

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

Taciana Marina Reis Alves

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE VERNIZ PARA MADEIRA A BASE DE
DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANO

BELO HORIZONTE
2017

TACIANA MARINA REIS ALVES

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE VERNIZ PARA MADEIRA A BASE DE
DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANO

**Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Engenharia Civil do
Centro Federal de Educação Tecnológica de
Minas Gerais como requisito parcial para
Obtenção do título de Mestre em Engenharia
Civil.**

Orientador: Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

Coorientador: Dra. Eliane Ayres

BELO HORIZONTE

2017

Alves, Taciana Marina Reis
A474a Avaliação das propriedades de verniz para madeira a base de dispersão aquosa de poliuretano. / Taciana Marina Reis Alves. -- Belo Horizonte, 2017. 86. : il.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. 2016.
Orientador: Profª. Drª. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício
Coorientador: Profª. Drª. Eliane Ayres

Bibliografia

1. Madeira - Preservativos. 2. Poliuretanas. 3. Compostos de Níobio. I. Patrício, Patrícia Santiago de Oliveira. II. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. III. Título

CDD 691.12

Elaboração da ficha catalográfica pela Biblioteca-Campus II / CEFET-MG

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus familiares, de sangue e de coração, que foram sempre sinônimos de portos seguros, amigos, guerreiros e exemplos de vida.

A Deus por sempre me iluminar, pelo dom da vida e pelo conforto nas horas difíceis.

A orientadora Prof^a. Dr^a. Patrícia Patrício pela inspiração para a realização deste trabalho, além de todo o apoio, esclarecimento, esforço, generosamente fornecidos durante nosso convívio.

A co-orientadora Prof^a. Dr^a. Eliane Ayres por todo conhecimento transmitido e apoio dado.

Ao Departamento de Engenharia Civil, pela oportunidade.

Ao Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos da UFMG, em especial ao Prof. Dr. Rodrigo Oréfice e seus orientandos, pela disponibilização dos equipamentos, de recursos e disponibilidade de tempo necessários à realização deste trabalho.

Ao Grupo Design, Processamento e Tecnologia de Polímeros e Compósitos, pela ajuda nas apresentações.

Ao Departamento de Química do CEFET-MG, e seus professores pelo auxílio prestado.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, pela disponibilização dos equipamentos e pessoal para realização de ensaios.

A Covestro pela doação dos reagentes necessários a síntese dos poliuretanos.

Aos amigos e ao Frederico Ragi, por todo apoio, companheirismo e principalmente paciência desde sempre.

RESUMO

Neste trabalho, um grupo de dispersões aquosas de poliuretanos a partir da mistura de dióis, polipropileno glicol (PPG) e policarbonato (PC) foi sintetizado. As propriedades mecânicas e estruturais dos filmes produzidos foram estudadas. A substituição parcial e total de PPG por PC influencia significativamente nas propriedades mecânicas dos filmes obtidos das dispersões aquosas de poliuretano, sendo que aqueles preparados a partir da mistura de polióis são superiores aos dos polímeros preparados apenas com PPG's. Foi observado que a inserção de até 75% em massa de policarbonato como diol resultou em poliuretanos mais dúcteis e resistentes, gerando materiais com propriedades mecânicas melhores. Os revestimentos foram aplicados na madeira e os corpos de prova tiveram suas propriedades de transparência e proteção, quando submetidos ao ensaio de envelhecimento frente à radiação UV, avaliados. Nas amostras de madeira revestidas com os diferentes vernizes poliuretânicos após a exposição à radiação UV por 15 e 30 dias, fica perceptível que aquelas revestidas com as formulações que contêm maior teor de policarbonato, tiveram menor alteração na sua cor. Através de experimentos de envelhecimento acelerado e colorimetria foi sugerido que a presença de policarbonato interfere discretamente na degradação da madeira, já agindo como agente de proteção, porém a necessidade de melhorias fez com que fosse realizada a adição de cargas (oxihidróxido de nióbio). A adição de cargas ao PU 75 gerou filmes com melhor resistência à degradação UV.

Palavras-Chave: degradação; diol; oxihidróxido; policarbonato; revestimento.

ABSTRACT

In this work, a group of aqueous dispersions of polyurethanes from a mixture of diols, polypropylene glycol (PPG) and polycarbonate (PC) was synthesized. The mechanical and structural properties of the films produced were studied. A partial and total substitution of PPG by PC significantly influences the mechanical properties of the films obtained from the aqueous polyurethane dispersions, wherein they are prepared from the polyol mixture are superior as the polymers prepared with only PPG's. It was observed that the insertion of up to 75% by mass of polycarbonate as a diol resulted in more ductile and resistant polyurethanes, generating materials with better mechanical properties. The coatings were applied to the wood and the specimens with their good transparency and protection when subjected to the aging test against UV radiation. In wood samples coated with the different polyurethane varnishes after exposure to UV radiation for 15 and 30 Days, and it is noticeable that those coated with formulations containing the higher polycarbonate content had less amount in their color. Accelerated aging and colorimetry experiments have suggested that the presence of polycarbonate interferes discreetly in the degradation of the wood, already acting as a protective agent, but a need for improvements has led to the addition of bodywork (niobium oxyhydroxide). The addition of fillers to PU 75 generated films with better resistance to UV degradation.

Keywords: degradation; Diol; Oxyhird oxide; Polycarbonate, coating.

Lista de Figuras

Figura 1 Representação esquemática da estrutura química da lignina.....	18
Figura 2 Representação do mecanismo inicial da reação de fotodegradação da lignina.....	19
Figura 3 Representação esquemática da reação genérica de obtenção do poliuretano.....	25
Figura 4 Relação gráfica do percentual de PU consumido mundialmente por setores industriais.	26
Figura 5 Representação da fórmula estrutural do DMPA.....	30
Figura 6 Representação esquemática da estrutura do PU formado pelo processo do pré-polímero	31
Figura 7 Representação dos segmentos rígidos e flexíveis do PU	31
Figura 8 Representação esquemática das reações envolvidas na síntese de dispersão aquosa de poliuretano	36
Figura 9 Fotografia da aparelhagem utilizada para reações de polimerização.	36
Figura 10 Armazenamento das dispersões de poliuretano sintetizadas	38
Figura 11 Placa para obtenção de filmes de PU	38
Figura 12 Fotografia dos corpos de prova submetidos ao ensaio mecânico.....	39
Figura 13 Fotografia dos corpos de prova de madeira do tipo Pinus	39
Figura 14 Espectro de FTIR das PU's com diferentes teores de policarbonato e polipropilenoglicol sintetizadas.....	43
Figura 15 Espectro de FTIR da amostra de PU 0 com as principais bandas de absorção identificadas.....	44
Figura 16 Curvas de deconvolução da banda na região de estiramento da carbonila (CO) para as amostras: PU 0, PU 25, PU 50, PU 75 e PU 100.	46
Figura 17 Curvas TG relativas às amostras de PU 0, PU 25, PU 50, PU 75 e PU 100.	49
Figura 18 Curvas médias de tensão-deformação dos filmes de poliuretanos PU 0, PU 25, PU 50, PU 75 e PU 100.....	51
Figura 19 Inclinação das retas durante a deformação plástica dos poliuretanos	52
Figura 20 Variação do módulo de Young com o aumento do teor de policarbonato em massa.....	53
Figura 21 Curvas de tensão-deformação dos filmes de poliuretanos submetidos	55

Figura 22 Variação do Módulo de Young (elástico) em função do tempo de exposição a radiação UV.....	57
Figura 23 Variações no parâmetro R após 24 h de aplicação dos vernizes de PU...	61
Figura 24 Ângulos de contato nos substratos de poliuretano.....	62
Figura 25 Percentual de água absorvida pelos corpos-de-prova segundo o tratamento com poliuretanos.....	64
Figura 26 Espectro de FTIR das amostras de PU 75 puro e sintetizados com oxihidróxido de nióbio nas proporções 0,5 e 2,0 % m/m.	67
Figura 27 Espectros de FTIR da região entre 1800-1550 cm ⁻¹ e deconvolução da banda para as amostras de PU 75 com Oxihidróxido de nióbio.	68
Figura 28 Representação esquemática das Interações entre grupamentos do poliuretano favorecendo a separação de fases (apenas grupos do segmento rígido) ou a mistura das fases (grupos dos segmentos rígidos e flexíveis ligados entre si) ou as interações poliuretano-aditivo.....	69
Figura 29 Banda relativa à vibração de estiramento do grupo C-O do poliuretano localizado no segmento flexível.....	70
Figura 30 Curvas TG relativas às amostras de PU75 com oxihidróxido de nióbio. ...	71
Figura 31 Comparação das propriedades mecânicas entre os PU's aditivados e não aditivados.	71
Figura 32 Comparação das propriedades mecânicas entre os PU's aditivados e os não aditivados após 15 e 45 dias de exposição à radiação UV	73
Figura 33 Comparação das propriedades mecânicas entre o PU 75 e os PU 75 com 0,5% e 2,0% de aditivo: (a) sem envelhecimento acelerado, (b) após 15 dias e (c) após 45 dias de exposição à radiação UV.	74
Figura 34 Percentual de água absorvida pelos corpos-de-prova segundo o tratamento com poliuretanadas.....	77

Lista de Tabelas

Tabela 1 Tipos de vernizes disponíveis no mercado brasileiro	23
Tabela 2 Materiais utilizados na síntese de DPU's	34
Tabela 3 Estrutura dos polióis e dos diisocianatos utilizados na síntese de DPU's. .	35
Tabela 4 Composição química das formulações sintetizadas	37
Tabela 5 Principais bandas identificadas no espectro de FTIR para amostra de poliuretano.....	45
Tabela 6 Razão A_{HCO}/A_{FCO}	48
Tabela 7 Temperatura de degradação e massa residual	50
Tabela 8 Propriedades mecânicas dos filmes de poliuretano	51
Tabela 9 Propriedades mecânicas dos filmes de poliuretano expostos à radiação UV	58
Tabela 10 Medições colorimétricas em escala RGB 255	59
Tabela 11 Medição de cores das amostras expostas a radiação UV	61
Tabela 12 Razão A_{HCO}/A_{FCO} para as amostras PU 75 com oxihidróxido de nióbio....	68
Tabela 13 Propriedades mecânicas dos filmes de PU 75 puro e aditivados com 0 e 15 e 45 dias de exposição à radiação UV	74
Tabela 14 Medições colorimétricas em escala RGB 255	75
Tabela 15 Medição de cores das amostras expostas a radiação UV	75

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS.....	13
2.1 Objetivo Geral.....	13
2.2 Objetivos Específicos	13
3 JUSTIFICATIVA.....	14
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
4.1 A madeira.....	16
4.1.1 Composição química	16
4.1.2 Degradação da madeira	17
4.2 Agentes antidegradantes	20
4.3 Poliuretano	24
4.3.1 Dispersões aquosas de poliuretano	26
4.4 Aditivos	32
5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	34
5.1 Materiais.....	34
5.2 Síntese	35
5.3 Corpos de prova.....	37
5.4 Envelhecimento acelerado	39
5.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	40
5.6 Termogravimetria (TG).....	40
5.7 Propriedades Mecânicas	40

5.8 Colorimetria	40
5.9 Imersão	41
5.10 Ângulo de contato	41
6 RESULTADOS	43
6.1 Influência da relação polipripilenoglicol/policarbonato nas propriedades do poliuretano e aplicações como verniz para madeira.	43
6.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	43
6.1.2 Termogravimetria (TG)	48
6.1.3 Propriedades Mecânicas	50
6.1.4 Propriedades mecânicas após envelhecimento acelerado.	54
6.1.5 Colorimetria	59
6.1.6 Ângulo de contato	62
6.1.7 Imersão	63
6.1.8 Conclusão	64
6.2 Investigação das propriedades do poliuretano PU 75 devido a aditivação com oxihidróxido de nióbio e aplicações como verniz para madeira	66
6.2.1 FTIR das PU's com inserção de oxihidróxido de Nióbio.	66
6.2.2 Termogravimetria (TG)	70
6.2.3 Propriedades Mecânicas	71
6.2.4 Colorimetria	75
6.2.5 Imersão	76
6.2.6 Conclusão	77
REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

Quando exposta ao ar livre, a madeira, devido ao efeito combinado de radiação ultravioleta, oxigênio, umidade, poluentes atmosféricos e microrganismos, pode ter mudanças em suas propriedades físicas e estruturais. Com isso, a demanda por revestimentos duráveis para serem aplicados em estruturas ou peças de madeira é um tema sempre pertinente.

Nas últimas décadas tem-se destacado a importância do papel dos compostos orgânicos voláteis (COV) na formação de ozônio, nos efeitos na saúde humana e no meio ambiente. Dessa forma, desenvolver métodos e materiais alternativos e não poluentes vem sendo crescentemente incentivado. Em 1999, foi criada, na comunidade Europeia, a Diretiva 99:13, que implica na diminuição da emissão de compostos voláteis, estando os consumidores e as empresas cada vez mais atentos aos problemas ambientais (OLIVEIRA, 2008).

Segundo Coutinho et al (2008), o desenvolvimento de formulações à base de dispersões aquosas poliméricas é fundamental no que tange à eliminação ou redução de compostos orgânicos voláteis (COV), principalmente em aplicações como materiais de revestimento. Dentre as dispersões aquosas poliméricas, têm destaque as dispersões aquosas poliuretânicas (DPU), nas quais, durante o processo de formação de filmes, somente a água é evaporada, fazendo com que estas não sejam tóxicas, inflamáveis ou poluentes.

Na construção civil, o uso das DPU's ocorre principalmente como materiais de revestimento para acabamento superficial de madeiras utilizadas tanto em ambientes internos como em ambientes externos. O acabamento da madeira é o que agrega valor e destaca as características mais atrativas deste material, tornando necessário um conhecimento intrínseco tanto dos materiais de acabamento como das propriedades características da madeira.

A presente dissertação originou-se da necessidade de promover alterações no poliuretano (PU) capazes de modificar suas propriedades e torná-lo mais eficiente

para ser aplicado como verniz. Para isso, foram sintetizados grupos de poliuretanos a partir da mistura de dióis, polietileno glicol (PPG) e polycarbonato (PC). As propriedades mecânicas dos filmes produzidos foram estudadas. Os revestimentos foram aplicados na madeira e os corpos de prova tiveram suas propriedades de transparência e proteção, quando submetidos ao ensaio de envelhecimento frente à radiação UV, avaliados. Além disso, buscou-se reduzir, através da adição de oxihidróxido de nióbio, a fotodegradação dos filmes de poliuretano.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver e caracterizar resinas poliuretânicas à base d'água, estudar o processo de degradação fotoquímica e avaliar a eficiência como verniz para madeira.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito das adições de policarbonato nas propriedades mecânicas e químicas das dispersões poliuretânicas.
- Avaliar o efeito da inclusão de aditivos nas propriedades físicas, químicas e mecânicas da dispersão;
- Avaliar a durabilidade dos filmes obtidos a partir da DPU mediante exposição contínua a radiação UV;
- Avaliar a eficiência do filme de poliuretano como verniz para madeira.
-

3 JUSTIFICATIVA

A madeira é muito utilizada na construção civil, tanto em ambientes internos quanto externos. Em ambas as situações, as peças ou estruturas de madeira, no decorrer da vida útil, são expostas a fatores capazes de promover algum tipo de desgaste (OLIVEIRA, 2008). Quando exposta ao ar livre, a madeira, devido ao efeito combinado de radiação ultravioleta, oxigênio, umidade, poluentes atmosféricos e microrganismos, pode ter mudanças em suas propriedades físicas e estruturais. Com isso, a demanda por revestimentos duráveis para serem aplicados em estruturas ou peças de madeira é um tema sempre pertinente (POATYA et al, 2014). Como a madeira, por si só possui aspectos atrativos, o desenvolvimento de revestimentos capazes de aliar proteção e transparência, visando à preservação das suas características naturais, como a cor e a textura, é desafiador. Além disso, a produção de materiais com impacto ambiental reduzido e um custo aceitável é de muita relevância no cenário atual (SANTOS & DUARTE, 2013).

Nas últimas décadas tem havido uma conscientização crescente de boa parte da população mundial quanto à preservação ambiental e preocupação com a ecologia. Materiais recicláveis têm sido cada vez mais utilizados. As indústrias químicas vêm aperfeiçoando seus sistemas de tratamento de rejeitos. Restrições governamentais e movimentos sindicais, principalmente na Europa, a respeito do uso de substâncias orgânicas voláteis tóxicas (COV), vêm sendo de fundamental importância para o desenvolvimento de sistemas químicos menos poluentes e dentre esses se destacam os sistemas aquosos (DELPECH, 2008). Segundo Coutinho *et al* (2008), o desenvolvimento de formulações à base de dispersões aquosas poliméricas é fundamental para a eliminação ou redução de compostos orgânicos voláteis (COV), principalmente em aplicações como materiais de revestimento. Dentre as dispersões aquosas poliméricas, têm destaque as dispersões aquosas poliuretânicas (DPU), nas quais, durante o processo de formação do filme, somente a água é evaporada, fazendo com que estas sejam menos tóxicas, inflamáveis ou poluentes (DELPECH, 2008).

Segundo Vincent & Natarajan (2014) embora os poliuretanos à base de solvente convencionais possuam excelentes propriedades requisitadas pela indústria de revestimento, sua utilização não é bem aceita em muitos países, devido à sua toxicidade. Dessa forma, segundo os autores, torna-se essencial a realização de síntese de poliuretanos ambientalmente favoráveis sem, entretanto, comprometer as propriedades requeridas pela indústria de revestimentos. Os poliuretanos de base aquosa são uma maneira alternativa de obtenção deste tipo de revestimento, basicamente eles possuem baixo teor de compostos orgânicos voláteis e baixa toxicidade, caracterizando um menor dano para o ambiente. A preparação de poliuretano à base de água é mais desafiadora do que o sistema de base solvente, pois para que ocorra essa dispersão deve-se incorporar um grupo iônico na estrutura de poliuretano. A ligação uretana presente, é quem garante as melhores propriedades, como dureza, resistência às intempéries, resistência química e brilho, podendo ser aplicada sobre uma variedade de substratos como metal, plástico, vidro e madeira (VINCENT & NATARAJAN, 2014).

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 A madeira

Como um material amplamente utilizado na construção civil, a madeira, apresenta inúmeras vantagens. Do ponto de vista mecânico, a madeira é reconhecida pela sua capacidade de resistir à tração, além de apresentar uma resistência à compressão comparável à de um concreto de resistência razoável. A madeira é um material de baixa densidade e possui também excelentes características de isolamento térmico e acústico (OLIVEIRA, 2008).

Segundo Santos e Duarte (2013), a madeira é um material de elevada eficácia do ponto de vista estrutural sendo seu valor decorativo o que mais depressa se altera ao longo de tempo, muito antes de outras formas de degradação comprometerem o comportamento estrutural. A madeira utilizada em ambientes externos está sujeita a solicitações que afetam as suas propriedades, caso esta não receba um acabamento adequado. Dessa maneira, torna-se necessário proteger a superfície da madeira contra os efeitos da incidência de radiação ultravioleta (UV), de oxidações e da degradação biológica. Os agentes antidegradantes, que atuam de modo a preservar as propriedades da madeira mais conhecidos são o envernizamento, a pintura, a lacagem e a proteção com selador.

Em seu trabalho Graziola *et al* (2012) destacam que a proteção das superfícies de madeira é uma prioridade de estudo e investigação, pois as tecnologias mais avançadas ainda não conseguem evitar por longos períodos de tempo os efeitos da degradação, como a perda da coloração natural e fissuramento.

4.1.1 Composição química

O que distingue a madeira dos demais polímeros são suas características anatômicas e químicas, que agem de forma determinante em suas propriedades globais. Essas diferentes combinações de estruturas celulares e composição química são originadas da genética e do ambiente, o que causa a diversidade entre espécies (MARQUES, 2006).

Fengel e Wegener (1989) classificam os componentes da madeira em dois grupos, (i) substâncias macromoleculares e (ii) de baixa massa molar. Características da madeira como cheiro e cor são provenientes dos componentes de baixa massa molar. Os componentes macromoleculares são responsáveis pelas propriedades físicas e químicas e estão presentes na parede celular, sendo eles a celulose, que é descrita como um polímero linear de alta massa molar e principal polissacarídeo da parede celular dos vegetais, a hemicelulose e a lignina. A celulose é constituída por β -D-glucose e é insolúvel em água. As hemiceluloses mais importantes são as “xilanas” e as “glucomanas”. Trata-se de polímeros amorfos ramificados, cuja função é de ligante da celulose sendo classificados de acordo com os principais açúcares presentes na cadeia. A lignina é um polímero amorfo composto por fenilpropano, é pouco higroscópica e tem como função conferir rigidez e resistência à parede celular (FENGEL e WEGENER, 1989; CARVALHO, 1996). A lignina é uma estrutura polimérica reticulada que contém grupos cromóforos com anéis aromáticos conjugados e grupos carbonila.

4.1.2 Degradação da madeira

Devido à estrutura química da lignina (Figura 1), na qual estão presentes anéis aromáticos e grupos cromóforos, a interação destes grupos com a ação combinada da radiação UV e oxigênio é a principal causa da foto-oxidação da madeira, enquanto que as contribuições da celulose e da hemicelulose são menores (SCHALLER e ROGEZ, 2007). Em sua pesquisa Lionetto (2012) diz que a oxidação da lignina e hemicelulose e a despolimerização da celulose são aceleradas pela combinação de oxigênio e radiação solar. Os produtos dessa reação podem ser facilmente retirados da superfície pela ação da água, fazendo com que ocorra perda de material e conseqüentemente tornando a superfície da madeira rugosa e descolorida.

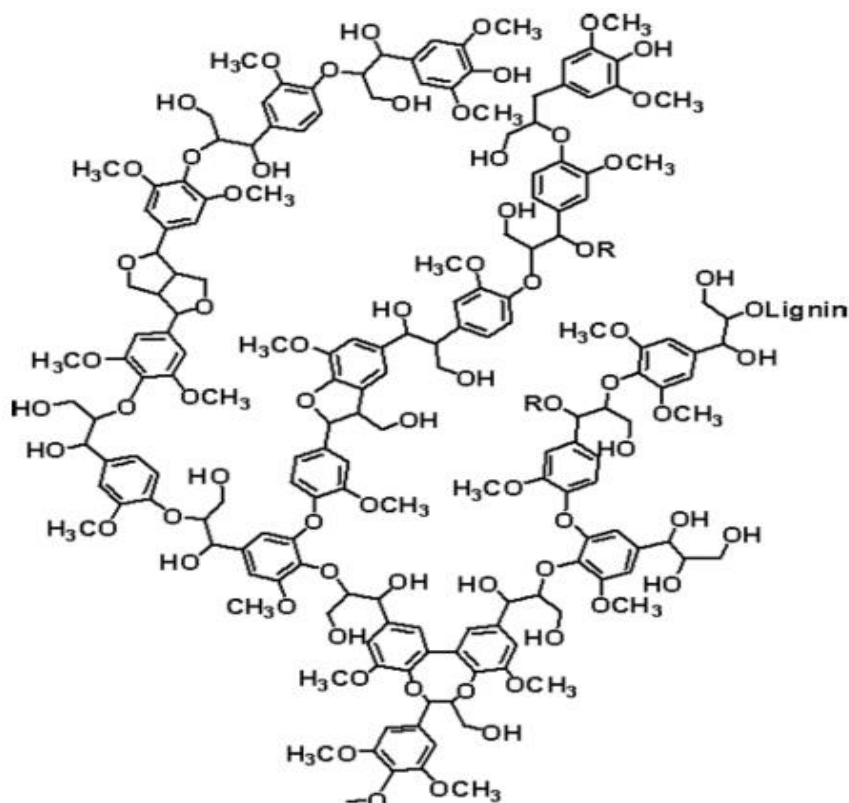


Figura 1 Representação esquemática da estrutura química da lignina

Fonte: CHRISTOPHER et al, 2014.

González (1986) reporta que o escurecimento da madeira quando exposta a luz é decorrente da absorção de radiação eletromagnética, na faixa de 330-400 nm (fora do visível), pela lignina. A foto-oxidação da lignina é um processo de sucessivas modificações químicas com quebra de ligações, do que resulta a formação de radicais, formação de peróxidos e finalmente a sua decomposição com produção de subprodutos coloridos. Após o tempo suficiente para alteração da estrutura da lignina, o efeito direto da água, através da chuva ou outra forma desta atingir a madeira, dá-se pouco a pouco a remoção da lignina. Com o arrastamento da lignina ficam as fibras de celulose mais ou menos descoladas umas das outras, perdendo propriedades de resistência. Um efeito bem visível desde as primeiras fases é a alteração de cor natural da madeira para os tons de cinzento (SCHALLER e ROGÉZ, 2007).

Baseando-se nesses fatos, González (1970 apud LIN e KRINGSTAD, 1986) propuseram um mecanismo de degradação da lignina (Figura 2) no qual, as

carbonilas conjugadas ao anel aromático se apresentam como os cromóforos mais efetivos para iniciar a fotodegradação. Através da absorção de luz por um grupo cromóforo, é gerada uma molécula eletronicamente excitada do tipo carbonila, que acarreta a remoção de um hidrogênio fenólico.

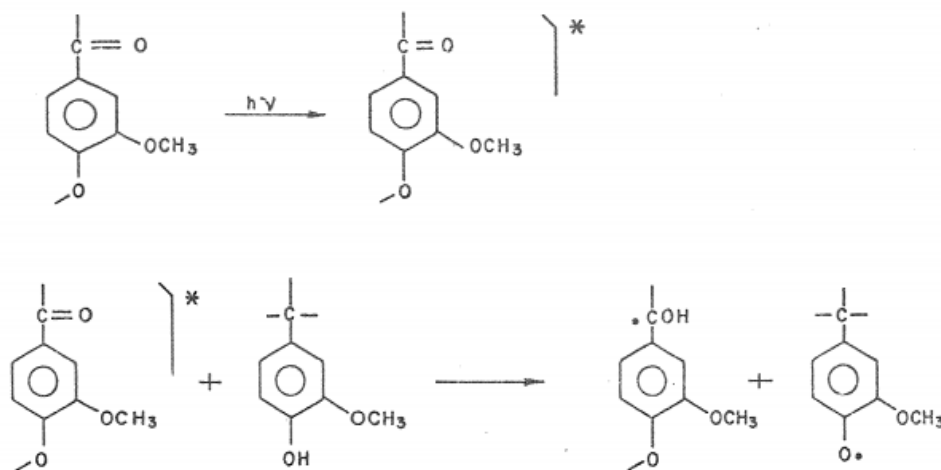


Figura 2 Representação do mecanismo inicial da reação de fotodegradação da lignina.

Fonte: GONZÁLEZ, 1986

A degradação por agentes biológicos é causa frequente da deterioração das estruturas de madeira. Esse tipo de degradação é proveniente de organismos xilófagos, que são basicamente fungos, insetos, moluscos, crustáceos e bactérias. As bactérias não causam séria deterioração na madeira, ocorrendo comumente em madeiras mantidas submersas por algumas semanas ou meses, e também quando submetidas a condições de anaerobiose. Bactérias podem penetrar profundamente na madeira tornando-a excessivamente absorvente. Dependendo da intensidade do ataque, as enzimas segregadas pelas bactérias podem conferir à madeira um cheiro bastante desagradável (MENDES, 1988).

A deterioração da madeira, ocasionada por fungos, ocorre em diferentes formas. Em um caso extremo, eles podem decompor totalmente a madeira ou somente manchá-la. De acordo com Mendes (1988), os fungos que normalmente são encontrados

degradando a madeira dividem-se em três grupos, de acordo com a morfologia da degradação: fungos de degradação branca, marrom e macia.

A degradação marrom, também conhecida por podridão parda, é resultante da ação enzimática do micélio dos fungos xilófagos, majoritariamente pertencentes ao filo *Basidiomycota*, levando a quebra extensiva dos polissacarídeos da madeira sobre as paredes celulares. A degradação da celulose e da hemicelulose origina substâncias solúveis e de fácil digestão. A lignina, que possui coloração escura, praticamente não é degradada, ficando exposta e conferindo à madeira um aspecto amarronzado e aparência frágil. É a destruição desses elementos estruturais, que se encontram nas paredes celulares, que faz com que ocorra diminuição da resistência mecânica da madeira (MENDES,1988; KLEMAN-LEYER, 1992).

Os fungos de podridão branca, que são pertencentes ao mesmo filo da podridão parda, também atuam na superfície da parede celular. Esses fungos degradam seletivamente a lignina, deixando a celulose praticamente intacta. Devido a essa seletividade, eles podem ser classificados em dois subgrupos. O primeiro trata-se dos fungos que decompõem concomitantemente todos os componentes, praticamente à mesma velocidade. Já o segundo abrange os fungos que decompõem preferencialmente a lignina, levando ao surgimento de áreas localizadas de degradação (CONCEIÇÃO, 2010).

Os fungos causadores da podridão macia pertencem a classe dos Ascomicetos, sendo sua ação lenta quando comparada com a atividade da podridão branca e parda. Segundo Mendes (1988), esses microrganismos moles penetram na parede secundária da célula, atravessando a lamela média, penetrando na parede da célula vizinha, continuando seu caminho sucessivamente. A superfície da madeira passa a apresentar trincas transversais como se tivesse sido carbonizada.

4.2 Agentes antidegradantes

Por muitos anos a madeira foi utilizada em ambiente externo, sem que houvesse a aplicação de qualquer tipo de proteção, sendo o processo de degradação da

superfície aceitável desde que a madeira tivesse elevada durabilidade natural sem necessidade de manutenção durante vários anos (SANTOS e DUARTE, 2013).

Os avanços tecnológicos, a partir do século XX, levaram ao desenvolvimento de uma gama de produtos que visam à proteção da madeira, embora resultem em efeitos muito variados desde a sua duração e ao tipo de proteção. Existem dois tipos de revestimentos protetores para madeira usada em ambiente externo. Revestimento contra degradação superficial por agentes atmosféricos é um revestimento decorativo e protetor, pois visa à proteção das características estéticas da madeira. Além dele, existe o revestimento contra a degradação superficial por agentes biológicos, considerado um tratamento preservador por sua resistência a insetos e fungos, preservando as características físicas da madeira (SANTOS e DUARTE, 2013).

Os produtos protetores têm o objetivo de impedir a incidência dos raios UV, a entrada de umidade na madeira e facilitar a limpeza da superfície. Dependendo do tipo de produto utilizado, as propriedades da superfície da madeira podem ser alteradas. Dentre os revestimentos, adequados à madeira utilizada em ambiente externo há a seguinte classificação: tintas, vernizes e seladores. Todos os tipos de produtos requerem a preparação da superfície antes da sua aplicação e cuidados específicos como se explica seguidamente (LEITAO, 2015).

As tintas são materiais geralmente líquidos ou em pó solúvel, constituídos de veículo, pigmentos, solventes e aditivos e quando aplicadas, formam uma película opaca. Devido a pigmentação, as tintas possuem duração elevada, o que gera uma boa conservação da madeira mesmo em espécies de baixa durabilidade natural (SANTOS e DUARTE, 2013).

O selador é um produto que, quando aplicado sobre a madeira é total ou parcialmente absorvido, formando uma película não contínua, fina e flexível, que pode ser transparente ou semitransparente (LEITÃO, 2015). Podendo ter solvente orgânico ou aquoso, é composto por resinas, corantes e pigmentos, tendo muitas vezes propriedades fungicidas (Cruz *et al.*, 1997), se incluir este tipo de substância ativa na sua composição.

Por definição vernizes são películas de acabamento, sólida, transparente ou translúcida, geralmente usadas em madeira e outros materiais. É uma composição não pigmentada líquida, pastosa ou sólida que após aplicação em camada fina forma uma película que confere ao substrato o aspecto desejado (SOUSA, 2012).

Segundo Marques (2006), pode-se dizer que o verniz é composto por uma parte volátil (solventes) e uma parte sólida, a qual se costuma adicionar resinas e alguns aditivos, e que também é responsável pela formação de película. Resinas são parte fundamental de um verniz, e deve-se considerar que este constituinte está diretamente ligado ao desenvolvimento e melhoramento dos vernizes.

Como citado anteriormente, a parte sólida dos vernizes, também chamada de ligante é a responsável pela formação da película e também pela adesão e dureza do filme. A película pode se formar por dois processos, o de evaporação do solvente ou pelo endurecimento, como resultado de uma série de reações químicas. Os ligantes mais usados são os óleos secativos e as resinas. As resinas mais usuais são as alquídicas, epóxi, poliuretano, acrílicas, poliéster, vinílicas e nitrocelulósicas (OLIVEIRA, 2008). Os solventes são líquidos voláteis utilizados na diluição do verniz, permitindo controlar a viscosidade e, conseqüentemente, promover melhorias na aplicabilidade do verniz.

Os aditivos são substâncias incorporadas aos vernizes que têm por finalidade conferir a estes determinadas características e melhorar a proteção à madeira realizada pelo filme formado. É adicionado em pequenos percentuais e podem ser dispersantes, secantes, absorvedores de radiação UV, biocidas, dentre outros (FERREIRA, 2014).

Durante muito tempo foram produzidos praticamente vernizes que possuíam em sua composição solventes orgânicos. Segundo Silva (2012), esses solventes evaporam principalmente após a aplicação do verniz, durante a formação do revestimento, e são responsáveis pela emissão de COV. Mesmo havendo decaimento dessas emissões com o passar do ciclo de vida do produto, essas emissões podem causar danos a saúde.

No mercado brasileiro existem diversos tipos de vernizes, que foram descritos por Silva (2012) em seu estudo e que são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Tipos de vernizes disponíveis no mercado brasileiro

TIPOLOGIA	RESINA BASE	CURA (SECAGEM)	PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS
Verniz copal	Alquídica	Evaporação do solvente	Uso exclusivamente interno. Transparente, película de resistência média.
Verniz marítimo	Alquídica/Alquídica uretanizada	Evaporação do solvente	Uso interno/ externo. Resistente, pouca espessura, diversos acabamentos. Mais usado em portas e caixilhos, decks e peças em contato com água.
Verniz sintético	Alquídica	Evaporação do solvente	Velocidade de secagem lenta.
Verniz tingidor	Alquídica	Evaporação do solvente	Altera a cor do substrato.
Verniz filtro solar	Alquídica/Alquídica uretanizada	Cura UV/Evaporação do solvente	Protege contra radiação solar.
Verniz poliuretânico	Poliuretânica (Alquídica uretanizada)	Reação com catalisador à temperatura ambiente	Possui alta resistência e é muito utilizado na indústria moveleira. Altamente tóxico no processo de pintura e aplicação.
Verniz restaurador	Fenólica	Reações adversas entre os componentes à temperatura ambiente.	Utilizado em esquadrias e beirais, de uso interno e externo, tem filtro solar de alto desempenho resistente a intempéries. Recomendado para restauração de madeiras antigas.
Verniz a base d'água	Alquídica uretanizada/Acrílica	Evaporação do solvente/Reação com catalisador a temperatura ambiente	Utiliza água como maior parte do solvente, sendo a opção menos agressiva e mais adequada para uso interno.

Fonte: SILVA, 2012

Com a crescente demanda ambiental em se diminuir a emissão de COV, deu-se um avanço no desenvolvimento dos vernizes aquosos. Segundo Marques (2006) já existem vernizes aquosos com tecnologia e natureza química similares aos de base solvente, devido principalmente ao desenvolvimento de novas resinas e dispersões

com melhor comportamento, assim como o desenvolvimento de aditivos capazes de melhorar o comportamento destes vernizes.

Comercialmente, tem-se o verniz a base d'água composto de resina alquídica uretanizada. Entretanto, verifica-se que na composição química desses produtos há presença de solventes orgânicos, mesmo em pequenas quantidades, como é o caso das empresas Bayer, Woodtec e Green-Varnish.

4.3 Poliuretano

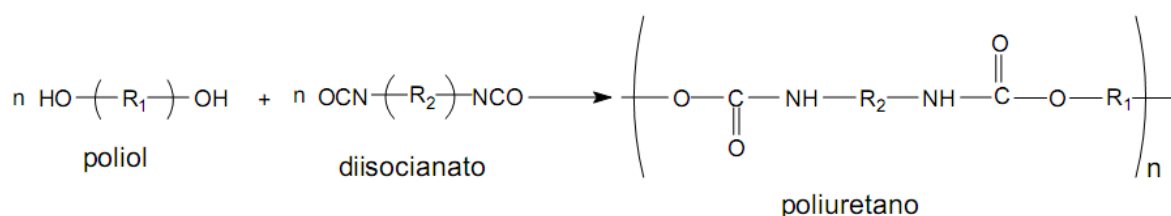
Poliuretanos (PU's), desenvolvidos por Otto Bayer na década de 1930, são materiais de engenharia com uma vasta gama de utilizações finais. A sua versatilidade é proveniente da variedade de matérias primas que podem ser combinadas pelo processo de poliadição de um isocianato (di ou polifuncional) com um polioli e outros reagentes como: agentes de cura ou extensores de cadeia, agentes de expansão, surfactantes, cargas, agentes antienvelhecimento, corantes e pigmentos, retardantes de chama, desmoldantes, etc. A natureza química bem como a funcionalidade dos reagentes deve ser escolhida de acordo com as propriedades finais desejadas (VILAR, 2005).

Segundo Bhargava *et al* (2014), os poliuretanos são amplamente utilizados em diferentes aplicações, tais como revestimentos e adesivos, devido às suas propriedades superiores como brilho, dureza, flexibilidade em baixa temperatura, resistência à abrasão, excelentes propriedades mecânicas e físicas e capacidade de formação de película. Esta gama de propriedades possibilita a obtenção de materiais com diferentes propriedades físicas e químicas, e faz com que os PU's ocupem posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho.

Em seu trabalho, Vilar (2005), relata que a partir da década de 1990 tiveram início pesquisas voltadas para a substituição dos CFC's (clorofluorcarbonos) considerados prejudiciais à camada de ozônio, que são utilizados na produção de poliuretanos expandidos, bem como o desenvolvimento de sistemas que não possuam COV, e os processos de reciclagem dos PU's. Assim, poliuretanos à base de água (DPU) têm

recebido cada vez mais atenção dos pesquisadores devido ao baixo nível de emissões de COV e custo reduzido de fabricação.

Poliuretanos são obtidos através de uma reação de poliadição, de acordo com alguns autores, mas tradicionalmente, classificada como polimerização em etapas a partir de compostos hidroxilados (OH) (polióis) e isocianatos (NCO), ambos com funcionalidade igual ou superior a dois. Quando a funcionalidade de um ou ambos os reagentes é maior do que dois, poliuretanos ramificados ou reticulados são obtidos. A reação básica entre um isocianato e um poliol produz um polímero poliuretano, acompanhado da liberação de calor (COUTINHO, 2008). A reação química geral está representada na Figura 3.



Fonte: OLIVEIRA, 2008.

Figura 3 Representação esquemática da reação genérica de obtenção do poliuretano

Polímeros que possuem hidroxilas terminais como poliéteres, poliacetais, policarbonatos, polissiloxanos e polibutadieno líquido são exemplos de materiais que podem ser empregados como polióis (OLIVEIRA, 2008). Polióis podem ser poliéteres polifuncionais, como por exemplo, polietileno glicol (PEG), polipropileno glicol (PPG), politetrametileno glicol (PTMG), um poliol poliéster (PEPO), um poliol acrílico, óleo de mamona, ou uma mistura destes (CHATTOPADHYAY *et al*, 2007).

Derivados do ácido isociânico, os isocianatos, possuem grupos alquila diretamente ligados ao grupo NCO via átomo de nitrogênio. Isocianatos são líquidos ou sólidos altamente reativos e formam produtos quimicamente diferentes quando combinados aos grupos funcionais –OH e –NH (CHATTOPADHYAY *et al*, 2007).

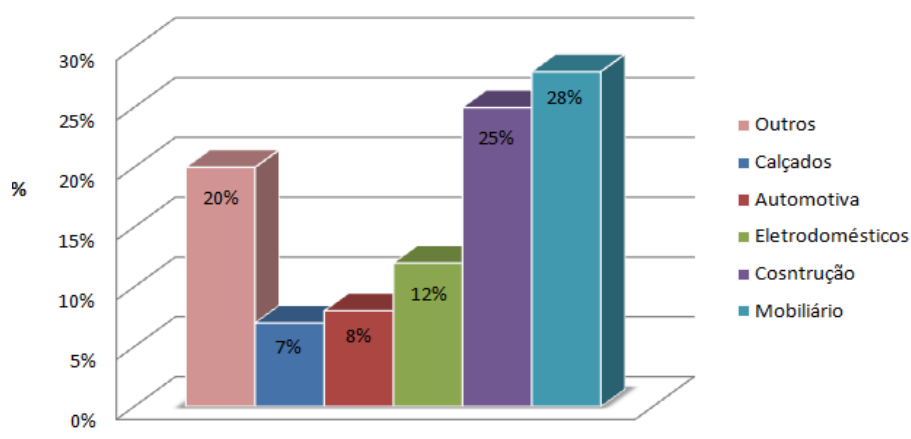
Oliveira (2008) relatou que diisocianatos alifáticos, como o isofoforona diisocianato (IPDI), o 4,4-diciclohexilmetano diisocianato (HMDI) são mais comumente utilizados

devido a mais baixa reatividade com a água do que isocianatos aromáticos, como difenilmetano diisocianato (MDI) e o tolueno diisocianato (TDI).

Ainda segundo Oliveira (2008), as propriedades do poliuretano como flexibilidade/dureza e características de processamento, dependem da estrutura molecular do poliol utilizado. Assim, a escolha do poliol a ser utilizado é tão importante quanto a escolha do isocianato, sendo que existem disponíveis no mercado uma grande variedade de polióis e isocianatos, o que leva a uma ampla gama de produtos poliuretânicos, com diferentes propriedades finais.

4.3.1 Dispersões aquosas de poliuretano

A síntese dos primeiros poliuretanos solúveis em água foi realizada na década de 1960 mediante a incorporação de grupos iônicos hidrófilos na cadeia molecular que permitiam a auto-dispersão do polímero, formando partículas capazes de permanecerem estáveis por longos períodos de tempo. A partir da década de 1970, iniciou-se um forte desenvolvimento das dispersões aquosas de poliuretano, principalmente devido ao fato desses produtos apresentarem vantagens ambientais, de higiene e segurança além de excelentes propriedades e versatilidade de formulação (FERNANDES, 2008). A Figura 4 mostra a percentagem de consumo de poliuretanos nos diferentes segmentos de aplicação industrial.



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, 2008.

Figura 4 Relação gráfica do percentual de PU consumido mundialmente por setores industriais.

Dentro do setor industrial de revestimentos, as dispersões aquosas de poliuretano têm uma cota de mercado significativa como revestimentos de materiais não metálicos, adesivos, acabamento de peles, tratamento de têxteis, tintas, produção de compósitos de fibra de vidro e membranas para separação de misturas gasosas (FERNANDES, 2008 e MAGALHÃES, 2006).

Segundo o BNDES (2014), no Brasil, até 2014 na indústria da construção, o PU era utilizado principalmente na fabricação de painéis pré-moldados e sprays de isolamento térmico e acústico. Esses produtos são utilizados em diversos setores da construção civil, como em câmaras frigoríficas, galpões, escritórios, shopping centers, aeroportos, supermercados e residências, entre outros. O principal isocianato utilizado nesta indústria é o MDI, na fabricação de espumas rígidas.

Segundo Król (2007), ultimamente tem-se destacado o estudo de mais um tipo de poliol poliéster aplicável na produção de PU, os policarbonatos alifáticos, uma vez que esses polióis conferem dureza ao filme, resistência à água e intempéries e boa performance mecânica, em geral. Estes PU's são utilizados principalmente como revestimentos flexíveis para materiais têxteis, e também como recobrimentos duros para metal ou madeira. Pacios *et al* (2013) estudaram o efeito da natureza do poliol na síntese e caracterização de dispersões de poliuretano, preparando diferentes PU's a partir de policarbonato de 1,6 hexanodiol, polipropilenoglicol e poli (1,4-butileno adipato), com massas molares semelhantes. O estudo mostrou que o uso de policarbonato-diol produz menor separação de fases. Além disso, os PU's com policarbonato diol apresentaram tempos de secagem mais curtos e maior resistência química ao etanol, o brilho maior e menor taxa de amarelecimento do que os outros estudados. Os revestimentos com policarbonato diol também obtiveram melhor conservação de suas propriedades depois de terem sido submetidos à degradação térmica e envelhecimento acelerado.

Em pesquisas recentes como a de Zhang (2015), Philipp e Eschig (2012) e Mumtaz *et al* (2013), uma série de poliuretanos tiveram suas propriedades e aplicações estudadas. Zhang (2015) preparou dispersão de poliuretano à base de água auto-emulsionante, de baixo brilho, com o objetivo de aplicação em revestimentos. O

pesquisador obteve um revestimento com boa estabilidade de emulsão, resistente à água e a arranhões, que poderia ser amplamente utilizado em poli(cloreto de vinila) (PVC), e também como poliuretano (PU) de acabamento em superfícies de couro. Na preparação das dispersões aquosas, os autores utilizaram como matérias primas o poli(dimetil siloxano) com grupos terminais hidroxila (PDMS), polietilenoglicol (PEG) de massas moleculares diferentes, tolueno diisocianato (TDI), ácido dimetilolpropiónico (DMPA), dilaurato de dibutil-estanho (DBTDL) como catalisador, e trietilamina (TEA) como agente de neutralização. A caracterização de suas amostras foi realizada por meio dos métodos de FTIR, determinação da quantidade de brilho pela norma ISO 2813: 2014 e teor de isocianato através da norma ISO 11909:2007. O autor concluiu que quanto maior o valor da razão entre isocianatos e poliois, menor é a massa molar do pré-polímeros. Não se observou, porém, influência significativa no efeito fosco com a variação dessa razão.

Mumtaz *et al* (2013) sintetizaram dispersões aquosas de poliuretano, com o objetivo de investigar a influência da massa molar do polietileno glicol, no produto final obtido. As dispersões de poliuretano foram sintetizadas pela polimerização do hexametileno diisocianato (HDI), 1,4-butanodiol (1,4-BDO) ácido dimetilpropiónico (DMPA) e poli(etileno glicol) (PEG) de massas molares diferentes. O efeito da massa molecular do PEG sobre as características de hidrofiliicidade foi investigado, através da medição do ângulo de contato, e a FTIR foi utilizada para verificar a conclusão da reação de polimerização. Os autores utilizaram também um teste de descolamento (*Peel test*), para observar a resistência à descamação com o aumento da massa molar de PEG.

Revestimentos para madeira de dispersões aquosas de poliuretano foram sintetizados por Philipp & Eschig (2012). Os autores se basearam na utilização de ésteres metílicos, provenientes de ácidos graxos como alternativa aos óleos vegetais normalmente utilizados, suas principais vantagens técnicas são alta hidrofobicidade e boa resistência química. Para a síntese, também foram utilizados o diisocianato de isoforona (IPDI), ácido dimetilpropiónico (DMPA) e trietilamina (TEA), para a neutralização. A caracterização dos revestimentos estudados nesse trabalho foi feita por meio de testes de dureza (König), brilho, resistência à água e resistência a etanol. O estudo mostra que os ésteres metílicos dos ácidos graxos são

adequados para substituir os óleos vegetais em revestimento de poliuretano de poliéster. Foi mostrado que, mesmo com um teor mais baixo de emulsionante obteve-se dispersões estáveis e a formação de película. Confirmou-se que quanto menor o teor de emulsionante iônico, maior a resistência química e a hidrofobicidade e que o aspecto visual das películas de revestimento tornou-se melhor com o aumento da quantidade de DMPA.

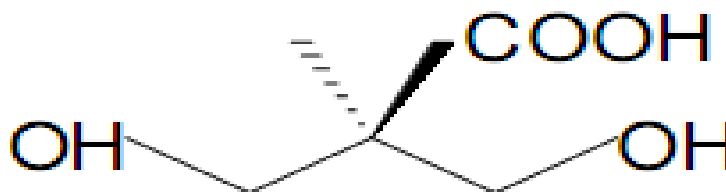
Um dos estudos mais completos sobre as dispersões aquosas de poliuretano foi desenvolvido por Kim (1996). Em sua revisão teórica, é descrita a química básica, o processo de preparação e as propriedades físicas de dispersões aquosas de poliuretano e de filmes derivados destas, juntamente com os métodos de tratamento para a modificação destes poliuretanos. Além disso, também foram discutidos métodos básicos para processar um poliuretano dispersível em água sem emulsionante externo. Em relação aos métodos de preparação, quatro principais processos são descritos e comparados, sendo eles o processo da acetona, processo de mistura do pré-polímero, processo de dispersão do fundido e o processo cetimina e ketazina. Métodos para melhorar a miscibilidade baixa em água e a resistência a solventes também foram discutidos nesse estudo com ênfase na incorporação de acrilato. Kim (1996) também ressaltou que dispersões aquosas de PU são predominantemente polímeros lineares e têm encontrado aplicações em áreas previamente dominadas por revestimentos de poliuretano convencionais à base de solventes. Além disso, as dispersões aquosas encontram aplicações como adesivos sobre uma variedade de substratos, que estão listados a seguir:

- Revestimentos para substratos flexíveis: têxtil, papel, borracha, couro, vinil, filme e folha.
- Revestimentos para acabamento: carcaça de máquina, peças de plástico, metal base.
- Revestimento de madeira: móveis, painéis, pisos.

Para o estudo das propriedades das dispersões aquosas de poliuretano, Kim (1996), citou métodos de FTIR, ângulo de contato, viscosidade e tamanho de partícula.

Existem dois tipos de sistemas poliméricos aquosos: os preparados por polimerização em emulsão e os que envolvem a dispersão de um polímero pré-formado em água. Como sistemas dispersos em água podem ser citados os poliésteres e os poliuretanos. Coutinho (2008) ressalta que as dispersões aquosas de poliuretano apesar de conterem partículas dispersas em água, possuem elevada resistência a água após secarem e formarem filmes. O autor também relata que devido à contração do polímero, aumentada pelo caráter iônico, as dispersões aquosas formam filmes com alta força coesiva, cuja secagem é acelerada pela adição de acetona.

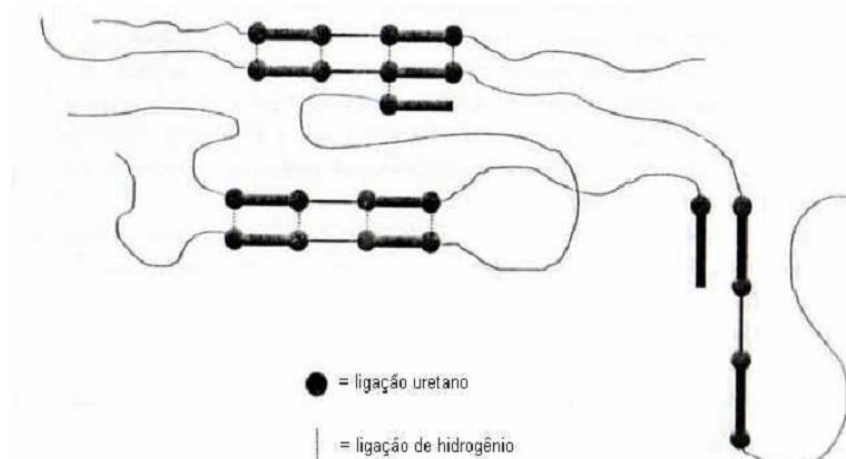
No processo de dispersão do pré-polímero, um polímero de massa molar média é sintetizado pela reação de um poliol com um excesso molar de diisocianato. Na mistura da reação é adicionado um emulsificante interno, geralmente o ácido 2,2-bis-(hidroximetil) propiônico (DMPA) (Figura 5) ou ácido dimetilol butanóico (DMBA).



Fonte: COUTINHO, 2008

Figura 5 Representação da fórmula estrutural do DMPA

Os grupos carboxílicos (COOH) são, então, neutralizados com trietilamina (TEA), hidróxido de sódio (NaOH) ou sal de amônio quaternário (NH_4^+R^-). O polímero final (Figura 6) é obtido pela dispersão do pré-polímero em água seguida de extensão de cadeia, que normalmente é feita com hidrazina (HI) (DELPECH, 1996).

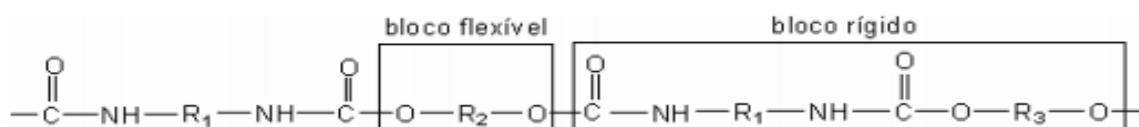


Fonte: DELPECH, 1996

Figura 6 Representação esquemática da estrutura do PU formado pelo processo do pré-polímero

De acordo com Delpech (1996), poliuretanos são insolúveis em água sendo necessário modificar o processo de obtenção desses materiais para favorecer a formação de dispersões aquosas estáveis. Dessa maneira a compatibilização das cadeias poliuretânicas com água é realizada através da introdução de grupos hidrofílicos, que podem ser provenientes do DMPA ou DMBA ou ainda do extensor de cadeia.

Segundo Król (2007), as propriedades mecânicas de PU's são atribuídas predominantemente aos segmentos rígidos e segmentos flexíveis de sua estrutura (Figura 7). Os elastômeros de poliuretano são copolímeros em bloco segmentados, arranjados alternadamente, sendo suas propriedades determinadas pela interação entre estes segmentos. As variáveis composicionais e condições de processo influenciam diretamente no grau de separação e mistura de fases, bem como na organização dos domínios rígidos e conseqüentemente nas propriedades finais da PU.



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, 2008.

Figura 7 Representação dos segmentos rígidos e flexíveis do PU

4.4 Aditivos

Na literatura encontram-se autores como Silva (2012), Santos (2014), Zhang *et al* (2008), Li *et al* (2015) que utilizaram o óxido de titânio para melhorar propriedades dos PU's em aplicações diversas. Segundo Santos (2014), a modificação alcançada com a utilização do TiO_2 é decorrente de sua capacidade de causar a degradação fotocatalítica de matéria orgânica e de retardar o fotoenvelhecimento do PU resultante da absorção de luz ultravioleta. Zhang *et al* (2008) utilizaram um complexo de poliuretano hidrofílico/dióxido de titânio (TiO_2) e estudaram a atividade microbiana em seus filmes e os resultados indicaram que, após 8 horas, a quase totalidade da *Escherichia coli* (*E. coli*) e *Candida albicans* (*C. albicans*) foi morta sob irradiação de luz visível. Em sua pesquisa, Li *et al* prepararam filmes híbridos de dióxido de titânio (TiO_2) e poliuretano aquoso e estudaram o efeito da estrutura do TiO_2 nestes filmes. Os resultados mostraram que a incorporação de TiO_2 no PU pode melhorar muito a capacidade de proteção a radiação UV, propriedades mecânicas, a capacidade fotocatalítica e antifúngica dos filmes.

Santos (2014), utilizou cargas inorgânicas comerciais como o dióxido de titânio (TiO_2) e dióxido de silício (SiO_2) em dispersões aquosas de poliuretano. Os resultados mostraram que a sinergia resultante da combinação das duas cargas interfere na formação das micelas no sistema coloidal da dispersão aquosa de poliuretano, alterando o processo de coalescência na formação dos filmes e modificando a reflexão e a refração de luz no compósito deixando-o opaco e fosco.

A síntese e a caracterização de nanocompósitos de poliuretano/dióxido de titânio, nos quais o percentual de TiO_2 variavam entre 0,5% e 10% em massa foram estudadas por Silva (2012). Os resultados mostraram que nanocompósitos sintetizados apresentaram, de forma geral, propriedades térmicas (temperatura de degradação) e mecânicas superiores ao polímero puro.

Segundo Lopes *et al* (2015) alguns óxidos de nióbio (Nb_xO_y) apresentam propriedades semelhantes ao TiO_2 , são semicondutores que aliados a valores

adequados de potencial redox para as bandas de valência e condução, tornam-se potenciais candidatos para aplicações em fotocatalise heterogênea. No entanto, é ainda baixo o volume de trabalhos dedicados ao estudo das propriedades fotocatalíticas de óxidos de nióbio.

5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.1 Materiais

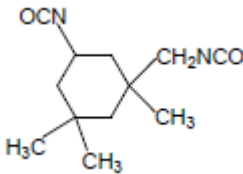
As reações de síntese das dispersões aquosas de poliuretanos (DPU's) foram realizadas via processo de pré-polimerização. A Tabela 2 apresenta os reagentes utilizados na síntese de DPU's bem como as especificações técnicas e fabricante. Todos os reagentes foram utilizados sem prévia purificação.

Tabela 2 Materiais utilizados na síntese de DPU's

Produto	Origem	Observações
Ácido dimetilolpropilônico (DMPA)	Aldrich Chemical Company	Func. 2
Dibutildilaurato de estanho (DBTDL)	Aldrich Chemical Company	
Diisocianato de isoforona (IPDI)	Covestro (Bayer)	Func. 2
	Aldrich Chemical Company	MM = 1000g/mol;
Poli(glicol propilênico) A (PPG)	Aldrich Chemical Company	Func. 2
	Aldrich Chemical Company	MM = 2000g/mol;
Poli(glicol propilênico) B (PPG)	Company	Func. 2
Trietilamina (TEA)	Merck	MM = 1000g/mol;
Policarbonato diol (PC)	Covestro (Bayer)	Func. 2
		MM = 2000g/mol;
Policarbonato diol (PC)	Covestro (Bayer)	Func. 2
Hidrato de Hidrazina (HZ)	Merck	Pureza: 24%

As estruturas de alguns polióis e dos diisocianatos utilizados na síntese das dispersões de poliuretano são apresentadas na Tabela 3.

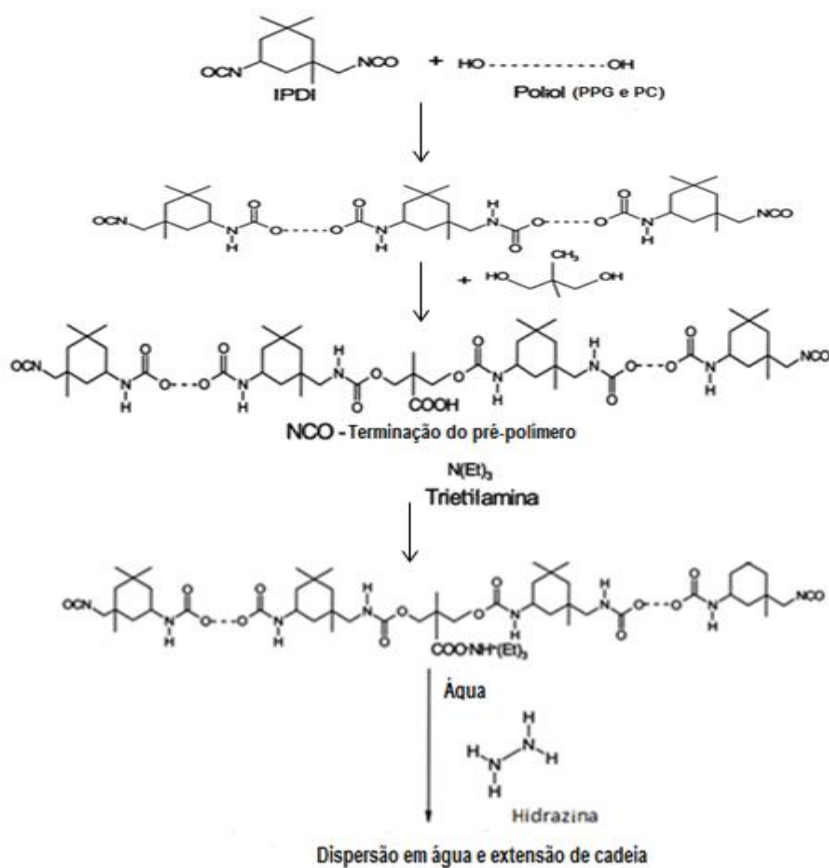
Tabela 3 Estrutura dos polióis e dos diisocianatos utilizados na síntese de DPU's.

Produto	Estrutura
Policarbonato diol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\right]_n-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OH}$
Diisocianato de isoforona (IPDI)	
Poli(glicol propileno) (PPG)	

5.2 Síntese

A formulação utilizada como referência neste trabalho, identificada por PU 0, foi baseada em pesquisas anteriormente desenvolvidas por Ayres (2006), sendo a relação molar entre isocianato e dióis (NCO/OH) igual a 2,29 (excesso de isocianato). Essa relação molar foi mantida para todas as formulações sintetizadas.

A primeira etapa da síntese se iniciou com a preparação do pré-polímero e neutralização dos grupos carboxílicos provenientes do DMPA, utilizando-se para isso a trietilamina (TEA). Na segunda etapa, o pré-polímero foi disperso em água, sofreu reação de extensão de cadeia com hidrazina (HI), dando origem às dispersões poliuretânicas (Figura 8).



Fonte: Adaptado de JANG *et al*, 2002

Figura 8 Representação esquemática das reações envolvidas na síntese de dispersão aquosa de poliuretano

Para a realização da síntese foi necessário a utilização de um balão volumétrico de três bocas de 250 mL, fixado sobre uma manta de aquecimento e equipado com agitador mecânico e um termômetro (Figura 9).



Figura 9 Fotografia da aparelhagem utilizada para reações de polimerização.

Ao balão, foram adicionados os polióis, o DMPA e o IPDI. A síntese do pré-polímero foi conduzida em temperatura na faixa de 60 °C, durante aproximadamente 4 horas. Durante a síntese fez-se a primeira adição de catalisador (solução de DBTDL) após as duas primeiras horas de processo, e novamente após três horas do início do processo. Após a quarta hora, foi realizada a neutralização com TEA a 40 °C, ficando sob agitação durante 30 minutos.

Após a neutralização, fez-se a dispersão da mistura em água, sob forte agitação. A reação de extensão de cadeia subsequente foi feita com hidrato de hidrazina, e o sistema ficou sob agitação por 30 minutos, dando origem a sistemas coloidais binários, nos quais as cadeias poliuretânicas estavam dispersas sob a forma de partículas em uma fase contínua aquosa. As dispersões poliuretânicas obtidas foram filtradas em tela de nylon para eliminação de partículas grosseiras.

As diferentes formulações sintetizadas podem ser vistas na Tabela 4. A substituição foi feita em números de moles para manter sempre a mesma razão molar $[NCO]/[OH]$.

Tabela 4 Composição química das formulações sintetizadas

	PPG 1000 (g)	PC 1000 (g)	PPG 2000 (g)	PC 2000 (g)	DMPA (g)	IPDI (g)
PU 0	12,619	-	23,550	-	2,363	23,230
PU 25	9,464	3,155	17,663	5,887	2,363	23,230
PU 50	6,309	6,309	11,775	11,775	2,363	23,230
PU 75	3,155	9,464	5,887	17,663	2,363	23,230
PU 100	-	12,619	-	23,550	2,363	23,230

5.3 Corpos de prova

Após as sínteses, as dispersões aquosas de poliuretano foram colocadas em frascos plásticos transparentes com volume de 350 ml (Figura 10).



Figura 10 Armazenamento das dispersões de poliuretano sintetizadas

Para os ensaios de tração (com e sem envelhecimento), ângulo de contato, termogravimetria e FTIR, secou-se os vernizes a temperatura ambiente em placas plásticas quadradas nas dimensões 5,5 x 5,5 cm, conforme pode ser visto na Figura 11.



Figura 11 Placa para obtenção de filmes de PU

Para o ensaio de tração, os filmes obtidos foram cortados em conforme especificado na norma ASTM D638, com corpos de prova do tipo 5 (Figura 12).



Figura 12 Fotografia dos corpos de prova submetidos ao ensaio mecânico

Para o ensaio de envelhecimento acelerado e imersão utilizou-se corpos-de-prova prismáticos de 45 x 24 x 17 mm de madeira do tipo Pinus (Figura 13), com as faces das amostras foram imersas uma a uma nos vernizes sintetizados, e após um intervalo de 1 hora para secagem novamente submersas, repetindo-se o procedimento por três vezes para cada corpo-de-prova.



Figura 13 Fotografia dos corpos de prova de madeira do tipo Pinus

5.4 Envelhecimento acelerado

O ensaio de envelhecimento foi realizado em câmara de radiação UV durante 1080 horas divididas em 3 tempos de 15 (360 h), 30 (720 h) e 45 dias (1080 h), e a cada tempo 5 amostras de filme de cada verniz sintetizado foram removidas da câmara para posterior avaliação das propriedades mecânicas.

Este ensaio também foi realizado com 92 amostras de madeira do tipo *Pinus*, sendo 9 amostras em estado natural (sem recobrimento com verniz) e 83 com todas as faces recobertas com as diferentes formulações de vernizes sintetizadas.

5.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os filmes obtidos das DPU's sintetizadas foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), sendo as atribuições das bandas realizadas em comparação aos valores das frequências características para os grupos existentes na estrutura química de acordo com a literatura (AYRES, 2002). Utilizou-se um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR-prestige 21 equipado com acessório ATR, cristal de KRs-5 (TlBr-TlI) no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras.

5.6 Termogravimetria (TG)

Para a realização das análises termogravimétricas, que mede a variação de massa da amostra em relação à temperatura e/ou tempo enquanto é submetido a uma programação controlada de aquecimento, utilizou-se pequenas amostras dos filmes obtidos dos vernizes sintetizados. O equipamento para esta análise foi o analisador térmico DTG-60H da Shimadzu, em atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/min. A variação de temperatura foi pré-programada para 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até atingir a temperatura máxima de 800 $^{\circ}\text{C}$.

5.7 Propriedades Mecânicas

Para medir a resistência à tração e alongamento até a ruptura, utilizou-se uma máquina universal de ensaios mecânicos modelo AG-X, fabricada pela empresa Shimadzu, sendo o ensaio realizado de acordo com a norma ASTM D638, com velocidade de alongamento de 15mm/min. Para cada amostra foi reportado um valor médio de cinco corpos de prova.

5.8 Colorimetria

Para avaliar as amostras de madeira expostas a radiação UV no ensaio de envelhecimento acelerado, realizou-se a medição da variação da coloração da

superfície antes e após 15 e 30 dias de exposição, reportando um valor médio de três amostras. O equipamento utilizado para este fim foi o Analisador de Cor ACR 1023, fabricado pela Instrutherm. Este colorímetro obtém medições nas escalas RGB (red, green e blue), de 0 a 1023, e HSL (hue, saturation, luminance), de 0 a 1.000. Sua geometria óptica de medição é 45/0, ou seja, a amostra é iluminada em 45 graus na superfície e a luz refletida é medida em 0 grau. Para análise dos resultados do ensaio de colorimetria, foram obtidas medidas na escala RGB 1023 que variam de 0 a 1023, estas foram convertidas para a escala RGB 255 mais comumente utilizada em programas de computação gráfica. A conversão foi realizada dividindo-se os valores médios obtidos pelo número quatro, já que a escala RGB 1023 é aproximadamente quatro vezes maior que a escala RGB 255.

5.9 Imersão

Foram utilizados 24 corpos-de-prova de madeira do tipo Pinus, com as mesmas dimensões utilizadas nos ensaios de envelhecimento acelerado e colorimetria, nos quais se testaram os cinco poliuretanos sintetizados, bem como os poliuretanos com aditivo. A análise da absorção de água foi feita pela medição de massa de água absorvida pelos corpos-de-prova, utilizando-se o método gravimétrico. Os corpos-de-prova foram pesados numa balança digital com precisão de 0,001 g e tiveram suas dimensões medidas, sem e com aplicação dos vernizes sintetizados. As pesagens ocorreram, inicialmente, após 24 horas de aplicação do verniz e depois de 4 dias de imersão. A massa de água absorvida foi calculada segundo a equação a seguir (CERCHIARI *et al*, 2001):

$$T_{H2O} = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100\%$$

T_{H2O} = teor de água absorvido (%);

M_f = massa do corpo-de-prova após imersão(g);

M_i = massa inicial (g).

5.10 Ângulo de contato

As medidas dos ângulos de contato foram realizadas nos filmes de verniz poliuretano sintetizados com e sem aditivos, pelo método da gota sensível, com uso

do goniômetro DataPhysics, operando em ar e a temperatura de ambiente. Os ângulos de contato do lado direito e esquerdo da gota foram calculados automaticamente por meio do software acoplado ao equipamento. O valor do ângulo de contato gota–substrato foi determinado pela média de cinco repetições e o líquido de referência utilizado na análise foi água destilada.

6 RESULTADOS

6.1 Influência da relação polipropilenoglicol/policarbonato nas propriedades do poliuretano e aplicações como verniz para madeira.

6.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

O ensaio de FTIR foi utilizado para investigar a estrutura química do poliuretano puro e também modificado com substituição gradual de PPG por PC. A Figura 14 mostra os espectros de FTIR, obtidos para os poliuretanos sintetizados, com diferentes percentuais de policarbonato e PPG. Observa-se que, apesar de possuírem formulações diferentes, todos apresentaram o mesmo grupo de bandas, alterando-se a intensidade relativa e o perfil das bandas de vibração.

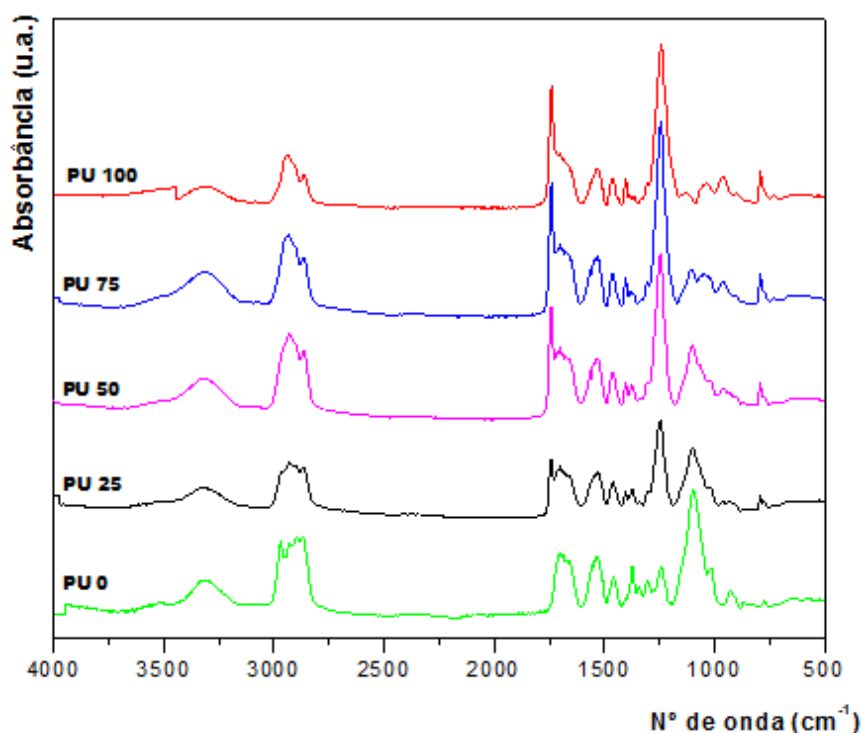


Figura 14 Espectro de FTIR das PU's com diferentes teores de policarbonato e polipropilenoglicol sintetizadas.

No espectro obtido para o PU 0 representado na Figura 15 foram assinaladas as principais bandas de absorção dos poliuretanos sintetizados (CHATTOPADHYAY 2006; AYRES, 2006).

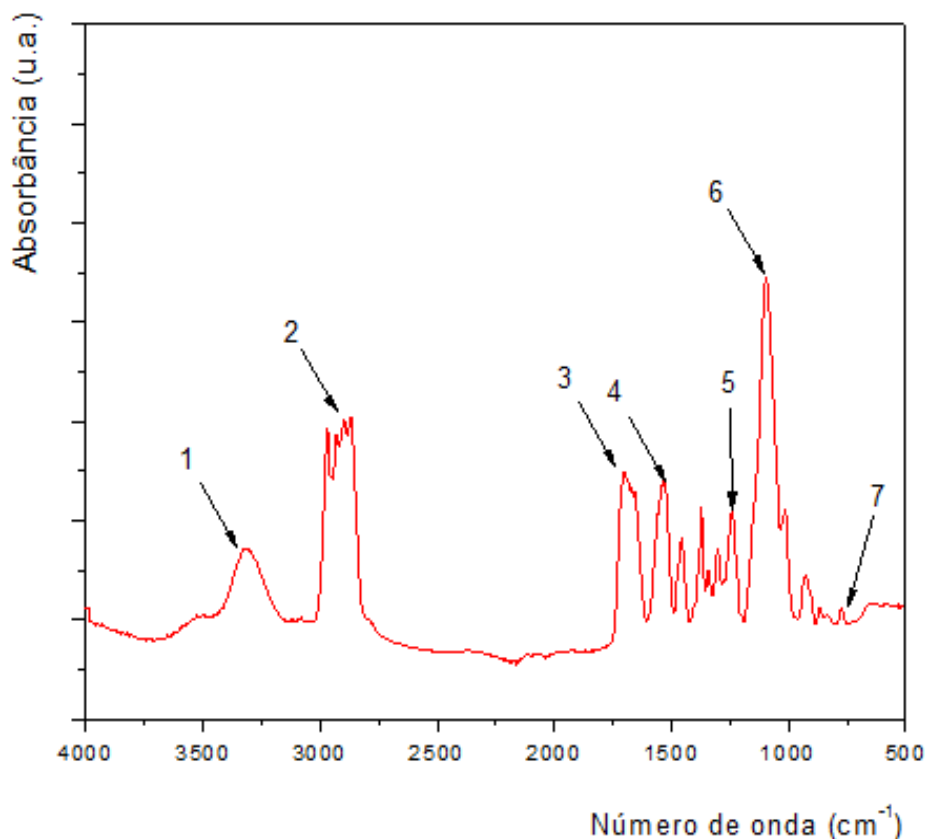


Figura 15 Espectro de FTIR da amostra de PU 0 com as principais bandas de absorção identificadas.

As bandas foram identificadas e as associações foram feitas de acordo com o trabalho de Chattopadhyay (2006), conforme apresentado na Tabela 5. Para a identificação de poliuretanos, as bandas denominadas amina I, II, III e IV são identificadas nos intervalos de número de onda entre 1760 cm^{-1} e 1600, aproximadamente 1540 cm^{-1} , 1292 e 1226 cm^{-1} e aproximadamente 722 cm^{-1} e correspondem ao somatório das vibrações dos estiramentos de vibração da carbonila, com a vibração de estiramento CN e a deformação N-H ($\nu\text{C-C} + \nu\text{C-N} + \delta\text{N-H}$). Além disso, é importante avaliar a ausência da banda entre 2300 e 2000 cm^{-1} , que é associada à vibração de estiramento N=C=O , durante a reação de formação da DPU, a ligação dupla é rompida originando a ligação O=C(H)-N-H .

A banda em torno de 1105 cm^{-1} , relativa a vibração de estiramento do grupamento C-O-C de éter, aparece em maior intensidade no PU 0 e tem sua intensidade relativa reduzida a medida que o teor de PPG diminui no poliuretano, conforme destacado na Figura 14. O PU 100 apresenta banda de absorção em região próxima com perfil diferente, uma vez que o grupamento C-O-C se desloca devido as diferenças na vizinhança desse grupo. No caso do PU 75 observa-se a sobreposição das bandas nessa região. A banda de absorção próxima a 1250 cm^{-1} é associada as vibrações de estiramento C-O do policarbonato (GONG, 2012) tornando-se mais intensa com o aumento do teor de PC no polímero, conforme, também destacado na Figura 14.

Tabela 5 Principais bandas identificadas no espectro de FTIR para amostra de poliuretano.

Banda	Número de onda (cm^{-1})	Associada com:
1	3309	$3600\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$ (estiramento NH)
2	2896	$3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ (estiramento CH)
3	1698	$1760\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ (amida I: estiramento C=O)
4	1528	1540 cm^{-1} (amida II: $\delta\text{N-H} + \nu\text{C-N} + \nu\text{C-C}$)
5	1236	$1292\text{-}1226\text{ cm}^{-1}$ (amida III: νCN)
6	1098	1105 cm^{-1} (estiramento C-O-C do éter)
7	772	766 cm^{-1} (amida IV)

A banda de carbonila foi estudada detalhadamente utilizando-se o procedimento matemático de deconvolução e ajuste com gaussianas (Figura 16). Essa banda corresponde ao somatório da absorção dos diferentes grupos carbonila, que podem ser: i) livres ou ii) ligados por interações de hidrogênio fazendo com que a absorção da radiação ocorra em diferentes números de onda. Grupos ligados absorvem em menores números de onda quando comparados aos correspondentes não ligados. O tipo de função química ao qual o grupo carbonila pertence, se ureia ou uretana, também influencia na frequência de vibração.

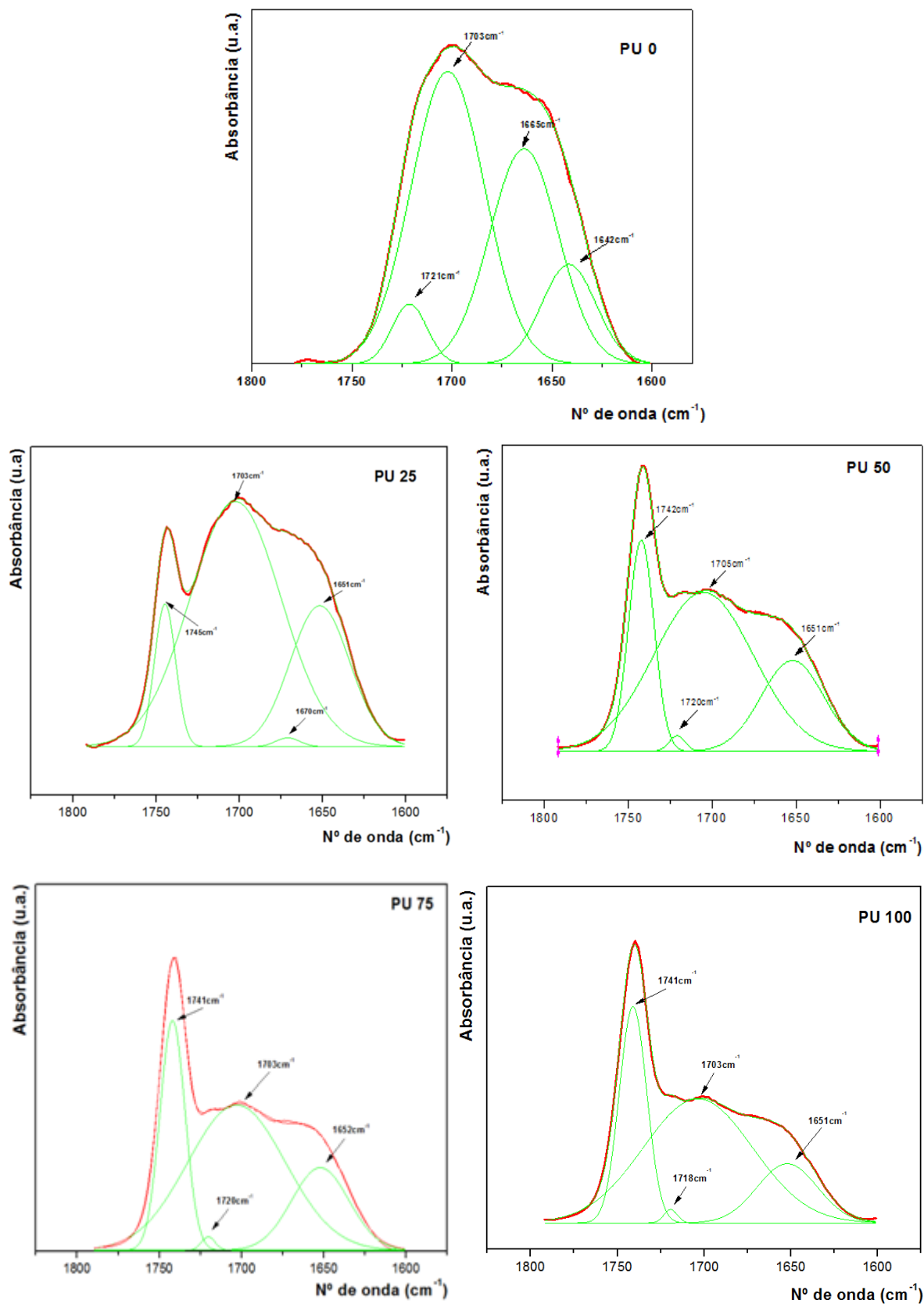


Figura 16 Curvas de deconvolução da banda na região de estiramento da carbonila (CO) para as amostras: PU 0, PU 25, PU 50, PU 75 e PU 100.

Para a realização do ajuste foram usadas 4 gaussianas, obtendo-se uma correlação das áreas sob as curvas e os grupos carbonila. Autores como Miller (1985), Tien (2001) e Pattanayak (2005), caracterizaram a carbonila livre do grupo uretano de poli(éter-uretano) entre 1740 e 1725 cm^{-1} e a carbonila com ligação de hidrogênio entre 1710 e 1700 cm^{-1} . As outras duas bandas são associadas a C=O de ureia livre e ligada. A partir da análise de FTIR ficou demonstrado que há formação de ureia durante a síntese do poliuretano, que pode então ser caracterizado como poli(éter-uretano-uréia). Neste caso, caracteriza-se o PU através da razão $A_{\text{HCO}}/A_{\text{FCO}}$ referente ao somatório das carbonilas ligadas dos grupos ureia e dos grupos uretano, dividido pelo somatório das áreas das carbonilas não ligadas de ambos os grupos (AYRES, 2006).

O perfil da banda de carbonila para as amostras que contêm apenas poliois do mesmo tipo, PU 0 ou PU 100, apresenta diferenças significativas. O número de onda em torno de 1740 cm^{-1} aparece nos polímeros contendo policarbonato, tornando-se mais evidente para poliuretanos com maior teor desse poliol. Isso indica que as vibrações do grupo carbonila presente na estrutura do policarbonato contribuem expressivamente com absorções nessa região, tornando essa banda mais intensa.

Segundo Ayres (2006), a razão $A_{\text{HCO}}/A_{\text{FCO}}$, área dos grupos carbonila ligados (A_{HCO}) pela área dos grupos carbonila livre (A_{FCO}), está ligada a separação de microfases em poliuretanos segmentados devido à incompatibilidade entre o segmento rígido e o segmento flexível. Os segmentos rígidos inter-uretanos, (N-H...O=C), ficam localizados no interior dos domínios rígidos, como mostrado na Figura 7, ao passo que os segmentos que possuem grupos C=O livre se encontram misturados na fase macia. Desse modo, quanto maior a área de carbonilas livres, maior a quantidade de carbonila dissolvida no segmento macio, maior a mistura de fases e por fim, menor a razão $A_{\text{HCO}}/A_{\text{FCO}}$.

Tabela 6 Razão A_{HCO}/A_{FCO}

PU	Razão A_{HCO}/A_{FCO}	Desvio Padrão
0	2,636	0,637
25	0,783	0,227
50	0,269	0,009
75	0,231	0,012
100	1,125	0,406

Dentre todas as amostras, a razão A_{HCO}/A_{FCO} é maior para o PU contendo 100 % de polipropilenoglicol. Pode-se notar que não há uma variação linear com o teor de polycarbonato no poliuretano, embora maiores teores desse polioli levaram a uma redução da razão. Sendo assim, conforme pode ser observado na Tabela 6, dentre as DPU's sintetizadas as que apresentam maior grau de separação de microfases são as originadas somente por polipropilenoglicol ou somente por polycarbonato. Os PU's preparados a partir das misturas de poliois apresentaram valores menores para a razão A_{HCO}/A_{FCO} , o que significa que nessas proporções de PC/PPG no PU resultante a maioria dos grupos uretano encontra-se livre, indicando que houve mistura de fases. Como os segmentos flexíveis apresentam tamanhos diferentes, a distribuição de tamanho de cadeias de poliuretano formado é provavelmente alargada, dificultando a organização dos segmentos e consequentemente a separação de microfases.

6.1.2 Termogravimetria (TG)

Segundo Coutinho *et al.* (2000) acima da temperatura de amolecimento os poliuretanos e poli(uretano-uréias) não possuem estabilidade térmica muito alta e seu mecanismo de degradação térmica é complexo, pois é formada uma ampla gama de produtos. A análise das curvas de TG de todos os filmes sintetizados (Figura 15) indica que de modo geral, o processo de degradação térmica tem início em 250 °C e apresenta um perfil bimodal com o primeiro modo relacionado com os segmentos rígidos que possuem a mais baixa energia de ligação. Segundo Ayres (2006), o primeiro estágio da degradação que ocorre próximo a 250 °C, deve estar

relacionado com os segmentos rígidos, já a etapa seguinte, está provavelmente associada à degradação dos segmentos flexíveis, ocorre a maior taxa de perda de massa aproximadamente a 400 °C. Ainda analisando as curvas TG (Figura 17), comprova-se que a gradual substituição do polietilenoglicol por polycarbonato como diol na síntese das DPU's produziu poliuretanos com perfil de degradação térmica semelhante.

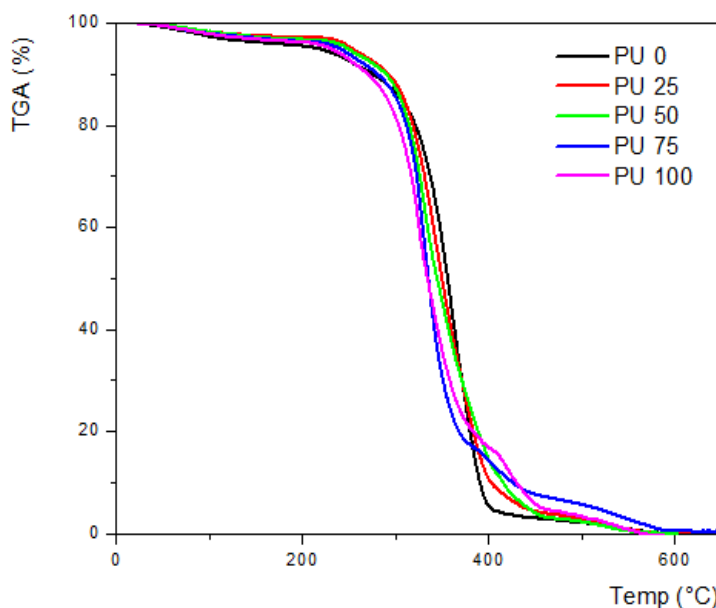


Figura 17 Curvas TG relativas às amostras de PU 0, PU 25, PU 50, PU 75 e PU 100.

Conforme observado na Tabela 7, a temperatura de degradação térmica da primeira etapa é modificada para valores maiores após a adição de polycarbonato. Entretanto, não observa-se uma dependência dessa temperatura com o teor de polycarbonato adicionado no polímero. De modo geral, poliuretanos contendo polycarbonato são termicamente mais estáveis que o PU 0, contendo apenas PPG. Os grupos carbonilas presentes na estrutura do polycarbonato formam interações de hidrogênio com os segmentos rígidos, levando a um aumento da estabilidade térmica. Essas interações são favorecidas para materiais com maior mistura de fases.

Na Tabela 7 é possível observar que ocorre aumento da temperatura de degradação dos segmentos flexíveis, na medida em que o percentual de polycarbonato presente nas amostras aumenta. De acordo com Pattanayak (2005) e Ayres (2006), esse deslocamento da temperatura para um valor mais alto pode ser atribuído a maior estabilidade térmica advinda do polycarbonato.

Tabela 7 Temperatura de degradação e massa residual

	Temperatura (°C)	% Massa
PU 0	234	93,9
	399	5,7
PU 25	257	94,2
	420	7,1
PU 50	256	94,1
	430	6,6
PU 75	253	93,4
	441	8,2
PU 100	260	91,6
	447	6,1

6.1.3 Propriedades Mecânicas

A Figura 18 mostra as curvas médias de tensão em função da deformação para as amostras PU 0, PU 25, PU 50, PU 75 e PU 100. Os resultados obtidos para as propriedades mecânicas também podem ser observados na Tabela 8.

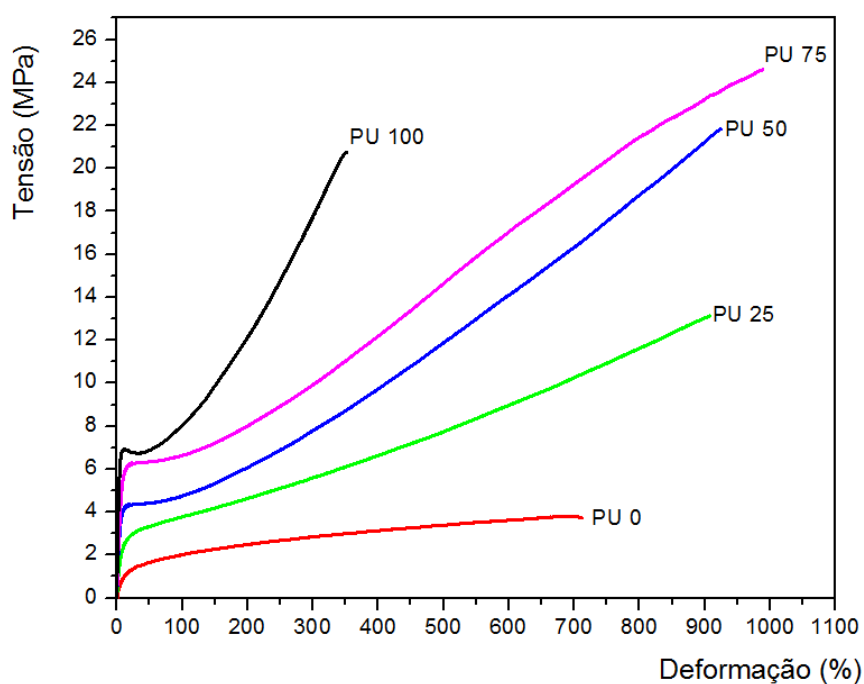


Figura 18 Curvas médias de tensão-deformação dos filmes de poliuretanos PU 0, PU 25, PU 50, PU 75 e PU 100.

Tabela 8 Propriedades mecânicas dos filmes de poliuretano

Amostras	Módulo de elasticidade (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento até a ruptura (%)
PU 0	9,5 ± 0,9	3,7	711
PU 25	29,6 ± 1,0	13,2	911
PU 50	68,5 ± 0,1	22,4	924
PU 75	78,5 ± 0,9	24,8	991
PU 100	173,7 ± 0,9	20,7	354

O perfil das curvas de tração é diferente para os poliuretanos preparados a partir da mistura de PPG's, 1000 e 2000 (PU 0) daquele baseado em PC (PU 100). A curva do primeiro apresenta uma deformação plástica com tensão aproximadamente constante até a ruptura, diferindo do segundo, que mostra um aumento de tensão durante a deformação. O limite de escoamento para o PU 100 é acompanhado por uma redução na tensão, seguido de um aumento até a ruptura. As curvas dos PU's obtidos a partir das misturas de polióis apresenta um comportamento intermediário.

Os PU's contendo policarbonato, puro ou misturado, sofrem um processo de cristalização durante a deformação, o estiramento das cadeias promove uma organização adicional dos segmentos flexíveis, justificando o aumento da tensão de resistência. Esse efeito é mais pronunciado para o PU 100, o que pode ser verificado pela maior inclinação da reta associada a deformação plástica, seguido dos PU's 75 e 50, com inclinações similares, e menor para o PU 25. No caso do PU 0, o referido efeito não é observado. Para esse estudo, a cristalização induzida por deformação é dependente prioritariamente da estrutura do diol e ocorre para os PU's baseados em policarbonato. As inclinações das retas durante a deformação plástica dos poliuretanos, tomando-se como início o limite de escoamento, foram calculadas e co-relacionadas com o teor de policarbonato nos polímeros, conforme mostrado na Figura 19. O parâmetro obtido foi associado a capacidade de cristalização induzida pela deformação. A inclinação aumenta com o teor de PC, com exceção do PU 75.

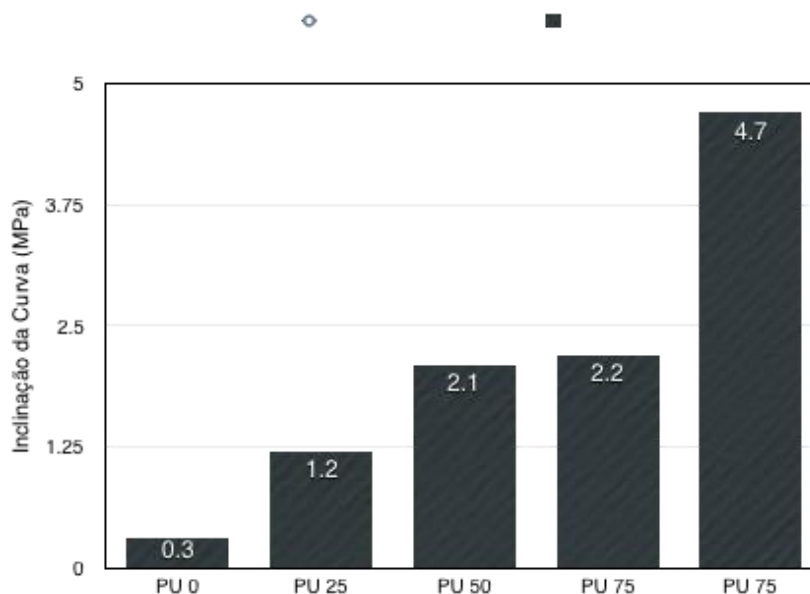


Figura 19 Inclinação das retas durante a deformação plástica dos poliuretanos

As propriedades de resistência à tração e alongamento até a ruptura dos poliuretanos preparados a partir da mistura de polióis, PPG's e PC são superiores as dos polímeros preparados apenas com um tipo de polioli. A substituição parcial e total de PPG por PC influencia significativamente nas propriedades mecânicas dos filmes obtidos das dispersões aquosas de poliuretano. Como já é conhecido na literatura de poliuretanos segmentados (MUMTAZ, 2013; EBRAHIMI, 2006, SPÍRKOVÁ, 2012), os domínios flexíveis, independente do diol usado, influenciam mais significativamente nas propriedades de deformação do polímero.

Quando comparados ao PU 100, apenas o PU 25, possui menor tensão de ruptura, apresentando valor intermediário entre a PU 0 (aproximadamente 257 % maior) e PU 100 (aproximadamente 36 % menor). O maior valor de tensão de ruptura, encontrado para o PU 75, é 570 % maior que para o PU 0 e aproximadamente 19 % maior em relação o PU 100. A deformação até a ruptura foi superior para todos os polímeros baseados nas misturas de polióis em relação ao PU 0, e aumenta com o aumento do teor de policarbonato. Conforme retratado por Spírková (2012), poliuretanos baseados predominantemente em policarbonato exibem elevados módulo de elástico e resistência a tração. O módulo de elasticidade varia de maneira aproximadamente linear com a concentração de polióis, com exceção da amostra

PU 75, conforme mostrado na Figura 20. Embora o teor de polycarbonato seja o maior dentre os demais poliuretanos contendo mistura de poliois, o elevado grau de mistura de fases contribuiu de maneira oposta, limitando o aumento na rigidez.

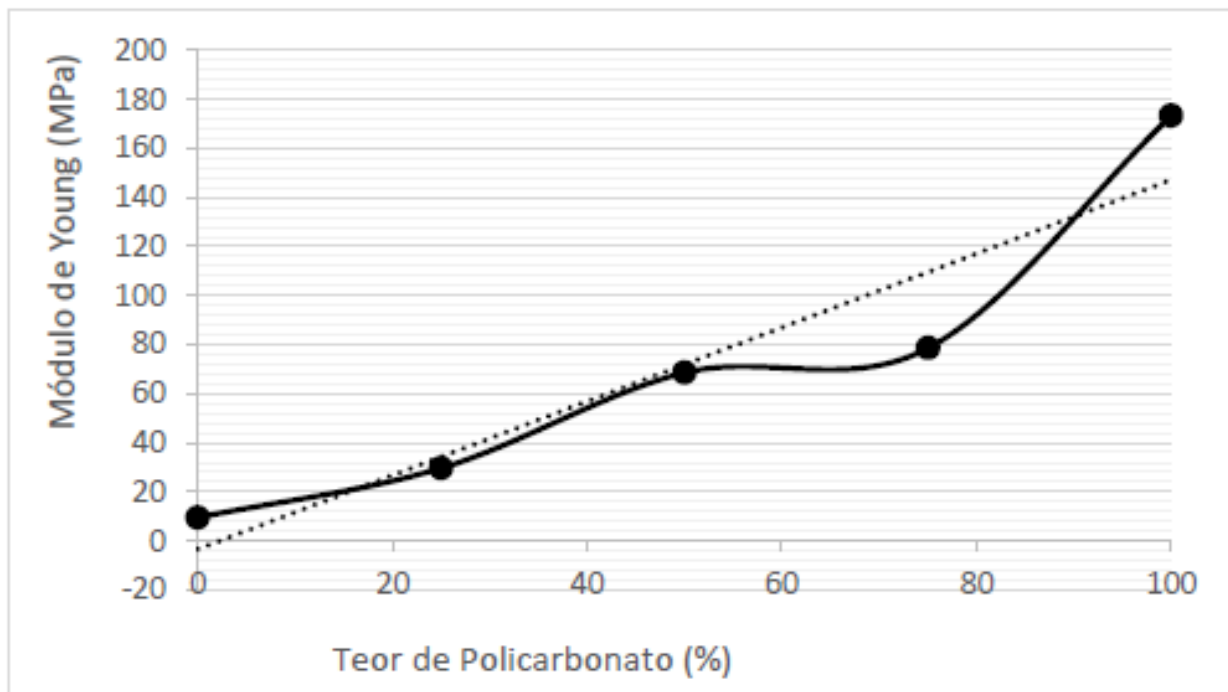


Figura 20 Variação do módulo de Young com o aumento do teor de polycarbonato em massa.

Hrdlička e colaboradores (2014) estudaram a influência da temperatura nas propriedades mecânicas de poliuretanos baseados em polycarbonatos com estruturas químicas diferentes. Os maiores valores obtidos para tensão, módulo elástico e deformação até a ruptura dentre as PU's investigadas, na temperatura de 45 °C, são aproximadamente, 18 MPa, 8 MPa e 1300 %. Já Kojio (2004) e colaboradores encontraram valores entre 10 MPa e 21,5 MPa para o módulo elástico e resistência a tração respectivamente, para poliuretanos tendo PC como poliol na temperatura de 20 °C. Apesar do grande número de fatores que influenciam nas propriedades mecânicas dos poliuretanos segmentados, os valores obtidos nesse trabalho são compatíveis aos registrados em outros trabalhos.

O maior grau de separação de fases é responsável pela maior rigidez do PU 100 frente aos poliuretanos com misturas de poliois, devido a maior quantidade de interações de hidrogênio formadas entre os grupos do segmento rígido. Por outro

lado, a deformação é maior para poliuretanos com maior mistura de fases. As interações de hidrogênio que ocorrem entre os segmentos rígidos e flexíveis, no caso de mistura de fases, dificultam o deslizamento das cadeias umas sobre as outras, reduzindo a deformação do poliuretano. De maneira geral, os resultados demonstraram que é possível controlar as propriedades mecânicas dos poliuretanos variando-se os teores dos polióis utilizados e que essas propriedades também são influenciadas pelo grau de separação de fases.

6.1.4 Propriedades mecânicas após envelhecimento acelerado.

Na Figura 21 são mostrados os resultados obtidos para o ensaio mecânico após o envelhecimento acelerado. A Figura 21 (a), referente às amostras retiradas da câmara após 15 dias de exposição, mostra que o PU 0 apresentou o pior desempenho, sofrendo pouca deformação e suportando tensões mecânicas menores. O PU 25 apresentou comportamento similar ao PU 0, obtendo-se valores um pouco mais elevados de tensão do que o primeiro. O PU 50 apresentou valores intermediários de resistência mecânica e deformação na ruptura. Os PU 75 e 100 exibiram tensão de ruptura praticamente iguais, porém diferenciaram-se no alongamento até a ruptura, no qual o PU 75 obteve o melhor resultado dentre todas as amostras analisadas.

Na Figura 21 (b), são expostas as curvas de tensão-deformação das amostras que permaneceram por 30 dias em exposição à radiação UV. Assim como na Figura 21 (a), o PU que apresentou o pior desempenho foi o PU 0. Entretanto, nota-se que o PU 25, manteve praticamente o mesmo comportamento apresentado após 15 dias de exposição à radiação. Além disso, deve-se destacar que o PU 50 apresentou decréscimo em suas propriedades mecânicas, apresentando desempenho inferior ao do PU 25, em termos de deformação plástica. Similarmente o PU 25, os PU 75 e 100 exibiram resultados pouco diferentes dos encontrados com 15 dias de exposição, sendo que o PU 75 se manteve como o PU de maior alongamento e o PU 100 como o PU que suporta maior carga.

Após 45 dias de exposição à radiação UV (Figura 21 (c)), observa-se que o PU 25 passou a ter decréscimo de suas propriedades mecânicas, sendo o PU com pior desempenho. O PU 0, que exibiu resultados próximos ao do PU 25, teve um aumento de sua deformação elástica, mas em contrapartida reduziu seu alongamento até ruptura. O PU 50 teve um aumento em sua deformação plástica, se comparado a 30 dias de exposição, além de acréscimo em seu alongamento na ruptura. Os PU's 75 e 100 mantiveram o mesmo comportamento apresentado para as amostras de 15 e 30 dias de exposição UV, com as maiores tensões de ruptura para o PU 100 e maior alongamento para o PU 75.

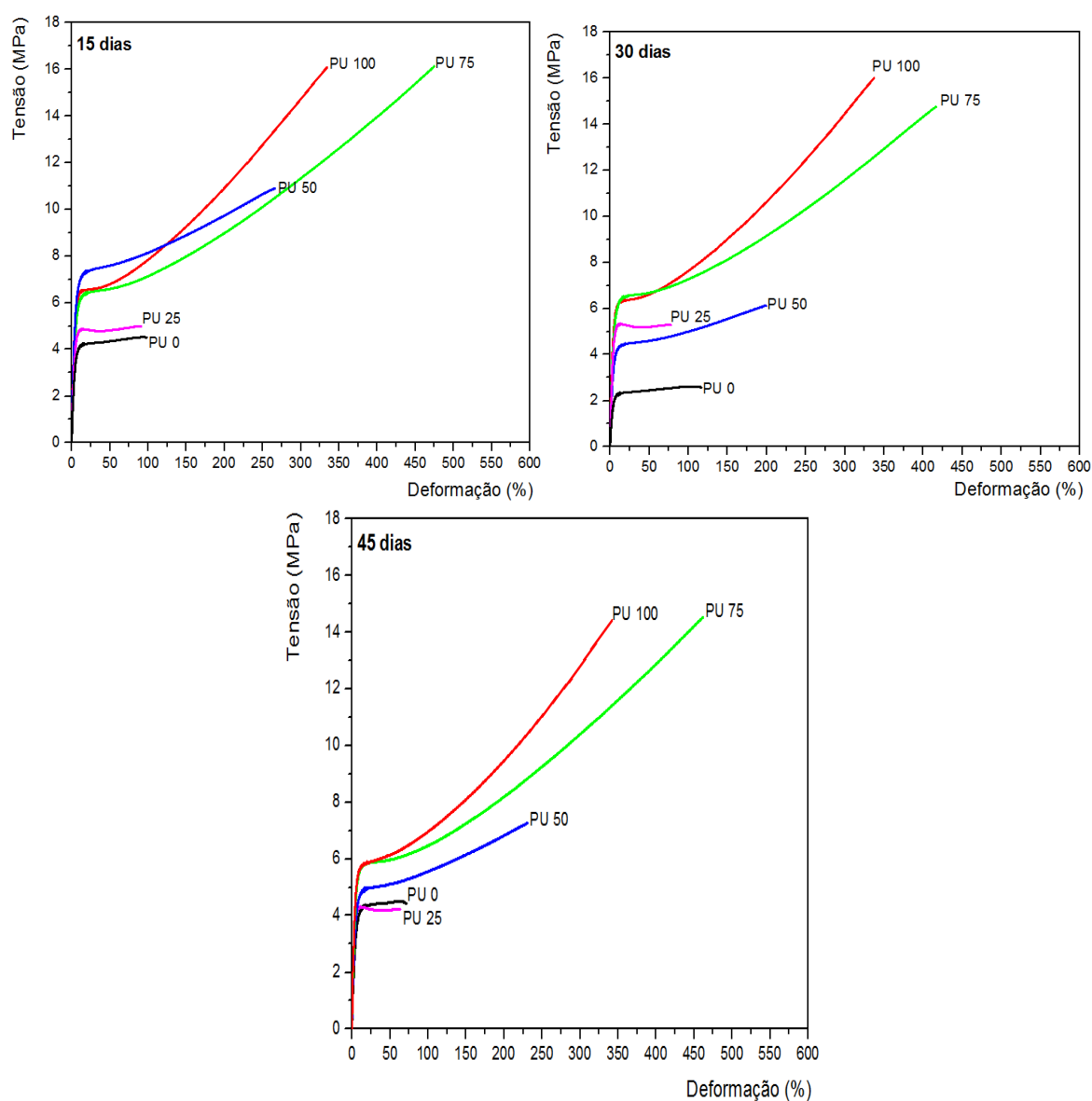


Figura 21 Curvas de tensão-deformação dos filmes de poliuretanos submetidos a radiação UV: (a) 15 dias, (b) 30 dias e (c) 45 dias.

Para compreender de forma clara a degradação mecânica dos poliuretanos devido à exposição à radiação UV, calculou-se o módulo elástico das amostras, e analisou-se os valores de tensão e alongamento na ruptura. Esses resultados são mostrados na Tabela 9, juntamente com os dados obtidos para os PU's que não sofreram envelhecimento acelerado.

Ao comparar as informações anteriores (Figura 21), com as mostradas na Tabela 9, verifica-se que exceto para o PU 100, a exposição à radiação provocou um aumento dos módulos elásticos. Esse aumento indica que o PU se tornou mais rígido, elevando sua resistência mecânica e também diminuindo sua capacidade de alongamento. Uma das razões para esse comportamento trata-se do aumento do grau de cristalinidade do PU. As cadeias poliméricas sofrem quebras com a presença da radiação UV e os emaranhados da parte amorfa se desfazem promovendo uma organização adicional dessas cadeias e um aumento da cristalinidade. No caso do PU 100, o módulo elástico diminuiu com a fotodegradação, possivelmente pelo fato de que estes poliuretanos contem apenas policarbonato como diol, que é um polímero com elevada resistência à degradação UV (TOKIWA, 2009).

A Figura 22 co-relaciona a diferença no módulo elástico (módulo de Young) entre as amostras não degradadas (tempo 0) e degradadas, após, 15, 30 e 45 dias. Pode-se observar que para amostras contendo PPG em maior quantidade (PU 0 e PU 25) houve um aumento acentuado do módulo elástico nos 15 primeiros dias, tornando-se mais suave após 30 dias. Embora para o PU 100, observou-se um comportamento contrário, redução no módulo, a modificação mais expressiva também ocorreu após 15 dias de degradação desacelerando nos tempos posteriores. Nesse caso, a principal contribuição pode estar relacionada com o rompimento das interações de hidrogênio, uma vez que o policarbonato é mais estável a radiação UV que o polipropileno glicol. A estrutura química do PC permanece mais preservada.

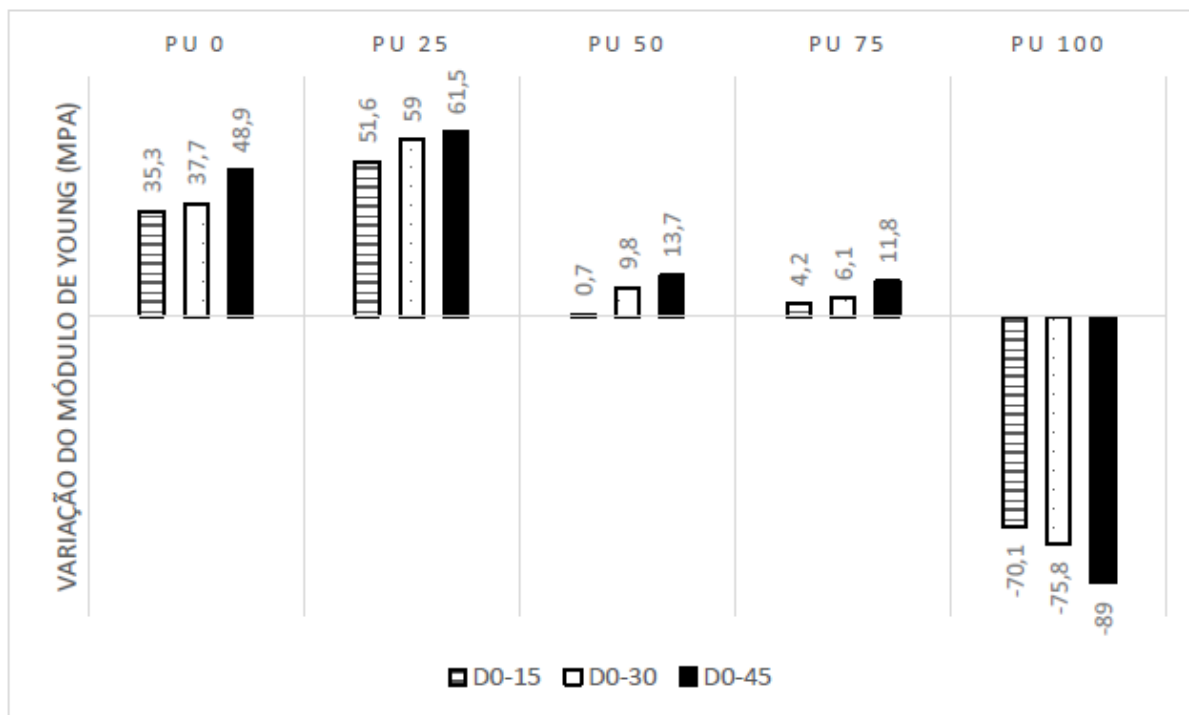


Figura 22 Variação do Módulo de Young (elástico) em função do tempo de exposição a radiação UV

No caso dos poliuretanos PU 50 e PU 75, a variação do módulo elástico aumenta com o tempo de envelhecimento, sendo mais pronunciado para 45 dias, diferente dos outros PU's. Os dois efeitos, propostos para explicar as variações do PU 0 e PU 100, em relação ao módulo elástico, que seriam rompimento das interações de hidrogênio e dos emaranhados, podem ocorrer ao mesmo tempo, promovendo variações contrárias e compensatórias, levando, no total, um efeito menor na variação do módulo desses dois polímeros. Embora o PU 75 tenha um maior teor PC, o efeito semelhante ao PU 0 ainda prevalece, devido ao menor teor de hidrogênios ligados.

Tabela 9 Propriedades mecânicas dos filmes de poliuretano expostos à radiação UV

Tempo de exposição UV	Amostras	Módulo de elasticidade (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento até a ruptura (%)
0 dias	PU 0	9,5 ± 0,9	3,7 ± 0,78	711 ± 9,11
	PU 25	29,6 ± 1,0	13,2 ± 0,68	911 ± 9,05
	PU 50	68,5 ± 1,0	22,4 ± 1,36	924 ± 13,47
	PU 75	78,5 ± 0,9	24,8 ± 1,88	991 ± 4,51
	PU 100	173,7 ± 0,9	20,7 ± 1,53	354 ± 11,35
15 dias	PU 0	44,8 ± 0,6	4,5 ± 1,23	97,9 ± 4,92
	PU 25	81,2 ± 0,9	4,9 ± 1,35	89,2 ± 7,23
	PU 50	69,2 ± 0,9	10,8 ± 1,06	265 ± 6,55
	PU 75	82,7 ± 0,7	19,1 ± 1,44	473 ± 5,81
	PU 100	103,6 ± 1,1	16,1 ± 1,69	334 ± 7,71
30 dias	PU 0	47,2 ± 0,5	2,5 ± 0,98	78,6 ± 12,9
	PU 25	88,6 ± 0,8	5,2 ± 1,10	77,3 ± 7,11
	PU 50	78,3 ± 0,8	6,1 ± 1,05	199 ± 5,81
	PU 75	84,6 ± 0,8	16,7 ± 1,70	415 ± 6,63
	PU 100	97,9 ± 1,0	15,8 ± 2,46	337 ± 5,81
45 dias	PU 0	58,4 ± 0,6	4,5 ± 0,84	71,5 ± 11,3
	PU 25	91,1 ± 0,7	4,2 ± 0,88	63,4 ± 8,81
	PU 50	82,2 ± 0,8	7,2 ± 1,31	230 ± 8,49
	PU 75	90,3 ± 0,8	16,9 ± 1,35	461 ± 7,51
	PU 100	84,7 ± 0,9	14,4 ± 2,04	341 ± 7,12

Conforme exposto na Tabela 9, os poliuretanos que contêm policarbonato (PU 25, PU 50, PU 75 e PU 100) tiveram uma diminuição aleatória da tensão de ruptura após o envelhecimento em todos os tempos de exposição à radiação UV, também explicado pela redução das interações de hidrogênio. Em contrapartida, o PU 0 com 15 e 45 dias de exposição apresentou um leve aumento da tensão de ruptura, novamente explicado pelo aumento da cristalinidade.

Com relação ao alongamento até a ruptura, os resultados indicam que exceto para o PU 100, todas as amostras sofreram redução. Fica perceptível uma diferença muito

acentuada quando comparadas as amostras que não passaram pelo processo de envelhecimento acelerado. O PU 100, entretanto não teve mudanças expressivas em seu alongamento, mesmo apresentando alteração do seu módulo elástico.

6.1.5 Colorimetria

A Tabela 10 representa as médias obtidas entre medições de três amostras na escala RGB 255. A Tabela 11 apresenta a visualização gráfica da mudança de coloração das amostras. Em ambos os casos as medições nas madeiras foram realizadas antes da aplicação de verniz (branco), 24 h após aplicação e finalizados os 15 e 30 dias de exposição à radiação UV.

Tabela 10 Medições colorimétricas em escala RGB 255

Amostra	Escala	Sem aplicação de PU	24h após aplicação de PU	15 dias após exposição UV	30 dias após exposição UV	45 dias após exposição UV
Branco	R	240	240	186	180	164
	G	195	195	122	116	105
	B	144	144	69	66	61
PU 0	R	229	216	161	174	169
	G	182	166	99	111	107
	B	128	111	50	61	60
PU 25	R	229	218	160	160	173
	G	182	167	97	97	107
	B	130	111	50	48	56
PU 50	R	242	233	174	176	177
	G	201	189	110	111	113
	B	151	133	57	60	63
PU 75	R	238	232	176	170	192
	G	192	181	113	105	125
	B	139	122	61	56	69
PU 100	R	237	233	179	175	171
	G	189	184	117	112	107
	B	134	125	64	61	58

Analisando-se os resultados das Tabelas 10 e 11, percebe-se que todas as amostras sofreram mudança em sua coloração após a aplicação dos vernizes e que os valores de R são decrescentes na sequência analisada. Quanto maior o valor de R (*red*) significa que a cor é mais clara, ou mais luminosa, ou seja, a aplicação dos vernizes desenvolvidos deixou a madeira um pouco menos clara, ou menos luminosa (SANO, 2009). Ainda que o valor de R não seja um parâmetro quantitativo, foi utilizado como um indicativo da variação de cor ocorrida após a aplicação do verniz e do envelhecimento. As variações no parâmetro R após 24 h de aplicação, conforme mostrado na Figura 21 curva $\square R_{24h}$, reduzem com o aumento da concentração de PC. Verifica-se que a redução do brilho é menor nas amostras contendo maior teor de polycarbonato.

Assim como no caso das amostras de poliuretano puro, a madeira sofreu maior variação da cor, após 15 dias de exposição à radiação UV, como demonstrado nas Tabelas 10 e 11 e também pelos ensaios mecânicos da série de poliuretanos. Estabelecendo-se uma comparação dos parâmetros R entre as amostras de madeira revestidas com os diferentes vernizes poliuretânicos após a exposição à radiação UV por 30 dias, sugere-se que aquelas revestidas com as formulações que contêm maior teor de polycarbonato tiveram menor alteração na sua cor (Figura 23). A degradação do poliuretano até esse tempo, frente a degradação UV, soma-se a degradação da madeira. Entretanto, após 45 de exposição ao UV verificou-se que a amostra que ficou mais degradada após a exposição à radiação, ou seja, sofreu maior alteração relativa de cor foi aquela na qual não houve aplicação de verniz, Figura 23. Por outro lado, a amostra que sofreu menor variação passou a ser a madeira revestida com verniz PU 75. Os resultados indicam que o verniz passa a oferecer proteção efetiva contra a degradação da madeira a partir de 45 dias de exposição ao UV, sendo o poliuretano com 75 % de polycarbonato o que apresentou mais eficiência.

Tabela 11 Medição de cores das amostras expostas a radiação UV

Amostra	Sem aplicação de PU	24h após aplicação de PU	15 dias após exposição UV	30 dias após exposição UV	45 dias após exposição UV
Branco					
PU 0					
PU 25					
PU 50					
PU 75					
PU 100					

Através dos experimentos de envelhecimento acelerado acompanhados por colorimetria fica perceptível que a presença de policarbonato interfere discretamente na degradação da madeira, já agindo como agente de proteção.

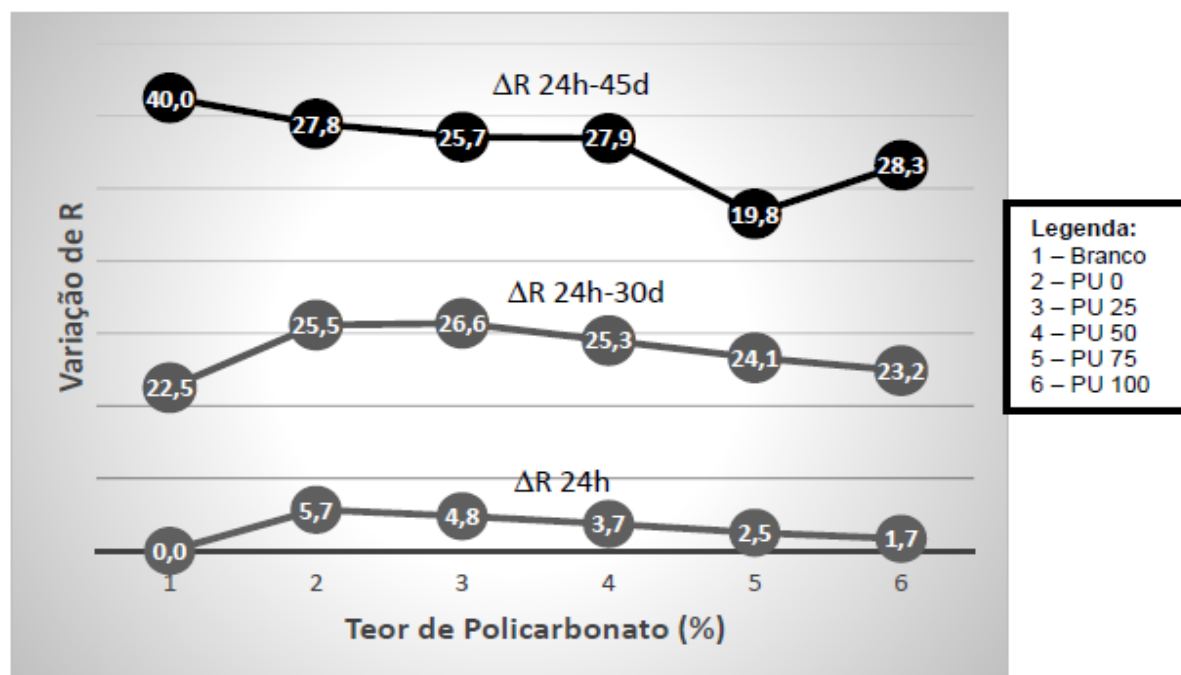


Figura 23 Variações no parâmetro R após 24 h de aplicação dos vernizes de PU

6.1.6 Ângulo de contato

Segundo Yuan e Lee (2013) e Lando (2013), quando o ângulo é superior a 90° não ocorre o espalhamento do líquido na superfície do sólido, podendo-se dizer que há baixo molhamento do sólido pelo líquido e que o substrato é, portanto, hidrofóbico. Quando o ângulo de contato possui valor inferior a 90° diz-se que o líquido tenderá a se espalhar sobre o substrato, indicando alto molhamento, ou seja, o substrato é considerado hidrofílico.

Os resultados das medidas dos ângulos de contato nos substratos de poliuretano estão ilustrados na Figura 24.

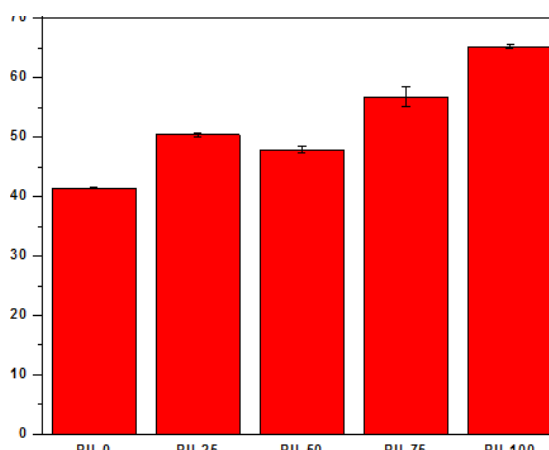


Figura 24 Ângulos de contato nos substratos de poliuretano

Os materiais obtidos podem ser considerados hidrofílicos pela análise de ângulo de contato. Essa propriedade pode ser justificada pela presença de grupos químicos N-H, os grupos iônicos e as carbonilas livres dos poliuretanos. Nota-se uma variação nos valores para os poliuretanos sintetizados, sendo que os maiores valores de ângulos foram obtidos para o PU 100 e menores para o PU 0. Esse fato indica que a presença do polycarbonato nas formulações tende a diminuir a hidrofiliicidade do polímero, como já foi observado por outros autores como em Mumtaz (2013). O fator predominante na hidrofobicidade é a estrutura química do polioli. A separação das fases não influencia de maneira significativa a hidrofobicidade dos poliuretanos. Os

grupos oxigenados de superfície dos polímeros, no caso do poliol baseado em policarbonato, estão envolvidos em interações intra e intercadeias tornando-se menos disponível para realizar interações de hidrogênio com a água.

Ebrahimi e colaboradores (2006) encontraram valores de ângulo de contato para poliuretanos, sintetizados através de dispersões aquosas, entre 80° e 90°. Essa variação ocorreu de acordo com a massa molar do poliol (politetrametilenoglicol) utilizado na síntese. Quanto maior a massa molar do politetrametileno menor foi o ângulo de contato encontrado. Fotanella et al (2008) utilizaram tinta marítima de poliuretano bicomponente em sistema aromático e alifático, e como resultado encontrou ângulos de contato próximos a 80°.

Uma hipótese que explica os valores abaixo de 80° para os poliuretanos sintetizados neste trabalho é o fato de haver mistura de diferentes tipos de poliol, em uma mesma formulação. Além disso, as massas molares diferentes utilizadas influenciam significativamente na distribuição de tamanho das partículas (EBRAHIMI, 2006), atuando diretamente na interação superficial fazendo com que ocorra variação do ângulo de contato.

6.1.7 Imersão

As amostras de madeira revestidas pelos diferentes vernizes foram submetidas aos ensaios de imersão em água. A Figura 25 mostra o percentual de água absorvida pela madeira não revestida e após o revestimento. A análise estatística dos dados mostrou diferenças significativas entre os corpos de prova tratados com os poliuretanos e os corpos de prova que não foram tratados (branco). Verificou-se que a aplicação de poliuretano reduziu o teor de água absorvido pela madeira (Figura 25). Entretanto, quando comparada a eficiência dos diferentes vernizes frente a absorção de água, não foi observada diferença significativa.

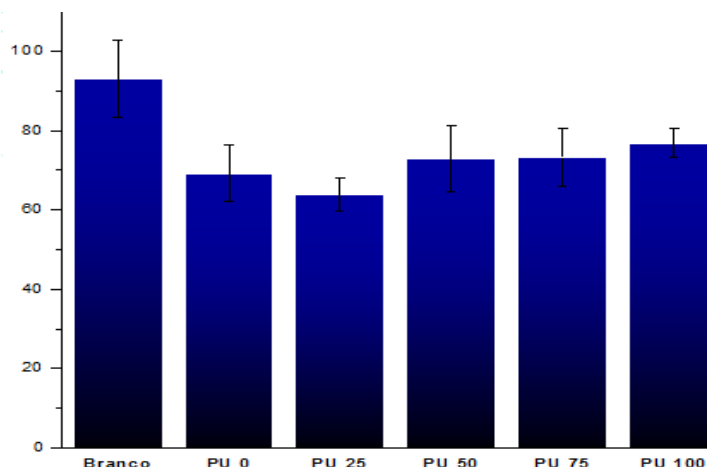


Figura 25 Percentual de água absorvida pelos corpos-de-prova segundo o tratamento com poliuretanos

Mesmo os filmes de poliuretanos apresentando um certo grau de hidrofiliidade, a madeira revestida com esses materiais passou a absorver menos água. Provavelmente os vernizes foram absorvidos pela madeira preenchendo os poros e impedindo parcialmente a absorção de água. Os filmes de poliuretanos estudados apresentaram um grau de hidrofiliidade, que varia com o teor de policarbonato, como mostrado nos resultados do ângulo de contato. Entretanto, esse parâmetro não foi predominante na redução da absorção de água pela madeira. Isso confirma a hipótese que o principal fator que levou a redução da absorção de água pela madeira tratar-se da obstrução dos poros. Como mostrado na Figura 1, a estrutura da lignina contem muitos grupos hidroxilas, o que justifica a afinidade da madeira por água e da mesma maneira pelo poliuretano.

6.1.8 Conclusão

De modo geral, poliuretanos contendo policarbonato são termicamente mais estáveis que o poliuretano que contem apenas PPG. Os grupos carbonilas presentes na estrutura do segmento rígido formam interações de hidrogênio, semelhantes a ligações cruzadas, levando a um aumento da estabilidade térmica. Essas interações são favorecidas para materiais com maior mistura de fases, que ocorre com as misturas de poliois. Nesse caso, a diferença de tamanho dos segmentos flexíveis dos poliuretanos sintetizados e ampla distribuição do tamanho

das cadeias de poliuretano dificultam a organização dos segmentos, tendo como consequência maior separação de microfase.

O maior grau de separação de fases é responsável pela maior rigidez do PU 100 frente os poliuretanos com misturas de polióis, devido a maior quantidade de interações de hidrogênio formadas entre os grupos do segmento rígido. Por outro lado, a deformação é menor para poliuretanos com menor mistura de fases. Constatou-se então que a inserção de até 75% em massa de policarbonato como diol resultou em poliuretanos mais dúcteis e resistentes, gerando materiais com propriedades mecânicas melhores, com tensões na ruptura de aproximadamente 400% mais elevadas que as do polímero (PU 0).

Os resultados relativos ao ensaio de imersão mostraram que a presença de policarbonato como diol, promoveu uma redução significativa da absorção de água pelas amostras de madeira, quando comparado ao PU 0. Além disso, o PU 100 apresentou menor hidrofiliabilidade e baixo teor de absorção de água e maior temperatura de degradação. Os filmes de poliuretanos estudados apresentaram um grau de hidrofiliabilidade, que varia com o teor de policarbonato. Entretanto, esse parâmetro não foi predominante na redução da absorção de água pela madeira. Isso confirma a hipótese que o principal fator que levou a redução da absorção de água pela madeira foi a da obstrução dos poros.

Após exposição a radiação UV, as amostras de madeira tratadas com o PU 100 obtiveram a menor variação de cor, e suas propriedades mecânicas apresentaram resultados intermediários. Os resultados indicam que o verniz passa a oferecer proteção efetiva contra a degradação da madeira a partir de 45 dias de exposição ao UV, sendo o poliuretano com 75 % de policarbonato o que apresentou mais eficiência. O PU 75 foi o poliuretano com menor separação de fases, ângulo de contato e temperatura de degradação próximos ao do PU 100. Apresenta elevada resistência mecânica e alta deformação, sendo que mesmo após o envelhecimento obteve os melhores resultados quando comparados aos demais PU's.

De maneira geral, os resultados demonstraram que é possível controlar as propriedades mecânicas dos poliuretanos variando-se os teores dos polióis

utilizados e que essas propriedades também são influenciadas pelo grau de separação de fases.

6.2 Investigação das propriedades do poliuretano PU 75 devido a aditivação com oxihidróxido de nióbio e aplicações como verniz para madeira

Após análise dos resultados anteriormente apresentados, o PU 75 foi selecionado para dar continuidade nos ensaios, baseando-se principalmente nos ensaios mecânicos. Com o objetivo de melhorar a resistência desse poliuretano a fotodegradação, fez-se a inserção de oxihidróxido de nióbio nas proporções de 0,5 % e 2 % em massa nas formulações.

6.2.1 FTIR das PU's com inserção de oxihidróxido de Nióbio.

A adição de oxihidróxido de nióbio o PU 75, nas proporções de 0,5 % e 2,0 % em massa originou os espectros mostrados na Figura 26. O perfil das bandas é semelhante, com exceção da banda da carbonila, que mostrou-se alterado após a incorporação do aditivo.

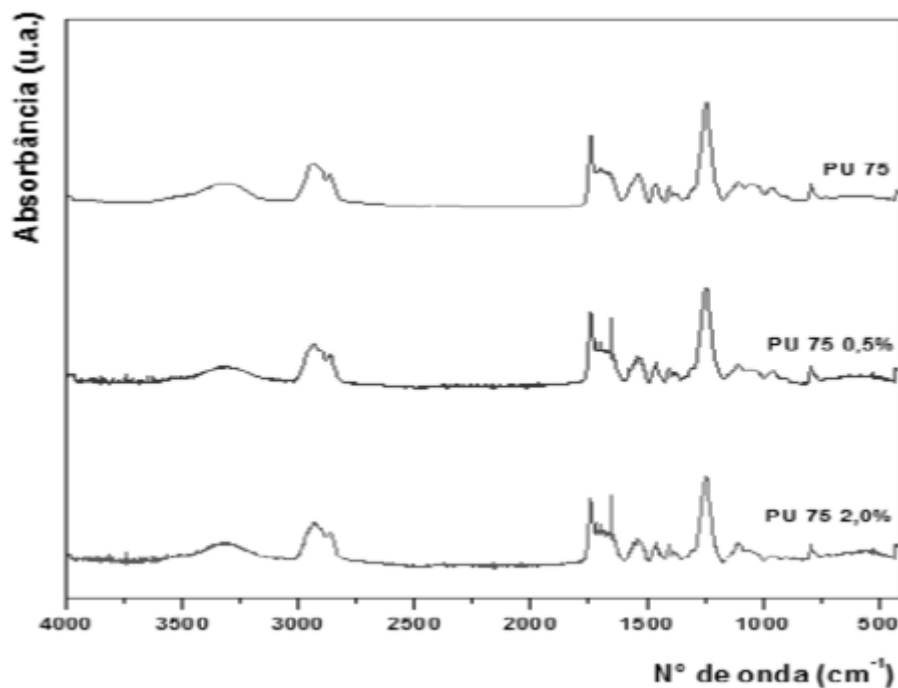


Figura 26 Espectro de FTIR das amostras de PU 75 puro e sintetizados com oxihidróxido de nióbio nas proporções 0,5 e 2,0 % m/m.

Assim como anteriormente explicado a banda de carbonila foi estudada através de deconvolução e ajuste com Gaussianas. A Figura 27 mostra as curvas deconvoluídas e ajustadas para as amostras estudadas.

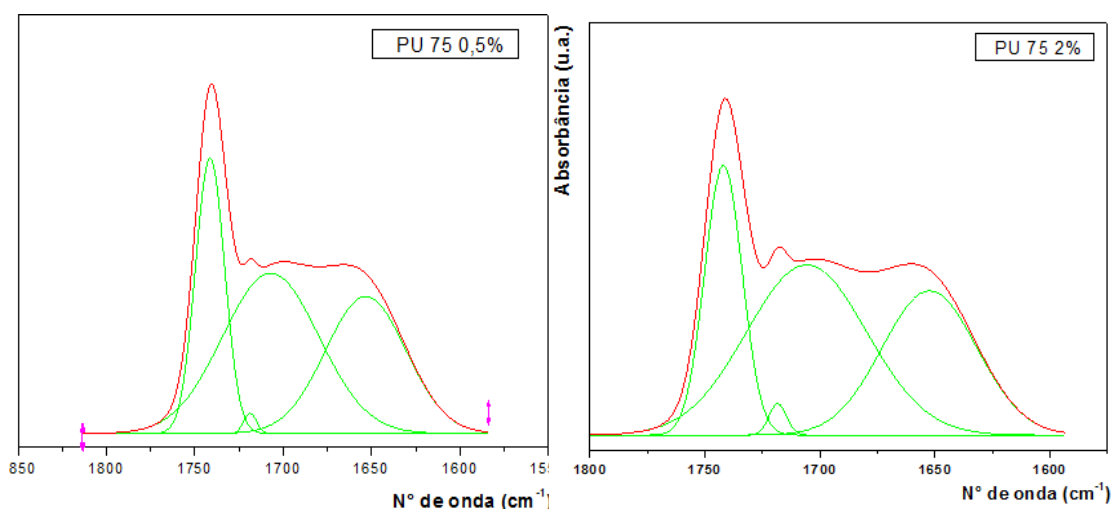


Figura 27 Espectros de FTIR da região entre 1800-1550 cm^{-1} e deconvolução da banda para as amostras de PU 75 com Oxihidróxido de nióbio.

Ao estabelecer uma comparação entre os espectros com deconvolução do PU 75 0,5% e PU 75 2%, pode-se verificar que há diferenças no perfil das bandas de carbonila. Aparentemente, para o PU 75 2% o ombro em torno de 1720 cm^{-1} tornou-se mais pronunciado. Isso ocorre devido ao aumento das carbonilas, do segmento uretano, envolvidas em interações de hidrogênio. A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos para a razão $A_{\text{HCO}}/A_{\text{FCO}}$ calculados para as amostras de verniz contendo aditivo.

Tabela 12 Razão $A_{\text{HCO}}/A_{\text{FCO}}$ para as amostras PU 75 com oxihidróxido de nióbio.

PU	Razão $A_{\text{HCO}}/A_{\text{FCO}}$	Desvio Padrão
75	0,23	0,01
75 0,5%	0,50	0,07
75 2,0%	0,47	0,10

Conforme os resultados mostrados na Tabela 12, a adição do oxihidróxido de nióbio nos poliuretanos induziu a maior separação de microfase, como pode ser observado pelo maior valor de R quando comparado ao PU 75. Uma das hipóteses para explicar esse resultado está baseada na formação de interações envolvendo os átomos de hidrogênios superficiais do composto de nióbio e os átomos de oxigênio do poliol. Tais átomos de hidrogênios são muito ácidos devido a retirada da densidade eletrônica pelo átomo de nióbio, fazendo com que o oxigênio fique estável com o par de elétrons da ligação O-H. Durante a síntese, o composto de nióbio foi disperso no poliol primeiramente, o que favorece esse tipo de interação. Com isso, os grupamentos oxigenados dos poliois ficam comprometidos em interações com o aditivo, dificultando a realização de interações com o segmento rígido. Por sua vez, as interações de hidrogênio dos grupos envolvendo apenas grupamentos do

segmento rígido entre si, ficam favorecidas. O esquema a seguir (Figura 28) mostra a proposta das interações entre o composto de nióbio e o poliuretano.

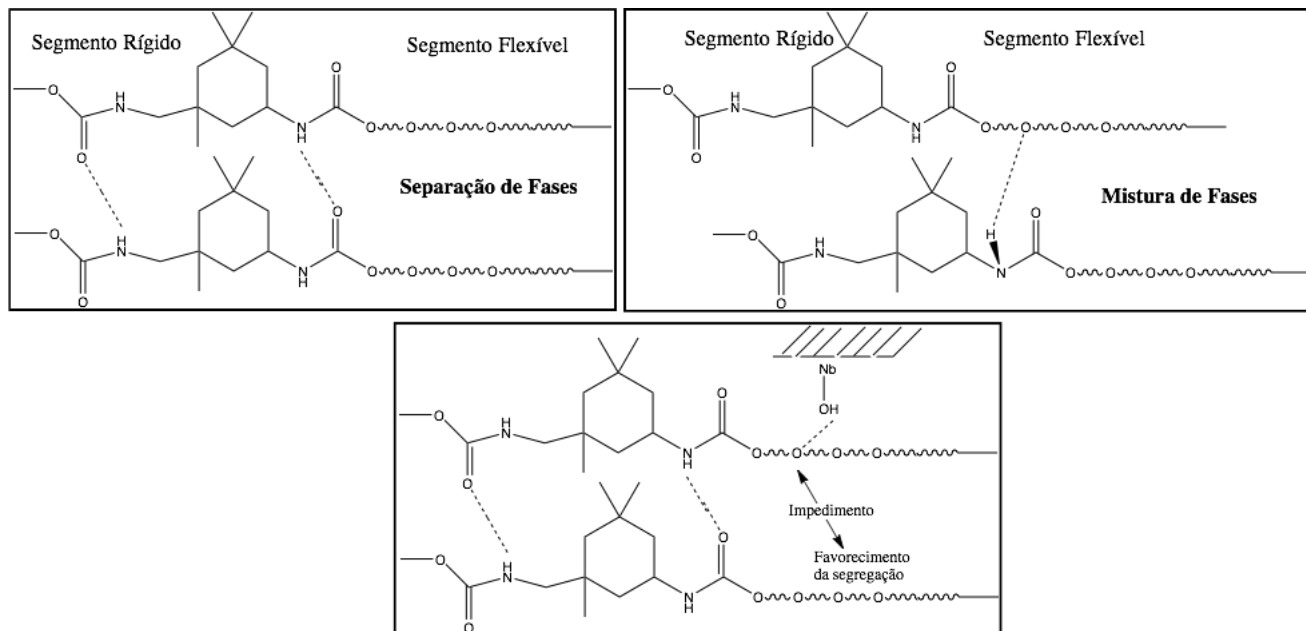


Figura 28 Representação esquemática das Interações entre grupamentos do poliuretano favorecendo a separação de fases (apenas grupos do segmento rígido) ou a mistura das fases (grupos dos segmentos rígidos e flexíveis ligados entre si) ou as interações poliuretano-aditivo.

A banda relativa à vibração de estiramento do grupo C-O do poliuretano localizado no segmento flexível, foi avaliada para os PU's 75 com e sem aditivo (Figura 29). Como pode-se observar o perfil da banda no intervalo de 1100 e 1000 cm^{-1} foi discretamente alterado nos materiais contendo o aditivo em relação ao PU 75 puro, quando compara-se a intensidade relativa dos ombros que compõem essa banda. Os perfis das bandas para as amostras PU 75 0,5% e PU 75 2% são similares. Esse resultado suporta a hipótese proposta no esquema mostrado na Figura 28. Como o teor de aditivo efetivamente disperso no polímero é pequeno, mesmo para maiores concentrações, as alterações nas bandas são de fato, menos visíveis e muito parecidas, não variando significativamente com o aumento da concentração.

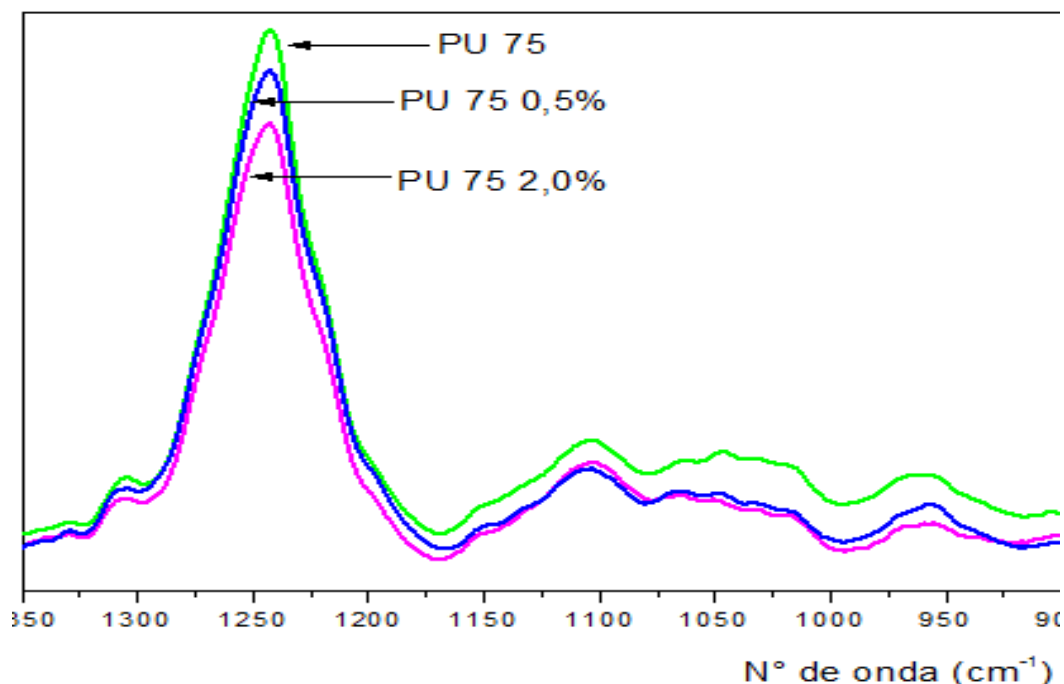


Figura 29 Banda relativa à vibração de estiramento do grupo C-O do poliuretano localizado no segmento flexível

6.2.2 Termogravimetria (TG)

O perfil da degradação térmica do PU 75 contendo aditivos é similar ao do PU 75 puro, conforme pode ser observado na Figura 30. Uma discreta diferença pode ser observada na faixa de temperatura entre 350 °C e 500 °C, na qual ocorre degradação dos segmentos macios. Uma etapa de degradação ocorre de maneira acoplada, e inicia-se antes do término dessa etapa de degradação. O composto de nióbio perde água fortemente ligada a sua estrutura nessa temperatura, o que pode justificar a perda de massa em uma taxa mais elevada. Esse efeito pode ser observado no PU 0,5 % com menos intensidade.

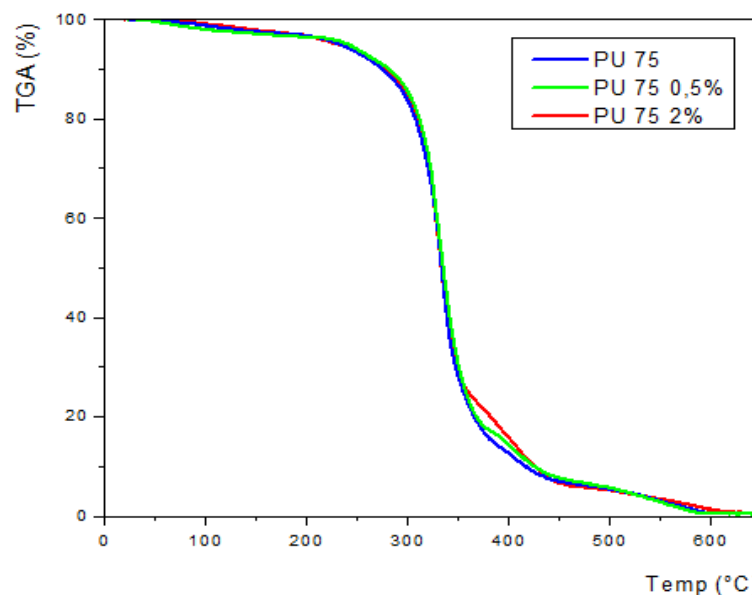


Figura 30 Curvas TG relativas às amostras de PU75 com oxihidróxido de nióbio.

6.2.3 Propriedades Mecânicas

A resistência a tração dos novos filmes contendo aditivo foi testada, sendo os resultados comparados com os demais poliuretanos (Figura 31).

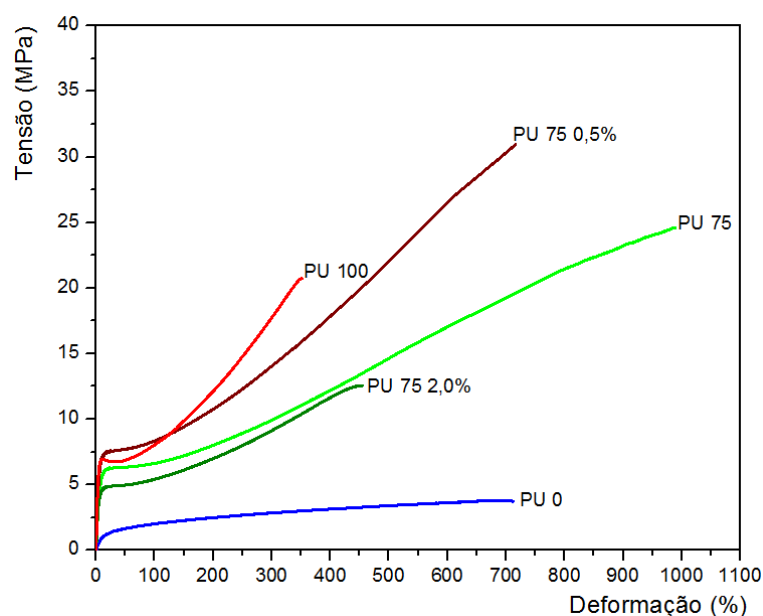


Figura 31 Comparação das propriedades mecânicas entre os PU's aditivados e não aditivados.

Os resultados mostram que a inserção 0,5 % m/m do oxihidróxido de nióbio no PU 75 proporcionou melhoria significativa em sua resistência mecânica, sendo o poliuretano que suportou maior carga durante o ensaio. Entretanto, causou uma

pequena redução da capacidade de deformação quando comparada ao PU 75. Já a inserção de 2 % m/m de aditivo o PU 75 causou diminuição acentuada tanto da resistência mecânica quanto da capacidade de deformação até a ruptura. Os valores estão mostrados na Tabela 13. A inclinação da curva de tensão-deformação durante a deformação plástica também foi calculada para essas amostras. O material com maior inclinação foi o PU 75 0,5, 3,8 MPa. A inclinação do PU 75 2,0 ficou em torno de 2,0 MPa, similar ao do poliuretano PU 75.

De acordo com os resultados discutidos para a série de PU's com diferentes teores de policarbonato, o parâmetro C (inclinação durante a deformação plástica) variou, prioritariamente, com o teor de policarbonato, e foi sugerido que o grau de mistura de fases também poderia influenciar. No caso da série de PU's com aditivos, o teor de policarbonato manteve-se constante, mas o grau de separação de fases variou.

Entretanto, principalmente em relação as propriedades mecânicas, outro fator deve ser considerado no caso de misturas com aditivo: a dispersão do aditivo na matriz. Em geral, para materiais contendo maior teor de aditivos têm-se uma dispersão parcial da carga e a presença de aglomerados de maior tamanho, esses aglomerados funcionam como defeito levando a uma piora das propriedades mecânicas da matriz. Essa hipótese é utilizada para justificar as modificações ocorridas no PU 75 2% quando comparadas ao PU 75, uma vez que as propriedades mecânicas são muito semelhantes nos dois materiais. Para a amostra PU 75 0,5%, considera-se que a dispersão foi mais eficiente devido ao menor teor de carga.

Na Figura 32 estabeleceu-se a comparação entre as propriedades mecânicas dos poliuretanos sintetizados com e sem aditivo, após 15 e 45 dias de processo de envelhecimento acelerado com exposição à radiação UV. Conforme esperado, o material que apresentou as melhores propriedades mecânicas em todos os casos foi o PU 75 com 0,5 % m/m de oxihidróxido de nióbio, maior resistência mecânica e deformação na ruptura. Nota-se que o PU 75 com 2,0 % m/m de aditivo apresentou comportamento similar ao do PU 100. Na Figura 33 estão evidenciados apenas os resultados obtidos com os PU 75, PU 75 0,5% e PU 75 2% m/m.

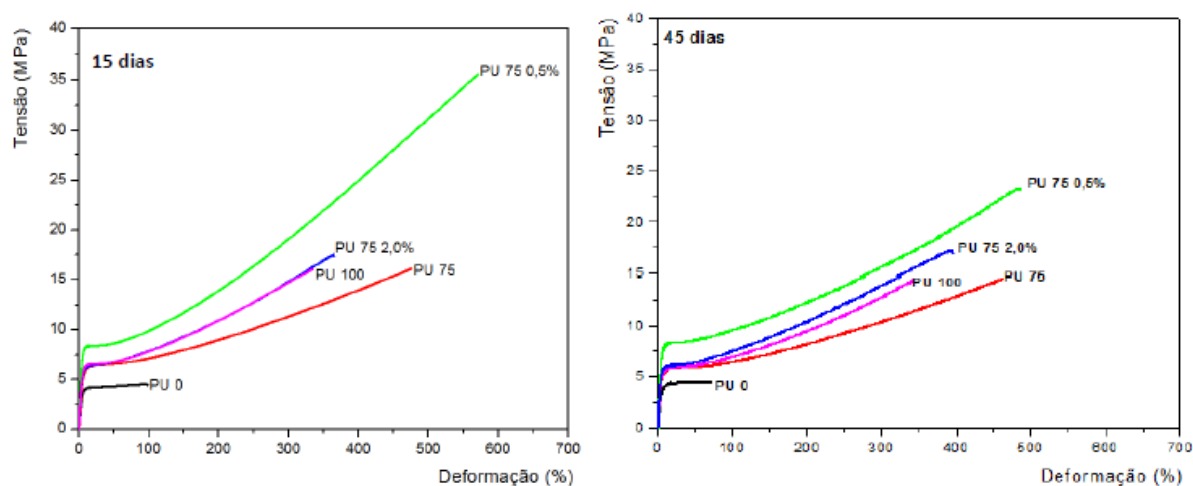


Figura 32 Comparação das propriedades mecânicas entre os PU's aditivados e os não aditivados após 15 e 45 dias de exposição à radiação UV

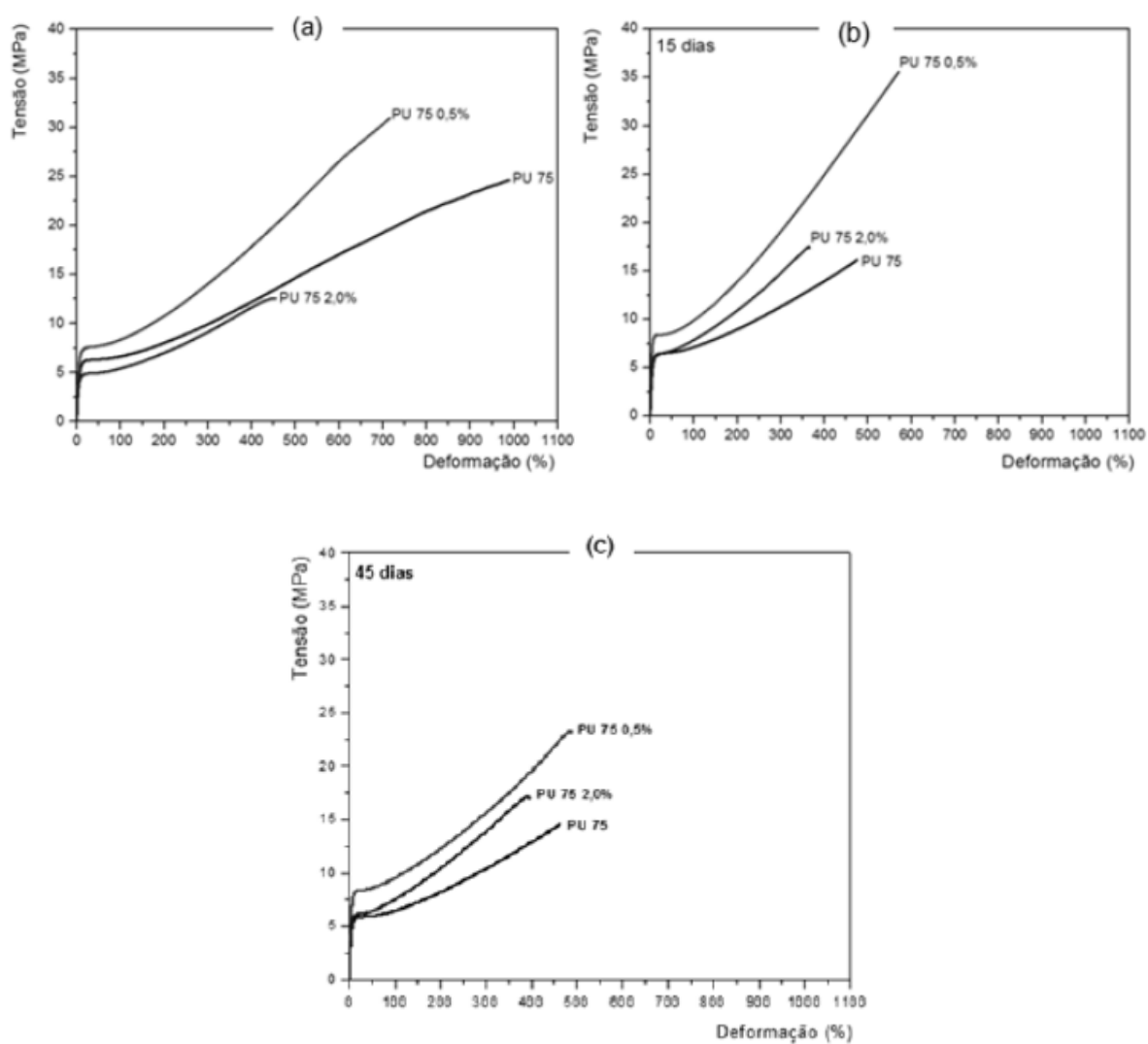


Figura 33 Comparação das propriedades mecânicas entre o PU 75 e os PU 75 com 0,5% e 2,0% de aditivo: (a) sem envelhecimento acelerado, (b) após 15 dias e (c) após 45 dias de exposição à radiação UV.

Após 15 e 45 dias de envelhecimento, os resultados (Tabela 13) mostram que todos os PU's 75 se tornaram mais rígidos, já que o módulo elástico de todas as amostras aumentou. Além disso, verificou-se que a cristalização observada durante a deformação plástica também foi favorecida, devido a maior inclinação da reta. Como já mencionado anteriormente os emaranhados da fase amorfa são rompidos com a exposição à radiação UV, levando a uma organização extra dessa fase.

As amostras contendo oxihidróxido de nióbio, aumentaram sua resistência mecânica em torno de 5 MPa, o que equivale a aproximadamente 16 % de aumento, para o PU 75 0,5% e 28 % para o PU 75 2%. Porém, destaca-se que a tensão de ruptura do PU 75 diminuiu com a exposição à radiação. Com relação ao alongamento na ruptura, nota-se que o PU 75 sem aditivos foi o que apresentou maior queda (41%) dentre todos. A degradação do poliuretano sem aditivo foi mais efetiva, atingindo um estágio de quebra das cadeias e comprometendo as propriedades mecânicas, de maneira geral. No caso do PU aditivado não foi observado piora das propriedades mecânicas, indicando uma ação menos eficiente da radiação na estrutura do polímero.

Esses resultados demonstram que o aditivo foi eficiente para retardar a fotodegradação do poliuretano. Como demonstrado em outros trabalhos do grupo, o oxihidróxido de nióbio atua como fotoestabilizante para polímeros (SOUZA, 2016), absorvendo a radiação UV e impedindo que a mesma seja dissipada para a matriz polimérica. Para a PU 75 2,0% as propriedades mecânicas após 45 dias, variaram menos intensamente, o que está ligado a maior concentração do aditivo nessas amostras.

Tabela 13 Propriedades mecânicas dos filmes de PU 75 puro e aditivados com 0 e 15 e 45 dias de exposição à radiação UV

Tempo de exposição UV	Amostras	Módulo de elasticidade (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento até a ruptura (%)
------------------------------	-----------------	-------------------------------------	--------------------------------	--------------------------------------

0 dias	PU 75	78,5 ± 0,9	24,8 ± 1,88	991 ± 4,51
	PU 75 0,5%	62,5 ± 0,8	30,9 ± 1,43	715 ± 3,25
	PU 75 2%	40,9 ± 0,3	12,5 ± 0,83	453 ± 11,05
15 dias	PU 75	82,7 ± 0,7	19,1 ± 1,44	473 ± 5,81
	PU 75 0,5%	90,0 ± 1,4	35,8 ± 5,17	572 ± 9,19
	PU 75 2%	54,9 ± 0,5	17,4 ± 0,91	364 ± 11,07
45 dias	PU 75	90,3 ± 0,8	16,9 ± 1,35	461 ± 7,51
	PU 75 0,5%	108,8 ± 1,1	23,2 ± 1,26	486 ± 10,47
	PU 75 2%	91,5 ± 1,2	17,1 ± 1,07	392 ± 11,02

6.2.4 Colorimetria

As Tabelas 14 e 15 expõem os resultados obtidos no ensaio de colorimetria das amostras de madeira, que tiveram aplicadas em sua superfície o PU 75 puro e o PU 75 com 0,5 e 2,0% de oxihidróxido de nióbio. As medições foram realizadas antes e posteriormente a exposição a radiação UV, que ocorreu no de 15 e 30 dias de ensaio.

Tabela 14 Medições colorimétricas em escala RGB 255

Amostra	Escala	Sem aplicação de PU	24h após aplicação de PU	15 dias após exposição UV	30 dias após exposição UV
PU 75	R	238	232	176	170
	G	192	181	113	105
	B	139	122	61	56
PU 75 0,5%	R	208	201	172	151
	G	155	151	100	87
	B	101	94	45	43
PU 75 2,0%	R	222	219	169	166
	G	172	169	100	96
	B	115	106	47	46

Tabela 15 Medição de cores das amostras expostas a radiação UV

Amostra	Sem	24h após	15 dias após	30 dias após
---------	-----	----------	--------------	--------------

	aplicação de PU	aplicação de PU	exposição UV	exposição UV
PU 75				
PU 75 0,5%				
PU 75 2,0%				

A aplicação de verniz na madeira proporcionou o escurecimento em todos os casos, uma vez que o parâmetro R tornou-se menor. Em termos percentuais, a amostra que apresentou o menor escurecimento foi de PU 75 2,0% seguida pela de PU 75 e PU 75 0,5%, os valores são 1,3 %, 2,5 e 2,9 %, respectivamente.

O maior escurecimento foi observado com o tempo de 15 dias para todos os materiais. Entretanto, a menor variação percentual, de 14,4 % foi observada para o PU 75 0,5 %, tomando-se como base apenas o parâmetro R. A variação no caso das outras duas amostras foi semelhante, em torno de 24 %.

Conforme pode-se observar, o melhor resultado em termos de proteção a degradação UV, ocorreu para o PU 75 com 2,0% de aditivo, uma vez que este apresentou uma menor variação da cor da amostra, mesmo após 30 dias de envelhecimento.

6.2.5 Imersão

A Figura 34 mostra os resultados obtidos no ensaio de imersão da madeira em água durante 120 horas. Não foram observadas diferenças significativas no teor de água absorvida pelas madeiras revestidas com o verniz. A inserção de oxihidróxido de nióbio o PU 75 % não modificou a absorção de água pelas amostras de madeira. O efeito absorção do verniz pela madeira levando a obstrução de poros é predominante em relação aos demais efeitos que poderiam atuar para reduzir a absorção de água pela madeira.

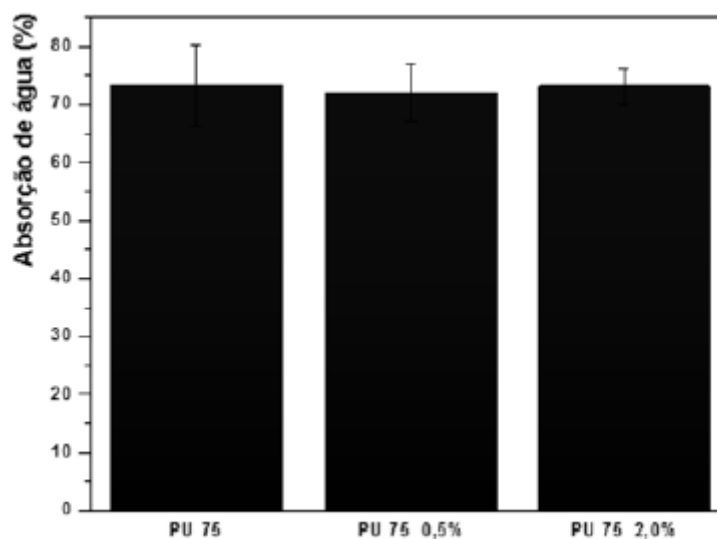


Figura 34 Percentual de água absorvida pelos corpos-de-prova segundo o tratamento com poliuretanas aditivadas

6.2.6 Conclusão

A adição do oxihidróxido de nióbio nos poliuretanos induziu a maior separação de microfase, quando comparado ao PU 75. O que pode ser explicado por uma possível formação de interações envolvendo os átomos de hidrogênios superficiais do composto de nióbio e os átomos de oxigênio do poliál. As amostras contendo oxihidróxido de nióbio aumentaram a resistência mecânica do poliuretano 75 % m/m.

Posteriormente a exposição a radiação UV, os resultados mostram que todos os PU's 75 se tornaram mais rígidos, já que o módulo elástico de todas as amostras aumentou. Além disso, verificou-se que a cristalização observada durante a deformação plástica também foi favorecida, devido a maior inclinação da reta. Como já mencionado anteriormente os emaranhados da fase amorfa são rompidos com a exposição à radiação UV, levando a uma organização extra dessa fase. A degradação do poliuretano sem aditivo foi mais efetiva, atingindo um estágio maior de quebra das cadeias e comprometendo as propriedades mecânicas, de maneira geral. No caso do PU aditivado, não foi observado piora das propriedades mecânicas, Esses resultados demonstram que o aditivo foi eficiente para retardar a fotodegradação do poliuretano.

Apesar de ter apresentado, o melhor resultado em termos de proteção a degradação UV, o PU 75 com 2,0%, foi o que apresentou maior separação de fases, e piores propriedades mecânicas. Este fator pode estar associado diretamente ao excesso de oxihidróxido de nióbio na matriz polimérica, agindo como defeito na estrutura se tornando propagador de tensões e consequentemente diminuindo a resistência mecânica.

A inclusão do oxihidróxido de nióbio com 0,5% m/m apresentou resultados promissores, uma vez que após exposição à radiação UV, o filme apresentou boa resistência mecânica.

REFERÊNCIAS

AYRES, E. Desenvolvimento de Poliuretanos Modificados a partir da Inserção de Entidades Inorgânicas. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2002. 189p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais).

AYRES, E. Poliuretanos e nanocompósitos biodegradáveis derivados de dispersões aquosas projetados para aplicações biomédicas. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2006. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e Materiais).

BANCO NACIONAL DO DESENVOLVIMENTO (BNDES). Potencial de diversificação da indústria química Brasileira - Relatório 4. Rio de Janeiro, 2014

BHARGAVA, S.; KUBOTA, M.; LEWIS, R.; ADVANI S.; PRASAD A.; DEITZEL J. Ultraviolet, water, and thermal aging studies of a waterborne polyurethane elastomer based high reflectivity coating. Progress in Organic Coatings, v. 79, p. 75-82, 2015.

CALLISTER, W. Introdução a Ciência e Engenharia dos Materiais. 7ª Edição. John Wiley e Sons, Inc., 2007.

CARVALHO, A. Madeiras Portuguesas, Volume I. Instituto Florestal, 1996.

CERCHIARI, A. M. F. et al. Avaliação de produtos para impermeabilização da madeira. 2001

CHATTOPADHYAY, D. K.; SREEDHAR, B.; RAJU, K. V. S. N. The phase mixing studies on moisture cured polyurethane-ureas during cure. Polymer, v. 47, n. 11, p. 3814-3825, 2006.

CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. Progress in Polymer Science, v. 32, p. 352-418, 2007.

CONCEIÇÃO, T. Estudo da produção de enzimas ligninolíticas por fungos agaricomycetes cultivados em resíduos agro-industriais do estado da Bahia. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Feira de Santana. Feira de Santana, BA. 2010.

COUTINHO, F.; DELPECH, M.; SANTOS C.; ALMEIDA R. Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretanos à base de copolímeros em bloco de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico). Quim. Nova, Vol. 31, No. 6, 1437-1443, 2008.

COUTINHO, F.; DELPECH, M.; GARCIA, M.; Avaliação das propriedades mecânicas e da permeabilidade a gases de membranas obtidas a partir de dispersões aquosas de poliuretanos à base de polibutadieno líquido hidroxilado Polím.: Ciên.Tecnol. 2004, 14, 234.

CHRISTOPHER, L.; YAO, B.; JI, Y. Lignin biodegradation with laccase-mediator systems. Frontiers in Energy Research, v. 2, p. 12, 2014.

CRISTEA, M.; RIEDL B.; BLANCHETA P., Effect of addition of nanosized UV absorbers on the physico-mechanical and thermal properties of an exterior waterborne stain for wood, Progress in Organic Coatings 72, 755–762, 2011.

CRUZ, H. Patologia, avaliação e conservação de estruturas de madeira. Curso livre internacional de património, 2001.

DA SILVA, V. Síntese e caracterização de nanocompósitos poliuretano/dióxido de titânio. 2012. Tese de Doutorado. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DELPECH, M. Síntese e caracterização de poliuretanos obtidos como dispersões aquosas. Tese de Doutorado. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano-IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 1996.

EBRAHIMI, M.; BARIKANI, M.; MOHAGHEGH, S. Synthesis and properties of ionic polyurethane dispersions: influence of polyol molecular weight. *Iran. Polym. J.*, v. 15, n. 4, p. 323-330, 2006.

FENGEL, D., WEGENER, G. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter & Co, Berlin, 1989.

FERNANDES, I. Dispersões aquosas de poliuretano e poliuretano-ureia. Concepção do produto e metodologias de caracterização. Tese de Doutorado. Instituto Politécnico de Bragança, Escola Superior de Tecnologia e de Gestão. 2008.

FERREIRA, C. Controlo de Qualidade em Tintas e Vernizes por Espectroscopia de Infravermelho Próximo. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Porto, Portugal. 2014.

FONTANELLA, I.; OLIVEIRA, APN de; HOTZA, D. Recobrimentos poliméricos hidrofóbicos sobre isoladores elétricos de porcelana. *Revista Matéria*, v. 13, n. 4, p. 624-635, 2008.

GRAZIOLA, F., DI MAGGIO R., GIRARDI F., CALLONE E. Three-components organic-inorganic hybrid materials as protective coatings for wood: Optimisation, synthesis, and characterisation. *Progress in Organic Coatings*, v. 74, n. 3, p. 479-490, 2012.

GONG, B. and PARSONS, G. N. Quantitative in situ infrared analysis of reactions between trimethylaluminum and polymers during Al_2O_3 atomic layer deposition *Journal of Materials Chemistry*, 15672-15682, 22, 2012.

GONZALEZ, H. Estudos da degradação fotoquímica e enzimática de ligninas. Tese de Doutorado. Instituto de Química - UNICAMP, Campinas, SP, Brasil. 1986.

HRDLÍČKA, Z., KUTA, A., POREBA, R., & ŠPÍRKOVÁ, M. Polycarbonate-based polyurethane elastomers: temperature-dependence of tensile properties. *Chemical Papers*, v. 68, n. 2, p. 233-238, 2014.

JANG, Y., JHON, Y., CHEONG, I., KIM, J. Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion. *Colloids and Surfaces*, v. 196, p. 135-143, 2002.

KIM, B. Aqueous polyurethane dispersion. *Colloid Polymer Science* 274, 599- 611. 1996.

KLEMAN-LEYER, K. AGOSIN, E., CONNER, A., KIRK, T. Changes in molecular size distribution of cellulose during attack by white rot and brown rot fungi. *Applied and environmental microbiology*, v. 58, n. 4, p. 1266-1270, 1992.

KOJIO, K., NONAKA, Y., MASUBUCHI, T., & FURUKAWA, M. Effect of the composition ratio of copolymerized poly (carbonate) glycol on the microphase separated structures and mechanical properties of polyurethane elastomers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 42, n. 24, p. 4448-4458, 2004.

KRÓL, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Progress in Materials Science*. v 52, p. 915-1015, 2007.

LANDO, G.. Estudo da biodegradação por fungos filamentosos de poliuretano modificado superficialmente por irradiação UV assistida. Tese de Mestrado. Porto Alegre, 2013.

LEITÃO, R. Avaliação da eficácia de produtos inovadores de proteção da madeira para exteriores. 2015.

LI, K., PENG, J., ZHANG, M., HENG, J., LI, D., MU C. Comparative study of the effects of anatase and rutile titanium dioxide nanoparticles on the structure and properties of waterborne polyurethane. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 470, p. 92-99, 2015.

LIONETTO, F., DEL SOLE, R., CANNOLETTA, D., VASAPOLLO, G., MAFFEZZOLI A. Monitoring wood degradation during weathering by cellulose crystallinity. *Materials*, v. 5, n. 10, p. 1910-1922, 2012.

LOPES, O.; MENDONÇA, V.; DE , SILVA, F.; PARIS E.; e RIBEIRO C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Quim. Nova*, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015.

MAGALHÃES, L. Desenvolvimento de Dispersões Aquosas Poliuretânicas: Estudo da Influência das Variáveis Reacionais, Tese de Mestrado, CTC-IQ, UERJ, Brasil. 2006.

MARQUES, E. Estudo da Influência das Condições de Operação do Torno na Qualidade Final do Produto Madeira. Tese de Mestrado, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa, Portugal, 2006.

MARTINS, D. Caracterização de madeiras exóticas para acabamento com vernizes aquosos. 2012.

MENDES, A. A degradação da madeira e sua preservação. Brasília, Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal/Departamento de Pesquisas-Laboratório de Produtos Florestais, 1988.

MUMTAZ, F., ZUBER, M., ZIA, K., JAMIL, T., HUSSAIN R. Synthesis and properties of aqueous polyurethane dispersions: Influence of molecular weight of polyethylene glycol. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 30, n. 12, p. 2259-2263, 2013

OLIVEIRA, D. Especificações de acabamentos pintados ou envernizados para elementos construtivos exteriores em madeira. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Faculdade de engenharia da universidade do Porto. 2008.

OLIVEIRA, V. Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretano. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Faculdade de

Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008. p.110

PACIOS, V., JOFRE-RECHE J., COLERA, M., COSTA, V., MARTÍNEZ, J. Propiedades comparativas de adhesivos acuosos de poliuretano obtenidos con polioles de diferente naturaleza. *Innovaciones Científicas en Adhesión*, 2013.

PEREIRA, H. Celulose e Hemicelulose da Madeira, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa (1982).

PHILIPP, C.; ESCHIG, S. Waterborne polyurethane wood coatings based on rapeseed fatty acid methyl esters. *Progress in Organic Coatings*, v. 74, n. 4, p. 705-711, 2012.

POATYA, B.; VARDANYANA V.; WILCZAKA, L.; CHAUVE G., RIEDL B. Modification of cellulose nanocrystals as reinforcement derivatives for wood coatings, *Progress in Organic Coatings* 77, 813–820, 2014.

SANO, E., ROSA, R., BRITO, J., FERREIRA, L., BEZERRA, H. Mapeamento da cobertura vegetal natural e antrópica do bioma Cerrado por meio de imagens Landsat ETM+. *Anais do Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*. INPE, Natal, p. 1199-1206, 2009.

SANTOS, C. Compósitos ternários de poliuretano-TiO₂-SiO₂: preparação, caracterização e degradação. 2014.

SANTOS, J.; DUARTE, C. Degradação e proteção superficial da madeira em exterior. *Corrosão e Protecção de Materiais*, v. 32, n. 1, p. 10-18, 2013.

SCHALLER, C., ROGEZ, D., New approaches in wood coating stabilization. *Journal of Coatings Technology and Research*, v. 4, n. 4, 2007 p. 401-409.

SILVA, B. Superfícies em madeira e qualidade do ar. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Construção Civil, Universidade Federal do Parana, 2012.

SOUSA, F. Estudo do envernizamento de madeiras exóticas com vernizes aquosos. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Faculdade de engenharia da universidade do Porto. 2012.

SOUZA, S.; PEREIRA, I.; OLIVEIRA, L.; BOAVENTURA,; RANGEL, A.; RODRIGUES, A.; OREFICE,, R.; PATRICIO, P. Nanostructured oxyhydroxide niobium (NbO_2OH) as UV radiation protector for polypropylene. RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences, v. 6, p. 5040-5048, 2016.

ŠPÍRKOVÁ, M., POREBA, R., PAVLIČEVIĆ, J., KOBERA, L., BALDRIAN, J., PEKÁREK, M. Aliphatic polycarbonate based polyurethane elastomers and nanocomposites. I. The influence of hard segment content and macrodiol constitution on bottom up self assembly. Journal of Applied Polymer Science, 126(3), 1016-1030 Department, Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, 2012.

STANFORD, J.; STILL, R.; WILKINSON, A.. Effects of segment prepolymer functionality on structure development in RIM copolymers. Polymer, v. 36, n. 18, p. 3555-3564, 1995.

TOKIWA, Y. CALABIA, B. UGWU, C., AIBA, S. Biodegradability of plastics. International journal of molecular sciences, v. 10, n. 9, p. 3722-3742, 2009.

VINCENT, B.; NATARAJAN, B.. Waterborne Polyurethane from Polycaprolactone and Tetramethylxylene Diisocyanate: Synthesis by Varying NCO/OH Ratio and Its Characterization as Wood Coatings. Open Journal of Organic Polymer Materials, v. 2014.

VILAR, W. Química e tecnologia dos poliuretanos. 3ª ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2005. 400 p.

YUAN, Y; LEE, R. Contact Angle and Wetting Properties. SPRINGER SERIES IN SURFACE SCIENCES, p. 1, 2013.

ZHANG, X. et al. Antimicrobial activities of hydrophilic polyurethane/titanium dioxide complex film under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 199, n. 2, p. 123-129, 2008.

ZHANG, L. Preparation and Characterization of Low-gloss Waterborne Polyurethane Coatings. *Internacional Conference on Logistics Engineering, Management and Computer Science*. Shenyang, China, 2015.

ZIEGLER, G.; JAMES, D.; SÖRENSEN, K. Aqueous polyurethane dispersion. U.S. Patent n. 9,034,981, 19 maio 2015.