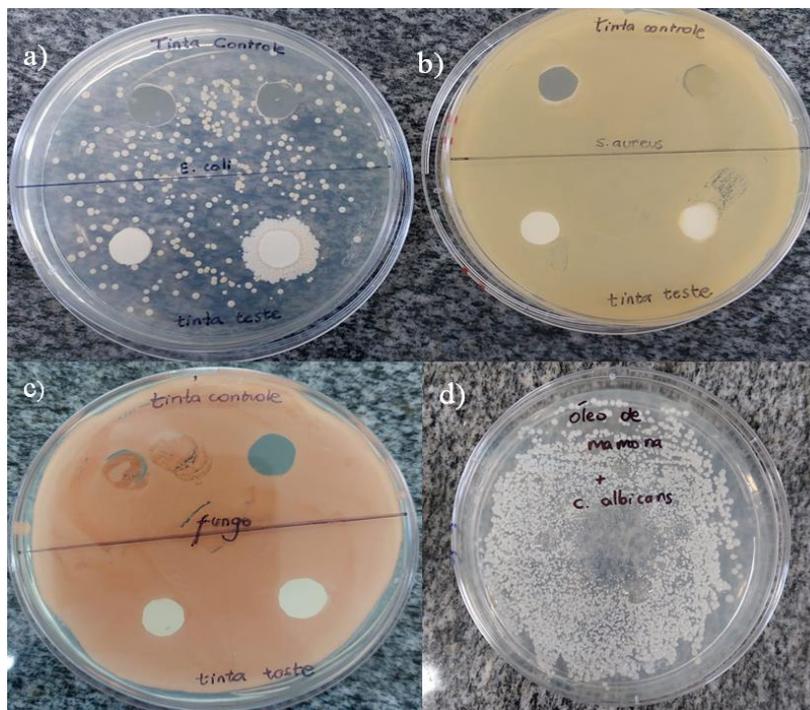
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

De acordo com as observações de Kathalewar *et al.* (2013), diferentes tipos de isocianatos podem resultar em valores distintos de T_g para os TPUs, principalmente o HDI, utilizado na tinta TPU IND, que pode levar a uma menor reticulação do material e, conseqüentemente, uma T_g mais baixa em comparação à TPU OM, na qual foi empregado o MDI como endurecedor. Além disso, é relevante destacar que as tintas de PUs preparadas com HDI geralmente apresentam T_g em torno de 10 a 20°C, o que está em concordância com os dados obtidos experimentalmente (PAN; WEBSTER, 2012).

8.9 – Teste microbiológico

A figura 42 demonstra os ensaios microbiológicos realizados com as tintas e com o óleo de mamona.

Figura 42 – Crescimento de fungos e bactérias sobre as tintas: (a) *Escherichia coli*, (b) *Staphylococcus aureus*, (c) *Rhodotorula mucilaginosa* e (d) *Candida albicans*.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

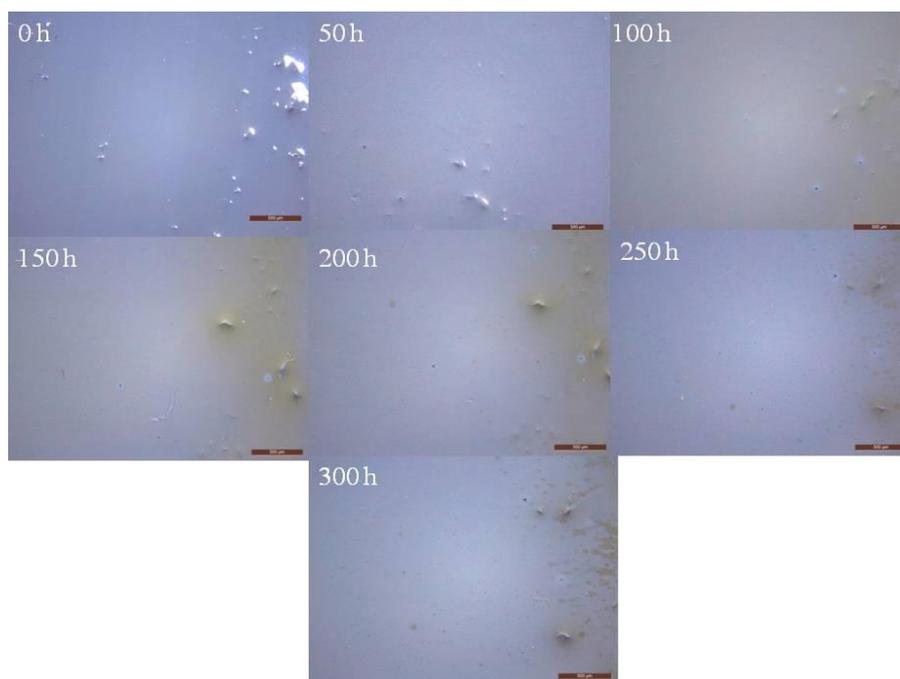
Dentre as bactérias e fungos testados, percebe-se que nenhuma tinta teve capacidade de inibição, nem mesmo o óleo de mamona puro contra o fungo *Candida Albicans*, na imagem (d), o que está de acordo com resultados reportados na literatura por Molina *et al.* (2008), cujo autores investigaram a propriedade de inibição de diversos óleos, incluindo o óleo de mamona e verificaram que o óleo vegetal não apresentou inibição contra o fungo *Candida Albicans*.

É importante ressaltar que na TPU OM (tinta com coloração branca), não foi inserido nenhum aditivo fungicida ou bactericida, dado que essas substâncias possuem alto impacto ao meio ambiente e toxicidade, como apontando por Alves (2018) e Vieira (2017). Portanto, investigou-se o uso do próprio óleo de mamona de modo a verificar se o óleo possuía alguma propriedade fungicida ou bactericida sobre a tinta. Com relação à TPU IND (tinta com coloração cinza), não foi encontrada nenhuma informação sobre os aditivos fungicidas e bactericidas utilizados na tinta, embora geralmente a maioria das tintas comerciais possuam esses aditivos em sua composição (COSTA, 2015).

9 – Microscopia óptica da tinta de poliuretano industrial (MO)

As imagens de microscopia óptica demonstraram os principais aspectos de degradação da tinta de PU industrial e a preparada em laboratório, as quais foram aplicadas em substratos de aço A36 e resina éster vinílica com fibra de vidro na figura 43.

Figura 43 – Imagens da tinta industrial aplicada sobre o substrato de aço A36 expostas a 0, 50, 100, 150, 200, 250 e 300 horas sobre UVC.



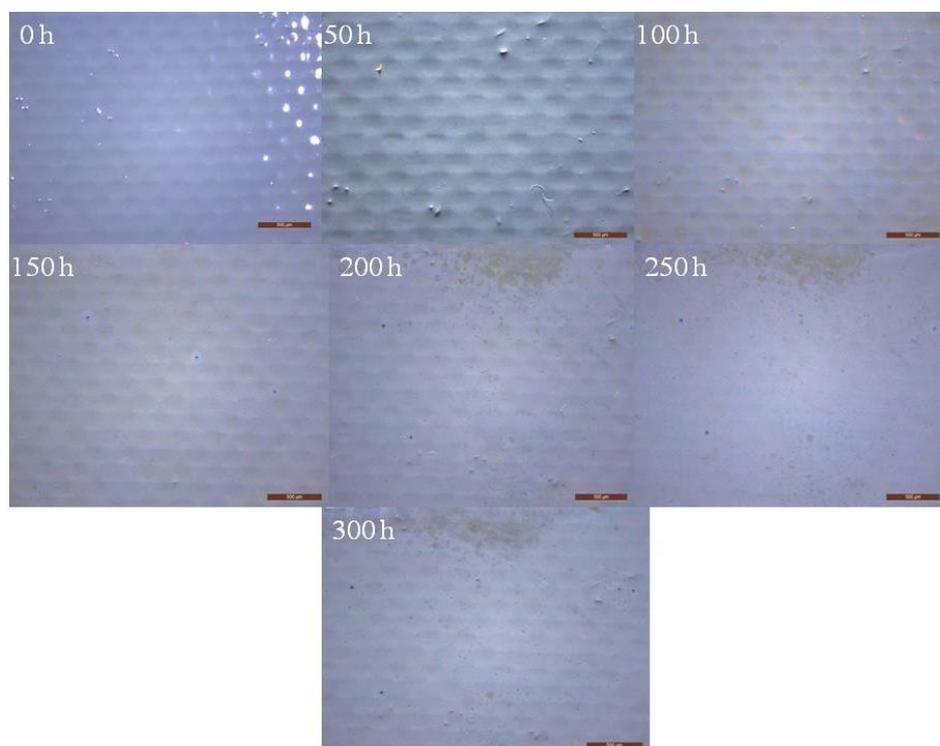
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Nas primeiras 50 horas de degradação UVC percebe-se que a tinta industrial aplicada sobre o aço A36 praticamente não apresentou alteração significativa de cor. Todavia, ao atingir 100 horas de ensaio, a tinta apresentou acentuada perda de brilho, bem como aparecimento de manchas de tonalidade marrom. Quando o teste atingiu 150 horas, tais características ficaram ainda mais marcantes, além da tinta apresentar praticamente total perda de brilho, com acabamento bastante fosco. E por fim, entre 200 e 300 horas há uma maior prevalência da presença de pequenos pontos escuros sobre a superfície da tinta. Os resultados observados para a tinta industrial estão de acordo com dados reportados pela literatura, pois PUs alifáticos não demonstram descoloração significativa, uma vez que não apresentam uma sequência de diversas ligações π que poderiam atuar como cromóforas, e assim alterar a coloração do material (BRUNO, 2018).

A tinta industrial aplicada sobre o substrato de resina éster vinílica com fibra de vidro na figura 44 apresentou comportamento similar ao apresentado pela tinta aplicada sobre o aço.

Nas primeiras 50 horas de ensaio a tinta apresentou perda de brilho e nas 100 horas de degradação apareceram pequenos pontos de tonalidade escura. Ao atingir 150 horas houve o aparecimento de pequenas bolhas e com 200 horas apareceram manchas de tonalidade marrom escuro, similares ao fenômeno ocorrido com a tinta aplicada sobre o aço, entre 250 e 300 horas essas características se intensificaram. Esses fenômenos, tais como perda de brilho e manchas são indicadores claros da degradação da tinta provocada pelo envelhecimento acelerado. A pequena variação de cor da tinta frente à radiação UV pode ser associada com a boa propriedade de resistência à degradação UV que o HDI confere à tinta (GOMEZ *et al.*, 2017).

Figura 44 – Imagens da tinta industrial aplicada sobre o substrato de compósito de fibra de vidro com resina éster vinílica expostas a 0, 50, 100, 150, 200, 250 e 300 horas sobre UVC.

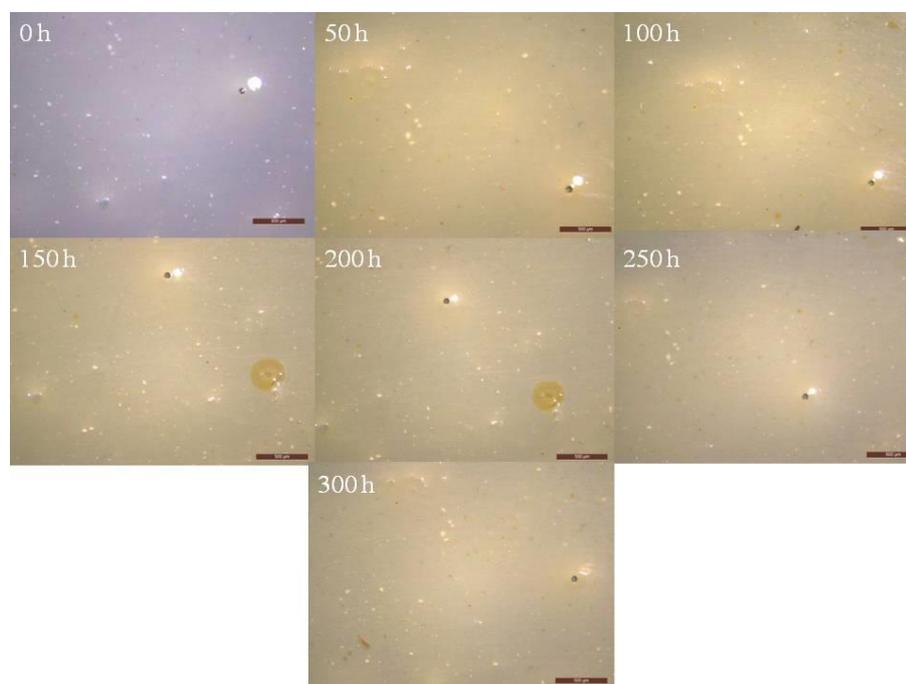


Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

9.1 – Microscopia óptica da tinta de poliuretano à base de óleo de mamona (MO)

Para a tinta de PU à base de óleo de mamona aplicada sobre o aço A36 na figura 45, percebe-se que nas primeiras 50 horas de teste a tinta já apresentou mudança de coloração, para um tom amarelado.

Figura 45 – Imagens da tinta à base de óleo de mamona aplicada sobre o substrato de aço A36 expostas a 0, 50, 100, 150, 200, 250 e 300 horas sobre UVC.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

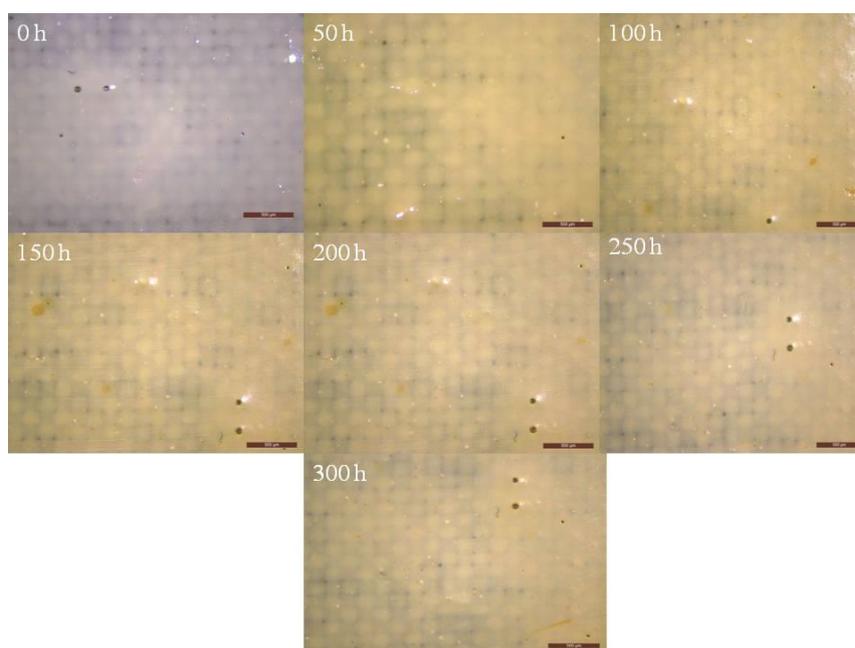
O amarelamento pode ser explicado pela presença de anéis aromáticos na estrutura do PU, que quando absorvem elétrons, o polímero passa a ser isomerizado para uma forma de enol, uma vez que possui três ligações duplas intercaladas, o que leva ao amarelecimento. Além disso, esse fenômeno também está associado à cisão de grupos uretano e à fotoxidação de grupos, como o CH_2 , que ficam localizados entre os anéis aromáticos da estrutura do polímero. A oxidação da ligação uretano tem como produto a estrutura quinona-imida, que se trata de cromóforos responsáveis pelo do amarelecimento do material (BRUNO, 2018; SCHOLZ *et al.*, 2019; XIE *et al.*, 2019).

Ao atingir 100 horas de teste é possível notar pequenas manchas amarelas em forma de círculo. Esse fenômeno pode ser explicado pela formação de radicais provenientes da oxidação dos segmentos flexíveis do PU, no caso do poliéster presente no óleo de mamona, que pode contribuir também para a oxidação das ligações de uretano aromático através da subtração do hidrogênio presente no átomo de carbono do grupo CH_2 . Ao atingir 150 e 200 horas de exposição, tais características são mais expressivas, bem como maior perda de brilho e uma nova mudança de coloração, passando para um tom amarelado mais claro. Entre 250 e 300 horas, percebe-se que as manchas de tonalidade amarela não estão presentes. Embora a tinta tenha apresentado perda de brilho ao longo da exposição sobre radiação UV, a tinta à base de

óleo de mamona apresentou menor perda de brilho quando comparada à tinta industrial durante todo o período de envelhecimento acelerado (XIE *et al.*, 2019).

A tinta de PU à base de óleo de mamona aplicada sobre o substrato de resina éster vinílica com fibra de vidro apresentou características de degradação similares à aplicada sobre o aço como pode ser observado na figura 46.

Figura 46 – Imagens da tinta à base de óleo de mamona aplicada sobre o substrato de compósito de fibra de vidro com resina éster vinílica expostas a 0, 50, 100, 150, 200, 250 e 300 horas sobre UVC.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Dentre essas características, pode-se destacar também o amarelecimento, por conta da fotoxidação e cisão dos grupos uretano, o qual foi presente também nas primeiras 50 horas de degradação no substrato de aço (SCHOLZ *et al.*, 2019; ZIA *et al.*, 2009).

A partir de 100 horas observa-se o aparecimento de manchas amarelas sobre o substrato decorrente da oxidação dos segmentos flexíveis do óleo de mamona. Entre 150 e 300 horas é evidenciada a mudança de coloração, para um tom mais claro, o mesmo evento ocorrido para a tinta aplicada sobre o aço. É importante frisar que, embora a TPU OM tenha apresentado mudança de coloração evidente em poucas horas de exposição, a tinta conseguiu manter um aspecto brilhante, diferentemente da tinta industrial, mas apresentou formação de bolhas maiores do que as apresentadas pela tinta industrial. Dessa forma, a tinta contendo o MDI como isocianato apresenta uma limitação com relação ao seu uso em aplicações externas onde a cor

é um fator preponderante, pois é bastante sensível à fotodegradação (XIE *et al.*, 2019; ZIA *et al.*, 2009).

9.2 – Teor de sólidos

A determinação do teor de sólidos na tabela 9 exibiu um valor médio de 80,22%, com desvio padrão próximo de 0, portanto os resultados obtidos demonstram boa uniformidade. Uma elevada quantidade de teor de sólidos presente na tinta representa diversos aspectos positivos, tais como tempo de secagem mais rápido, melhor qualidade final do filme e, conseqüentemente, aumento na produção na indústria, juntamente com a redução de custos relacionados ao transporte e armazenamento do material, dado que é necessária uma menor quantidade de solventes para sua fabricação (NEVES, 2019).

Conforme apontado por Chang e Lin (2006), tintas com alto teor de sólidos são desejadas, uma vez que, além de melhorar suas propriedades finais, também reduzem a emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) devido a uma menor quantidade de solvente presente na tinta. Na tabela 10 estão apresentados o valor médio obtido para o ensaio, bem como seu desvio padrão.

Tabela 10 – Média e desvio padrão para o ensaio de teor de sólidos da TPU 1 OM.

	Teor de sólidos (%)
Média	80,22
Desvio padrão	0,78

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

9.3 – Massa específica

O ensaio de massa específica apresentou um valor médio de 1,065 g/cm³, com um desvio padrão bem próximo de 0, o que indica que os resultados obtidos estão bem próximos. Fonseca (2016) avaliou a densidade de diversos tipos de tintas, entre elas econômica, *standard* e *premium*. E observou que tintas com densidade inferior a 1 g/cm³ apresentaram duas fases depois de alguns dias em repouso. O autor também analisou tintas com variação de densidade entre 0,97 a 1,46 e constatou que dentre as tintas avaliadas, nenhuma apresentou grande diferença de comportamento de densidade. A densidade obtida da tinta pode ser explicada também pela densidade do óleo de mamona, o qual geralmente se encontra na faixa de 0,95 a

0,96 g/cm³, já que se trata do maior constituinte em proporção na tinta preparada, e dessa forma, pode acabar reduzindo a densidade da tinta final (ARAÚJO *et al.*, 2008).

Na tabela 11 encontram-se os valores referentes à média e o desvio padrão para o ensaio.

Tabela 11 – Média e desvio padrão para o ensaio de massa específica da TPU 1 OM.

	Massa específica (g/cm ³)
Média	1,065
Desvio padrão	0,009

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

9.4 – Teor de pigmentos

O ensaio de teor de pigmentos calculado apresentou com um valor médio de 9,20% e apresentou um desvio padrão em torno de 0, desta forma os dados apresentam consistência. Estudos envolvendo tintas com TiO₂, indicaram que tintas com teores de pigmentos abaixo de 10% acabam apresentando baixo poder de cobertura, como também um filme mais translúcido, o que por sua vez acabam refletindo menos a radiação solar (PREUSS, 2016).

A tabela 12 apresenta os valores da média e do desvio padrão obtidos pelo ensaio.

Tabela 12 – Média e desvio padrão para o ensaio de teor de pigmentos da TPU 1 OM.

	Teor de pigmentos (%)
Média	9,20
Desvio padrão	0,16

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

9.5 – Viscosidade

O resultado do ensaio de viscosidade representado na tabela 13 demonstrou um valor médio de 1033,76 cSt e desvio padrão de aproximadamente 50. Os valores obtidos apresentam certa dispersão, uma vez que ao realizar o ensaio mais de uma vez ocorre a eliminação dos solventes presente na tinta, concomitantemente com o processo de cura, portanto a tinta começa a apresentar variação na sua viscosidade, tornando-se mais viscosa com o passar do tempo. Assim, ao analisar a viscosidade da TPU OM durante o ensaio reológico, percebe-se que a tinta apresentou uma viscosidade de aproximadamente 1 Pascal segundo (Pa.s). Assim, ao converter

o valor de viscosidade obtido no viscosímetro de cSt para Pa.s obtém-se o valor de viscosidade de 1,033 Pa.s que é um valor bastante próximo ao obtido para o ensaio de fluxo na figura 30.

Tabela 13 – Média e desvio padrão para o ensaio de viscosidade da TPU 1 OM.

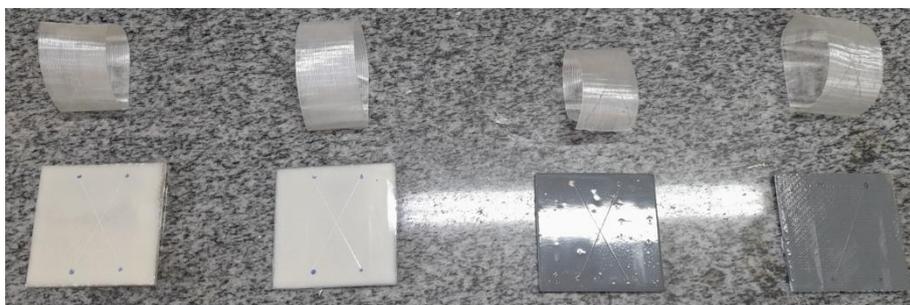
	Viscosidade (cSt) a 25° (C)
Média	1033,76
Desvio padrão	50,05

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

9.6 – Determinação da aderência das amostras não degradadas

A partir da figura 47 para as amostras não degradadas é possível observar que as mesmas não apresentaram destacamento na interseção, tampouco ao longo das incisões. Isso corresponde aos códigos Y₀ e X₀, conforme indicado na tabela 2, demonstrando que tanto a TPU OM quanto a TPU IND apresentaram uma excelente aderência sobre os substratos. Esse resultado pode ser atribuído ao fato da TPU OM ter sido preparada com uma razão superior de óleo de mamona responsável pelo segmento flexível em relação ao isocianato, o que vai de acordo com os apontamentos de Hormaiztegui *et al.* (2020), em que os autores alegaram que uma maior flexibilidade de TPU favorece uma maior adesão mecânica ao substrato (ZVONKINA; HILT, 2015).

Figura 47 – Ensaio de aderência para as amostras não degradadas de TPU OM à esquerda e TPU IND à direita.

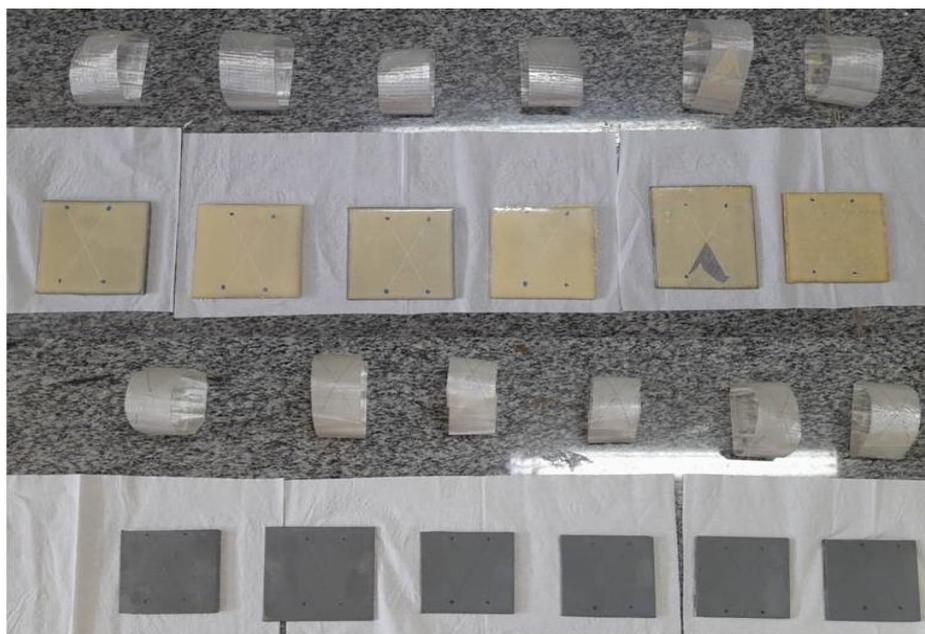


Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

9.6.1 – Determinação da aderência das amostras degradadas em UVC

Conforme a figura 48, no ensaio de aderência para as amostras degradadas em 300 horas sob UVC, percebe-se que apenas uma amostra de TPU OM apresentou deslocamento logo abaixo da interseção, correspondente ao código Y₄ e X₁, de acordo com a tabela 2.

Figura 48 – Ensaio de aderência para as amostras degradadas de TPU OM e TPU IND.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Isso pode ter sido causado pela ausência de uniformidade durante a remoção da fita, uma vez que as outras duas amostras aplicadas sobre o substrato de aço não apresentaram nenhum destacamento na interseção, apresentando apenas destacamento de até 1 mm ao longo das incisões, o que corresponde ao código Y₀ e X₁. Vale destacar que apesar do fenômeno discutido sobre o amarelamento na superfície do TPU OM estar relacionado com a degradação do material, a tinta de base vegetal não apresentou perdas significativas de aderência sobre o substrato, e esse resultado é corroborado com os resultados obtidos por Boubakri *et al.* (2010b), em que os autores avaliaram a exposição de PUs sob UV e perceberam que após um longo período de exposição, o PU sofreu uma maior reticulação em suas cadeias, o que pode aprimorar as propriedades de resistência mecânica de adesão do material.

Em comparação, as amostras de TPU IND não apresentaram destacamento na interseção e também apenas destacamento de até 1 mm ao longo das incisões, tratando-se do código Y₀ e X₁ para essas amostras. Portanto, pode-se afirmar que mesmo após a exposição ao ultravioleta,

as amostras exibiram ótima aderência, tanto para a TPU OM quanto para a TPU IND. Em vista disso, pode-se afirmar que a tinta de base vegetal demonstrou propriedade de aderência bastante similar à tinta industrial de PU, as quais são conhecidas pela boa adesão ao substrato (SOUCEK; HAI, 2002).

10 CONCLUSÕES

Com a presente pesquisa, foi possível averiguar as variáveis que influenciam a síntese do PU através do planejamento fatorial, no qual foi descartada a variável temperatura a 70°C de síntese, já que os PUs sintetizados nessa condição apresentaram menor estabilidade térmica. Com o auxílio do planejamento fatorial na preparação das tintas, foi possível escolher a amostra mais adequada para dar prosseguimento às análises, bem como a utilização de uma tinta comercial para comparação de desempenho. O óleo de mamona substituiu com sucesso o poliol de fonte petroquímica na preparação das espumas e da tinta, uma vez que foi comprovada a existência das bandas características do PU no espectro de FTIR.

Os ensaios de DRX revelaram que nenhuma variável presente no planejamento fatorial influenciou na estrutura cristalina das espumas de PU. Os ensaios de reologia demonstraram que a tinta industrial apresentou melhor desempenho, no entanto a tinta à base de óleo de mamona apresentou comportamento reológico similar à tinta comercial, confirmando que foi preparado com sucesso a tinta de base vegetal. Para os ensaios de TG, as espumas convencionais apresentaram maior estabilidade térmica do que as espumas à base de óleo de mamona, todavia a tinta à base de óleo de mamona se mostrou termicamente superior à tinta industrial. Os ensaios de DSC apresentaram somente transição vítrea das amostras referentes ao segmento rígido, sem nenhum outro evento térmico associado, o que comprova que os materiais obtidos apresentam estrutura amorfa, com exceção da PU 1 OM, o qual demonstrou uma Tg negativa por conta da maior presença de óleo de mamona em relação ao isocianato.

Nos testes microbiológicos ambas as tintas não apresentaram halos de inibição dentre os fungos e bactérias estudados e na degradação UV a tinta comercial se mostrou superior à tinta à base de óleo de mamona, já que não apresentou mudança de coloração significativa, todavia no ensaio de aderência a tinta de base vegetal apresentou desempenho bastante satisfatório, similar à tinta industrial, o que demonstra que a tinta preparada no presente trabalho possui limitação quanto à aplicação em exteriores, por ser fotossensível, entretanto pode ser utilizada sem problemas em ambientes internos, além de demonstrar ótima resistência. O teste

de teor de sólidos apontou que a tinta desenvolvida possui uma alta quantidade de teores não voláteis, o que pode amenizar a emissão de COVS. Os dados obtidos para o ensaio de teor de massa específica, teor de pigmentos e viscosidade se encontram próximos dos valores relatados na literatura.

11 TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalhos futuros, pode-se investigar a propriedade de resistência à corrosão da tinta, teste de resistência à água, teste de cor e brilho, teste de opacidade e teste de impacto. Além disso, é possível investigar a substituição do isocianato por outros tipos presentes no mercado, como também a preparação de uma tinta livre de isocianatos, visando obter uma tinta ainda mais sustentável.

REFERÊNCIAS

- ABDELAZIZ, M. A. *et al.* Vivid application of polyurethane as dispersants for solvent based inkjet ink. **Progress in Organic Coatings**, v. 148, p. 105875, 2020.
- ABRAFATI. O setor de tintas no Brasil. Disponível em: <https://abrafati.com.br/setor-de-tintas/dados-do-setor/>. Acesso em: 05 ago. 2023.
- ABNT NBR 11003 - Tintas — Determinação da aderência, 2009.
- ABU-JDAYIL, B. *et al.* Utilization of polyurethane foam dust in development of thermal insulation composite. **Buildings**, v. 12, n. 2, p. 126, 2022.
- AHMED, A. S. *et al.* Polyurethane prepolymers: an efficient dispersant core for sublimation inkjet inks. **Journal of Coatings Technology and Research**, p. 1-21, 2022.
- AKPAN, U. G.; JIMOH, A.; MOHAMMED, A. D. Extraction, characterization and modification of castor seed oil. **Leonardo Journal of Sciences**, v. 8, n. 1, p. 43-52, 2006.
- ALI, A.; CHIANG, Y. W.; SANTOS, R. M. X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions. **Minerals**, v. 12, n. 2, p. 205, 2022.
- ALVES, R. E. D. Estudo de formulações de tintas comerciais. Monografia (Bacharel em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia e Tecnologia, Universidade Federal Rural do Semiárido, Mossoró, RN, 2018.
- ALVES, L. R. *et al.* A utilização de óleos vegetais como fonte de polióis para a síntese de poliuretano: uma revisão. **Disciplinarum Scientia| Naturais e Tecnológicas**, v. 22, n. 1, p. 99-118, 2021.
- ALVES, L. R. *et al.* Aplicações de Enzimas em Poliuretano: uma revisão das Dissertações e Teses brasileiras. **Disciplinarum Scientia| Naturais e Tecnológicas**, v. 23, n. 2, p. 99-112, 2022.
- ALVES, L. R. *et al.* Synthesis and characterization of polyurethane and samarium (III) oxide and holmium (III) oxide composites. **Polímeros**, v. 33, p. e20230039, 2024.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D 1980-87 (Reapproved 1998): standard test method for acid value of fatty acids and polymerized fatty acids. West Conshohocken, 1987. 2 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D 1957-86 (Reapproved 1995): standard test method for hydroxyl value of fatty oils and acids. West Conshohocken, 1986. 2 p.
- AMINAYI, P. *et al.* Inkjet printing and surface treatment of an optimized polyurethane-based ink formulation as a suitable insulator over silver for contact with aqueous-based fluids in low-voltage applications. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 14, p. 641-649, 2017.

AMORIM, F. V. Biocompósitos de poliuretano a base de óleo de mamona (*Ricinus Communis*) contendo resíduos agroindustriais para adsorção de compostos orgânicos. 2019. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2019.

ANGHINETTI, I. C. B. Tintas, suas propriedades e aplicações imobiliárias. Monografia (Especialização em construção civil) - Departamento de Engenharia de Materiais e Construção, Universidade federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2012.

APOLINÁRIO, L. D.; CARGNIN, M. Substituição parcial de nitrocelulose por resinas poliuretânicas em concentrados de tintas flexográficas. 2019. Trabalho de conclusão de curso – Faculdade de Engenharia Química, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, SC, 2019.

APOLINÁRIO, L. D. *et al.* Partial substitution of nitrocellulose by polyurethane resins in flexographic ink concentrates. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 41, p. 49237, 2020.

AQUINO, F. G. Estudo do envelhecimento de poliuretanos aplicados na indústria de petróleo. 2009. 103 f. Dissertação (Mestrado em Polímeros) – Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

ARAÚJO, I. M. S. *et al.* Caracterização físico-química do óleo de genótipos de mamona. 2008.

ASADINIA, E.; PAKSHIR, M.; HOSSEINI, S. E. Synthesis of (Ba₄Zn₂-xMnxFe₃₆O₆₀) U-type hexaferrite pigments and studying their influence on the protective performance, mechanical behavior and microwave absorption properties of polyurethane paint coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 139, p. 105435, 2020.

AXT JÚNIOR, P. R. **Estudo da influência da adição da poliuretana em argamassas de cimento**. 2016. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2016.

AYO, M. D. *et al.* Performance analysis of castor oil based polyurethane foam. **International Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 1, n. 3, p. 255-257, 2012.

AZNAR, A. C.; PARDINI, O. R.; AMALVY, J. I. Glossy topcoat exterior paint formulations using water-based polyurethane/acrylic hybrid binders. **Progress in organic coatings**, v. 55, n. 1, p. 43-49, 2006.

BACH, E. E.; RANGEL, A. R. Biodeterioração de tintas à base de água por fungos. **Exacta**, v. 3, p. 79-84, 2005.

BANCROFT, J. D.; FLOYD, A. D. Light microscopy. **Bancroft's Theory and Practice of Histological Techniques**, p. 37-68, 2012.

BANIK, I.; SAIN, M. M. Role of refined paper fiber on structure of water blown soy polyol based polyurethane foams. **Journal of reinforced plastics and composites**, v. 27, n. 14, p. 1515-1524, 2008.

BASTOS, V. D. Biopolímeros e polímeros de matérias-primas renováveis alternativos aos petroquímicos. **Revista do BNDES**, v.14, n. 28, p. 201-234, 2007.

BEITNER, D. *et al.* Modifying hydrophilic properties of polyurethane acryl paint substrates by atomic layer deposition and self-assembled monolayers. **RSC advances**, v. 10, n. 57, p. 34333-34343, 2020.

BHAVSAR, R; SHREEPATHI, S. Evolving empirical rheological limits to predict flow-levelling and sag resistance of waterborne architectural paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 101, p. 15-23, 2016.

BLASIO, C. Thermogravimetric analysis (TGA). **Fundamentals of biofuels engineering and technology**, p. 91-102, 2019.

BOUBAKRI, A. *et al.* Impact of aging conditions on mechanical properties of thermoplastic polyurethane. **Materials & Design**, v. 31, n. 9, p. 4194-4201, 2010a.

BOUBAKRI, A. *et al.* Study of UV-aging of thermoplastic polyurethane material. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 7-8, p. 1649-1654, 2010b.

BRESOLIN, D. Poliuretanas obtidas em diferentes técnicas de polimerização oriunda de óleo de mamona modificado. 2014. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Florianópolis, SC, 2014.

BRUNO, G. U. Avaliação da degradação natural e acelerada de revestimentos orgânicos. 2018. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia em Ciência e Tecnologia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, RS, 2018.

CAMARGO, M. Resinas poliésteres carboxifuncionais para tinta em pó: caracterização e estudo cinético da reação de cura. 2002. 91 f. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, RS, 2002.

CANEVAROLO JR, S. V. Ciência dos polímeros. **Artiber editora, São Paulo**, v. 24, 2002.

CANGEMI, J. M. Biodegradação de Poliuretano Derivado do Óleo de mamona. 2006. 163 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Química Analítica). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 2006.

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S. A revolução verde da mamona. **Química nova na Escola**, v. 32, n. 1, p. 3-8, 2010.

CARDOSO, F. P. Desenvolvimento de processos de produção e avaliação do desempenho de tintas para a construção civil manufaturadas com pigmentos de solo. 2015. 174 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 2015.

CARDOSO, G. S.; NEVES, J. R. S. ESTUDO DO IMPACTO DA VARIAÇÃO DA RELAÇÃO DE TEOR DE HIDROXILA E DE ISOCIANATO NO DESEMPENHO DE UM

VERNIZ A PARTIR DE UMA RESINA ACRÍLICA HIDROXILADA COM ALTO TEOR DE NÃO VOLÁTEIS. **Tintas**, 2022.

CARSON, C. F.; RILEY, T.V. Antimicrobial activity of the major components of the essential oil of *Melaleuca alternifolia*. **Journal of Applied Bacteriology**, v. 78, pp. 264-269, 1995.

CARVALHO, J. E.; CHIERICE, G. O.; CLARO NETO, S. Caracterização térmica do poliuretano derivado de óleo vegetal utilizado para a confecção de dispositivo de assistência ventricular. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 3, n. 1-2, p. 16-19, 2014.

CARVALHO, S. M. *et al.* Caracterização de poliuretano baseado em poliól sintetizado a partir de glicerol e hexametileno diisocianato. In: **Anais do 10o Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu**. 2009.

CERVANTES-UC, J. M. *et al.* TGA/FTIR studies of segmented aliphatic polyurethanes and their nanocomposites prepared with commercial montmorillonites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 10, p. 1666-1677, 2009.

CHAKRABORTY, I; CHATTERJEE, K. Polymers and composites derived from castor oil as sustainable materials and degradable biomaterials: current status and emerging trends. **Biomacromolecules**, v. 21, n. 12, p. 4639-4662, 2020.

CHANG, C-T; LIN, K-L. Assessment of the strategies for reducing VOCs emission from polyurea-formaldehyde resin synthetic fiber leather industry in Taiwan. **Resources, conservation and recycling**, v. 46, n. 4, p. 321-334, 2006.

CHEN, A. T.; WOJCIK, R. T. Polyurethane coatings for metal and plastic substrates. **Metal Finishing**, v. 98, n. 6, p. 143-154, 2000.

CHEN, Y. *et al.* Protection of wood in ancient timber construction by surface painting of waterborne siloxane-modified polyurethane against water destroy. **Wood Material Science & Engineering**, p. 1-8, 2022.

CHEN, G. X. *et al.* Preparation, structure and properties of high performance silver-filled UV-curable polyurethane acrylate conductive inks. In: **Applied Mechanics and Materials**. Trans Tech Publications Ltd, 2014. p. 59-63.

CHEN, Y. *et al.* Applications of micro-fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in the geological sciences—a review. **International journal of molecular sciences**, v. 16, n. 12, p. 30223-30250, 2015.

COSTA, L. C. *et al.* Resinas poliméricas reticuladas com ação biocida: atual estado da arte. **Polímeros**, v. 25, p. 414-423, 2015.

CUNHA, C. F. D.; GOES, L. F. M. Ensaio de calorimetria e análise termogravimétrica em amostras aleatórias e desconhecidas. 2022. Trabalho de conclusão de curso – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2022.

CUSTODIO, M. S. Produção de tinta acrílica repelente contra insetos através da incorporação do óleo de citronela. 2020. 77 f. Trabalho de conclusão de curso. Faculdade de Tecnologia de São Paulo, São Paulo, SP, 2020.

DA SILVA, J. F.; ALVES, L. R. Propriedades e aplicações de compósitos e blendas de Poliuretano com Éter Diglicídico de Bisfenol a: uma revisão na plataforma Web of Science. **Disciplinarum Scientia| Naturais e Tecnológicas**, v. 24, n. 1, p. 1-18, 2023.

DELFINO, C. Síntese e caracterização de dispersão aquosa híbrida poliuretano-acrílica. 2012. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2012.

DEMETZOS, C. Differential scanning calorimetry (DSC): a tool to study the thermal behavior of lipid bilayers and liposomal stability. **Journal of liposome research**, v. 18, n. 3, p. 159-173, 2008.

DE PAIVA, M. E. D. *et al.* Desenvolvimento de Tinta Anticorrosiva e Antiaderente a partir de Poliuretano proveniente do Óleo de Mamona. **Confict**, v. 12, 2020.

DILIK, T. *et al.* Adhesion strength of wood based composites coated with cellulosic and polyurethane paints. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, 2015.

DUTTA, S.; KARAK, N.; JANA, T. Evaluation of Mesua ferrea L. seed oil modified polyurethane paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 65, n. 1, p. 131-135, 2009.

DWORAKOWSKA, S. *et al.* The role of catalysis in the synthesis of polyurethane foams based on renewable raw materials. **Catalysis today**, v. 223, p. 148-156, 2014.

EL-MOLLA, M. M. Synthesis of polyurethane acrylate oligomers as aqueous UV-curable binder for inks of ink jet in textile printing and pigment dyeing. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 2, p. 371-379, 2007.

ERDINLER, E. S. *et al.* Layer thickness performances of coatings on MDF: Polyurethane and cellulosic paints. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 21, n. 3, p. 317-326, 2019.

ERGIN ESEN, H. *et al.* Mathematical modelling of sound transmission loss performances of different coloured surfaces coated with polyurethane-based paint. **Transactions of the IMF**, v. 98, n. 5, p. 271-276, 2020.

FANG, C. Q. *et al.* Study on polyurethane/polyurethane emulsion water-based ink. In: **Key Engineering Materials**. Trans Tech Publications Ltd, 2010a. p. 524-527.

FANG, C. Q. *et al.* Study on the gloss of polyurethane water-based ink. In: **Key Engineering Materials**. Trans Tech Publications Ltd, 2010b. p. 431-435.

FANG, C. *et al.* Synthesis and characterization of low crystalline waterborne polyurethane for potential application in water-based ink binder. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 1, p. 61-71, 2014.

FAZENDA, J.M.R. Tintas e vernizes: Ciência e tecnologia. 3ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2005.

FEIJÃO, G. A. **Estudo reológico do efeito de diferentes espessantes no desempenho de tintas**. 2020. Monografia (Bacharel em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, PR, 2020.

FILHO, F. H. D.; CARVALHO, L. G. A. Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X. **Estação Científica (UNIFAP)**, v. 3, n. 1, p. 31-45, 2014.

FONSECA, L. M. **Avaliação da radioatividade natural em tintas de uso comercial no Brasil**. 2016. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2016.

FRANCISCO, W.; JUNIOR, W. E. F. A Química das tintas e dos pigmentos. Um tema gerador para o ensino e a problematização de aspectos científico-humanísticos. **Educación química**, n. 13, p. 40-46, 2012.

FRIDRIHSONE, A. *et al.* Characterization of polyurethane networks structure and properties based on rapeseed oil derived polyol. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1204-1214, 2013.

GALDOLFI, M. **Desenvolvimento de um pré-polímero de uretana a base de óleo de mamona e tolueno diisocianato (TDI)**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

GAMA, N. V.; FERREIRA, A.; BARROS-TIMMONS, A. Polyurethane foams: Past, present, and future. **Materials**, v. 11, n. 10, p. 1841, 2018.

GOMEZ, C. M. *et al.* Transparent thermoplastic polyurethanes based on aliphatic diisocyanates and polycarbonate diol. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 49, n. 1, p. 77-95, 2017.

GONÇALVES, A. M. Estudo de viabilidade econômica da reciclagem de poliuretanos e seu impacto ambiental. 2013. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Engenharia Mauá, São Caetano do Sul, SP, 2013.

GU, R; SAIN, M. M.; KONAR, S. K. A feasibility study of polyurethane composite foam with added hardwood pulp. **Industrial crops and products**, v. 42, p. 273-279, 2013.

GUO, A; JAVNI, I; PETROVIC, Z. Rigid polyurethane foams based on soybean oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, n. 2, p. 467-473, 2000.

HAINES, P. J.; READING, M.; WILBURN, F. W. Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry. In: **Handbook of thermal analysis and calorimetry**. Elsevier Science BV, 1998. p. 279-361.

HORMAIZTEGUI, M. E. V. *et al.* Bio-based waterborne polyurethanes reinforced with cellulose nanocrystals as coating films. **Progress in Organic Coatings**, v. 144, p. 105649, 2020.

HOWARTH, G. A. Polyurethanes, polyurethane dispersions and polyureas: Past, present and future. **Surface coatings international part B: coatings transactions**, v. 86, n. 2, p. 111-118, 2003.

HUANG, Z. *et al.* Role and mechanism of formic acid in stripping of paint comprising epoxy primer and polyurethane topcoat. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 15, p. 385-394, 2018.

HU, X. W. *et al.* Research in compositions and coloration performance of polyurethane ink absorption coating. **Advanced Materials Research**, v. 174, p. 498-501, 2011.

IMASUEN, A. *et al.* Isolation and characterization of castor seed oil and its utilization potential in the production of polyurethane foam. **Walailak Journal of Science and Technology (WJST)**, v. 11, n. 5, p. 421-427, 2014.

IRIBARREN, J. I. *et al.* On the use of conducting polymers to improve the resistance against corrosion of paints based on polyurethane resins. **Materials and corrosion**, v. 57, n. 9, p. 683-688, 2006.

JAGANATHAN, S. K. *et al.* Engineered electrospun polyurethane and castor oil nanocomposite scaffolds for cardiovascular applications. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 18, p. 10673-10685, 2017.

JANMEY, P. A.; SCHLIWA, M. Rheology. **Current Biology**, v. 18, n. 15, p. R639-R641, 2008.

JAVNI, I. *et al.* Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, n. 8, p. 1723-1734, 2000.

JIANG, L.; HONG, H.; HU, J. Facile thermoplastic polyurethane-based multi-walled carbon nanotube ink for fabrication of screen-printed fabric electrodes of wearable e-textiles with high adhesion and resistance stability under large deformation. **Textile Research Journal**, v. 91, n. 21-22, p. 2487-2499, 2021.

JIN, X. *et al.* Current advances in polyurethane biodegradation. **Polymer International**, v. 71, n. 12, p. 1384-1392, 2022.

KAIKADE, D. S.; SABNIS, A. S. Polyurethane foams from vegetable oil-based polyols: a review. **Polymer Bulletin**, v. 80, n. 3, p. 2239-2261, 2023.

KATHALEWAR, M. *et al.* Chemical recycling of PET using neopentyl glycol: Reaction kinetics and preparation of polyurethane coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 1, p. 147-156, 2013.

KAUR, R. *et al.* Assessment of bio-based polyurethanes: Perspective on applications and biodegradation. **Macromol**, v. 2, n. 3, p. 284-314, 2022.

KHAN, S. A. *et al.* Fourier transform infrared spectroscopy: fundamentals and application in functional groups and nanomaterials characterization. **Handbook of materials characterization**, p. 317-344, 2018.

KIM, W. *et al.* Improved electrical conductivity of polyurethane nanoweb coated with graphene ink through heat treatment. **Fibers and Polymers**, v. 21, p. 1195-1199, 2020.

KIOSIDOU, E. D. *et al.* Rust morphology characterization of polyurethane and acrylic-based marine antifouling paints after salt spray test on scribed specimens. **Journal of coatings technology and research**, v. 14, p. 1381-1395, 2017.

KOH, E. *et al.* Polyurethane microcapsules for self-healing paint coatings. **RSC advances**, v. 4, n. 31, p. 16214-16223, 2014.

KOWALCZYK, K. *et al.* Anticorrosive polyurethane paints with nano- and micro-sized phosphates. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, n. 1, p. 151-157, 2012.

KOWALCZYK, K. *et al.* Anticorrosive 2K polyurethane paints based on nano- and microphosphates with high dispersing additive content. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 7-8, p. 1088-1094, 2013.

KOWALCZYK, K.; ŁUCZKA, K.; GRZMIL, B. Preparation and characterization of anticorrosion polyurethane paints and coatings based on novel Zn-free phosphates. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 12, p. 153-165, 2015.

KRISHNAN, J. M.; DESHPANDE, A. P.; KUMAR, P. B. S. (Ed.). **Rheology of complex fluids**. New York: Springer, 2010.

KUNDURU, K. R. *et al.* Castor oil-based biodegradable polyesters. **Biomacromolecules**, v. 16, n. 9, p. 2572-2587, 2015.

KUNIČ, R. *et al.* Life expectancy prediction and application properties of novel polyurethane based thickness sensitive and thickness insensitive spectrally selective paint coatings for solar absorbers. **Solar energy materials and solar cells**, v. 95, n. 11, p. 2965-2975, 2011.

LARRAZA, I. *et al.* Effect of Cellulose Nanofibers' Structure and Incorporation Route in Waterborne Polyurethane-Urea Based Nanocomposite Inks. **Polymers**, v. 14, n. 21, p. 4516, 2022.

LEI, L. *et al.* Effects of crosslinking on adhesion behavior of waterborne polyurethane ink binder. **Progress in Organic Coatings**, v. 88, p. 155-163, 2015.

LEI, L. *et al.* Synthesis and characterization of waterborne polyurethane dispersions with different chain extenders for potential application in waterborne ink. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 518-525, 2014.

LEI, L. *et al.* Synthesis and characterization of waterborne polyurethanes with alkoxy silane groups in the side chains for potential application in waterborne ink. **Progress in Organic Coatings**, v. 92, p. 85-94, 2016.

LEI, W. *et al.* Eco-friendly waterborne polyurethane reinforced with cellulose nanocrystal from office waste paper by two different methods. **Carbohydrate polymers**, v. 209, p. 299-309, 2019.

LEITE, A. O. S. Desenvolvimento e estudos de tintas epóxis anticorrosivas ecologicamente corretas. 2004. 168 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2004.

LIANG, F.; ZHOU, J. F. Synthesis and properties of waterborne polyurethane emulsions using in printing ink. In: **Advanced Materials Research**. Trans Tech Publications Ltd, 2012. p. 115-121.

LI, B. *et al.* The heat resistance of a polyurethane coating filled with modified nano-CaCO₃. **Applied surface science**, v. 315, p. 241-246, 2014.

LIN, J. *et al.* Synthesis, characterization, and thermal stability studies of bisphenol-A type novolac epoxy-polyurethane coating systems for in-mould decoration ink applications. **Journal of Polymer Research**, v. 18, p. 1667-1677, 2011.

LINUL, E.; VĂLEAN, C.; LINUL, P-A. Compressive behavior of aluminum microfibers reinforced semi-rigid polyurethane foams. **Polymers**, v. 10, n. 12, p. 1298, 2018.

LIPTAK, B.G.; VENCZEL, K. Analysis and Analyzers: Volume II. CRC Press, 2016. 1332p

LI, S. *et al.* Synthesis of Cu nano-particle in toluene used for conductive ink with a binder of polyurethane. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 28, n. 6, p. 1246-1250, 2013.

LIU, H. *et al.* Preparation and characterization of aliphatic polyurethane and hydroxyapatite composite scaffold. **Journal of applied polymer science**, v. 112, n. 5, p. 2968-2975, 2009.

LIU, Y. *et al.* Enhancing ink adhesion of specialty paper using an interpenetrating polyvinyl alcohol-blocked polyurethane polymer network sizing system. **RSC advances**, v. 12, n. 21, p. 13267-13278, 2022.

LOPES, A. A. S. Avaliação de uma gama comercial de pigmentos anticorrosivos num sistema de pintura a seleccionar. 2009. 187 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Faculdade de Ciência e Tecnologia Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2009b.

LOPES, R. V. V. Poliuretanas obtidas a partir dos óleos de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) e maracujá (*Passiflora edulis* Sims *f. Flavicarpa* Degener) – preparação e caracterização. 2009. 83 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2009a.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química nova**, v. 27, p. 670-673, 2004.

LUIZ, S. D. Avaliação de desempenho de esmalte acrílico imobiliário base água para aplicação em substratos de difícil adesão e ambiente úmidos. 2017. 74 f. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Química). Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, SC, 2017.

MACHADO, A. M. L. *et al.* Estudo comparativo entre os parâmetros reológicos de tintas acrílicas arquitetônicas. **Ambiente Construído**, v. 22, p. 223-240, 2021.

MACHADO, L. C. **Revestimentos de poliuretano em superfícies e pisos – estudo de caso**. 2022. Trabalho de conclusão de curso – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022.

MAIA, L. S. *et al.* Revalorization of Macadamia nutshell residue as a filler in eco-friendly castor polyol-based polyurethane foam. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, p. 1-17, 2023.

MALANI, R. S.; MALSHE, V. C.; THORAT, B. N. Polyols and polyurethanes from renewable sources: past, present and future—part 1: vegetable oils and lignocellulosic biomass. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 19, n. 1, p. 201-222, 2022.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais: uma introdução**. Editora E-papers, 2002.

MARIAPPAN, T.; AGARWAL, A.; RAY, S. Influence of titanium dioxide on the thermal insulation of waterborne intumescent fire protective paints to structural steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 111, p. 67-74, 2017.

MATOS, M. Uma visão química das Tintas Imobiliárias e sua questão ambiental. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal de São João del-Rei. São João del-Rei. 2017.

MEDEIROS, K.M.; LIMA, C.A.P. Novas tendências sustentáveis: os biopolímeros e os polímeros biodegradáveis. In: CONGRESSO NACIONAL DE PESQUISA E ENSINO EM CIÊNCIAS, 5º, 2020.

MELLO, V. M.; SUAREZ, P. A. Z. As formulações de tintas expressivas através da história. **Revista virtual de química**, v. 4, n. 1, p. 2-12, 2012.

MERLINI, C. Análise experimental de compósitos de poliuretano derivado de óleo de mamona e fibras de bananeira. 2011. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2011.

MOGHADAM, P. N. *et al.* Preparation of polyurethane wood adhesives by polyols formulated with polyester polyols based on castor oil. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 68, p. 273-282, 2016.

MOLINA, F. P. *et al.* Própolis, sálvia, calêndula e mamona—atividade antifúngica de extratos naturais sobre cepas de *Candida albicans*. **Brazilian Dental Science**, v. 11, n. 2, 2008.

MOOLMAN, P. L. Rheological model for paint properties. Stellenbosch, 2008. 384 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de Stellenbosch, Stellenbosch, 2008.

MOSIEWICKI, M. A. *et al.* Polyurethane foams obtained from castor oil-based polyol and filled with wood flour. **Journal of composite materials**, v. 43, n. 25, p. 3057-3072, 2009.

MURPHY, D. B.; DAVIDSON, M. W. **Fundamentals of light microscopy and electronic imaging**. John Wiley & Sons, 2012.

MUTLU, H; MEIER, M. A. R. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 112, n. 1, p. 10-30, 2010.

NARINE, S. S. *et al.* Physical properties of polyurethanes produced from polyols from seed oils: II. Foams. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 65-72, 2007.

NEVES, J. S. Síntese de tintas acrílicas à base de água: encapsulamento de óleos essenciais com atividade antifúngica e látex com alto teor de sólido. 2019. 115 f. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Brasília, DF, 2019.

NGUYEN, V. T. *et al.* Ti₃C₂T_x MXene/carbon nanotubes/waterborne polyurethane based composite ink for electromagnetic interference shielding and sheet heater applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 430, p. 133171, 2022.

OLIVEIRA, V. M. S. Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretano. 2008. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pontífca Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2008.

OREL, B. *et al.* Selective paint coatings for coloured solar absorbers: Polyurethane thickness insensitive spectrally selective (TISS) paints (Part II). **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 2-3, p. 108-119, 2007.

OSTERHOLD, M. Rheological methods for characterising modern paint systems. **Progress in organic coatings**, v. 40, n. 1-4, p. 131-137, 2000.

PACHECO, M. F. M. Síntese e caracterização de elastômeros microcelulares de poliuretano. 2006. 80 f. Dissertação (Mestrado em Materiais). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, 2006.

PAN, X; WEBSTER, D. C. New biobased high functionality polyols and their use in polyurethane coatings. **ChemSusChem**, v. 5, n. 2, p. 419-429, 2012.

PATTANAYAK, A; JANA, S. C. Synthesis of thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive nanoclay by bulk polymerization methods. **Polymer**, v. 46, n. 10, p. 3275-3288, 2005.

PEGORARO, G. M. *et al.* Polyurethane and rare-earth materials: a review. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 9, n. 3, p. 15627-01e, 2023.

PEREIRA, J. G. *et al.* Termogravimetria: um novo enfoque para a clássica determinação de cálcio em cascas de ovos. **Química Nova**, v. 32, p. 1661-1666, 2009.

PEREIRA, P. H. L. Estudo das propriedades físico-químicas da poliuretana derivada do óleo de mamona com potencial aplicação na área médica. 2010. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciências área de concentração Química Analítica). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2010.

PETROVIĆ, Z. S.; FERGUSON, J. Polyurethane elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 16, n. 5, p. 695-836, 1991.

PIAZZATTO, L. Desenvolvimento e caracterização de compósitos de elastômero termoplástico de poliuretano (TPU) com argila. 2009. 52 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, 2009.

PILZ, C. F. Influência das propriedades da resina nas propriedades de uma tinta base água. 2004. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, RS, 2004.

PRADO, M. A. Síntese e caracterização de nanocompósito de poliuretano/ni-talco. 2014. 60 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pontífca Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2014.

PREUSS, N. L. Efeito dos aspectos morfológicos do pigmento TiO₂ nas propriedades ópticas de tintas base água. 2016. 101 f. (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Porto Alegre, RS, 2016.

QI, H. J.; BOYCE, M. C. Stress-strain behavior of thermoplastic polyurethanes. **Mechanics of materials**, v. 37, n. 8, p. 817-839, 2005.

RODRIGUES, J. M. E. Preparação de poliuretana à base de óleo de mamona. 2005. 142 f. Tese (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, RN, 2005.

RODRIGUES, T. S. **Polímeros naturais e sintéticos: uma abordagem das características a partir de uma transposição didática**. 2012. Trabalho de conclusão de curso – Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

RODRIGUES, V. C. *et al.* Measurement by NIR/MIR of polyurethane resin in binary mixtures with nitrocellulose used in paints formulations. **Polímeros**, v. 24, p. 367-372, 2014.

REGHUNADHAN, A; THOMAS, S. Polyurethanes: structure, properties, synthesis, characterization, and applications. In: **Polyurethane polymers**. Elsevier, 2017. p. 1-16.

RIHAYAT, T. *et al.* Bio-Nanocomposite Polyurethane/Clay/Chitosan Paints that have thermal resistance and antibacterial properties for biomedical applications. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2020a. p. 012042.

RIHAYAT, T. *et al.* Making Polyurethanes from castor oil with addition of Bentonite and Chitosan as coating paints on eco-friendly medical device applications. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2020b. p. 012046.

SAINT-MICHEL, F. *et al.* Mechanical properties of high density polyurethane foams: I. Effect of the density. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 15, p. 2700-2708, 2006.

SANTOS, D. *et al.* Performance of paint systems with polyurethane topcoats, proposed for atmospheres with very high corrosivity category. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, n. 4, p. 344-352, 2005.

SAUCEDA, M. S. *et al.* Variabilidade climática e sua influência na produção da mamona *Ricinus communis* L. na Bahia. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 9, n. 21, p. 347-357, 2022.

SAVIOLI, M. Q. Síntese e caracterização de um pré polímero de uretano fundido confeccionado com polioli de origem vegetal e avaliação das propriedades mecânicas. 2022. 69 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais, área de concentração Ciência dos Materiais). Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, SP, 2022.

SCHOLZ, P. *et al.* Degradation of MDI-based polyether and polyester-polyurethanes in various environments-Effects on molecular mass and crosslinking. **Polymer Testing**, v. 77, p. 105881, 2019.

SCHUSTER, F.; HIRTH, T.; WEBER, A. Reactive inkjet printing of polyethylene glycol and isocyanate based inks to create porous polyurethane structures. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 3, p. 46977, 2019.

SEIBEL, N. F.; KATO, T.; LIMA, A. R. Importância da difração de raios X e colorimetria em alimentos. **Editora Científica Digital**, v. 6, p. 219-235, 2022.

SHEN, Y. *et al.* Synthesis and characterization of vegetable oil based polyurethanes with tunable thermomechanical performance. **Industrial crops and products**, v. 140, p. 111711, 2019.

SHI, J. *et al.* Formulation of Water-Resistant Fluorescent Ink from Novel Octagonal CsPbBr₃/CsPb₂Br₅ Composite Plates Coordinated with Thermoplastic Polyurethane. **ACS Applied Electronic Materials**, v. 3, n. 3, p. 1413-1421, 2021.

SIKDAR, P. *et al.* Polyurethane (PU) based multifunctional materials: Emerging paradigm for functional textiles, smart, and biomedical applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, n. 38, p. e52832, 2022

SILVA, B. B. R. Desenvolvimento de adesivos de poliuretano a base de óleo de mamona. 2006. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia – Universidade Federal de Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2006.

SILVA, E. H. P. Síntese e caracterizações da espuma rígida de poliuretano derivada de óleos vegetais dopada com hidróxido de alumínio. 2020. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Cornélio Procópio, PR, 2020.

SIMAN FILHO, A. J.; SANFELICE, R. C. Estudo bibliográfico sobre polímeros ambientalmente sustentáveis. **Revista Brasileira de Ciência, Tecnologia e Inovação**, v. 3, n. 2, p. 131-148, 2018.

SINGH, I. *et al.* Recent advancement in plant oil derived polyol-based polyurethane foam for future perspective: a review. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 122, n. 3, p. 1900225, 2020.

SINGH, K. P. *et al.* Evaluation of thermal, morphological and flame-retardant properties of thermoplastic polyurethane/polyphosphazene blends. **Polymer Bulletin**, v. 75, p. 2415-2430, 2018.

SIRQUEIRA, A. S. *et al.* Rheological behavior of acrylic paint blends based on polyaniline. **Polímeros**, v. 26, p. 215-220, 2016.

SOOYOUL, P.; KOH, E. THE SYNTHESIS OF POLYURETHANE MICROCAPSULES AND EVALUATION OF SELF-HEALING PAINT PROTECTION PROPERTIES.

SOUZA, A. K. R.; DE LIMA, D. M. V.; OLIVEIRA, S. L. A. Técnica FTIR e suas aplicações em amostras orgânicas. **ANAIS DO ENIC**, n. 6, 2014.

SOUCEK, Mark D.; NI, Hai. Nanostructured polyurethane ceramer coatings for aircraft. **Journal of Coatings Technology**, v. 74, n. 933, p. 125-134, 2002.

SPENCER, M. **Fundamentals of light microscopy**. CUP Archive, 1982.

SU, J. *et al.* 4D printing of polyurethane paint-based composites. **International Journal of Smart and Nano Materials**, 2019.

SURYANI, S.; ZAIMAHWATI, Z. Fourier Transform Infrared and Gel Permeation Chromatography Evaluation to Prepared Polyurethane Paint from Polyol Palm Oil Based. In: **Applied Mechanics and Materials**. Trans Tech Publications Ltd, 2014. p. 162-165.

TEY, J. N. *et al.* Ink and moisture sorption study in UV-curable polyurethane acrylate. **Journal of applied polymer science**, v. 103, n. 3, p. 1985-1991, 2007.

THOMAS, J; SINGH, V; JAIN, R. Synthesis and characterization of solvent free acrylic copolymer for polyurethane coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 145, p. 105677, 2020.

TIKHANI, F. *et al.* Polyurethane/silane-functionalized ZrO₂ nanocomposite powder coatings: Thermal degradation kinetics. **Coatings**, v. 10, n. 4, p. 413, 2020.

TROVATI, G. *et al.* Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 1, p. 263-268, 2010.

TURRI, S. *et al.* Structure-property relationships of coatings based on perfluoropolyether macromers. In: **Fluoropolymers 2: Properties**. Boston, MA: Springer US, 1999. p. 145-169.

VADILLO, J. *et al.* Design of a waterborne polyurethane–urea ink for direct ink writing 3D printing. **Materials**, v. 14, n. 12, p. 3287, 2021.

VAZ, F. A. S. *et al.* Construção de câmara de luz ultravioleta para fotopolimerização de fases estacionárias monolíticas. **Química Nova**, v. 31, p. 2156-2158, 2008.

VERONA, C. C. Estudo do impacto da variabilidade de resinas alquídicas nas propriedades de tintas. 2004. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia, Ênfase em Qualidade e Desenvolvimento de Produto e Processo. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2004.

VESSOT, S. *et al.* Air convective drying and curing of polyurethane-based paints on sheet molding compound surfaces. **Journal of Coatings Technology**, v. 70, n. 882, p. 67-76, 1998.

VESSOT, S. *et al.* CURING STUDY AND OPTIMIZATION OF A POLYURETHANE-BASED MODEL PAINT COATED ON SHEET MOLDING COMPOUND PART I: POLYMERIZATION AND DRYING MODELLING. **Drying Technology**, v. 18, n. 1-2, p. 199-218, 2000a.

VESSOT, S. *et al.* CURING STUDY AND OPTIMIZATION OF A POLYURETHANE-BASED MODEL PAINT COATED ON SHEET MOLDING COMPOUND PART II: DRYING DEFECTS RELATED TO CURING CONDITIONS. **Drying Technology**, v. 18, n. 1-2, p. 219-236, 2000b.

VIEIRA, R. M. Proposta de otimização do tratamento de efluente de indústria de tintas com o objetivo de reúso no processo produtivo. 2017. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Extremo Sul Catarinense, Criciúma, SC, 2017.

WANG, C. *et al.* Preparation and Characterisation of Polyurethane Acrylate-Based Titanium Dioxide Pigment for Blue Light-Curable Ink. **Polymers**, v. 13, n. 22, p. 3977, 2021a.

WANG, C. *et al.* Preparation of polyurethane acrylate-based titanium dioxide pigment and its use in blue light-curable ink. **Coloration Technology**, v. 137, n. 4, p. 348-360, 2021b.

WANG, C. *et al.* Synthesis of bio-castor oil polyurethane flexible foams and the influence of biotic component on their performance. **Journal of Polymer Research**, v. 22, p. 1-9, 2015.

WANG, C. *et al.* Synthesis and characterization of novel polyurethane acrylates based on soy polyols. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 4, p. 2449-2455, 2011.

WANG, H. J. *et al.* Biodegradable foam plastics based on castor oil. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 2, p. 615-623, 2008.

WANG, J. *et al.* A polyurethane-based elastomeric nanocomposite with a high dielectric constant. **Polymer bulletin**, v. 71, p. 1263-1276, 2014a.

WANG, J. *et al.* A Review of Research on the Effect of Temperature on the Properties of Polyurethane Foams. **Polymers**, v. 14, n. 21, p. 4586, 2022.

WANG, J. *et al.* All-organic nanocomposites of functionalized polyurethane with enhanced dielectric and electroactive strain behavior. **Polymers for advanced technologies**, v. 25, n. 6, p. 657-664, 2014b.

WILSON, D. I. What is rheology?. **Eye**, v. 32, n. 2, p. 179-183, 2018.

XIAO, Z. L. *et al.* Thermal Decomposition Kinetic Analysis and Performance Characterization of Low D k/D f Ink based on Polyurethane Acrylate. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 56, n. 5, p. 973-980, 2020.

XIE, F. *et al.* Degradation and stabilization of polyurethane elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 90, p. 211-268, 2019.

XU, J. *et al.* Aging performance of nano-Zno modified polyurethane-acrylic UV ink composites on wood and the degradation mechanism. **Polymer Composites**, v. 40, n. 9, p. 3533-3540, 2019a.

XU, K. *et al.* Natural and acid-treated attapulgite reinforced soybean oil-based polyurethane/epoxy resin interpenetrating polymer networks. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 137, p. 1189-1198, 2019b.

YANG, L-T. *et al.* Thermal and mechanical properties of polyurethane rigid foam based on epoxidized soybean oil. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, p. 230-236, 2012.

YANG, Z.; CUI, X. Effect of chain extenders with different functionalities on the properties of single-component waterborne polyurethane ink binders. **RSC advances**, v. 12, n. 26, p. 16696-16705, 2022.

YANPING, Y.; QUINGXUAN, Z. The development of polyurethane. **Materials Science: Materials Review**, v. 1, n. 1, 2018.

YOUNG, C. N. *et al.* Physicochemical investigation of chemical paint removers. II: Role and mechanism of phenol in the removal of polyurethane coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 88, p. 212-219, 2015.

YOUNG, C. N. *et al.* Physicochemical investigation of chemical paint removers: Interactions of methylene chloride with polyurethane coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 1, p. 232-241, 2014.

ZANETTI-RAMOS, B. G. *et al.* Polyurethane nanoparticles from a natural polyol via miniemulsion technique. **Polymer**, v. 47, n. 24, p. 8080-8087, 2006.

ZHANG, H. *et al.* Experimental study of the thermal conductivity of polyurethane foams. **Applied Thermal Engineering**, v. 115, p. 528-538, 2017.

ZHANG, H. *et al.* Rheological properties of waterborne polyurethane paints. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 33, n. 12, p. 1750-1756, 2015.

ZHANG, J. *et al.* Novel waterborne UV-curable hyperbranched polyurethane acrylate/silica with good printability and rheological properties applicable to flexographic ink. **ACS omega**, v. 2, n. 11, p. 7546-7558, 2017.

ZHANG, S. *et al.* Water-blown castor oil-based polyurethane foams with soy protein as a reactive reinforcing filler. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, p. 15-22, 2018.

ZHANG, X. *et al.* Carbon nano-ink coated open cell polyurethane foam with micro-architected multilayer skeleton for damping applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 83, p. 80334-80341, 2016.

ZHANG, J. *et al.* Synthesis of core-shell acrylic-polyurethane hybrid latex as binder of aqueous pigment inks for digital inkjet printing. **Progress in natural science: materials international**, v. 22, n. 1, p. 71-78, 2012.

ZHANG, M. *et al.* Synthesis of waterborne polyurethane ink binder with high T-peel strength and its application in biaxially oriented polypropylene film printing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 17, p. 50273, 2021.

ZHENG, M. *et al.* Direct ink writing of recyclable and in situ repairable photothermal polyurethane for sustainable 3D printing development. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 11, p. 6981-6992, 2021.

ZHENG, Q. *et al.* Understanding glass through differential scanning calorimetry. **Chemical reviews**, v. 119, n. 13, p. 7848-7939, 2019.

ZHIHUI, Y.; GUANGFENG, W; HUIXUAN, Z. Effects of the reagent molar ratio on the phase separation and properties of waterborne polyurethane for application in a water-based ink binder. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 42, p. 45406, 2017.

ZHU, J. *et al.* Preparation and properties of a novel low crystallinity cross-linked network waterborne polyurethane for water-based ink. **Progress in Organic Coatings**, v. 133, p. 161-168, 2019.

ZIA, K. M. *et al.* Structural characteristics of UV-irradiated polyurethane elastomers extended with α , ω -alkane diols. **Journal of applied polymer science**, v. 113, n. 5, p. 2843-2850, 2009.

ZVONKINA, I. J.; HILT, M. Tuning the mechanical performance and adhesion of polyurethane UV cured coatings by composition of acrylic reactive diluents. **Progress in Organic Coatings**, v. 89, p. 288-296, 2015.