

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

MARINA CARDOZO VASCO
VANESSA XAVIER DE FARIA TAMBANI

**AVALIAÇÃO DA ADESIVIDADE DE POLIURETANA DERIVADA DE
ÓLEO DE MAMONA EM SUPERFÍCIE METÁLICA POR INDENTAÇÃO
INSTRUMENTADA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2012

MARINA CARDOZO VASCO
VANESSA XAVIER DE FARIA TAMBANI

**AVALIAÇÃO DA ADESIVIDADE DE POLIURETANA DERIVADA DE
ÓLEO DE MAMONA EM SUPERFÍCIE METÁLICA POR INDENTAÇÃO
INSTRUMENTADA**

Monografia do Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do curso de Engenharia Industrial Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Mauro do Nascimento
Co-Orientadora: Prof^a. Dra. Elaine Azevedo

CURITIBA
2012

DEDICATÓRIA

Para as nossas famílias.
As de sangue e as de coração.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer as nossas famílias, de sangue e de coração, que foram sempre sinônimos de portos seguros, amigos, guerreiros e exemplos de vida.

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

Aos insubstituíveis Thiago El Ghos de Lara e Fabrício Cavalcante Tambani pela infindável paciência e força transmitida, seja num abraço ou num telefonema. Obrigada por permanecerem de mãos dadas.

Ao Prof. Dr. Eduardo Mauro do Nascimento, pela orientação.

A co-orientadora e amiga Prof^a. Dr^a. Elaine Azevedo pela inspiração para a realização deste trabalho, além de todo o apoio, esclarecimento, esforço e chocolates tão generosamente fornecidos durante nosso convívio.

Ao Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Superfícies e Filmes Finos da UFPR, em especial ao Prof. Dr. Carlos Lepiensi, pela disponibilização dos equipamentos e todos os recursos necessários à realização deste trabalho.

A Sara Blunk pela realização dos ensaios de nanoindentação e orientações quanto à interpretação dos resultados.

Ao Grupo de Química Analítica e de Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química de São Carlos, em especial ao Dr. Salvador Claro Neto e ao Prof. Dr. Gilberto Orivaldo Chierice pela realização das análises térmicas e disponibilização da poliuretana.

Ao Laboratório de Metrologia da UTFPR, especialmente ao Prof. Walter Mikos e à Blanceliz Higashino de Lima.

Ao Grupo de Materiais da UTFPR, pela disponibilização dos equipamentos e espaço físico necessário para a realização dos experimentos.

Aos estagiários e alunos de iniciação científica do GrMatS, em especial ao Jefferson Boiczuk e ao Luis Gustavo Stocco, pela boa vontade na preparação das amostras e pelo excelente convívio.

Aos amigos Alexandre José Gonçalves e Roberto Luís de Assumpção, por tudo.

Aos professores e amigos do curso de Engenharia Industrial Mecânica e do Departamento Acadêmico de Mecânica da UTFPR.

A Fundação Araucária, FAPESP, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro no desenvolvimento deste trabalho.

A todos que de alguma maneira desprenderam esforços para que nossos objetivos fossem atingidos.

RESUMO

Tambani, Vanessa; Vasco, Marina. **Avaliação da adesividade de poliuretana derivada de óleo de mamona em superfície metálica por indentação instrumentada**. 2012. 78 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Graduação em Engenharia Industrial Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

A corrosão se faz presente das mais diversas formas em nosso cotidiano, causando graves prejuízos econômicos, sendo usual a utilização de filmes poliméricos depositados nas superfícies metálicas para a sua proteção. Neste trabalho estudou-se a adesividade de filmes de poliuretana (PU) a base de óleo de mamona, com variação na proporção polioli/pré-polímero, em superfícies metálicas de aço ABNT 1020 com rugosidades diversas. Para tanto, foram utilizados ensaios de rugosidade e indentação instrumentada, além de observações do risco através de microscopia ótica e MEV. O objetivo do trabalho foi atingir uma combinação entre composição e rugosidade ótima, de maneira que não ocorresse descolamento do filme. Não houve falha de adesão em nenhuma das amostras, apesar disso, não foi possível determinar uma única combinação ótima entre as diferentes rugosidades e as composições do polímero. Independentemente do acabamento superficial, os filmes de proporção de polioli/pré-polímero de 1,0:1,0 tiveram o mesmo comportamento no ensaio de riscamento, evidenciado pela mesma profundidade de penetração observada no perfil após o risco. Estes filmes se mostraram mais adequados para revestimento metálico, uma vez que foi a única proporção polioli/pré-polímero em que as amostras não apresentaram delaminação.

Palavras-chave: filmes protetivos, poliuretana, adesividade, rugosidade.

ABSTRACT

Tambani, Vanessa; Vasco, Marina. **Evaluation of adhesion of polyurethane derived from castor oil on metal surface by instrumented indentation**. 2012. 78 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) –Graduação em Engenharia Industrial Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

The corrosion is present in many different ways in our daily lives, causing severe economic losses, with the usual use of polymer films deposited on metal surfaces for their protection. This project proposes to study the adhesion of polyurethane film (PU) derived from castor oil, with variation in the ratio of NCO / OH on metal surfaces of ABNT 1020 steel with different roughness. For this, were used roughness tests and instrumented indentation, and observations of scratch tests by optical microscopy and SEM. The objective was to achieve a combination composition and roughness, so that there is no detachment of the film. There was no adhesion failure in any of the samples, despite this, it was not possible to determine a single optimal combination between the roughness and different compositions of polymer. Regardless of the surface finish, the films of proportion of polyol / prepolymer 1.0:1.0 had the same behavior in the nanoscratch test, as evidenced by the same penetration depth observed in the profile after the scratch. These films were more suitable for metal plating, as that was the only ratio polyol / prepolymer in which the samples showed no delamination.

Keywords: protective films, polyurethane, adhesion, roughness.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Formação do grupo uretano pela reação entre o grupo isocianato e álcool Fonte: (Plepis 1992)	21
Figura 2 - Molécula do triglicéride do ácido ricinoleico Fonte: (Azevedo 2009)	23
Figura 3 - Representação esquemática das forças de adesão e coesão entre dois substratos unidos por um aderente	25
Figura 4 - Ilustração de diferentes ângulos de contato entre adesivo e substrato	26
Figura 5 - Exemplo de perfil de rugosidade	27
Figura 6 - Representação esquemática da disposição das indentações no ensaio de Indentação Instrumentada	30
Figura 7 - Representação esquemática de um teste de aderência	30
Figura 8 - Principais técnicas termo-analíticas	31
Figura 9 - Fluxo de processos de obtenção de amostras e análise de adesividade	33
Figura 10 - Balança de precisão Marte AL 500	35
Figura 11 - Amostra metálica embutida em baquelite	36
Figura 12 - Lixadeira Struers Knuth Rotor 3 – Laboratório de Materiais UTFPR	36
Figura 13 - Politriz automática Buehler EcoMet 250 – Laboratório de Materiais UTFPR	37
Figura 14 - Rugosímetro Instrutherm RP 200	38
Figura 15 – (a) Microscopia ótica das indentações feitas com a ponta Berkovich com carga máxima de 400 mN e separação entre as impressões de 200µm; (b) Microscopia eletrônica de varredura de uma indentação com carga de 40 mN	43
Figura 16 – Curva de Dureza x Profundidade de Penetração das amostras 1, 4, 7 e 10, amostras com proporção NCO-OH de 0,9:1,0	43
Figura 17 – Curva de Dureza x Profundidade de Penetração das amostras 2, 5, 8 e 11, amostras com proporção NCO-OH de 1,0:1,0	44
Figura 18 – Curva de Dureza x Profundidade de Penetração das amostras 3, 6, 9 e 12, amostras com proporção NCO-OH de 1,1:1,0	45
Figura 19 – Curva de Módulo Elástico x Profundidade de Penetração das amostras 1, 4, 7 e 10, com proporção NCO-OH de 0,9:1,0	47
Figura 20 – Curva de Módulo Elástico x Profundidade de Penetração das amostras 2, 5, 8 e 11, amostras com proporção NCO-OH de 1,0:1,0	48

Figura 21 – Curva de Módulo Elástico x Profundidade de Penetração das amostras 3, 6, 9 e 12, amostras com proporção NCO-OH de 1,1:1,0	49
Figura 22 - (a) Curva de profundidade de penetração versus distância percorrida da amostra 2; (b) micrografia do ensaio de risco da amostra 2	50
Figura 23 - (a) Curva de profundidade de penetração versus distância percorrida da amostra 5; (b) micrografia ótica do ensaio de risco da amostra 5	51
Figura 24 - (a) Curva de profundidade de penetração versus distância percorrida da amostra 8; (b) microscopia eletrônica de varredura (MEV) do ensaio de risco da amostra 8	53
Figura 25 - (a) Curva de profundidade de penetração versus distância percorrida da amostra 11; (b) micrografia ótica do ensaio de risco da amostra 11	54
Figura 26 - (a) Curva de profundidade de penetração versus distância percorrida da amostra 1; (b) micrografia ótica do ensaio de risco da amostra 1	56
Figura 27 - (a) Curva de profundidade de penetração versus distância percorrida da amostra 3; (b) micrografia ótica do ensaio de risco da amostra 3	57
Figura 28 - Curva TG/DTG da amostra de poliuretano proporção 0,9:1,0 em peso de polioli/pré polímero	58
Figura 29 - Curva TG/DTG da amostra de poliuretano proporção 1,0:1,0 em peso de polioli/pré polímero	59
Figura 30 – Curva TG/DTG da amostra de poliuretano proporção 1,1:1,0 em peso de polioli/pré polímero	60
Figura 31 - Curva dinâmico mecânica das amostras de poliuretana (a) 0,9:1,0 (b) 1,0:1,0 (c) 1,1:1,0	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Identificação das amostras	34
Tabela 2 - Média das rugosidades medidas para cada amostra	40
Tabela 3 - Profundidade de penetração máxima durante o risco e no perfil após o risco	55

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANVISA – Agência nacional de vigilância sanitária

ASTM – American Standards for Testing and Materials

COVs – Compostos orgânicos voláteis

DMA – Análise Dinâmico-Mecânica

GrMaTS – Grupo de Materiais Tribologia e Superfícies

IQSC – Instituto de Química de São Carlos

LabNano – Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Filmes Finos

MDI – Difenil metano diisocianato

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NR – Norma regulatória

PU – Poliuretana

Ra – Rugosidade média

Tg – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise Termogravimétrica

Tm - Temperatura de Fusão Cristalina

UFPR – Universidade Federal do Paraná

USP – Universidade de São Paulo

UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

UVA – Radiação Ultravioleta A

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
1.1.	Objetivo	17
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1.	Filmes protetivos para metais	19
2.1.1.	Revestimentos metálicos	19
2.1.2.	Revestimentos não metálicos inorgânicos	20
2.1.3.	Revestimentos não metálicos orgânicos ou poliméricos	20
2.2.	Polímeros	20
2.2.1.	Poliuretana derivada de óleo de mamona	22
2.3.	Adesividade	24
2.4.	Rugosidade	27
2.4.1.	Relação entre Rugosidade e Aderência	28
2.5.	Indentação Instrumentada	28
2.6.	Análise Térmica de Polímeros	31
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1.	Fluxo de Processos	33
3.2.	Amostras	33
3.3.	Polímero	34
3.4.	Amostras metálicas	35
3.4.1.	Lixamento prévio	36
3.4.2.	Polimento	37
3.4.3.	Lixamento final	37
3.4.4.	Medida de rugosidade das amostras metálicas	38
3.5.	Deposição da PU na amostra	38
3.6.	Indentação instrumentada	39

3.7. Análise Térmica	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1. Rugosidade das Amostras Metálicas	40
4.2. Dureza e Módulo Elástico	41
4.3. Riscamento	50
4.4. Análise Térmica	58
5. CONCLUSÕES	64
6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	65
BIBLIOGRAFIA	66
APÊNDICE A	74
APÊNDICE B	75

1. INTRODUÇÃO

A corrosão é um tipo de deterioração que pode ser facilmente encontrada em estruturas e mecanismos metálicos (CESEC UFPR, 2001). Do ponto de vista econômico, os prejuízos causados por este fenômeno atingem custos altos, resultando em consideráveis desperdícios de investimento (Merçon, 2004).

Existem tipos diversos de corrosão, que podem ser classificadas de acordo com sua morfologia ou com o meio em que ocorrem. Morfologicamente, são classificadas entre Uniforme, por Placas, Aoveolar, por Pites, em Frestas, entre outras (Ponte, 2003), já quanto ao meio, pode-se citar a corrosão Eletroquímica, Química ou Seca e Eletrolítica (Merçon, 2004) (Ponte, 2003). Da mesma maneira, para cada tipo de processo corrosivo há um método de proteção que melhor se aplica, porém, de maneira geral os mais comuns são os tratamentos superficiais, a proteção catódica, os revestimentos e os inibidores de corrosão (Merçon, 2004).

Filmes poliméricos são amplamente utilizados como revestimentos para proteção superficial em metais nas mais diversas aplicações (Panossian, 1993). É comum a aplicação de tintas, como as epoxídicas e o zarcão, para a proteção de itens como tubulações industriais, grades e portões (Merçon, 2004). Porém a síntese de polímeros é, normalmente, um processo agressivo tanto ao meio ambiente quanto ao operador (Heuser, et al., 2007), devido à grande quantidade de solventes tóxicos adicionada, como formaldeídos, xileno e tolueno (Canevarolo, 2002; Vilar, 2004; Toraason, et al., 2005). Os danos provenientes dessas substâncias variam, abrangendo desde o desconforto, causado por irritações nas vias aéreas e na pele, dores de cabeça, cansaço e perda de concentração (Gioda, 2003), até de perdas auditivas (Fuente, 2006) e o possível aparecimento de diversos tipos de câncer (Rodrigues, et al., 2007; Nakai, et al., 2003; Brauch, et al., 2004).

Com o objetivo de minimizar estes efeitos existem diversos tipos de polímeros não derivados de petróleo em estudo, como derivados de amido proveniente de arroz e batata (Pizzi, 2006) e de óleos insaturados (Petrovic, et al., 1999). Aqueles derivados de proteínas de soja (Yuan, 2007) (Amaral-Labat, et al., 2008) e de arroz e batata têm o inconveniente de suas matérias-primas serem utilizadas primeiramente como alimentos.

A poliuretana derivada do óleo de mamona apresenta várias vantagens em relação a outros tipos de polímeros derivados de vegetais, especialmente por sua

matéria-prima não ser utilizada como óleo comestível. Ela também proporciona uma grande versatilidade de produtos, dependendo da maneira como o óleo é processado. Dela podem resultar polímeros com as mais diversas propriedades, desde aquelas necessárias para a utilização em componentes eletrônicos e compósitos piezoelétricos (Azevedo, 1999) até aglomerante para reciclagem de borracha de pneus (Rodrigues Jorge, 2004), além de implantes ortopédicos, ortodônticos e de córnea (Silvestre Filho, 2001; Calixto, 2001; Leite, 2007). Ela pode também ser biodegradável (Cangemi, 2006). O adesivo de poliuretana tem as vantagens de não emanar solventes e possuir boa resistência à radiação ultravioleta (UVA) (Azevedo, 2009).

A combinação das necessidades de proteção anticorrosiva em superfícies metálicas, através da aplicação de revestimentos, e da não utilização de materiais que exalem vapores de solventes tóxicos faz com que a utilização de poliuretana derivada de óleo de mamona seja uma alternativa viável como filme protetivo.

Segundo Cangemi (2010) a poliuretana (PU) derivada do óleo de mamona é biodegradável e não é necessária a adição de compostos orgânicos voláteis na sua composição, tornando-a uma alternativa verde a polímeros tradicionalmente utilizados como filmes protetivos para substratos metálicos, além de ser versátil, permitindo uma gama de combinações entre a quantidade de seus componentes – isocianato e polioliol - que geram desde espumas até adesivos.

1.1. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi avaliar a adesividade da PU derivada de óleo de mamona com diferentes composições de polioliol/pré-polímero sobre superfícies de aço ABNT 1020 de rugosidades variadas, buscando atingir uma combinação ótima entre composição e rugosidade, de maneira que não ocorra descolamento do filme. Também foi estudado o comportamento mecânico e térmico desta PU com as variações de polioliol/pré-polímero, utilizando-se as técnicas de Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) e Análise Termogravimétrica (TGA).

No Capítulo 2 serão apresentados os principais conceitos utilizados para fundamentar a discussão dos resultados obtidos neste trabalho. No Capítulo 3 serão descritos os materiais e métodos utilizados para obter as amostras de filmes de

poliuretana depositados sobre substrato metálico. No Capítulo 4, são apresentados os resultados experimentais e as discussões. No Capítulo 5, apresentam-se as conclusões dos resultados obtidos e, além disso, são sugeridas algumas propostas para trabalhos futuros.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão abordados alguns conceitos e definições relacionados ao estudo da adesividade de polímeros em substratos metálicos. Primeiramente serão introduzidos os filmes protetivos para metais mais comumente utilizados, após isso, apresentados conceitos básicos relativos aos polímeros, com foco nas poliuretanas e, mais especificamente, na poliuretana derivada de óleo de mamona. Também serão abordadas técnicas de medição de adesividade e de caracterização térmica de polímeros, assim como noções relativas aos métodos de medição de propriedades de filmes finos.

2.1. Filmes protetivos para metais

A corrosão é um tipo de deterioração que atinge os metais nos mais variados meios, e é responsável por perdas econômicas bastante significativas (Merçon, 2004) (CESEC UFPR, 2001). Para proteção destas superfícies, o método mais comum é a aplicação de revestimentos protetivos (Panossian, 1993), sendo que eles podem ser classificados em (Bagatoli, 2008):

- Metálicos;
- Não metálicos inorgânicos;
- Não metálicos orgânicos ou poliméricos.

A seguir será realizada uma breve explicação acerca de cada um destes grupos, com foco no último deles, devido ao fato de este trabalho se tratar deste tipo de revestimento.

2.1.1. Revestimentos metálicos

Segundo Panossian (1993) “Metais aplicados sobre substratos metálicos ou não metálicos com espessuras consideravelmente mais baixas do que as do substrato são denominados revestimentos metálicos.”.

A aderência destes filmes ao substrato é função tanto das condições de pré-tratamento da superfície quanto da maneira como os mesmos foram aplicados (Panossian, 1993). Quando se utilizam procedimentos adequados, estes filmes se revelam bastantes satisfatórios no que compete aos resultados de aderência. Porém

existem casos, como a deposição de cobre em substrato de aço através de banhos ácidos, em que mesmo com um pré-tratamento adequado a aderência se mostrará problemática (Panossian, 1993).

Além do mais, independentemente da maneira como a deposição é realizada os revestimentos metálicos sempre possuem descontinuidades, capazes de expor o substrato à ação do meio corrosivo (Panossian, 1993).

2.1.2. Revestimentos não metálicos inorgânicos

Os revestimentos não metálicos inorgânicos são aqueles constituídos de compostos inorgânicos, como sais ou óxidos, que são depositados diretamente na superfície metálica ou formados sobre essa superfície. Os mais usados na proteção contra corrosão são: esmaltes vitrosos, vidros, porcelanas, cimentos, óxidos, carbetos, nitretos, boretos e silicetos (Gentil, 1996).

2.1.3. Revestimentos não metálicos orgânicos ou poliméricos

A aplicação de revestimentos não metálicos orgânicos ou poliméricos é um dos métodos de controle de corrosão mais utilizados (Vérges, 2005). Isso se deve ao fato de possuírem grande facilidade de aplicação e de manutenção, além de uma relação custo benefício atraente (Gentil, 1996).

Os filmes poliméricos, como as tintas de base epoxídica, acrílica ou poliuretânica, são alguns dos mais utilizados, sendo que as poliuretanas são um dos grupos poliméricos mais versáteis (Lopes, 2007).

2.2. Polímeros

A palavra polímero vem do grego poli (muitos) e mero (repetição). Assim, um polímero é um material formado por muitas unidades repetidas, os meros, unidos por ligações covalentes um após o outro (Mano, 1991).

Segundo o extenso levantamento histórico realizado por Léa Lopes (2007), os primeiros registros de utilização de polímeros são datados de 3000 anos antes de Cristo pelos Egípcios, que retiravam goma arábica de essências florestais. Até meados de 1800 D.C. os polímeros utilizados mundialmente eram provenientes de

fontes naturais, como a seiva da seringueira, âmbar e colas feitas a partir de chifres e ossos.

Desde a descoberta da vulcanização em 1839 até meados de 1970 as principais matérias-primas para a fabricação de polímeros eram os derivados de petróleo. O grande impulsionador de produção destes materiais foi a Segunda Guerra Mundial na década de 1940, que fez com que a síntese de polímeros atingisse escalas industriais. A partir de então, produtos de origem polimérica foram incorporados ao cotidiano da população mundial, sendo implantados em todos os segmentos da indústria. Um dos tipos de polímeros de maior versatilidade é a poliuretana, a qual possui aplicações em diversos ramos e é uma das bases de filmes protetivos mais utilizada. A reação de polimerização é ilustrada esquematicamente na Figura 1.

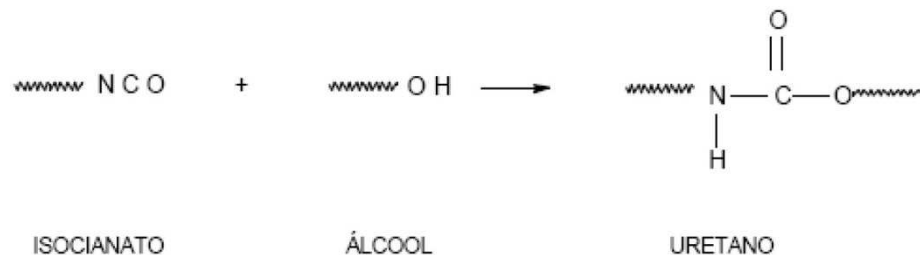


Figura 1 - Formação do grupo uretano pela reação entre o grupo isocianato e álcool
Fonte: (Plepis 1992)

Com a crise do petróleo de 1974 a 1979 aumentou o interesse pela reciclagem ou reutilização desses materiais e pela reformulação de polímeros já existentes, otimizando as propriedades dos mesmos (American Chemistry Council, 2005) (Crain Communications Inc., 2007) (Polymer Plastics Company, 2000). Nas décadas de 1980 e 1990 foram realizadas diversas pesquisas tendo como base a produção de polímeros e adesivos de matéria-prima renovável e biodegradáveis. Algumas das matérias-primas utilizadas foram: amido, cana-de-açúcar, milho e mamona (Lopes, 2007).

Atualmente existem diversos ramos de pesquisa relacionados à substituição tanto de itens provenientes de matérias-primas não renováveis quanto daqueles cujos resíduos não são biodegradáveis, com o objetivo de minimizar agressões ao meio ambiente e ao ser humano. Um exemplo disso é o trabalho de Henriques

(2010), que evidencia a necessidade da obtenção de novos materiais que serão utilizados nos equipamentos para as atividades que estão sendo desenvolvidas visando à extração de petróleo no pré sal.

Os polímeros, ainda hoje e em sua maioria, são derivados de petróleo e utilizam na sua fabricação grandes quantidades de solventes (Canevarolo, 2002) (Vilar, 2004) – produtos tóxicos e cuja quantidade é regulamentada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária desde 1999. O Ministério do Trabalho no Decreto–Lei 5.452 de 1943, NR 15, estabelece que contaminantes como o formaldeído, o tolueno e xilenos – exalados quando da utilização de polímeros que utilizam solventes orgânicos – devem possuir valores máximos em relação ao volume de ar quando presentes em ambientes internos de 2,3 mg/m³ de formaldeído, 290 mg/m³ de tolueno e 340 mg/m³ de xileno (Gioda, 2003).

Além disso, grande parte dos polímeros comercializados não é biodegradável, fazendo com que seus resíduos se acumulem pelos aterros e gerem problemas ambientais consideráveis (Brito, et al., 2011). Assim, produtos alternativos como os biopolímeros, produzidos a partir de fontes renováveis, como o milho, a mamona e a cana de açúcar, os polímeros biodegradáveis (Cangemi, 2010), cujo tempo necessário para degradação no ambiente é menor que os polímeros usuais, e os polímeros verdes, aqueles cuja produção implica em menores impactos ambientais, se apresentam como soluções viáveis (Brito, et al., 2011).

2.2.1. Poliuretana derivada de óleo de mamona

A poliuretana derivada do óleo de mamona apresenta diversas vantagens em relação a outros tipos de polímeros. Quanto aos polímeros sintéticos, seu diferencial é não exalar produtos orgânicos voláteis (Azevedo, 2009), e quanto aos polímeros derivados de vegetais, sua matéria-prima não ser utilizada como alimento.

A pesquisa dos polióis derivados do óleo de mamona foi iniciada na década de 1980 no Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros do IQSC USP (Azevedo, 1999). Um dos produtos deste estudo inicial foi o Composto Ósseo de Ricinus®, material biocompatível (Marques, 2009) (Cangemi, 2006) que foi testado em animais com o objetivo de substituir as próteses de testículos de silicone utilizadas até então. Não houve nenhum caso de rejeição da prótese e iniciaram-se pesquisas para colocação da prótese em humanos, que também foi bem aceita

(Marques, 2009). O material possui estrutura molecular parecida com a dos ácidos graxos presentes no organismo, o que faz com que o corpo reconheça a prótese como tecido natural, irrigue-a com sangue e a absorva, permitindo o crescimento do tecido antigo (Ferreira, et al., 2007).

O estudo também gerou outros produtos, frutos da preparação do poliálcool de outras maneiras. Estes não apresentam usos tão nobres para a medicina, porém se revelaram interessantes na engenharia, como fibras sintéticas, esmaltes, lubrificantes, resinas e plásticos (Cangemi, et al., 2010).

As pesquisas relacionadas às mais diversas aplicações do óleo de mamona como matéria-prima industrial foram feitas por Hilditch, Congenecker e Tallent, em 1946 e 1974 respectivamente (Plepis, 1992).

O óleo de mamona é considerado um poliálcool poliéster natural de funcionalidade 3, composto por 89% do triglicéride do ácido ricinoleico (Claro Neto, 1997), e sua estrutura está representada na Figura 2.

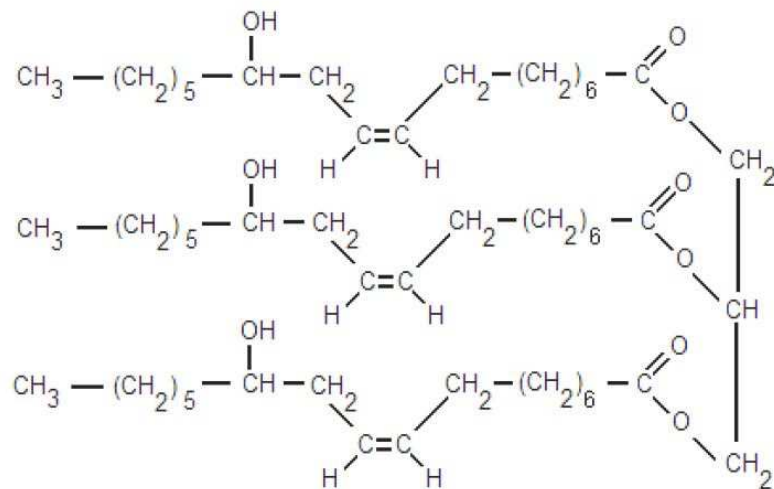


Figura 2 - Molécula do triglicéride do ácido ricinoleico
Fonte: (Azevedo 2009)

Este triglicéride possui a particularidade de ser um dos poucos ácidos graxos com três grupos reativos em sua composição: a carbonila, a dupla reação e a hidroxila (Cangemi, et al., 2010). Ao ser feita a adição deste poliálcool (álcool - radicais OH) com um pré-polímero (isocianato – radicais NCO) obtém-se a poliuretana derivada de óleo de mamona e, dependendo do processamento do poliálcool e o tipo de diisocianato utilizados, têm-se polímeros para inúmeras aplicações.

Outras formulações de poliuretana desenvolvidas pelo GQATP – IQSC - USP são comercializadas pelas empresas Cequil e Poliquil, de Araraquara, SP, pioneiras na comercialização de compostos derivados de óleo de mamona no Brasil. As poliuretanas derivadas do óleo de mamona começaram a ser estudadas no GQATP – IQSC – USP em 1984, a partir da necessidade de proteção de cabos telefônicos contra a umidade. O Instituto de Química da USP foi contatado e foi realizada a substituição da antiga resina protetora dos cabos pelo novo material, que possuía estrutura uretana, e se mostrou satisfatório em todos os testes (Marques, 2009).

Como aglomerante, foram feitas pesquisas relacionadas à síntese de um compósito feito a base de borracha de pneus triturada e resina poliuretana de origem vegetal (Rodrigues Jorge, 2004), quanto à utilização da mesma resina como substituta do aglomerante de uréia-formaldeído, comum em indústrias moveleiras na fabricação de painéis de madeira (Dias, 2004), além do processamento e caracterização de um compósito utilizando fibras naturais, de sisal e coco, e o polímero a base de óleo de mamona (Silva, 2003).

Já como adesivo o polímero apresentou resultados satisfatórios em diversas linhas de pesquisa, como a realizada por Azevedo (2009), relativa ao efeito da radiação sobre as propriedades mecânicas do adesivo para ser utilizado em mobiliário hospitalar, Henriques (1998), que propôs a utilização deste como adesivo para madeira laminada e por Favaro (2004), que realizou a caracterização química e mecânica do produto para utilização em metais.

Para a caracterização de um material quanto à sua adesividade é importante que sejam conhecidos alguns parâmetros que influenciam este fator, como a rugosidade do substrato, as características químicas de ambos e a aplicação para a qual o filme será submetido.

2.3. Adesividade

Quando uma camada de filme adesivo é aplicada sobre um substrato deve ser formada uma ponte de ligação entre as superfícies, unindo uma à outra. Esta ligação dependerá tanto da adesão quanto das forças de coesão. O termo adesão pode se referir às forças moleculares atuantes em uma superfície (Silva, 2006) ou à energia necessária para romper uma junta adesiva, e a adesão entre dois substratos é

resultado de fenômenos químicos e físicos, além de função da reologia do meio e das propriedades geométricas dos substratos. (Galembeck, 2001). A coesão, por outro lado, é a força interna que age nos adesivos, mantendo as partículas unidas. Esta força está relacionada à organização molecular e à intensidade das ligações internas (Silva, 2006).

A Figura 3 ilustra a atuação de cada uma destas forças, em um sistema esquematizado por uma superfície recoberta com filme protetivo.

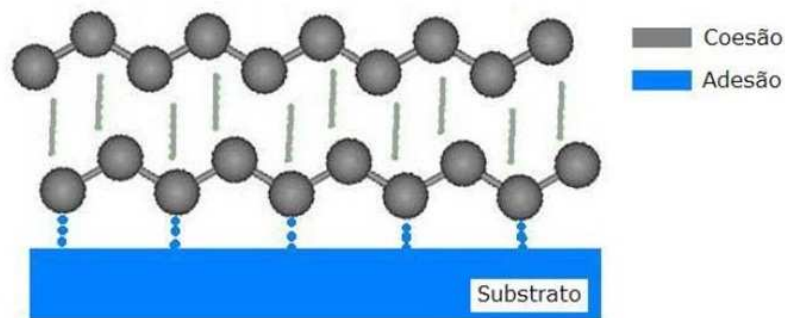


Figura 3 - Representação esquemática das forças de adesão e coesão em uma superfície recoberta com filme protetivo

Fonte: Adaptado de (B. B. Silva, 2006)

O adesivo deve promover dois efeitos para obter resultados satisfatórios de adesão: primeiramente molhar a superfície de maneira a espalhar-se e resultar um ângulo de contato de aproximadamente 180° , aumentando a adesão, e num segundo momento, endurecer e formar um sólido com propriedades coesivas significativas (Handbook of Adhesives and Sealants, 2006)

A Figura 4 ilustra quatro situações de molhabilidade, a primeira com ângulo de contato muito baixo, o qual vai aumentando até aproximadamente 180° , adquirindo características ideais de espalhamento sobre a superfície.

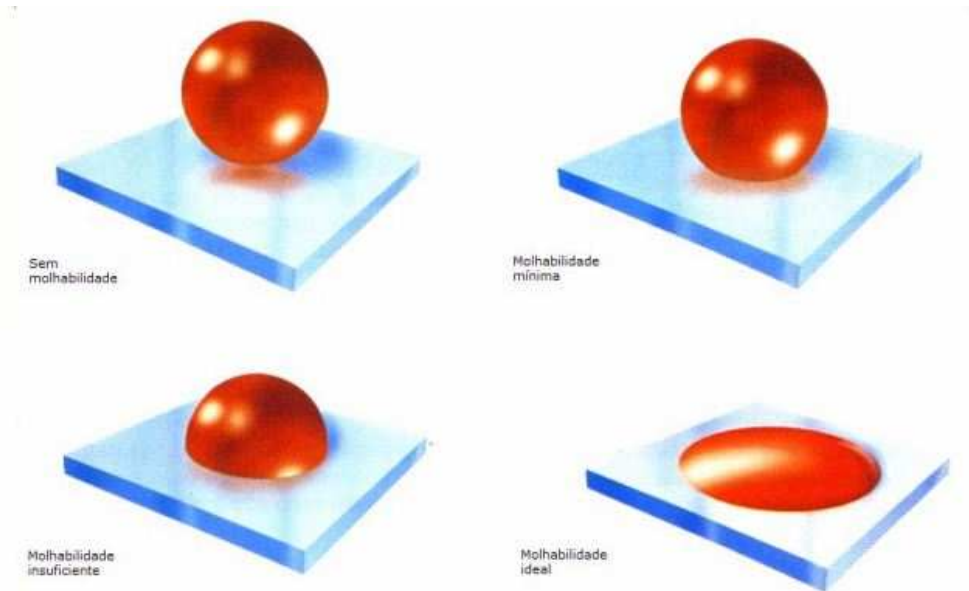


Figura 4 - Ilustração de diferentes ângulos de contato entre adesivo e substrato

Fonte: (B. B. Silva 2006)

O ângulo de contato é apenas um dos fatores que influenciam os resultados do fenômeno de adesão. Para explicá-lo existem diversas teorias, porém acredita-se que uma combinação de algumas delas é o que mais se aproxima da realidade. As principais são citadas a seguir (Handbook of Adhesives and Sealants, 2006):

- **Adesão por Ligações Químicas**
Esta teoria invoca a formação de ligações químicas que podem ser iônicas, covalentes, pontes de hidrogênio ou ligações ácido-base de Lewis ao longo da interface.
- **Teoria Eletrostática**
Esta teoria propõe o travamento entre os terminais polares dos compostos químicos do substrato e do adesivo, que acontece através de forças de Van der Waals.
- **Teoria Mecânica ou de Encaixe**
A proposta desta teoria é o encaixe ou “ancoramento” do adesivo no substrato, promovido pela combinação entre a rugosidade do último e o ângulo de contato formado pelo adesivo e a superfície.

A partir de experimentos com o objetivo de verificar a adesividade entre metais e polímeros, realizados sob alto vácuo, foi observado que estes materiais podem

também apresentar altos níveis de adesividade entre si. Acredita-se que os átomos na superfície do polímero podem aderir àqueles presentes no substrato metálico, apresentando uma combinação das Teorias Química e Mecânica, e isso pode ocorrer independentemente do quão inerte é o polímero em questão (Stachowiak, 2001).

2.4. Rugosidade

O termo Rugosidade significa que a maior parte de uma superfície não é plana, mas formada por picos ou vales, sendo que a amplitude típica entre picos e vales, para superfícies de engenharia, é de um micrometro. O perfil de uma superfície rugosa é quase sempre aleatório, a menos que alguma característica regular seja imposta deliberadamente, como o lixamento (Stachowiak, 2001). A Figura 5 ilustra um exemplo de perfil de rugosidade.

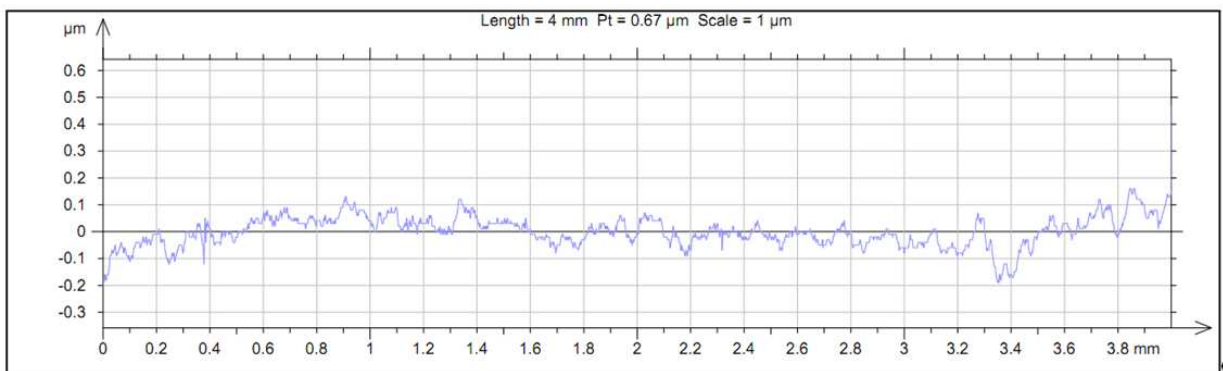


Figura 5 - Exemplo de perfil de rugosidade

Fonte: (Ruziska, et al. 2012)

A rugosidade é medida através de processo de contato, com um equipamento chamado rugosímetro. Ele é composto de um sistema de apalpador e sapata, o qual permite redução de efeitos de vibração e da necessidade de nivelamento. O teste é realizado com o apalpador percorrendo um determinado comprimento da amostra, e o tratamento dos dados coletados envolve a aplicação de filtros mecânicos, de forma, rugosidade e ondulação (*cutoff*), de maneira a isolar os objetos de medição (Zanettini, 1994).

A estatística descritiva mais comum em termos de altura é a rugosidade média (*roughness average, Ra*), a qual descreve o comportamento da superfície em relação à variação de altura entre os picos e vales (ASM International, 1992). Ra é utilizado na indústria metalúrgica e automotiva como especificação do acabamento superficial de diversos tipos de componentes (ASM International, 1992).

2.4.1. Relação entre Rugosidade e Aderência

Frequentemente rugosidade e aderência são utilizadas como parâmetro de caracterização de entre substrato e aderente. A relação entre textura superficial e adesão é complexa, e a relação de interação entre as moléculas de ambas as fases é ainda alvo de pesquisas. Essa relação depende de vários fatores: tensão superficial do aderente e do substrato, viscosidade do aderente, temperatura e umidade na colagem, entre outras variáveis. Segundo a teoria de interligação mecânica, a rugosidade da superfície permite a penetração do aderente nas irregularidades depositando-se nos vales entre os picos do substrato, promovendo desta forma o “ancoramento” entre as superfícies. Logo, o ancoramento depende tanto da preparação da superfície quanto das características físico-químicas do adesivo a ser usado (Sampaio, et al., 2006).

2.5. Indentação Instrumentada

Para a determinação qualitativa da relação entre estes parâmetros, assim como a determinação da dureza do adesivo e outras propriedades mecânicas do mesmo, foi utilizado neste trabalho o ensaio de indentação instrumentada.

A indentação instrumentada em nanoescala, também conhecida como nanoindentação, é uma técnica adequada para a caracterização de filmes finos e materiais com tratamentos superficiais (Lepienski, et al., 2007).

As técnicas convencionais de dureza não são amplamente empregadas na caracterização de polímeros, devido às propriedades viscoelásticas. Técnicas de medida durante a penetração, como a dureza Shore, são mais adequadas; mas nesse caso obtém-se somente um número que serve de comparação entre diferentes materiais (Azevedo, et al., 2009).

Existem diversas limitações relacionadas ao ensaio de indentação instrumentada, sejam relativas aos efeitos da natureza ou da rugosidade do

substrato, causando variação da dureza do filme medida com a profundidade de penetração, ou relativas à presença de propriedades mecânicas dependentes do tempo em polímeros (Lepienski, et al., 2007).

O ensaio de nanoindentação consiste em realizar a penetração controlada de um penetrador piramidal, esférico ou cônico (Lepienski, et al., 2007), determinando-se a medida simultânea da força aplicada e da profundidade de penetração em função do tempo, permitindo a avaliação da resposta do material em relação a este parâmetro, o que é importante no caso de polímeros (Azevedo, 2009). Trata-se de um método de alta resolução em profundidade, que é usado para se obter as propriedades mecânicas de superfícies, camadas e filmes finos, com espessuras da ordem de dezenas de nanômetros (Fischer-Cripps, 2004).

Os cálculos de dureza e módulo de elasticidade são realizados a partir dos dados da força aplicada e da penetração, utilizando modelos específicos para essa técnica. O método de Oliver e Pharr (Oliver e Pharr, 1992) é o mais empregado para determinação dessas propriedades, sendo baseado na recuperação elástica que ocorre na fase inicial do descarregamento (Lepienski, et al., 2007).

O indentador faz o teste de dureza com vários carregamentos num mesmo ponto, sendo que cada carregamento tem a carga duas vezes maior do que o carregamento anterior, até que atinja a carga máxima pré-definida anteriormente no último carregamento. Os pontos onde são feitas as medições são distribuídos em forma de matriz, quadrada ou retangular, com distância mínima entre as linhas da matriz de 100 μm . Como a ponta utilizada usualmente é piramidal, ela imprime uma imagem triangular na superfície medida. A distância em linha entre um ponto de carregamento e outro, é determinada pela imagem impressa (Lepienski, et al., 2007). A medida entre os pontos superiores de dois triângulos em linha deve ser igual a 3 vezes a medida da base do triângulo, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 6.

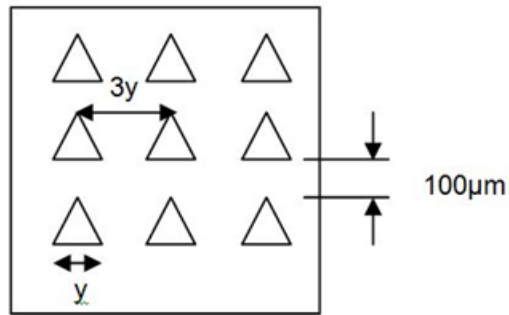


Figura 6 - Representação esquemática da disposição das indentações no ensaio de Indentação Instrumentada

O teste de indentação deslizante é um teste qualitativo que reflete as condições de aderência do filme sobre o substrato. Ele consiste no riscar de uma amostra, fixa numa mesa deslizante, com a aplicação de carga através de um indentador, até que o revestimento superficial se rompa e apareça o substrato – indício de falha de aderência – ou que se atinja a carga máxima selecionada. Esta carga é utilizada como medida qualitativa no grau de aderência do revestimento no substrato (Tavares, 2002). A Figura 7 representa esquematicamente as condições de realização de um teste de aderência (*scratchtest*).

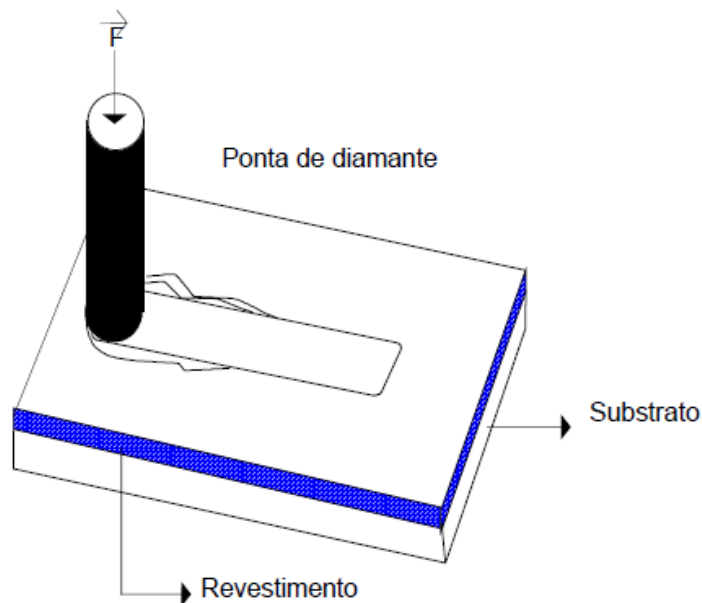


Figura 7 - Representação esquemática de um teste de aderência

Fonte: (Tavares, 2002)

O ensaio de riscamento (*scratchtest*) permite maior reprodutibilidade e confiabilidade em relação ao ensaio de adesividade de tintas e vernizes descrito na

norma ABNT NBR 11003. A partir do ensaio de riscamento pode-se observar a maneira como o filme se rompe, se por destacamento do substrato, indicando falha de adesão, ou por cisalhamento, indicando falha de coesão, o que não é determinado com precisão quando aplicada a metodologia descrita na norma. Este ensaio também permite melhor observação da região na qual ocorreu falha através de imagens de microscópio eletrônico de varredura.

2.6. Análise Térmica de Polímeros

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada (Canevarolo, 2007). A análise térmica tem seu campo de atuação voltado ao estudo de: processos como catálises e corrosões, propriedades térmicas e mecânicas como expansão térmica e amolecimento, diagramas de fase e transformações (Marchetto, 2002).

A Figura 8 resume algumas das principais técnicas termo-analíticas utilizadas.

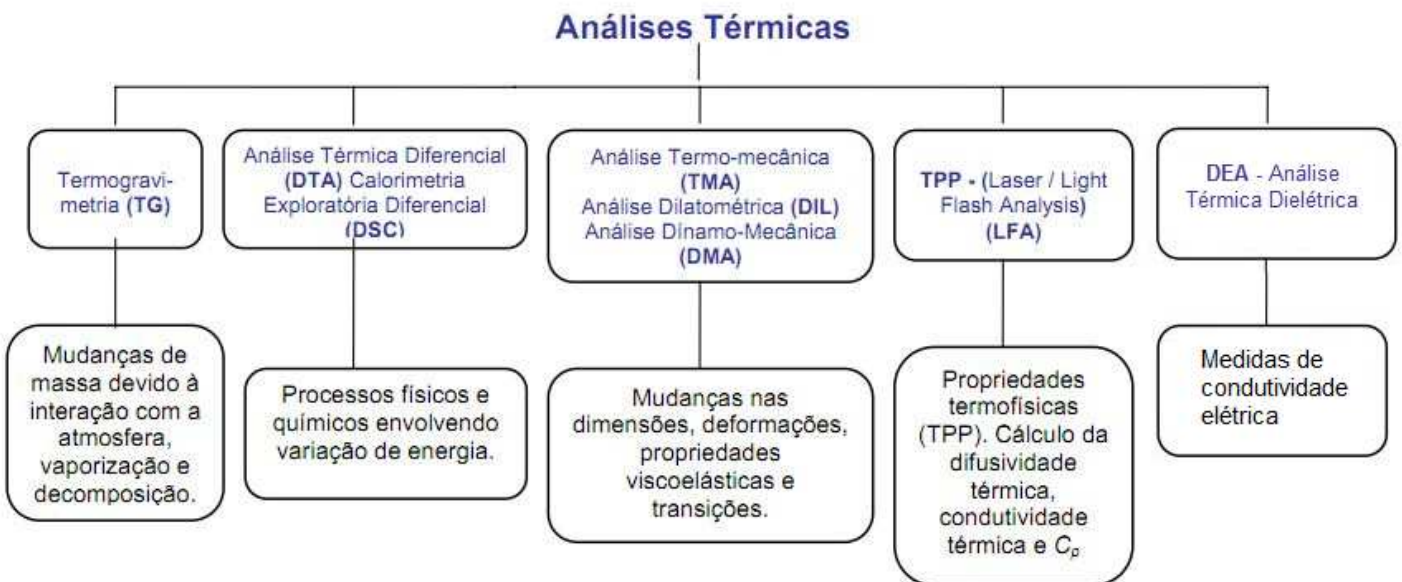


Figura 8 - Principais técnicas termo-analíticas

Fonte: Adaptado de (Marchetto, 2002)

Destacam-se entre as principais técnicas utilizadas para a caracterização de polímeros:

- Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Esta técnica é baseada na resposta viscoelástica de um polímero, quando este é submetido a uma solicitação variável, senoidal, e de pequena amplitude (Lucas, 2001). Este ensaio permite obter, entre outras informações, a determinação da temperatura de transição vítrea, T_g , sendo que o valor da T_g depende da técnica utilizada e das condições do experimento (Plepis, 1992), além de possibilitar a determinação da temperatura de fusão cristalina de polímeros semicristalinos T_m (Canevarolo, 2007).

- Análise Termogravimétrica (TGA)

Esta técnica permite a avaliação da variação de massa de um material quando submetido à variação de temperatura. Através desta análise pode-se verificar a estabilidade térmica do material, já que a degradação ocorre quando se consegue transferir para o mesmo uma quantidade suficiente de energia térmica para que haja quebra de ligações primárias (Azevedo, 1999).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos as técnicas utilizadas na preparação das amostras metálicas para ensaios de adesão, preparação da poliuretana, deposição do polímero no substrato metálico, o ensaio de rugosidade, a técnica de indentação instrumentada e a preparação das amostras para análise térmica.

3.1. Fluxo de Processos

A Figura 9 apresenta o fluxo dos procedimentos realizados.

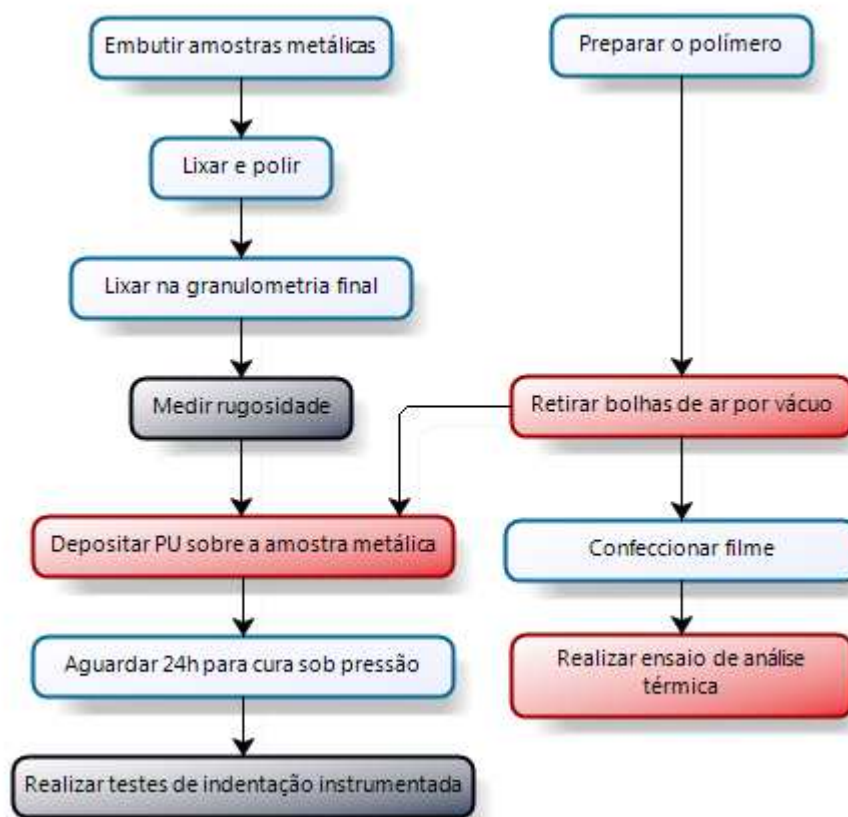


Figura 9 - Fluxo de processos de obtenção de amostras e análise de adesividade

3.2. Amostras

Para análise em 4 diferentes rugosidades e 3 diferentes proporções de PU para cada rugosidade, 12 amostras devem ser fabricadas, sendo identificadas conforme a Tabela 1:

Tabela 1 - Identificação das amostras

AMOSTRA	NÚMERO DA LIXA DO LIXAMENTO FINAL	RELAÇÃO EM MASSA DE NCO-OH
1-400-0,9	400	0,9:1,0
2-400-1,0	400	1,0:1,0
3-400-1,1	400	1,1:1,0
4-600-0,9	600	0,9:1,0
5-600-1,0	600	1,0:1,0
6-600-1,1	600	1,1:1,0
7-1200-0,9	1.200	0,9:1,0
8-1200-1,0	1.200	1,0:1,0
9-1200-1,1	1.200	1,1:1,0
10-P-0,9	Polida	0,9:1,0
11-P-1,0	Polida	1,0:1,0
12-P-1,1	Polida	1,1:1,0

3.3. Polímero

A poliuretana, Polibond, é cedida pela empresa *Cequil Central de Ind. Des. de Polímeros Ltda* de Araraquara – SP. Ela é composta por um pré-polímero, obtido do difenil metano diisocianato (MDI) e por um polioliol poliéster trifuncional, derivado do óleo de mamona (CEQUIL, 2006).

As amostras são preparadas na proporção em massa de 0,9:1,0, 1,0:1,0 e 1,1:1,0 de polioliol para pré-polímero, para análise da variação da relação NCO/OH da PU.

O preparo da PU é orientado pelo fabricante (CEQUIL, 2006). Para a mistura dos componentes é utilizado um copo descartável plástico comum e um palito de madeira, do tipo para picolé, que serve como pá para mexer a mistura, sendo a quantidade dos componentes de polímero controlada utilizando balança de precisão

Marte AL 500 de 0,001 g do GrMaTS da UTFPR. Na Figura 10 é ilustrada a balança utilizada neste trabalho.

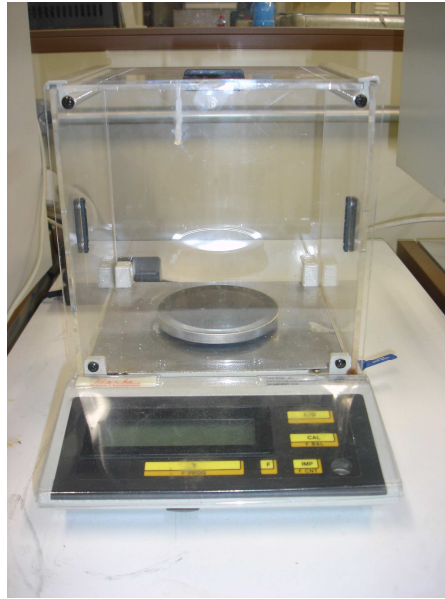


Figura 10 - Balança de precisão Marte AL 500

Com o palito, mexe-se a mistura por 3 minutos de maneira que a mesma fique homogênea, em seguida coloca-se o copo dentro do dessecador, conectado a uma bomba de vácuo para a retirada de bolhas, deixando 10 minutos para que a viscosidade fique adequada ao manuseio.

3.4. Amostras metálicas

O aço constituinte das amostras é o ABNT 1020. São cortados cilindros provenientes de barras do material e embutidos em baquelite, para possibilitar o lixamento e polimento de cada amostra. Na Figura 11 é apresentada uma amostra metálica embutida em baquelite.

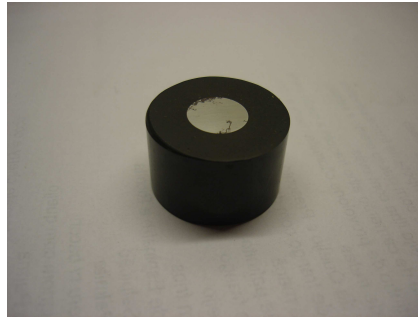


Figura 11 - Amostra metálica embutida em baquelite

3.4.1. Lixamento prévio

Após o embutimento, obtêm-se as amostras prontas para o lixamento, forma de assegurar as diferentes rugosidades. As lixas utilizadas são classificadas conforme o tamanho de seus grãos (Voort, 2004), e para que uma amostra fique com rugosidade característica conforme a lixa que usada, a mesma deve ser totalmente polida ao ser submetida a tal lixa, sem riscos prévios.

Por este motivo, todas as amostras deste trabalho foram lixadas nas lixas de números 220, 320, 400, 600 e 1200, nesta ordem, para prepará-las, e posteriormente foram submetidas ao polimento. Para o lixamento foram utilizadas lixadeiras Struers Knuth Rotor 3, exemplificadas na Figura 12, até que em cada fase do processo os riscos estejam uniformes entre si e a face metálica tenha um único plano



Figura 12 - Lixadeira Struers Knuth Rotor 3 – Laboratório de Materiais UTFPR

3.4.2. Polimento

O polimento é feito em politriz automática Buehler EcoMet 250, ilustrada na Figura 13, que permite o trabalho em 6 amostras simultaneamente, e utiliza a mesma pressão em cada amostra contra o prato onde se encontra o pano de polimento, o que uniformiza a condição superficial das amostras metálicas. A politriz possui um cabeçote onde se encaixam as amostras cilíndricas com a parte metálica voltada para baixo, onde se encontra o pano de polimento.

No pano coloca-se pasta de diamante de 1 μm , fornecida em uma seringa. Quando acionada a politriz, o cabeçote com as amostras gira no sentido contrário do prato, e é utilizado álcool para auxiliar o polimento, que é adicionado aos poucos manualmente.

O fato de o cabeçote girar sobre o prato resulta em um polimento feito em todas as direções. A partir do momento que as amostras não apresentam riscos interrompe-se o processo.



Figura 13 - Politriz automática Buehler EcoMet 250 – Laboratório de Materiais UTFPR

3.4.3. Lixamento final

Apenas as amostras 10-P-0,9, 11-P-1,0 e 12-P-1,1 devem estar polidas em seu estado final, as outras ainda são submetidas a um lixamento final, cada uma em sua

respectiva granulometria pré-definida, com uma lixa totalmente nova, garantindo assim sua eficiência em riscar a amostra. Como o processo é feito manualmente, procura-se manter o mínimo de tempo possível à amostra em contato com a lixa, apenas para caracterizar esta rugosidade, de forma a não desbastar muito a amostra, riscando-a superficialmente.

3.4.4. Medida de rugosidade das amostras metálicas

As medidas de rugosidades das peças foram feitas utilizando o equipamento Instrutherm RP 200, do Laboratório de Metrologia da UTFPR. O rugosímetro é apoiado sobre uma base para que sua agulha fique da altura da amostra e tenha um plano paralelo ao da superfície a ser medida. A rugosidade é avaliada no sentido paralelo ao dos sulcos feitos pela lixa e também no sentido perpendicular aos mesmos, 3 vezes em cada sentido. Na Figura 14 está ilustrado o rugosímetro utilizado.



Figura 14 - Rugosímetro Instrutherm RP 200

3.5. Deposição da PU na amostra

A PU é preparada conforme descrito no item 3.3 e a amostra metálica, descrita no item 3.4. Imediatamente após tirar o copo do dessecador deposita-se 0,01 g em cada amostra. Em seguida é colocada uma placa de acrílico sobre a amostra e aplicada uma carga de 3 kg sobre a placa.

3.6. Indentação instrumentada

Para este ensaio foi utilizado um Nanoidenter XP™ da MTS System, do Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Filmes Finos (LabNano) da UFPR, para realizar os testes de risco e dureza. Nos ensaios é utilizado o método de Oliver e Pharr (Oliver e Pharr, 1992) e uma ponta piramidal Berkovich. O teste de riscamento é realizado com a mesma ponta do teste de dureza. Os ensaios são realizados com carga crescente controlada, a fim de determinar a profundidade de penetração conforme a carga aplicada. Para traçar o perfil da amostra a carga utilizada é de 30 μN e para fazer o risco final, que pode fazer com que haja descolamento do polímero, a carga máxima utilizada é de 400 mN. Os ensaios de indentação instrumentada são realizados com controle de temperatura a 20° C.

3.7. Análise Térmica

Para a análise termogravimétrica foi utilizada uma termobalança TA Instruments, modelo Q600, do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, nas seguintes condições:

- Massa da amostra: 8,0 a 10,0 mg.
- Faixa de temperatura: 30 °C a 800 °C.
- Razão de aquecimento: 10 °C/min.
- Atmosfera de N₂: 100 ml/min.

Para a análise dinâmico-mecânica foi utilizado um equipamento de DMA TA Instruments, modelo Q800, do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Carlos nas seguintes condições:

- Dimensões das amostras 60 mm, 12 mm e 3 mm.
- Faixa de temperatura: 30 °C a 100 °C.
- Razão de aquecimento: 2 °C/min.
- Atmosfera de N₂: 100 ml/min.
- Frequência: 1 Hz.
- Amplitude: 20 μm .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nos ensaios realizados e a discussão a respeito dos mesmos.

4.1. Rugosidade das Amostras Metálicas

A Tabela 2 apresenta os valores médios obtidos da rugosidade R_a para as amostras submetidas a lixamento e/ou polimento e o desvio padrão das medidas.

Tabela 2 - Média das 6 medidas de rugosidade para cada amostra

Amostra	R_a (μm)	Desvio Padrão (μm)	Média de R_a por lixa (μm)
1-400-0,9	0,1090	0,0398	0,0770
2-400-1,0	0,0610	0,0074	
3-400-1,1	0,0610	0,0033	
4-600-0,9	0,0540	0,0148	0,0672
5-600-1,0	0,0940	0,0127	
6-600-1,1	0,0535	0,0030	
7-1200-0,9	0,0555	0,0077	0,0532
8-1200-1,0	0,0545	0,0013	
9-1200-1,1	0,0495	0,0030	
10-P-0,9	0,0290	0,0133	0,0220
11-P-1,0	0,0220	0,0023	
12-P-1,1	0,0150	0,0028	

As medidas de rugosidade das amostras deveriam ser feitas nos sentidos paralelo e perpendicular aos sulcos que a lixa imprime nas amostras, porém o

rugosímetro é posicionado na amostra manualmente, o que torna o controle do paralelismo entre equipamento e amostra bastante impreciso.

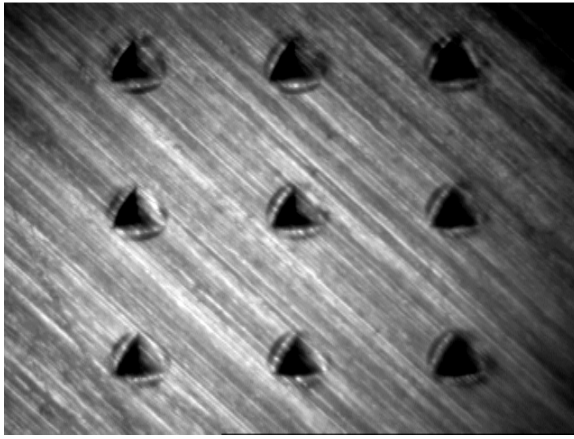
Os valores médios de rugosidade por lixa mostram que os resultados de rugosidade são decrescentes conforme se aumenta o número da lixa, como se esperava.

Pode-se observar na Tabela 2 que algumas amostras não apresentam rugosidade próxima as outras amostras lixadas em mesma granulometria. A amostra 1-400-0,9, por exemplo, apresenta valor de Ra quase o dobro das amostras 2-400-1,0 e 3-400-1,1, e seu desvio padrão também é alto, se comparado com outras amostras. A amostra 5-600-1,0 também possui valor elevado de Ra quando comparado com as amostras 4-600-0,9 e 6-600-1,1. Estas diferenças se devem ao fato de o processo de preparação das amostras ser manual e estar sujeito a dificuldades de padronização.

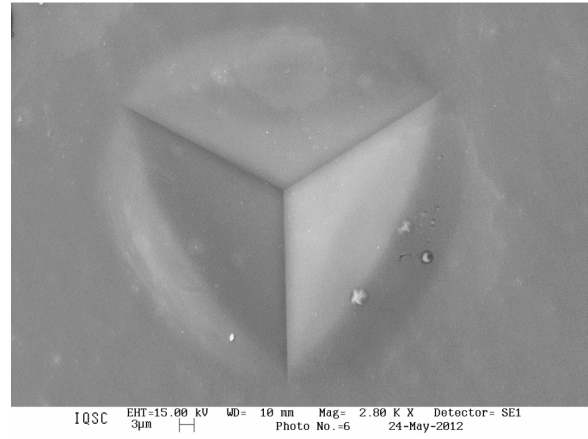
Os valores de rugosidade obtidos de cada amostra estão discriminados no Apêndice A.

4.2. Dureza e Módulo Elástico

Os ensaios de dureza permitiram avaliar a dureza e o módulo elástico do material em cada ponto de penetração executado no ensaio. A Tabela com as medias das medidas para cada amostra se encontra no Apêndice B. A Figura 15 mostra a matriz dos pontos de indentação feitos na amostra 8-1200-1,0 e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma indentação com carga de 40 mN.



(a)



(b)

Figura 15 (a) Microscopia ótica das indenta es feitas com a ponta Berkovich com carga máxima de 400 mN e separa o entre as impressões de 200 μm ; (b) Microscopia eletrônica de varredura de uma indenta o com carga de 40 mN

Observa-se tanto na imagem gerada por microscopia ótica quanto na imagem gerada por MEV a ocorrência de *pile up* nas indenta es, indicando que o material atingiu o estado plástico e não ocorreu recupera o elástica na região lateral das impressões.

Na Figura 16   apresentada a curva de dureza versus profundidade de penetra o para as amostras com PU na propor o de 0,9:1,0 em peso com diferentes rugosidades.

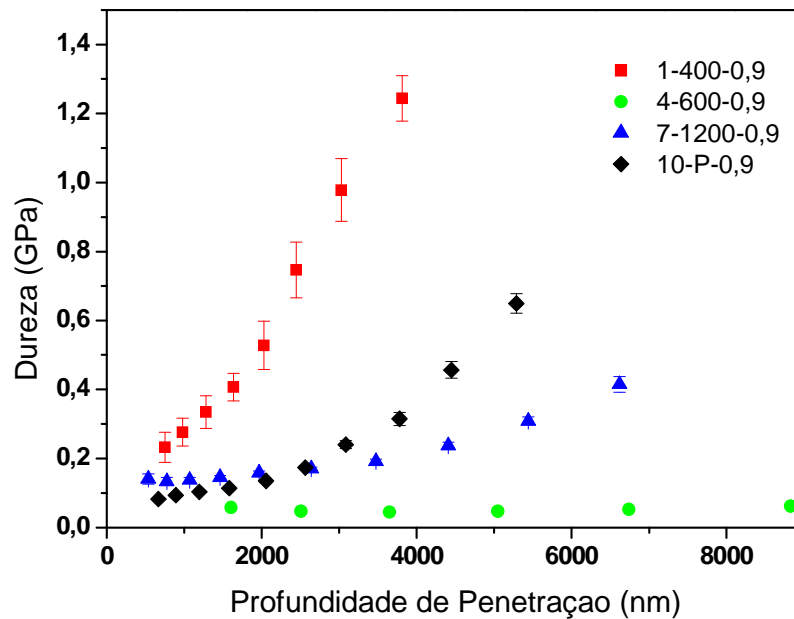


Figura 156 – Curva de Dureza x Profundidade de Penetração das amostras 1-400-0,9, 4-600-0,9, 7-1200-0,9 e 10-P-0,9, amostras com proporção NCO-OH de 0,9:1,0

O indicativo de influência do substrato metálico no teste de dureza é importante para que a espessura do filme seja avaliada. A dureza apresenta crescimento significativo a partir do momento em que o indentador alcança profundidade entre 10% e 20% da espessura do filme. Não há um consenso entre pesquisadores sobre a determinação de um valor exato da espessura do filme. (Oliver and Pharr, 1992).

Observa-se que a amostra 1-400-0,9 teve resultados de dureza com crescimento significativo desde a primeira indentação. Este crescimento brusco nos valores de dureza se deve a influência do substrato metálico no teste. Portanto, o filme polimérico da amostra 1-400-0,9 ficou com espessura estimada em 4-600-0,9 μm .

A amostra 4-600-0,9 teve resultados de dureza muito próximos em todas indentações, o que demonstra que o filme ficou espesso, sem possibilidade de avaliar a partir de que profundidade que o substrato metálico exerce influência no teste de dureza.

As amostras 7-1200-0,9 e 10-P-0,9 apresentam valores de dureza com pouco crescimento antes de 2000 nm de profundidade de penetração, depois deste, os

valores de dureza aumentam significativamente, o que indica a influência do substrato metálico e espessura estimada em 20 μm .

Na Figura 17 é apresentada a curva de dureza versus profundidade de penetração para as amostras com PU na proporção de 1,0:1,0 em peso com diferentes rugosidades.

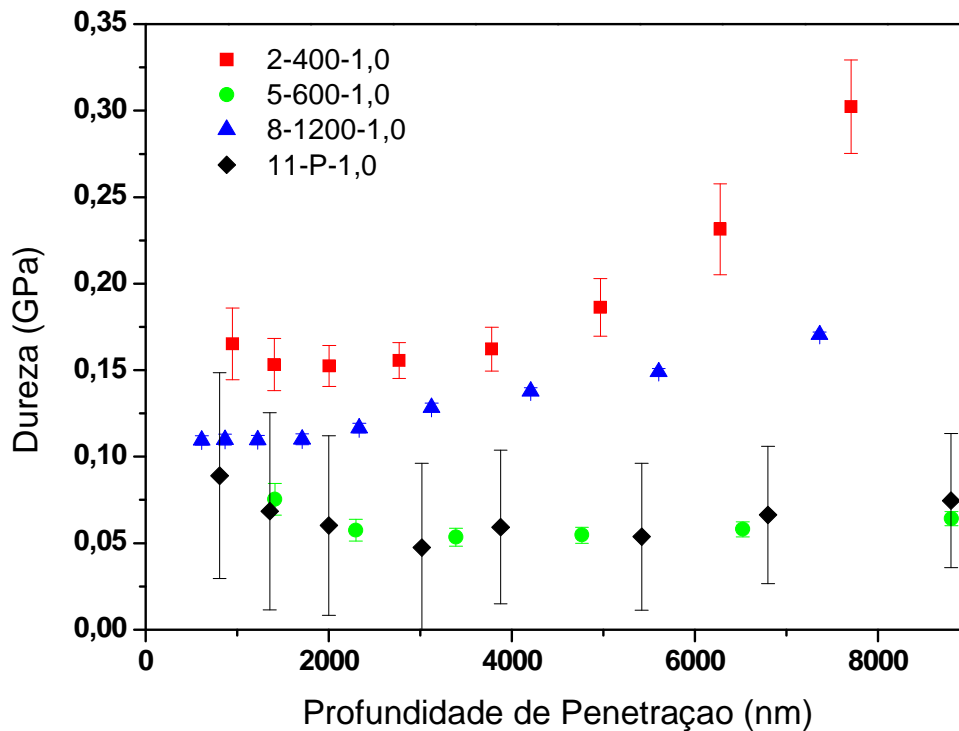


Figura 167 – Curva de Dureza x Profundidade de Penetração das amostras 2-400-1,0, 5-600-1,0, 8-1200-1,0 e 11-P-1,0, amostras com proporção NCO-OH de 1,0:1,0

Observa-se na Figura 17 que a amostra 2-400-1,0 teve resultados de dureza com crescimento significativo a partir de 3.000 nm, o que indica espessura próxima a 30 μm , e desvio das medidas superior ao das amostras 5-600-1,0 e 8-1200-1,0, indicando que a amostra de PU apresenta maior rugosidade, provavelmente devido a microbolhas presentes no material.

A amostra 5-600-1,0 apresenta comportamento típico de polímeros, valor de dureza mais elevado na superfície, decrescendo conforme o ensaio avança para o interior do material, e não apresenta, dentro das limitações do equipamento, influência do substrato, o que indica filme de espessura superior a 150 μm .

A amostra 8-1200-1,0 apresenta crescimento do valor da dureza a partir de 2.000 nm, indicando filme com espessura de aproximadamente 20 μm e o desvio das medidas não se mostrou significativo em comparação às outras amostras da curva, indicando material com poucas microbolhas.

A amostra 11-P-1,0 também apresenta comportamento típico de polímeros, porém com desvio padrão elevado, o que sugere a presença de diversas microbolhas. A espessura do filme ficou em torno de 30 μm .

Na Figura 18 é apresentada a curva de dureza versus profundidade de penetração para as amostras com PU na proporção de 1,1:1,0 em peso com diferentes rugosidades.

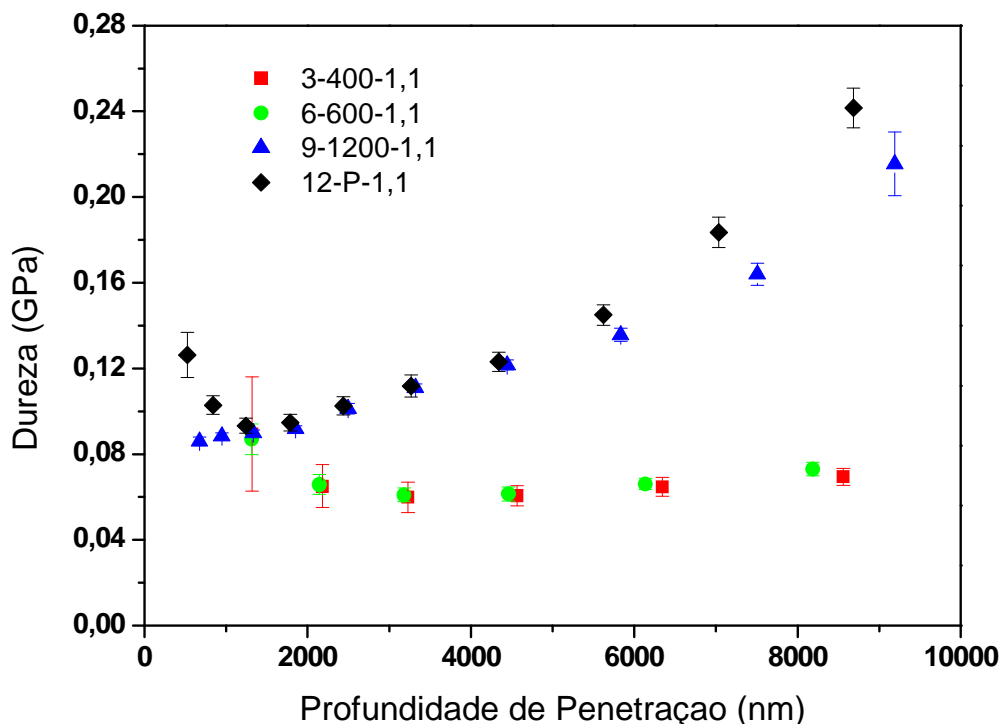


Figura 178 – Curva de Dureza x Profundidade de Penetração das amostras 3-400-1,1, 6-600-1,1, 9-1200-1,1 e 12-P-1,1, amostras com proporção NCO-OH de 1,1:1,0

Nota-se na Figura 18 que as amostras 3-400-1,1 e 6-600-1,1 apresentam comportamento típico de polímeros, com valor de dureza mais elevado na superfície, decrescendo conforme o aumenta a profundidade de penetração, com espessura de filme estimada em 30 μm . A amostra 3-400-1,1 apresentou microbolhas na região superficial, o que é evidenciado pelo grande desvio nas primeiras indentações.

A amostra 9-1200-1,1 apresentou resultados de dureza com crescimento significativo desde a primeira indentação. Portanto, o filme polimérico da amostra 9-1200-1,1 também possui espessura estimada em 4 μm . Ao final das indentações houve crescimento no valor do desvio, indicando possível presença de microbolhas.

A amostra 12-P-1,1 apresenta comportamento típico de polímeros no início da curva, com decréscimo no valor de dureza após sair da região superficial. O aumento dos valores acontece após 900 nm, indicando espessura aproximada de 9 μm . A variação do desvio ocorreu no início e no final das medições, evidenciando a existência de microbolhas na região superficial e no interior do filme.

A existência de microbolhas é inerente ao processo de obtenção das poliuretanas. Situações como alta umidade relativa do ar ou superfícies úmidas, temperatura elevada e vácuo insuficientemente rápido para retirada das bolhas sem aumento de viscosidade do material, podem levar à permanência de microbolhas no material.

Na Figura 19 é apresentada a curva do módulo elástico versus profundidade de penetração para as amostras com PU na proporção de 0,9:1,0 em peso com diferentes rugosidades.

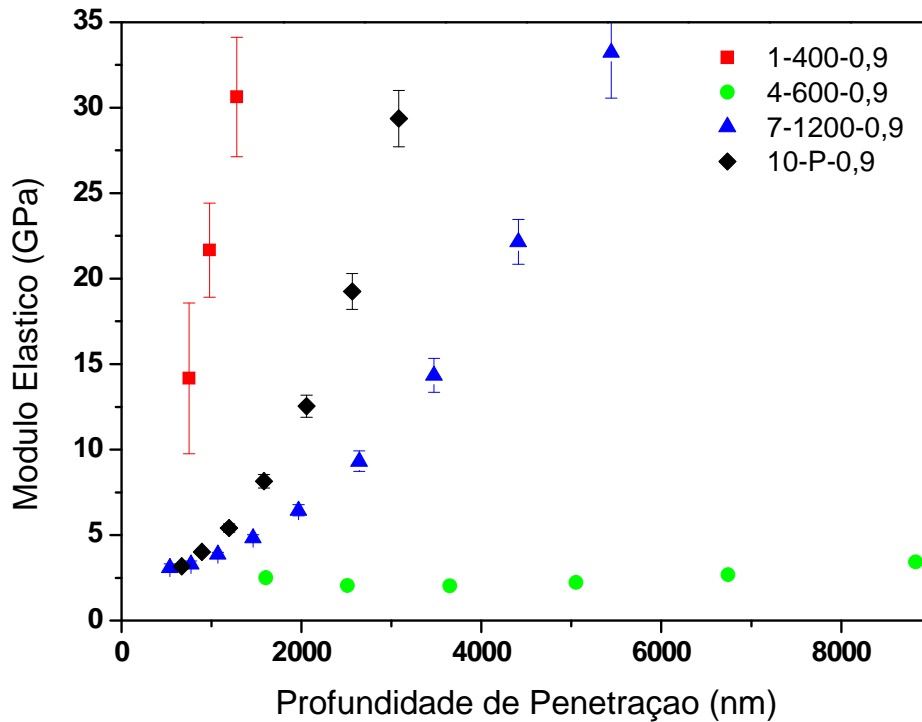


Figura 189 – Curva de Módulo Elástico x Profundidade de Penetração das amostras 1-400-0,9, 4-600-0,9, 7-1200-0,9 e 10-P-0,9, com proporção NCO-OH de 0,9:1,0

Nota-se na Figura 19 que a amostra 1-400-0,9 tem módulo elástico de 15 GPa na profundidade de penetração de 1.000 nm, as amostras 4-600-0,9 e 7-1200-0,9 tem módulo elástico em torno de 3 GPa para a profundidade de penetração de 700 nm e a amostra 10-P-0,9 tem módulo elástico de 2,5 GPa para a profundidade de penetração de 1.600 nm.

Na Figura 20 é apresentada a curva do módulo elástico versus profundidade de penetração para as amostras com PU na proporção de 1,0:1,0 em peso com diferentes rugosidades.

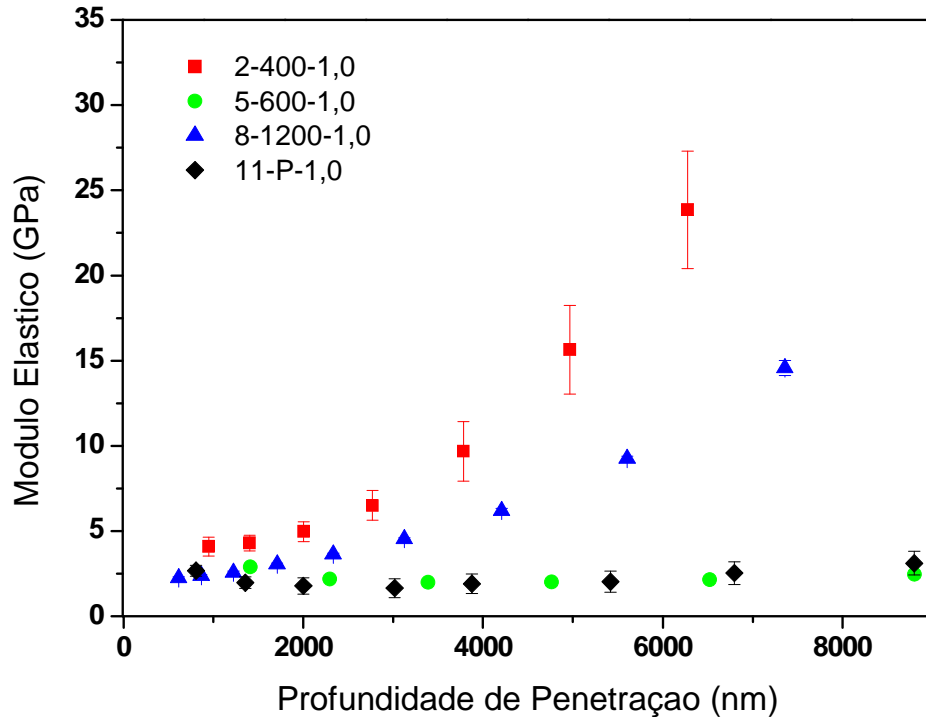


Figura 20 – Curva de Módulo Elástico x Profundidade de Penetração das amostras 2-400-1,0, 5-600-1,0, 8-1200-1,0 e 11-P-1,0, amostras com proporção NCO-OH de 1,0:1,0

Observa-se na Figura 20 que a amostra 2-400-1,0 tem módulo elástico de 4,0 GPa na profundidade de penetração de 900 nm, a amostra 5-600-1,0 tem módulo elástico em torno de 2,8 GPa para a profundidade de penetração de 1.500 nm, a amostra 8-1200-1,0 tem módulo elástico de 2,3 GPa para a profundidade de penetração de 600 nm e a amostra 11-P-1,0 tem módulo elástico de 2,7 GPa para a profundidade de penetração de 800 nm.

Na Figura 21 é apresentada a curva do módulo elástico versus profundidade de penetração para as amostras com PU na proporção de 1,1:1,0 em peso com diferentes rugosidades.

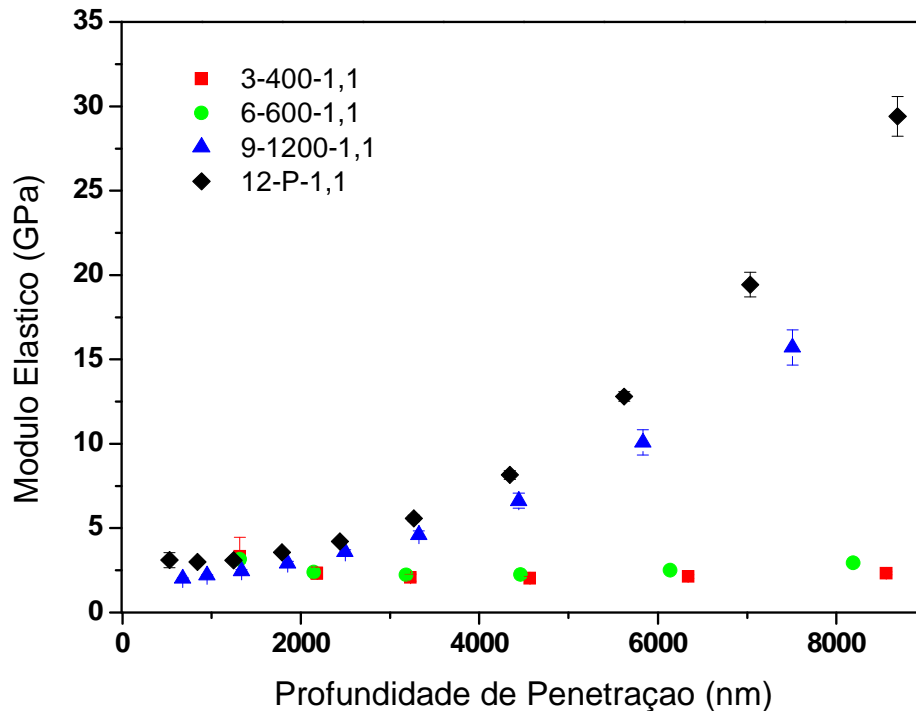


Figura 191 – Curva de Módulo Elástico x Profundidade de Penetração das amostras 3-400-1,1, 6-600-1,1, 9-1200-1,1 e 12-P-1,1, amostras com proporção NCO-OH de 1,1:1,0

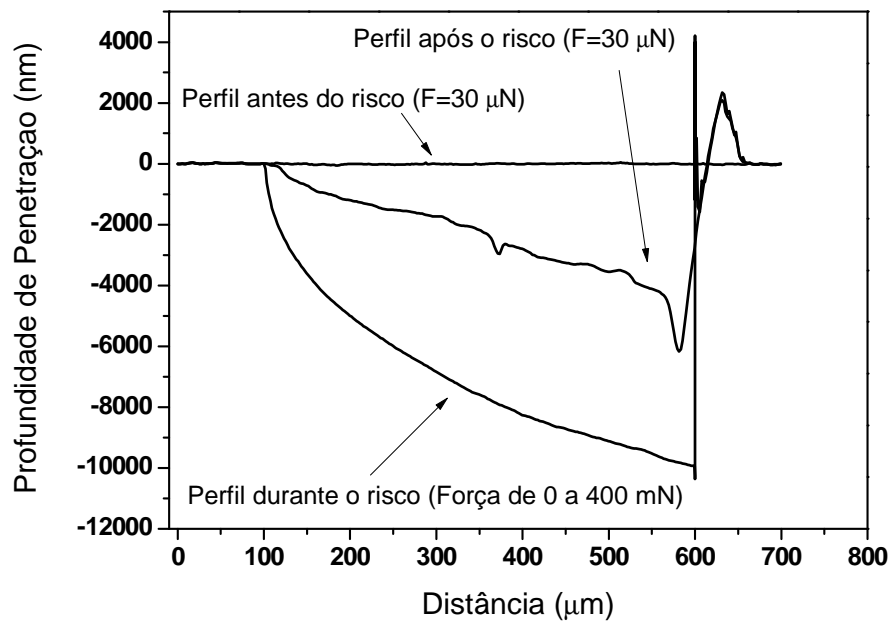
Nota-se na Figura 21 que as amostras 3-400-1,1 e 6-600-1,1 tem módulo elástico de 3,3 GPa na profundidade de penetração de 1.300 nm, a amostra 9-1200-1,1 tem módulo elástico em torno de 2,0 GPa para a profundidade de penetração de 700 nm e a amostra 12-P-1,1 tem módulo elástico de 3,1 GPa para a profundidade de penetração de 500 nm.

A influência do substrato metálico nas medidas do módulo elástico é visível quando as indentações atingem o filme entre 5% e 10% da sua espessura, permitindo assim a avaliação do mesmo, e é útil quando se tem filmes mais espessos, uma vez que não é possível avaliar suas espessuras pelos ensaios de dureza. O ensaio de módulo elástico permite avaliar se a superfície do filme é rígida ou dúctil. Não há um valor consensual entre pesquisadores sobre o percentual limite no qual se inicia a influência do substrato na espessura do filme (Oliver and Pharr, 1992).

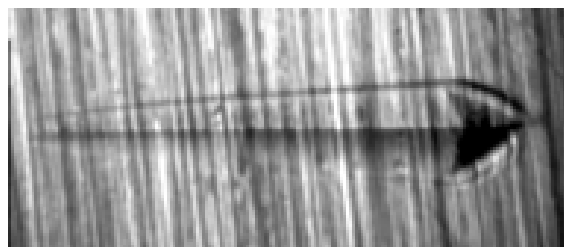
4.3. Riscamento

O ensaio de riscamento permite avaliar a espessura do filme, nos casos onde a profundidade de penetração atinge o substrato metálico, e ainda indica se houve delaminação ou descolamento do filme de PU.

A Figura 22 mostra a curva de profundidade de penetração versus distância percorrida pela ponta, durante o ensaio de riscamento na amostra 2-400-1,0, com lixamento em granulometria 400 e PU de proporção em peso 1,0:1,0, em 3 momentos e a micrografia do risco da amostra 2-400-1,0.



(a)

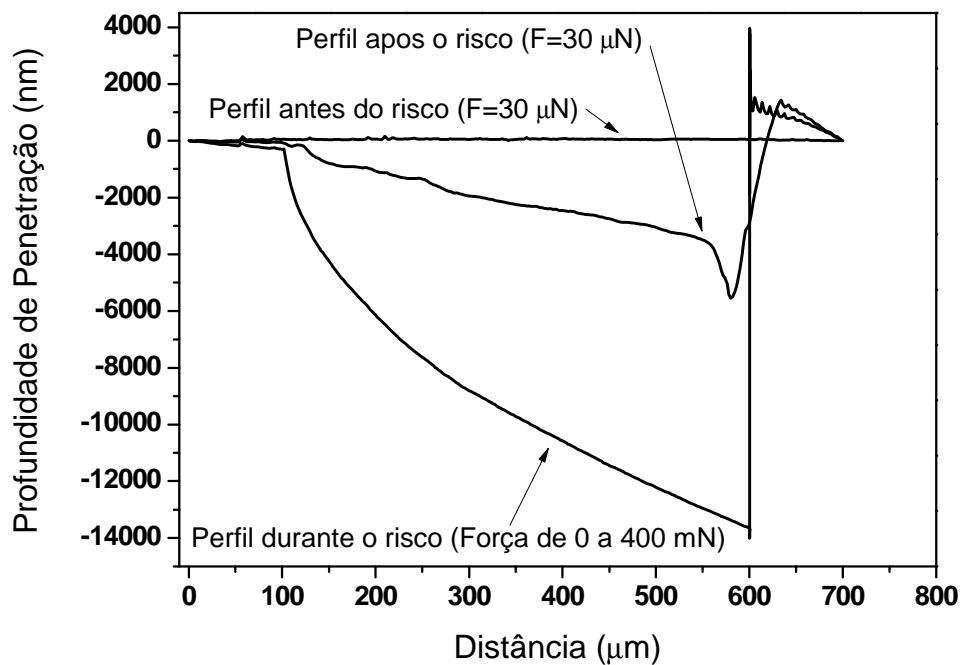


(b)

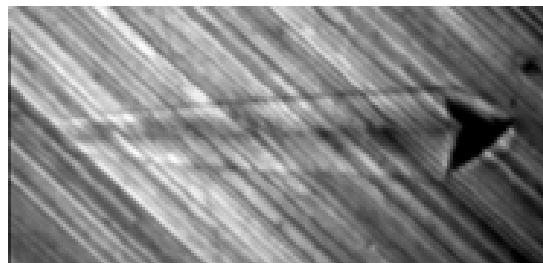
Figura 202 - (a) Curva de profundidade de penetração versus distância percorrida da amostra 2-400-1,0; (b) microscopia óptica do ensaio de riscamento da amostra 2-400-1,0

Observa-se que o filme na amostra 2-400-1,0 não apresentou delaminação após o risco, como é evidenciado pelo perfil após o risco e pela micrografia e que a PU não chegou a desprender do substrato metálico. A profundidade de penetração máxima atingida durante o risco foi aproximadamente 10.000 nm, e a profundidade máxima após o risco foi de 6.000 nm.

A Figura 23 mostra a curva de profundidade de penetração versus distância percorrida pela ponta, durante o ensaio de riscamento na amostra 5-600-1,0, lixamento em granulometria 600 e PU de proporção em peso 1,0:1,0, um perfil antes do risco, o risco e o perfil após o risco e apresenta a micrografia do risco da amostra 5-600-1,0.



(a)

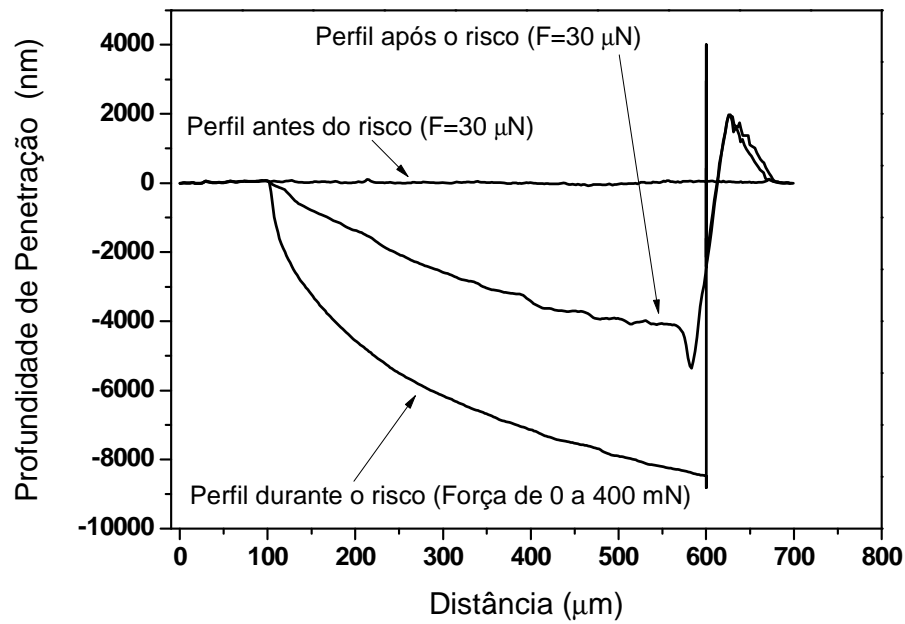


(b)

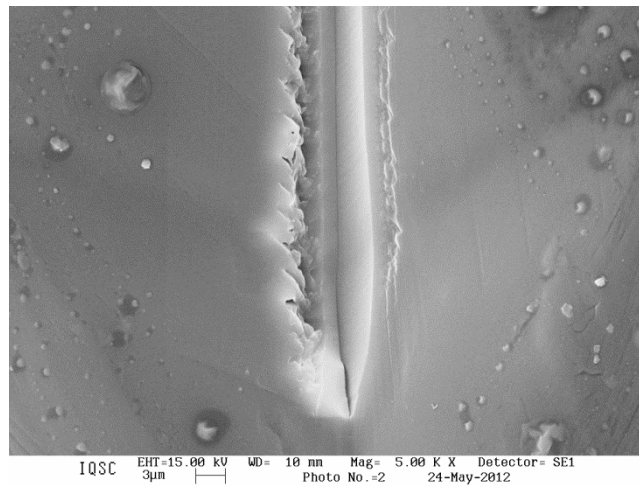
Figura 213 - (a) Curva de profundidade de penetração versus distância percorrida da amostra 5-600-1,0; (b) micrografia ótica do ensaio de riscamento da amostra 5-600-1,0

Nota-se que o filme na amostra 5-600-1,0 não apresentou delaminação após o risco, como é evidenciado pelo perfil após o risco e também pela micrografia. A PU não chegou a desprender do substrato metálico. A profundidade de penetração máxima atingida durante o risco foi aproximadamente 13.500 nm, e a profundidade máxima após o risco foi de 5.500 nm.

A Figura 24 mostra a curva de profundidade de penetração versus distância percorrida pela ponta, durante o ensaio de riscamento na amostra 8-1200-1,0, lixamento em granulometria 1.200 e PU de proporção em peso 1,0:1,0, um perfil antes do risco, o risco e o perfil após o risco; e apresenta a microscopia eletrônica de varredura (MEV) do ensaio de riscamento da amostra 8-1200-1,0.



(a)

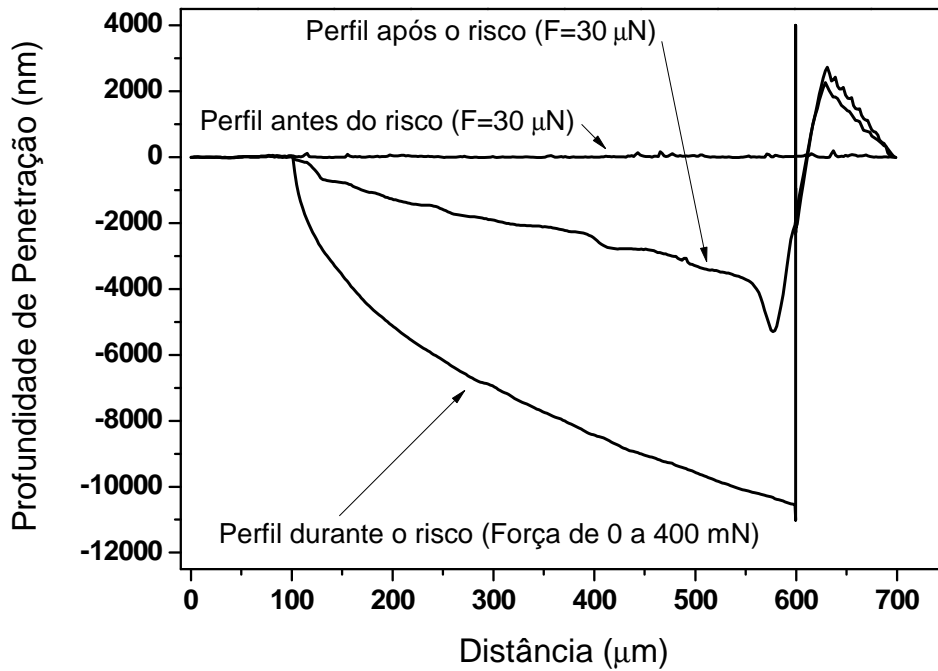


(b)

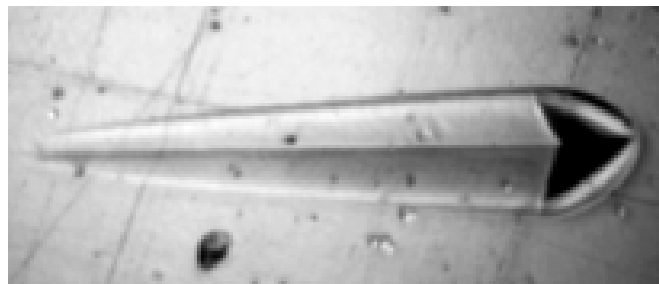
Figura 224 - (a) Curva de profundidade de penetração versus distância percorrida da amostra 8-1200-1,0; (b) microscopia eletrônica de varredura (MEV) do ensaio de riscamento da amostra 8-1200-1,0

Percebe-se que o filme na amostra 8-1200-1,0 não apresentou delaminação após o risco, como é evidenciado pelo perfil após o risco e também pela MEV. A PU não chegou a desprender do substrato metálico. A profundidade de penetração máxima atingida durante o risco foi aproximadamente 8.500 nm, e a profundidade máxima após o risco foi de 5.500 nm.

A Figura 25 mostra a curva de profundidade de penetração versus distância percorrida pela ponta, durante o ensaio de riscamento na amostra 11-P-1,0, amostra polida e com PU de proporção em peso 1,0:1,0, um perfil antes do risco, o risco e o perfil após o risco; e apresenta a micrografia do risco da amostra 11-P-1,0.



(a)



(b)

Figura 235 - (a) Curva de profundidade de penetração versus distância percorrida da amostra 11-P-1,0; (b) micrografia ótica do ensaio de riscamento da amostra 11-P-1,0

Observa-se que o filme da amostra 11-P-1,0 não apresentou delaminação após o risco, como é evidenciado pelo perfil após o risco e pela micrografia e que a PU não chegou a desprender do substrato metálico. A profundidade de penetração

máxima atingida durante o risco foi aproximadamente 10.500 nm, e a profundidade máxima após o risco foi de 5.500 nm.

Nos quatro ensaios de risco analisados acima, tem-se amostras com PU de proporção em peso 1,0:1,0. Observa-se que nos quatro ensaios a ponta não chegou a tocar o substrato metálico, o que estaria evidenciado por uma profundidade de penetração constante no final do perfil durante o risco, indicando que os filmes são mais espessos do que a profundidade máxima atingida em cada ensaio.

A Tabela 3 compara as profundidades de penetração máximas do ensaio e máximas após o risco.

Tabela 3 - Profundidade de penetração máxima durante o risco e no perfil após o risco

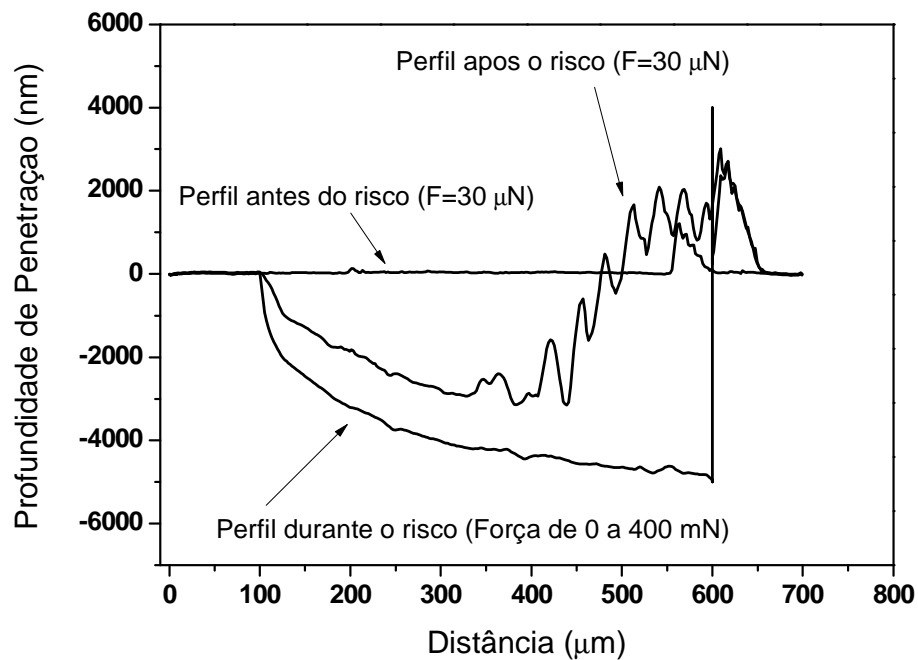
AMOSTRA	LIXAMENTO FINAL	PROFUNDIDADE DE PENETRAÇÃO MÁXIMA DURANTE O RISCO (nm)	PROFUNDIDADE DE PENETRAÇÃO MÁXIMA APÓS O RISCO (nm)
2-400-1,0	400	10.000	6.000
5-600-1,0	600	13.500	5.500
8-1200-1,0	1.200	8.500	5.500
11-P-1,0	Polida	10.500	5.500

Os valores de profundidade de penetração máxima após o risco são muito próximos, o que indica que independentemente da profundidade atingida durante o risco, o comportamento viscoelástico do material prevalece.

Ao se comparar os valores de profundidade de penetração máxima durante o risco, nota-se que os valores não têm uma relação direta com o tratamento superficial das amostras. Porém, já que se mantiveram constantes o material e a carga aplicada nos ensaios, pode-se afirmar que a diferença apresentada entre os valores de profundidade máxima tem relação com o tipo de geometria da superfície metálica.

No perfil após o risco dos ensaios analisados, como também evidenciado nos ensaios de dureza, ocorreu *pile up* na parte final do risco, o que pode ser observado na região após 600 µm de distância do início da indentação.

A Figura 26 mostra a curva de profundidade de penetração versus distância percorrida pela ponta, durante o ensaio de riscamento na amostra 1-400-0,9, amostra lixada em granulometria 400 e com PU de proporção em peso 0,9:1,0, um perfil antes do risco, o risco e o perfil após o risco; e apresenta a micrografia do risco da amostra.



(a)

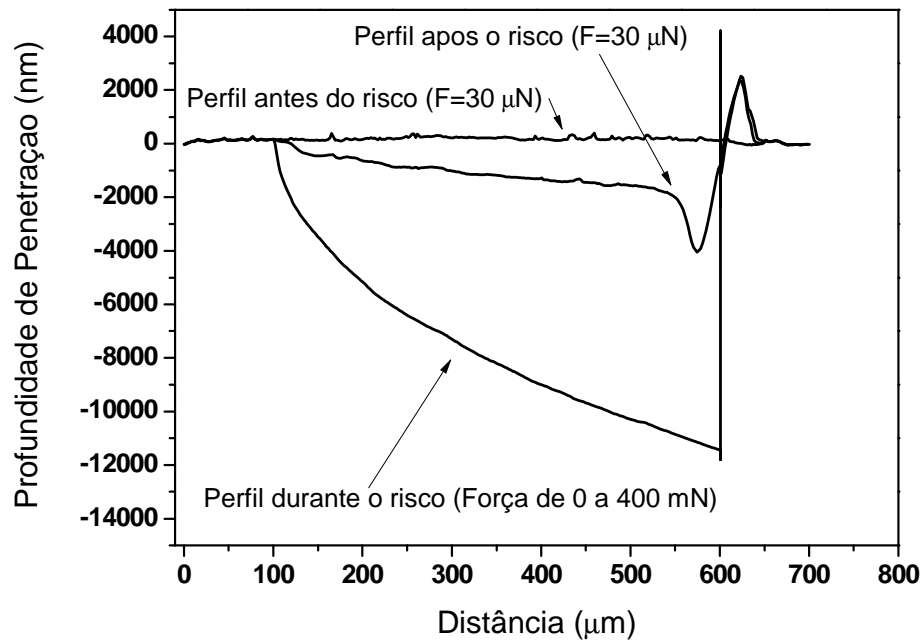


(b)

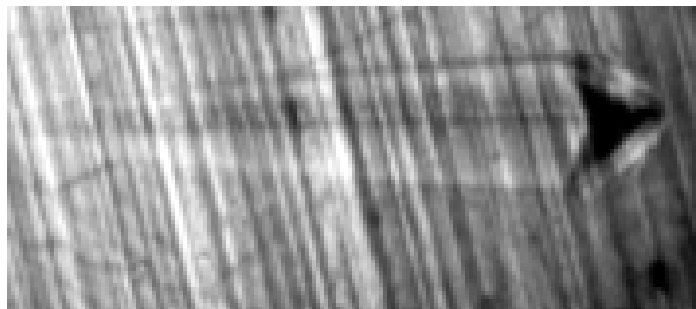
Figura 246 - (a) Curva de profundidade de penetração versus distância percorrida da amostra 1-400-0,9; (b) micrografia ótica do ensaio de riscamento da amostra 1-400-0,9

Observa-se que o filme na amostra 1-400-0,9 apresentou delaminação após o risco, como é evidenciado pelo perfil após o risco e pela microscopia ótica, porém a PU não chegou a se desprender totalmente do substrato metálico. Em toda a superfície ela ainda apresenta revestimento, ainda que danificado em alguns pontos.

A Figura 27 mostra a curva de profundidade de penetração versus distância percorrida pela ponta, durante o ensaio de riscamento na amostra 3-400-1,1, amostra lixada em granulometria 400 e com PU de proporção em peso 1,1:1,0, um perfil antes do risco, o risco e o perfil após o risco; e apresenta a micrografia do risco da amostra.



(a)



(b)

Figura 257 - (a) Curva de profundidade de penetração versus distância percorrida da amostra 3-400-1,1; (b) micrografia ótica do ensaio de riscamento da amostra 3-400-1,1

Nota-se que o filme na amostra 3-400-1,1 não apresentou delaminação após o risco, como é evidenciado pelo perfil após o risco e pela micrografia e a PU não chegou a se soltar do substrato metálico.

Ao se comparar as amostras 1-400-0,9, 2-400-1,0 e 3-400-1,1, lixadas em granulometria 400 e com proporção em peso de PU de 0,9:1,0; 1,0:1,0 e 1,1:1,0, respectivamente, observa-se que a amostra 1-400-0,9 é a única que teve seu filme delaminado.

No perfil após o risco dos ensaios analisados, como também evidenciado nos ensaios de dureza, ocorreu *pile up* na parte final do risco, o que pode ser observado na região após 600 µm de distância do início da indentação.

4.4. Análise Térmica

A Figura 28 mostra as curvas obtidas para a análise termogravimétrica realizada na amostra de poliuretano com proporção de 0,9:1,0 em peso de polioli/pré polímero.

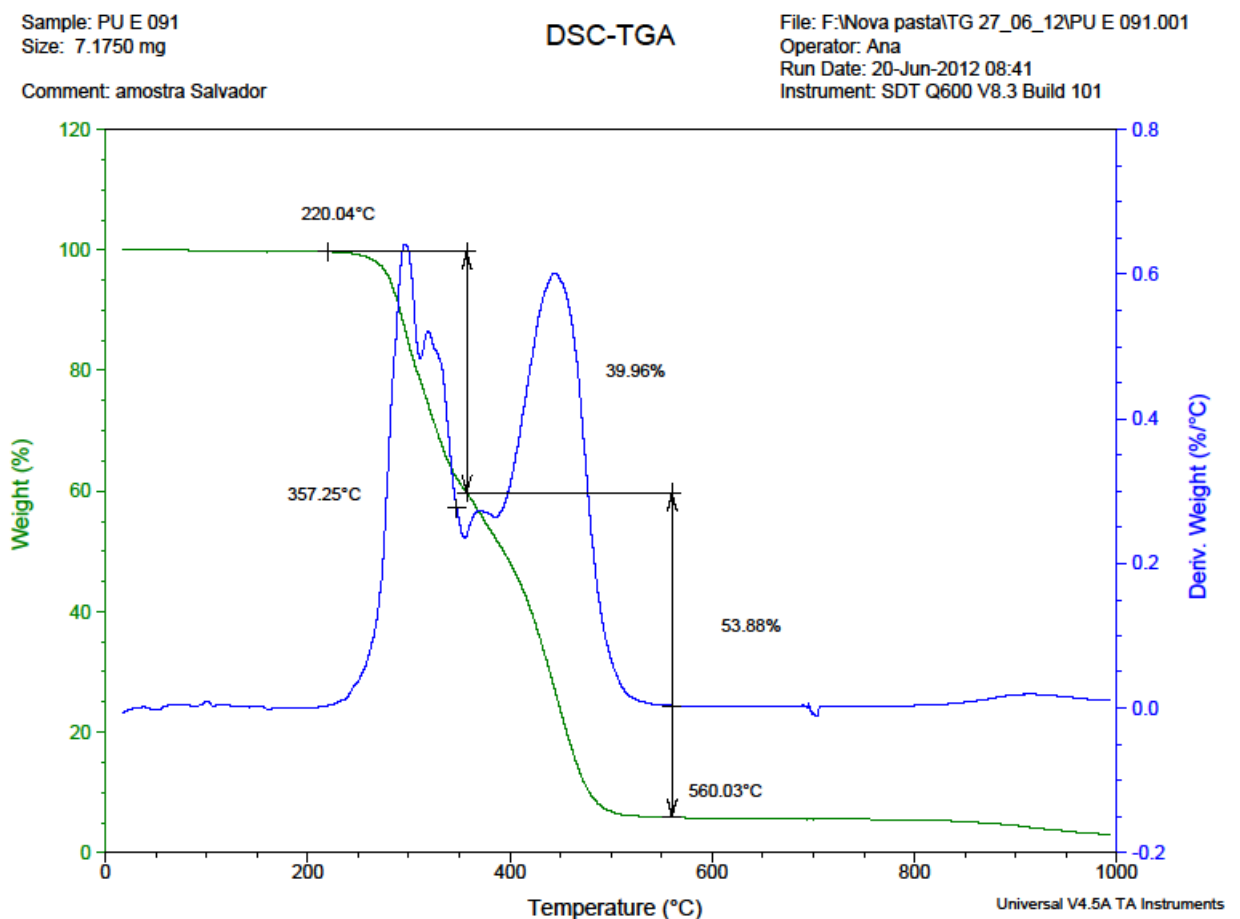


Figura 268 - Curva TG/DTG da amostra de poliuretano proporção 0,9:1,0 em peso de polioli/pré polímero

Observa-se que o início de perda de massa ocorre em 220 °C em duas etapas de decomposição. A primeira etapa começa em 220 °C e terminando em 357 °C apresenta uma perda de massa de 40%, referente ao rompimento das ligações uretanas (Azevedo, 2009). A segunda começa em seguida e termina em 560 °C, com uma perda de massa de 54%, consistindo na decomposição das ligações ésteres presentes no polioli. Os 6% restantes de resíduos são devidos à formação de carvão.

A Figura 29 mostra as curvas obtidas para a análise termogravimétrica realizada na amostra de poliuretano com proporção de 1,0:1,0 em peso de polioli/pré polímero.

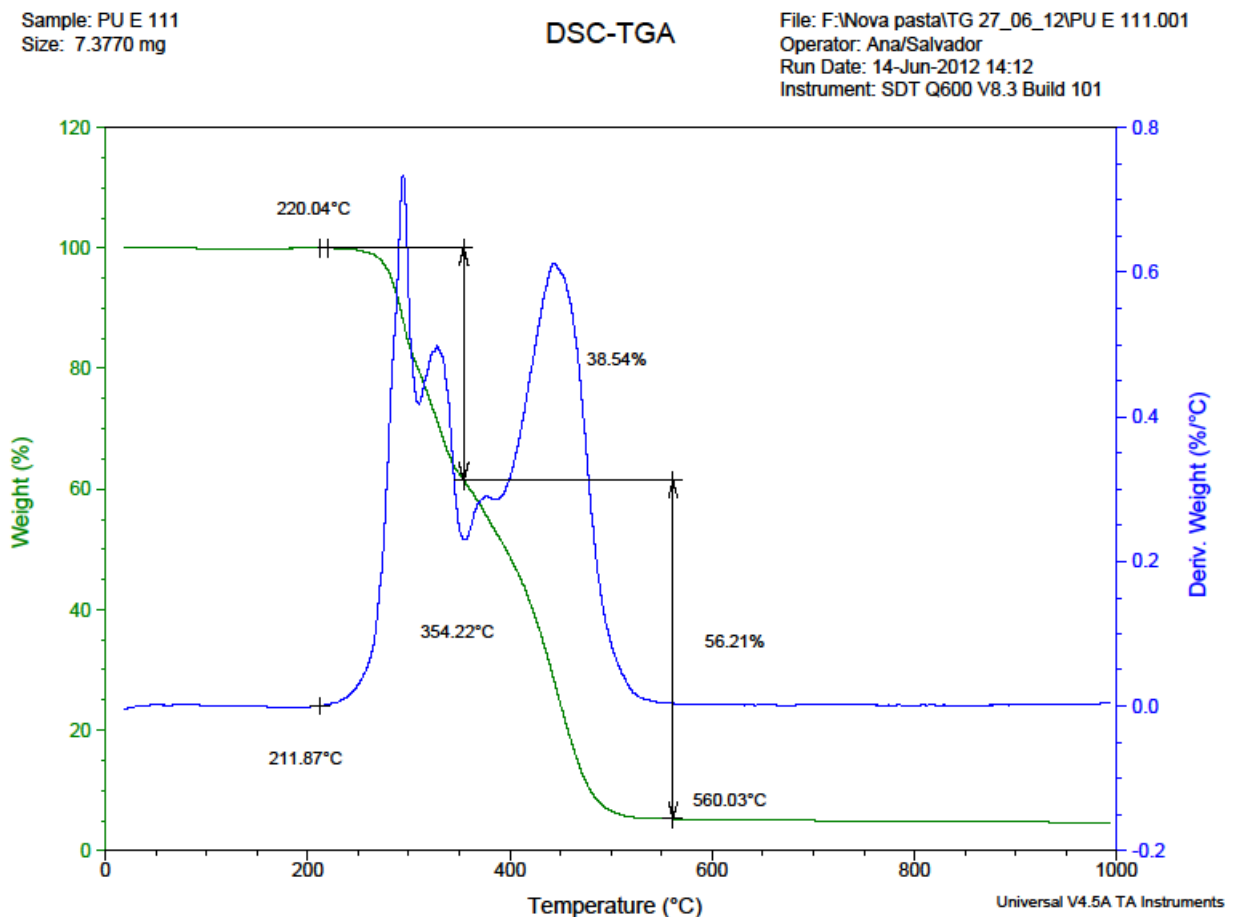


Figura 279 - Curva TG/DTG da amostra de poliuretano proporção 1,0:1,0 em peso de polioli/pré polímero

Observa-se que o início de perda de massa ocorre em 220 °C em duas etapas de decomposição. A primeira etapa começa em 220 °C e terminando em 354 °C apresenta uma perda de massa de 38%. A segunda começa em seguida e termina em 560 °C, com uma perda de massa de 56%. Os 6% restantes de resíduos são devidos à formação de carvão.

A Figura 30 mostra as curvas obtidas para a análise termogravimétrica realizada na amostra de poliuretano com proporção de 1,1:1,0 em peso de polioli/pré polímero.

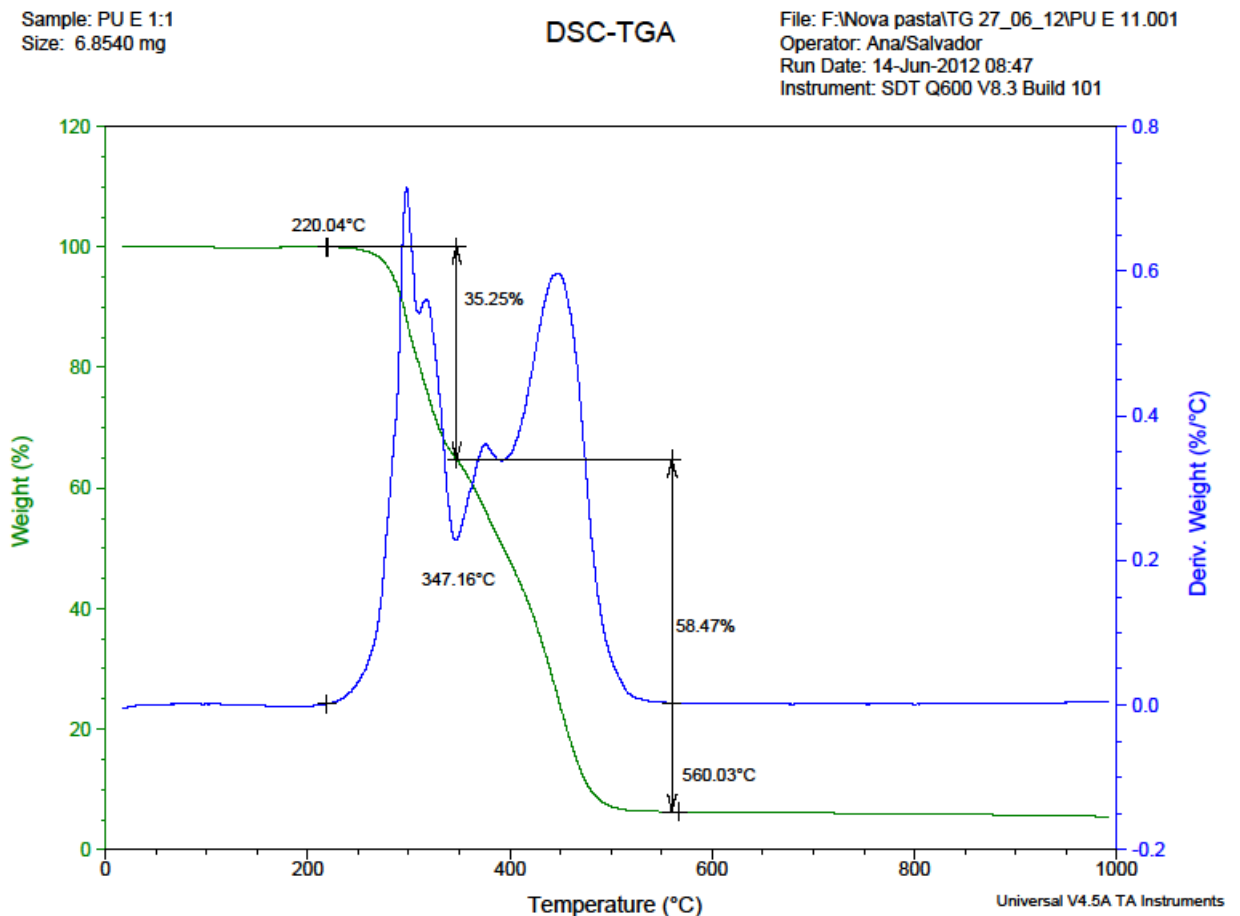


Figura 30 – Curva TG/DTG da amostra de poliuretano proporção 1,1:1,0 em peso de polioli/pré polímero

Observa-se que o início de perda de massa ocorre em 220 °C em duas etapas de decomposição. A primeira etapa começa em 220 °C e terminando em 347 °C apresenta uma perda de massa de 35%. A segunda começa em seguida e termina

em 560 °C, com uma perda de massa de 59%. Os 6% restantes de resíduos são devidos à formação de carvão.

Nota se que à medida que aumenta a proporção de polioliol no poliuretano a temperatura de início do segundo evento térmico diminui e a proporção de perda de massa no segundo evento aumenta o que, segundo Azevedo (2009), indica que no segundo evento térmico ocorre a perda de massa do polioliol. As temperaturas de início e final de perda de massa são as mesmas em todos os casos e próximas dos valores encontrados no trabalho de Azevedo (2009).

A Figura 31 ilustra a curva de DMA realizada nas amostras de poliuretano com diferentes proporções de polioliol /pré polímero.

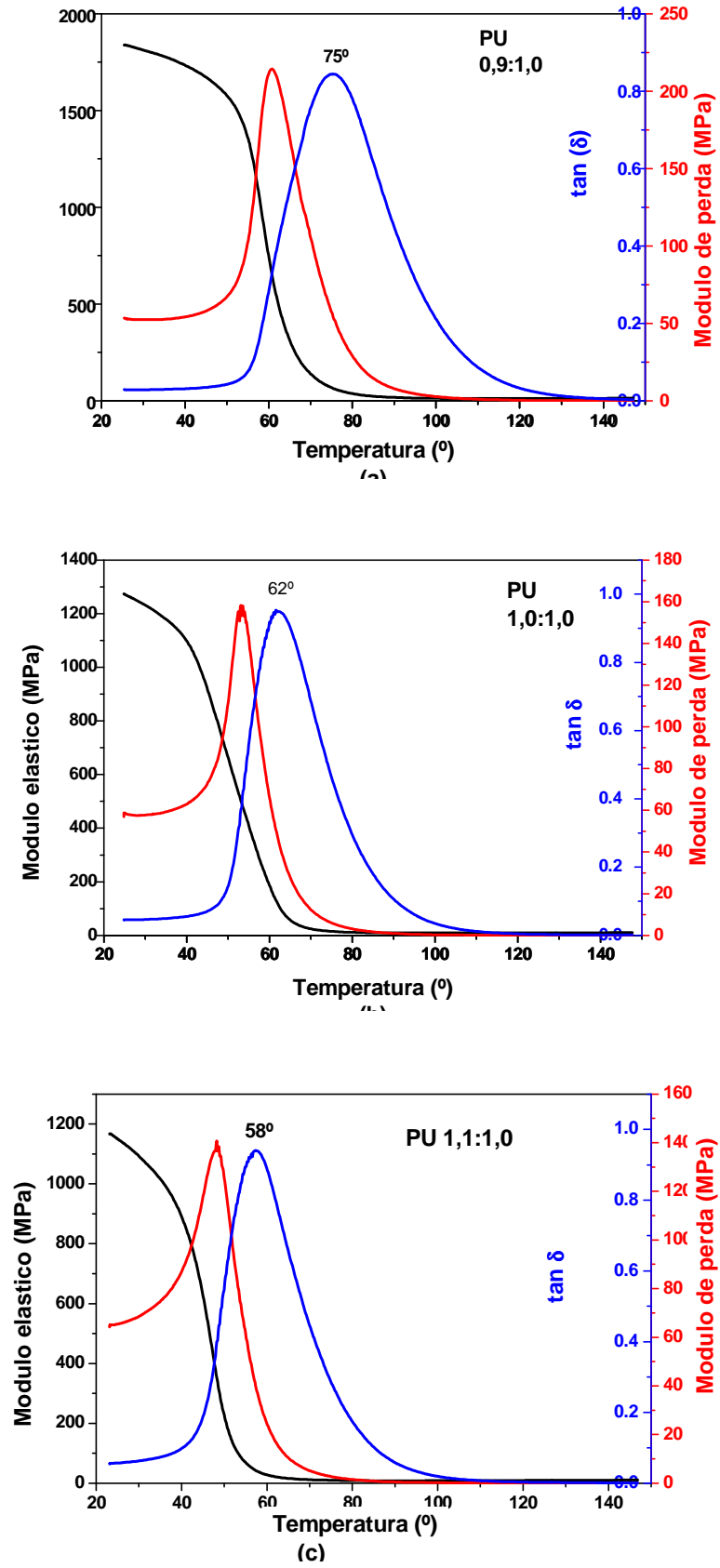


Figura 281 - Curva dinâmico mecânica das amostras de poliuretana (a) 0,9:1,0 (b) 1,0:1,0 (c) 1,1:1,0

Nota se na figura que à medida que aumenta se a proporção de polioli no poliuretano a temperatura de transição vítrea diminui, indo de 76° C na proporção de 0,9:1,0 para 58° C na proporção de 1,1:1,0 de polioli / pré polímero. O módulo elástico apresenta comportamento semelhante o que é coerente com o aumento do polioli. O material torna-se mais dúctil à medida que se aumenta a quantidade de polioli derivado do óleo de mamona.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho buscou-se atingir uma combinação ótima entre composição e rugosidade, de maneira que não ocorresse descolamento do filme de poliuretana do substrato metálico através de ensaios de indentação instrumentada. Também foi estudado o comportamento mecânico e térmico da poliuretana derivada do óleo de mamona com as variações de polioli/pré-polímero, utilizando-se as técnicas de DMA e TGA.

Não foi possível determinar uma única combinação ótima entre as diferentes rugosidades e as composições do polímero. Porém, observou-se que o filme de proporção polioli/pré-polímero 1,0:1,0 se apresentou mais resistente no ensaio de riscamento, independentemente da rugosidade do substrato no qual o filme foi aplicado.

Não houve falha de adesão em nenhuma das amostras, porém ocorreu delaminação nas amostras 1-400-0,9, de proporção 0,9:1,0 e lixada em granulometria 400, e 9-1200-1,1, de proporção 1,1:1,0 e lixada em granulometria 1200.

Independentemente do acabamento superficial, os filmes de proporção de polioli/pré-polímero de 1,0:1,0 tiveram o mesmo comportamento no ensaio de riscamento, evidenciado pela mesma profundidade de penetração observada no perfil após o risco.

Os resultados dos ensaios de termogravimetria e dinâmico-mecânicos são afetados pela alteração da combinação em peso entre polioli e pré-polímero.

Percebeu-se através da análise dinâmico-mecânica que ocorre diminuição da temperatura de transição vítrea com o aumento da proporção em peso de polioli na poliuretana, indicando que em situações nas quais a resposta elástica é solicitada em temperaturas mais altas, uma combinação com menor quantidade de polioli é mais recomendada.

A temperatura na qual ocorre o início da degradação de polioli, avaliada através de análise termogravimétrica, decresce conforme a proporção em peso deste componente aumenta.

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalhos futuros, pode se:

- Analisar a influência das radiações UVA, UVC e gama, sobre a adesividade do polímero;
- Estudar influência de diferentes acabamentos superficiais, provenientes de processos de fabricação distintos, como laminação, usinagem, retificação, fundição, entre outros;
- Estudar a adesividade do polímero sobre outros substratos.

BIBLIOGRAFIA

Agnelli, J. A. M. *Degradação e estabilização de polímeros*. Curso, São Carlos: Associação Brasileira de Polímeros, 1991.

Amaral-Labat, G. A., A. Pizzi, A. R. Gonçalves, A. Celzard, S. Rigolet, e G. J. M. Rocha. "Environment-Friendly Soy Flour-Based Resins Without Formaldehyde." *Journal of Applied Polymer Science*, 2008: Vol. 108, 624–632.

American Chemistry Council. "About American Chemistry Council." *American Chemistry Council website*. American Chemistry Council. 2005. <http://plastics.americanchemistry.com/> (acesso em 17 de Janeiro de 2012).

ANVISA. "Resolução nº 480." 23 de Setembro de 1999.

Azevedo, E. C. "Efeito da Radiação nas Propriedades Mecânicas do Adesivo de Poliuretana Derivado do Óleo de Mamona." Curitiba: Tese de Doutorado, 2009.

Azevedo, E. C. *Síntese e Caracterização de Compósito Piezoelétrico Polímero Cerâmica 0-3*. Dissertação de Mestrado, São Carlos, SP: EBDSC, 1999.

Azevedo, E. C., M. C. Vasco, R. L. Assumpção, S. Claro Neto, e C. M. Lepienski. *Effect of ultraviolet radiation on the mechanical behavior of polyurethane protective film derivated from castor oil*. Alvor, Portugal: 5th MPA Meeting, 2010.

Azevedo, E. C., S. Claro Neto, G. O. Chierice, e C. M. Lepienski. "Aplicação de indentação instrumentada na caracterização mecânica de poliuretana derivada de óleo de mamona." *Polímeros (São Carlos, Impresso)*, 2009: v. 19, p. 336-343.

Bagatoli, F. G., G. Giombelli, e L. F. T. Ribeiro. *Proteção Anticorrosiva por Pintura em Aços Estruturais de Baixa Liga – Aços Patináveis*. Trabalho de Conclusão de Curso, Especialização em Patologias das Obras Civas, Curitiba: Universidade Tuiuti do Paraná, 2008.

Bonin, H. W., V. T. Bui, H. Pak, E. Poirier, e H. Harris. "Radiation effects on Aluminum-Epoxy adhesive joints." *Journal of Applied Polymer Science*, 1998: 37-47.

Branco, Renata. "Tipos de Adesivo para Metal." *Manutenção e Suprimentos*. 22 de 06 de 2010. <http://www.manutencaoesuprimentos.com.br/conteudo/2366-tipos-de-adesivos-para-metal/> (acesso em 16 de 03 de 2012).

Brauch, Hiltrud, Gregor Weirich, Bettina Klein, Sylvia Rabstein, Hermann M. Bolt, e Thomas Brüning. "VHL mutations in renal cell cancer: does occupational exposure to trichloroethylene make a difference?" *Elsevier - Toxicology Letters*, 2004: 301-310.

Brito, G. F., P. Agrawal, E. M. Araújo, e T. J. A. Mélo. "Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes." *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.6.2, 2011: p. 127-139.

Calixto, Romeu Felipe Elias. *Implante de um Floculado de Resina derivada do Óleo de Mamona (Ricinus communis) em Aovéolo de Rato imediatamente após a Extração Dental. Avaliações Histológica e Histométrica da Biocompatibilidade e da Cronologia do Reparo Ósseo*. Dissertação de Mestrado, Ribeirão Preto: USP - Ribeirão Preto, 2001.

Canevarolo, S. V. *Ciência dos Polímeros*. São Paulo: Artliber editora, 2002.

Canevarolo, S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber, 2007.

Cangemi, J. M., A. M. Santos, e S. Claro Neto. "A Revolução Verde da Mamona." *Química Nova na Escola*, 2010: 3-7.

Cangemi, J. M., S. Claro Neto, e A. M. Santos. "Biodegradation: An alternative for minimizing the impacts from plastic residues." *Química Nova na Escola*, 2006: v. 22, p. 17-21.

CESEC UFPR. *Corrosão em Estruturas Metálicas*. 2001. <http://www.cesec.ufpr.br/metallica/patologias/corrosao/corrosao.htm> (acesso em Agosto de 2011).

CEQUIL. *CEQUIL – Central de Ind. E Des. De Polímeros Ltda*. 2006. http://www.construquil.com.br/arquivos/pdf/ficha_tecnica_polibond.pdf (acesso em Abril de 2012).

Chaudhury, M., e A. V. Pocius. *Surfaces, Chemistry and Applications*. Vol. 2. U.S.A.: Elsevier, 2002.

Claro Neto, S. *Caracterização físico-química de um poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseo*. Tese de Doutorado, São Carlos: Instituto de Química de São Carlos – USP, 1997.

Crain Communications Inc. "Plastics News .com." Crain Communications Inc. 2007. <http://www.plasticsnews.com/century/timeline.html> (acesso em 17 de Janeiro de 2012).

Desai, S. D., J. V. Patel, e V. J. Sinha. "Polyurethane adhesive system from bio-material based polyol for bonding wood." *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2003: 393-399.

Dias, F. M., e F. A. R. Lahr. "A Utilização da Resina Poliuretana a Base de Mamona como Alternativa na Manufatura de Painéis de Partículas de Madeira." *CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 2004.

Favaro, Juliana Helena Bernardi. *Caracterização Química e Mecânica de um Adesivo Poliuretano para Utilização em Metais*. Dissertação (Mestrado em Pós-Graduação) - Instituto de Química de São Carlos, São Carlos: USP, 2004.

Ferreira, P., e R. Pereira. "Modification of the Biopolymer Castor Oil with free isocyanate groups to be applied as bioadhesive." (Elsevier) 2007.

Fischer-Cripps, A. C. "A simple phenomenological approach to nanoindentation." *A Materials Science Engineering*, 385, 2004: 74-82.

Fuente, Adrian, e Bradley McPherson. "Organic solvents and hearing loss: The challenge for audiology." *International Journal of Audiology*, 2006: 367-381.

Galembeck, F., e M. C. Gandur. "Cientistas explicam o fenômeno da adesão." *Química e derivados*, v. 393, 2001: 24-32.

Geng, Hwaiyu. *Manufacturing Engineering Handbook*. Nova York: McGraw-Hill, 2004.

Gentil, V. *Corrosão*. 3. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

Gioda, A., Aquino Neto, F. R. "Poluição Química Relacionada ao Ar de Interiores no Brasil." *Química Nova na Escola*, 2003: 359-365.

Grippi, Sidney. *Lixo, Reciclagem e sua História*. Interciencia, 2006.

Handbook of Adhesives and Sealants. *Handbook of Adhesives and Sealants*. Vol. II. Versailles: Elsevier, 2006.

Henriques, C. C. D. *Desafios de Materiais para o Pré-sal*. Campos do Jordão: CBECiMat, 2010.

Heuser, Vanina Dahlström, Bernardo Erdtmann, Kátia Kvitko, Paula Rohr, e Juliana da Silva. "Evaluation of genetic damage in Brazilian footwear-workers: Biomarkers of exposure, effect, and susceptibility." *Elsevier - Toxicology*, 2007: 235–247.

"International Agency for Research on Cancer." *Press release 153*, 2004.

Jesus, José Manoel Henriques de. *Estudo do Adesivo Poliuretano à Base de Mamona em Madeira Lamina Colada (MLC)*. Tese de Doutorado, São Carlos: USP, 1998.

Laurie, A. C. *Materials of the painters craft*. London, 1910.

Leite, Fábila Alvim. *Desempenho térmico, mecânico e clínico de material à base de polímero derivado do óleo de mamona para confecção de órteses e comparação com outro material existente no mercado*. Dissertação de Mestrado, São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto e Instituto de Química de São Carlos - USP, 2007.

Lepiński, C. M., A. Mikowski, E. A. Azevedo, P. Soares, C. E. Foerster, e N. K. Kuromoto. "Caracterização mecânica de filmes finos e superfícies modificadas em nanoescala usando indentação instrumentada - Fatores limites para aplicação da técnica." *Congresso SAM/CONAMET 2007*. San Nicolás, 2007.

Lima, José Eduardo Salgueiro. *Estudo e Desenvolvimento de Argamassa Elastomérica com Base Uretânica*. Dissertação de Mestrado, São José dos Campos, SP: Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2001.

Liu, C. K., S. Lee, L. P. Sung, e T. Nguyen. "Load-displacement relations for nanoindentation of viscoelastic materials." *Journal of Applied Physics*, 2006: web version.

Lopes, Léa. "Evolução dos Materiais Poliméricos." Rio de Janeiro: Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ, 2007.

Lucas, F. E., B. Soares, e E. Monteiro. *Caracterização de Polímeros*. Rio de Janeiro: Editora e-papers, 2001.

Lucic, S., V. Kovacevic, e D. Hace. "Mechanical Properties of Adhesive Thin Films." *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1998: 115-123.

Mano, E. *Polímeros como Materiais de Engenharia*. São Paulo: Edgar Blucher, 1991.

Marchetto, O., e G. V. Rodrigues. “Apostila da Disciplina de Caracterização de Materiais III - Análises Térmicas.” Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

Marques, B. R., Martins, L. J. R. “Poliuretano Derivado de Óleo de Mamona: de Meio Ambiente a Biocompatibilidade.” Lins, 2009.

McMillan, M. H. *Basic Principles of cast polyurethane formulation*. Glen Ellyn, Illinois: Polyurethane Manufacturers Association – PMA, 1989.

Merçon, F., Guimarães, P. I. C., e Mainier, F. B. “Corrosão: Um exemplo usual de fenômeno químico.” *Química Nova na Escola*, 2004.

Motta, L. A. C., Silkunas, N., Rodolfo Jr, A. “Durabilidade dos polímeros.” Trabalho acadêmico, São Paulo, 2002.

Nakai, Naoya, et al. “Oxidative DNA Damage Induced by Toluene is Involved in its Male Reproductive Toxicity.” *Free Radical Research*, 2003: 69-76.

Nunes, L.P. e Lobo, A.C.O. *Pintura industrial na proteção anticorrosiva*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1990.

Oliver, W. C., e G. M. Pharr. *Journal Material Research*, 7(6), 1992: 1564-1580.

Panossian, Z. *Corrosão e Proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas, Volume II*. São Paulo: IPT, 1993.

Petrovic, Z. S., et al. “Thermosetting resins from vegetable oils.” *Annual Technical Conference*, 57. New York, 1999. Proceedings... CD-ROM.

Pintaude, Giuseppe. *Metrologia Aplicada em Superfícies*. Curitiba: Nota de aula, 2011.

Pizzi, A. “Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues.” *J. Adhesion Sci. Technol*, 2006: Vol. 20, No. 8, pp. 829–846.

Plepis, A. M. G. *Caracterização térmica e viscoelástica de resinas poliuretanas derivadas do óleo de mamona*. Tese de doutorado, São Carlos: Instituto de Química de São Carlos – USP, 1992.

Polymer Plastics Company, LC. "About Polymer Plastics Company, LC." *Polymer Plastics Company, LC website*. Polymer Plastics Company, LC. 2000. http://www.polymerplastics.com/history_plastics.shtml (acesso em 17 de Janeiro de 2012).

Ponte, Haroldo de Araujo. *Fundamentos da Corrosão*. Curitiba: UFPR, 2003.

Quini, Josué Garcia. "Histórico e Conceitos Básicos dos Adesivos." São Paulo, 1998.

Rodrigues Jorge, Maria Regina Pagliuso, Osny Pellegrino Ferreira, e Salvador Claro Neto. "Aproveitamento da borracha de pneus inservíveis na produção de componentes para construção." *Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável*, 2004.

Rodrigues, Danielle Gonçalves, Ana Claudia Camargo de Lima Tresmondi, Édler Lins de Albuquerque, e Edson Tomaz. "Avaliação das Concentrações de Compostos Orgânicos Voláteis no município de Espírito Santo do Pinhal - SP através de Amostragem Passiva - Parte 1." *Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal*, 2007: 38-51.

Ruziska, Gabriel, Camargo, Giulianna V., Strano, Ivo Artur, Vasco, Marina C., e Olszewski, José Matheus. *Medição de Rugosidade - Relatório Técnico-Científico*. Curitiba: Fundamentos de Desgaste, 2012.

Sampaio, E. M., Garcia, F. González, Limaverde, A. M., Silva, A. H. M. F. T. da, e Perrut, V. A. "Aderência de juntas metálicas de cisalhamento coladas com adesivos epoxídicos de baixa e alta viscosidade." *CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 2006.

Silva, Bianca Bairros Rabello da. *Desenvolvimento de Adesivos de Poliuretano a Base de Óleo de Mamona*. Dissertação de Mestrado, Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

Silva, Rosana Vilarim. *Compósito de resina poliuretano derivado de óleo de mamona e fibras vegetais*. Tese de Doutorado, São Carlos: Interunidades USP, 2003.

Silvestre Filho, Geraldo Dantas. *Comportamento Mecânico do Poliuretano Derivado de Óleo de Mamona reforçado por Fibra de Carbono: Contribuição para o*

Projeto de Hastes de Implante de Quadril. Dissertação de Mestrado, São Carlos: USP - São Carlos, 2001.

Stachowiak, Gwidon, e Andrew Batchelor. *Engineering Tribology*. Australia: Butterworth Heinemann, 2001.

Tavares, C. J. M. *Produção e Caracterização de Revestimentos Nanoestruturados em Multicamadas de TiAlN/Mo*. Tese de Doutorado, Braga, Portugal: Universidade do Minho, 2002.

Toraason, Mark, et al. "DNA damage in leukocytes of workers occupationally exposed to 1-bromopropane." *Elsevier, B.V. - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 31 de Agosto de 2005: 14.

Trabalho, Ministério do. "Lei nº 6514, 22." *Segurança e Medicina do Trabalho*. 22 de dezembro de 1977.

Vasco, Marina Cardozo, Antoniazzi, Stefanie Hanel, Nascimento, Eduardo Mauro, Claro Neto, Salvador, e Azevedo, Elaine Cristina. "Study on the adhesion of polyurethane derivate from castor oil varying the ratio polyol / prepolymer." Artigo científico, Gramado, 2011.

Vasco, Marina Cardozo, Faria, Vanessa Xavier de, Lepiensi, Carlos M., Claro Neto, Salvador, e Azevedo, Elaine Cristina. "Estudo da Rugosidade de Aço sobre a Adesividade de Poliuretano Utilizando Testes de Indentação Instrumentada." *11º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Outubro de 2011.

Vérges, G.R. *Estudo do desempenho de sistemas de pintura para materiais das redes de distribuição de energia elétrica situadas em regiões litorâneas*. Dissertação de Mestrado, Curitiba: Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2005.

Vilar, W. *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004.

Voort, George Vander. *ASM Handbook Volume 9: Metallography and Microstructures*. ASM International, 2004.

Ward, I. M., e D. W. Hadley. *An Introduction to Mechanical Properties of solid Polymers*. John Wiley & Sons, 1997.

Yuan L., Kaichang L. "Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood." *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2007: 59–67.

Zanettini, Jose Julio. *Mecânica geral: acabamentoo superficial*. Porto Alegre: SENAI, 1994. 157 p.

APÊNDICE A

VALORES DA RUGOSIDADE R_A

RUGOSIDADE R_a [μm]								
Amostra	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Média	Desvio Padrão
1-400-0,9	0,1900	0,0950	0,1030	0,1900	0,0890	0,1150	0,1090	0,0398
2-400-1,0	0,0620	0,0600	0,0640	0,0530	0,0520	0,0830	0,0610	0,0074
3-400-1,1	0,0580	0,0630	0,0590	0,0630	0,0700	0,0590	0,0610	0,0033
4-600-0,9	0,0570	0,0540	0,0540	0,0460	0,0480	0,1050	0,0540	0,0148
5-600-1,0	0,1130	0,0970	0,1110	0,0910	0,0860	0,0680	0,0940	0,0127
6-600-1,1	0,0540	0,0580	0,0530	0,0520	0,0570	0,0460	0,0535	0,0030
7-1200-0,9	0,0600	0,0650	0,0650	0,0480	0,0510	0,0450	0,0555	0,0077
8-1200-1,0	0,0530	0,0550	0,0520	0,0540	0,0570	0,0550	0,0545	0,0013
9-1200-1,1	0,0510	0,0520	0,0530	0,0440	0,0480	0,0460	0,0495	0,0030
10-P-0,9	0,0250	0,0680	0,0210	0,0380	0,0330	0,0130	0,0290	0,0133
11-P-1,0	0,0210	0,0180	0,0200	0,0230	0,0260	0,0240	0,0220	0,0023
12-P-1,1	0,0130	0,0130	0,0130	0,0190	0,0200	0,0170	0,0150	0,0028

APÊNDICE B

**DADOS OBTIDOS DOS ENSAIOS DE INDENTAÇÃO
INSTRUMENTADA**

	Profundidade de Penetração [nm]	Desvio Padrão da Profundidade de Penetração	Carga [mN]	Desvio Padrão da Carga	Módulo de Elasticidade [GPa]	Desvio Padrão do Módulo de Elasticidade	Dureza [GPa]	Desvio Padrão da Dureza
1-400-0,9	751,1869	103,6397	2,9398	0,2612	14,1734	4,4177	0,2327	0,0437
	977,8725	98,6781	5,9847	0,2663	21,6645	2,7526	0,2764	0,0402
	1279,9171	113,2721	12,4664	0,3486	30,6246	3,4946	0,3345	0,0473
	1637,3296	101,1066	25,1561	0,6549	46,6701	6,8188	0,4069	0,0399
	2028,6484	148,3189	50,1157	2,2874	72,4845	4,7941	0,5279	0,0696
	2446,2998	137,8887	102,5962	0,7636	92,2110	3,2220	0,7466	0,0801
	3027,3628	149,0837	204,4414	1,6430	107,5642	4,2521	0,9781	0,0908
	3814,9128	103,2003	411,0265	8,1888	122,2201	2,0274	1,2437	0,0661
2-400-1,0	947,5220	72,6633	2,9556	0,1078	4,0979	0,5573	0,1652	0,0206
	1401,3504	78,1406	6,1013	0,1490	4,3013	0,4661	0,1532	0,0151
	2004,2346	93,9965	12,6616	0,3470	4,9725	0,5874	0,1523	0,0118
	2770,3687	97,8183	25,4661	0,1978	6,5029	0,8743	0,1556	0,0103
	3779,6559	125,0338	51,0578	2,0047	9,6778	1,7461	0,1621	0,0126
	4965,9698	195,5795	103,5246	1,9401	15,6444	2,6097	0,1863	0,0166
	6275,2791	326,6828	206,8944	3,0440	23,8619	3,4458	0,2314	0,0263
	7706,1221	299,4122	412,3702	7,5314	39,0737	7,1379	0,3023	0,0271
3-400-1,1	1316,6519	160,6123	3,1637	0,0801	3,3323	1,1211	0,0893	0,0266
	2180,1377	162,2671	6,4250	0,1013	2,3280	0,3602	0,0651	0,0100
	3230,0839	166,2528	12,9283	0,2334	2,0574	0,1991	0,0599	0,0071
	4564,3772	158,6462	26,0850	0,2560	2,0282	0,1269	0,0606	0,0048
	6341,9913	199,5103	53,6029	0,5230	2,1353	0,1019	0,0647	0,0043
	8559,5558	243,5452	104,9115	1,2731	2,3224	0,0821	0,0694	0,0039
	11461,5730	232,4317	210,3714	2,0855	2,7051	0,0785	0,0771	0,0036
	14923,9522	288,9594	417,0555	8,4575	3,3335	0,0343	0,0894	0,0025

	Profundidade de Penetração [nm]	Desvio Padrão da Profundidade de Penetração	Carga [mN]	Desvio Padrão da Carga	Módulo de Elasticidade [GPa]	Desvio Padrão do Módulo de Elasticidade	Dureza [GPa]	Desvio Padrão da Dureza
4-600-0,9	1604,2172	89,7005	3,1877	0,0636	2,4925	0,1611	0,0576	0,0063
	2510,4993	103,8868	6,3513	0,1209	2,0428	0,0942	0,0470	0,0045
	3648,8803	141,9713	12,9128	0,1568	2,0235	0,0869	0,0452	0,0037
	5051,0635	150,9839	25,9657	0,3511	2,2192	0,0806	0,0472	0,0034
	6740,6786	175,1517	52,1060	0,8357	2,6716	0,0693	0,0528	0,0027
	8827,0323	211,3789	105,6755	1,8362	3,4313	0,0923	0,0620	0,0027
	11462,2784	228,9267	208,1864	3,2023	4,8679	0,1618	0,0712	0,0029
	14707,3874	179,4670	422,5262	3,2832	8,1598	0,2235	0,0859	0,0018
5-600-1,0	1409,0699	102,4573	3,1655	0,1197	2,8890	0,2044	0,0753	0,0092
	2296,3314	127,4969	6,3783	0,1217	2,1795	0,1143	0,0575	0,0063
	3389,8010	154,7816	12,8669	0,1752	1,9792	0,0812	0,0535	0,0052
	4764,4033	192,4185	25,9137	0,3167	2,0032	0,0693	0,0546	0,0047
	6523,4127	207,1416	51,6085	0,5313	2,1490	0,0697	0,0580	0,0044
	8802,7829	226,0989	104,5131	1,4858	2,4655	0,0887	0,0642	0,0040
	11610,5334	320,6170	209,6819	2,9790	2,9833	0,0719	0,0735	0,0036
	15046,2242	321,3785	417,1406	8,5430	3,8477	0,1051	0,0861	0,0036
6-600-1,1	1315,0874	67,5705	3,1853	0,1113	3,1483	0,2078	0,0870	0,0071
	2143,9503	60,9823	6,3684	0,1701	2,3736	0,0978	0,0659	0,0046
	3179,5912	95,1275	12,9432	0,2945	2,2168	0,0599	0,0610	0,0033
	4462,4630	88,9095	25,6265	0,5720	2,2506	0,0613	0,0614	0,0033
	6138,0493	141,6532	52,3366	0,8255	2,5072	0,0341	0,0660	0,0026
	8187,5623	97,6526	103,6409	1,7046	2,9376	0,0442	0,0730	0,0031
	10718,8139	194,7076	208,6454	2,5907	3,6584	0,0477	0,0852	0,0027
	14029,3464	204,3862	417,3121	9,8842	5,1189	0,1716	0,0974	0,0024

	Profundidade de Penetração [nm]	Desvio Padrão da Profundidade de Penetração	Carga [mN]	Desvio Padrão da Carga	Módulo de Elasticidade [GPa]	Desvio Padrão do Módulo de Elasticidade	Dureza [GPa]	Desvio Padrão da Dureza
7-1200-0,9	536,5090	30,0138	0,8105	0,0189	3,0949	0,2178	0,1411	0,0145
	774,0384	28,0961	1,6184	0,0635	3,2879	0,2019	0,1338	0,0119
	1072,7449	34,5365	3,2483	0,0737	3,8704	0,1333	0,1377	0,0078
	1463,7346	37,6171	6,5424	0,2326	4,8240	0,2022	0,1460	0,0052
	1966,0894	43,9559	13,1505	0,3884	6,4461	0,3233	0,1590	0,0052
	2641,6559	36,6494	26,3133	0,5157	9,3170	0,5945	0,1713	0,0041
	3474,6650	55,4823	52,2075	1,7092	14,3394	0,9907	0,1920	0,0065
	4410,5590	98,8930	105,2803	3,5976	22,1548	1,3150	0,2375	0,0098
	5444,0565	102,5039	209,7971	7,2540	33,2309	2,6784	0,3089	0,0118
8-1200-1,0	612,2284	7,8258	0,8060	0,0061	2,2420	0,0841	0,1094	0,0027
	865,3101	10,1259	1,6172	0,0219	2,3904	0,0504	0,1099	0,0031
	1222,9170	13,3311	3,2480	0,0673	2,5863	0,0739	0,1096	0,0026
	1707,4590	32,2415	6,5095	0,1529	3,0572	0,0706	0,1100	0,0032
	2332,2814	27,4431	13,0704	0,2369	3,6422	0,0601	0,1166	0,0028
	3124,4502	39,2750	26,2333	0,4359	4,5458	0,0533	0,1284	0,0024
	4205,5613	30,4098	52,4852	0,9678	6,2105	0,1284	0,1379	0,0019
	5603,0791	58,8063	103,7179	1,9050	9,2527	0,1457	0,1491	0,0020
	7360,5483	57,3547	208,9894	3,5438	14,5766	0,4347	0,1704	0,0016
9-1200-1,1	675,6522	6,0989	0,7900	0,0157	2,0026	0,0529	0,0860	0,0020
	948,8788	7,4721	1,6031	0,0259	2,1968	0,0397	0,0883	0,0016
	1333,7097	13,8781	3,2518	0,0874	2,4551	0,0829	0,0899	0,0015
	1853,0973	23,2093	6,5343	0,0979	2,9170	0,1164	0,0918	0,0014
	2495,2941	37,7966	13,2150	0,3122	3,5776	0,1484	0,1012	0,0024
	3321,6922	41,8038	26,1736	0,2965	4,6084	0,2293	0,1111	0,0016
	4444,2778	48,3389	52,6713	0,2955	6,6236	0,4354	0,1216	0,0023
	5832,5760	119,6549	103,5918	3,1337	10,0781	0,7548	0,1357	0,0031
	7508,5280	186,4079	210,4058	5,1289	15,7077	1,0366	0,1639	0,0052

	Profundidade de Penetração [nm]	Desvio Padrão da Profundidade de Penetração	Carga [mN]	Desvio Padrão da Carga	Módulo de Elasticidade [GPa]	Desvio Padrão do Módulo de Elasticidade	Dureza [GPa]	Desvio Padrão da Dureza
10-P-0,9	667,0310	5,6831	0,7993	0,0187	3,1702	0,0660	0,0822	0,0036
	892,8530	11,5906	1,6425	0,0352	4,0206	0,1473	0,0940	0,0030
	1194,2554	17,0968	3,2726	0,0866	5,4175	0,2354	0,1033	0,0027
	1582,5083	19,1674	6,4990	0,2104	8,1565	0,3949	0,1145	0,0029
	2057,4949	30,4685	13,1662	0,3738	12,5392	0,6496	0,1355	0,0043
	2561,9453	56,7824	26,2808	0,5632	19,2465	1,0449	0,1734	0,0061
	3083,7853	70,5191	52,9577	1,4090	29,3630	1,6412	0,2408	0,0113
	3780,9584	120,8090	105,0570	1,9073	54,3507	3,1394	0,3148	0,0191
	4449,8723	149,1901	210,0961	4,7661	71,6176	4,8768	0,4566	0,0241
11-P-1,0	805,6609	247,3856	0,7547	0,0768	2,6691	0,3228	0,0891	0,0595
	1354,7798	513,4375	1,5126	0,0865	1,9714	0,3429	0,0684	0,0569
	1998,4433	769,7944	3,0691	0,1007	1,7854	0,4808	0,0602	0,0519
	3015,6749	1035,4923	6,3516	0,2347	1,6612	0,5491	0,0474	0,0489
	3875,8869	1286,4525	13,0202	0,1750	1,9108	0,5629	0,0593	0,0444
	5417,6837	1538,5347	25,9461	1,4182	2,0358	0,6278	0,0538	0,0425
	6797,8347	1813,7942	52,0994	1,4633	2,5327	0,6594	0,0663	0,0396
	8797,5241	2072,2590	104,5546	2,7539	3,1177	0,7001	0,0747	0,0387
	11323,9069	2314,7603	209,2289	5,1716	4,0655	0,8382	0,0853	0,0380
12-P-1,1	528,2023	46,8787	0,7231	0,0662	3,1013	0,4494	0,1263	0,0106
	840,0573	32,8823	1,5105	0,0968	2,9922	0,1026	0,1029	0,0043
	1245,3760	28,8519	3,0372	0,0541	3,0885	0,0779	0,0933	0,0035
	1784,9397	46,7533	6,4066	0,2798	3,5629	0,0842	0,0947	0,0038
	2436,2559	52,7111	13,0127	0,2456	4,2176	0,1187	0,1025	0,0042
	3267,7856	52,4469	26,0149	0,6117	5,5785	0,1945	0,1118	0,0052
	4340,3452	59,5649	51,6983	1,1897	8,1502	0,2571	0,1231	0,0045
	5623,2850	95,7491	104,0575	1,9524	12,8009	0,2845	0,1450	0,0048
	7035,4782	121,6960	207,8279	7,7897	19,4211	0,7288	0,1834	0,0071