



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias

Ana Beatriz Silva de Oliveira

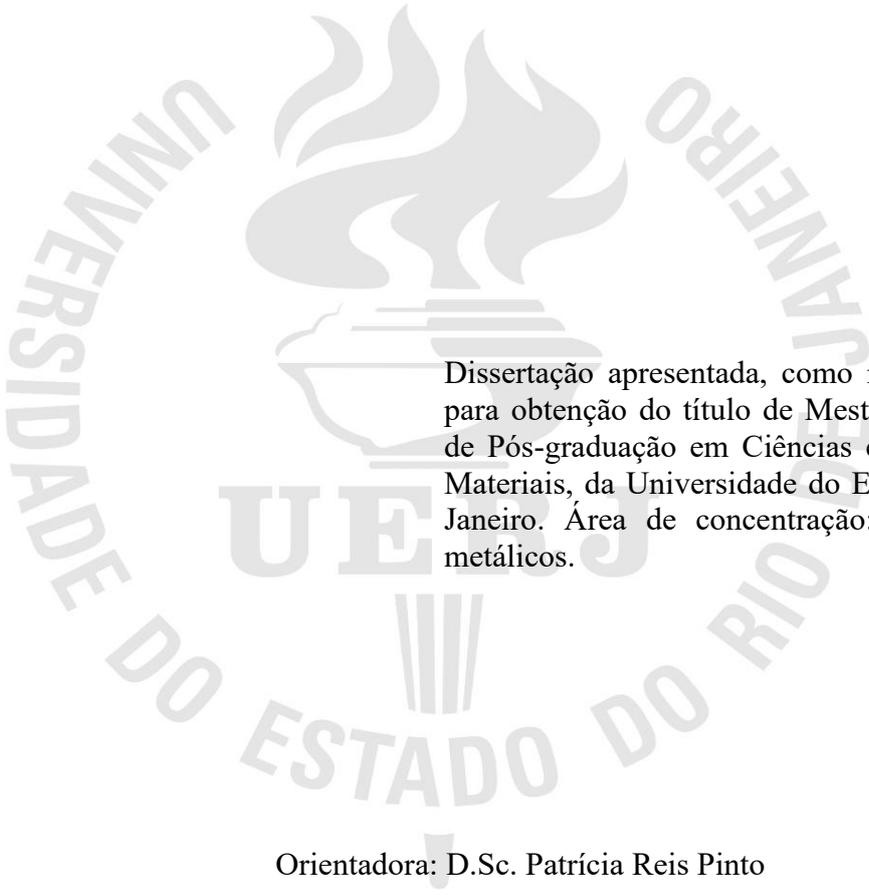
**Resinas poliméricas empregadas em tintas gráficas: estudo da
degradação por radiação ultravioleta tipo C**

Rio de Janeiro

2022

Ana Beatriz Silva de Oliveira

Resinas poliméricas empregadas em tintas gráficas: estudo da degradação por radiação ultravioleta tipo C



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais não metálicos.

Orientadora: D.Sc. Patrícia Reis Pinto

Coorientador: D.Sc. Alex da Silva Sirqueira

Rio de Janeiro

2022

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/ REDE SIRIUS/ CZO

O48 Oliveira, Ana Beatriz Silva de

Resinas poliméricas empregadas em tintas gráficas: estudo da degradação por radiação ultravioleta tipo C/ Ana Beatriz Silva de Oliveira – 2022.
60 f.

Orientadora: Patrícia Reis Pinto
Coorientador: Alex da Silva Sirqueira

Dissertação (Mestrado Profissional) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais.

1. Ciência e Tecnologia de Materiais – Teses. 2. Epóxi – Teses. 3. Poliéster - Teses. 4. Poliuretano – Teses. 5. Radiação UVC – Teses, 6. Degradação - Teses I. Pinto, Patrícia Reis. II. Sirqueira, Alex da Silva. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Ciências Exatas e Engenharia. IV. Título.

CDU 620

Bibliotecária: Rosana Maria dos Passos – CRB 7 4908

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Ana Beatriz Silva de Oliveira

Resinas poliméricas empregadas em tintas gráficas: Estudo da degradação por radiação ultravioleta tipo C

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais não metálicos.

Aprovada em: 14 de dezembro de 2022.

Banca Examinadora:

Prof.^a Dra. Patrícia Reis Pinto (Orientadora)

Faculdade de Ciências Exatas e Engenharia – UERJ

Prof. Dr. Alex da Silva Sirqueira (Coorientador)

Faculdade de Ciências Exatas e Engenharia – UERJ

Prof.^a Dra. Adriana dos Anjos Silva

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof.^a Dra. Patrícia Soares da Costa Pereira

Faculdade de Ciências Exatas e Engenharia – UERJ

Rio de Janeiro

2022

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu amado pai, Sebastião, que sempre apoiou meus sonhos, incentivou meus estudos e celebrou minhas conquistas. Te amo para sempre!
Você é meu *sunshine*.

AGRADECIMENTOS

Sou grata a Deus pela oportunidade de concluir este trabalho e pelo sustento durante toda a caminhada.

Agradeço minha família por sempre me incentivar, amo vocês!

Ao meu amado Robson, obrigada por seu companheirismo, carinho e apoio. Você tem um lugar de destaque no meu coração.

Minha gratidão ao professor Fernando Bezerra do Instituto Federal do Rio de Janeiro – Campus Realengo, pela preciosa ajuda e disponibilidade para a realização das análises de FTIR.

Meus sinceros agradecimentos a colega Lorena Gonzaga (UEZO) e a todos os colegas pesquisadores que contribuíram com os estudos nesta pesquisa.

Obrigada as amigas Sheila e Ítala por todo apoio e companheirismos e por entender minhas demandas de trabalho.

Ao meu amado grupo de preciosas amigas! Natalia, Bianca e Paula, agradeço por todo carinho e incentivo durante essa caminhada.

Ao Coorientador desse trabalho D.Sc. Alex da Silva Sirqueira por toda atenção, disponibilidade e suporte fornecido. Serei eternamente grata por sua generosidade!

Em especial a minha Orientadora D.Sc. Patrícia Reis Pinto. Querida professora, sem seu suporte esse trabalho não seria possível. Obrigada por todo carinho, atenção, paciência e por tanto aprendizado compartilhado. Sinto-me abençoada pelo privilégio de tê-la como orientadora e por conseguir fazer um estudo com qualidade e relevância para o meu dia a dia.

Por último, porém não menos importante, agradeço o apoio de todas as pessoas que direta ou indiretamente fizeram parte dessa conquista.

Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo. Todos nós sabemos alguma coisa. Todos nós ignoramos alguma coisa. Por isso aprendemos sempre.

Paulo Freire

RESUMO

OLIVEIRA, Ana Beatriz Silva de. **Resinas poliméricas empregadas em tintas gráficas: estudo da degradação por radiação ultravioleta tipo C.** 2022. 89 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Ao longo da história a importância das tintas, não somente como um elemento de estética, mas também como agente de proteção tem sido cada vez mais aplicado na indústria. À vista disso, avaliar a durabilidade das matérias-primas utilizadas na fabricação das tintas é um estudo relevante para elucidar quanto a eficiência da tinta aplicada. Resinas poliméricas a base de epóxi, poliuretana e poliéster, são utilizadas na fabricação de tintas gráficas, foram estudadas em suas formas pura e com a adição de dois diferentes estabilizantes nas concentrações de 0,5%, 1,0% e 1,5%. Filmes foram obtidos com espessura de 10 micrômetro em substrato de vidro por meio de extensor espiral e em seguida foram irradiados em câmara UVC com fonte de 9W nos tempos de 0, 15, 30 e 120 minutos. As amostras irradiadas e não irradiadas obtidas foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para identificação do perfil de absorções das resinas. A resina epóxi apresentou maior resistência a degradação UVC quando na presença de 0,5% do estabilizante A e 1% do estabilizante B. Já para a resina poliuretana foi observado uma maior eficiência de proteção a degradação quando adicionado 0,5% do estabilizante B. O estabilizante A só foi eficiente quando na concentração a partir de 1%. A resina poliéster pura e suas misturas com estabilizantes se mostrou estável frente a degradação da microestrutura.

Palavras-chave: Epóxi. Poliéster. Poliuretana. Radiação UVC. Degradação.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Ana Beatriz Silva de. **Polymeric resins used in graphic inks: study of degradation by ultraviolet radiation** type C. 2022. 89 p. Dissertação (Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Throughout history the importance of inks, not only as an esthetic element, but also as a protection agent, has been increasingly applied in the industry. Therefore, evaluating the durability of the raw materials involved in the manufacture of inks is a relevant study in order to elucidate the efficiency when the ink is applied. Thus polymeric resins based on epoxy, polyurethane and polyester, used in the manufacture of graphic inks, were studied in their pure forms and with the addition of two different stabilizers at concentrations of 0.5%, 1.0% and 1.5% . Films were obtained with a thickness of 10 microns on a glass substrate using a spiral extender and then were irradiated in a UVC chamber with a 9W source at times of 0, 15, 30 and 120 minutes. The irradiated and non-irradiated samples obtained were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) to identify the absorption profile of the resins. The epoxy resin showed greater resistance to UVC degradation when in the presence of 0.5% as stabilizer A or 1% of stabilizer B. As for the polyurethane resin, a greater efficiency of protection against degradation was observed when 0.5% of stabilizer B was added. Stabilizer A was only efficient when in concentration from 1%. Pure polyester resin and its mixtures with stabilizers proved to be stable against its microstructure degradation even after irradiation UVC.

Keywords: Epoxy. Polyester. Polyurethane. UVC radiation. Degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Pinturas históricas: (a) Pintura Rupestre da pré-história (b) Máscara funeral de Tutancâmon – Azul Egito Antigo	20
Figura 2- Gráfico de Evolução das vendas tintas imobiliárias	23
Figura 3- Etapas do processo de produção para tinta líquidas	25
Figura 4- Esquema básico do processo de produção para tinta base óleo	26
Figura 5- Fluxograma dos processos de impressão para tintas gráficas	28
Figura 6- Esquema do processo de impressão serigráfico	29
Figura 7- Processo de impressão flexográfico	30
Figura 8- Processo de impressão Rotogravura	31
Figura 9- Processo de impressão Tampografia	32
Figura 10- Processo de impressão inkjet	33
Figura 11- Processo de impressão Calcográfico	34
Figura 12- Processo de impressão Offset	35
Figura 13- Chapa de tipos	36
Figura 14- Grupo glicidila	38
Figura 15- Reação de obtenção da resina epóxi	38
Figura 16- Reação do grupo epóxi com amina primária	39
Figura 17- Mecanismo de reação de cura do anidrido com grupo epóxi	40
Figura 18- Grupamento Uretano (a) e Reação entre isocianato grupamento álcool para formação do grupamento uretano (b)	41
Figura 19- Reação de formação do Poliuretano através de diisocianato de parafenileno com etileno glicol	41
Figura 20- Estrutura de ressonância do grupamento isocianato	43
Figura 21- Reação com o isocianato (a) com álcool para formação de Uretano (b) com amina para formação da ureia (c) com água para formação da ureia e CO ₂	43
Figura 22- Grupamento éster	44
Figura 23- Reação de formação do poliéster	45
Figura 24- Estrutura de um poliéster insaturado (a) e Estrutura de um poliéster saturado (b)	45
Figura 25- Reação de acrilação do epóxi DGEA com duas moléculas de ácido acrílico	48
Figura 26- Distribuição do espectro Solar	49
Figura 27- Polimerização via radical livre	52

Figura 28- Formação de radical livre via mecanismo de fragmentação homolítica da benzoína (a) e Formação de radical livre via mecanismo de subtração de hidrogênio da benzofenona (b)	52
Figura 29- Mecanismo de ação do HALS de acordo com “Ciclo Denisov”	54
Figura 30- Mecanismo proposto para o HALS	55
Figura 31- Mecanismo de ação do AUV hidroxifenilbenzoltrizóis	56
Figura 32- Fotografia da preparação do filme com utilização placas de vidro polidas e de extensor espiral de 10 μ	60
Figura 33- Fotografia da câmara de irradiação UVC	61
Figura 34- Gráfico de FTIR da resina de epóxi pura não irradiada	62
Figura 35- Gráfico de FTIR da resina de epóxi pura não irradiada com indicação das absorções do grupamento acrílico	63
Figura 36- Gráfico de FTIR da resina de epóxi pura, resina epóxi com 0,5% do estabilizante A e do estabilizante A, todos não irradiado	64
Figura 37- Gráfico de FTIR da resina de epóxi pura, resina epóxi com 0,5% do estabilizante B e do estabilizante B, todos não irradiado	64
Figura 38- Gráfico de FTIR da resina epóxi com adição de 0,5% do estabilizante A irradiadas por UVC nos tempos de 0,15, 30 e 120 minutos	65
Figura 39- Gráfico de FTIR da resina epóxi com adição de 0,5% do estabilizante A não irradiada e irradiada a 120 minutos	65
Figura 40- Gráfico de FTIR da resina epóxi com adição de 0,5% do estabilizante B irradiadas por UVC nos tempos de 0,15, 30 e 120 minutos	66
Figura 41- Gráfico de FTIR da resina epóxi com adição de 1,0% do estabilizante B, não irradiada e irradiada a 120 minutos	66
Figura 42- Gráfico de FTIR da resina de poliuretano pura não irradiada	67
Figura 43- Gráfico de FTIR da resina poliuretano irradiada por UVC a 0 min, 15min, 30min e 120 min	67
Figura 44- Gráfico de FTIR da resina poliuretano irradiada por UVC a 15, 30 e 120 min	68
Figura 45- Gráfico FTIR da resina de poliuretano pura, mistura com 1,0% estabilizante A e estabilizante A, não irradiados	68
Figura 46- Gráfico FTIR da resina de poliuretano pura, mistura com 0,5% estabilizante B e estabilizante B, não irradiados	69

Figura 47- Gráfico de FTIR da resina poliuretana com adição de 0,5% do estabilizante A irradiadas por UVC nos tempos de 0,15 e 120 minutos	69
Figura 48- Gráfico de FTIR da resina poliuretana com adição de 0,5% do estabilizante A irradiadas por UVC nos tempos de 0,15 e 120 minutos	70
Figura 49- Gráfico de FTIR da resina poliuretana com adição de 1,0% do estabilizante A, irradiada por UVC nos tempos de 0 e 120 minutos	70
Figura 50- Gráfico de FTIR da resina poliuretana com adição de 0,5% do estabilizante B, irradiada por UVC nos tempos de 0,15,30 e 120 minutos	71
Figura 51- Gráfico de FTIR da resina poliuretana com adição de 0,5% do estabilizante B, irradiada por UVC nos tempos de 0 e 120 minutos	71
Figura 52- Gráfico de FTIR da resina de poliéster pura não irradiada	72
Figura 53- Gráfico de FTIR da resina de poliéster pura não irradiada e irradiada nos tempos de 15, 30 e 120 minutos	72
Figura 54- Gráfico de FTIR da resina poliéster irradiada por UVC a 15min, 30min e 120 min	73
Figura 55- Gráfico de FTIR da resina poliéster, com adição de 1,5% do estabilizante A e do estabilizante A não irradiado, não irradiados	74
Figura 56- Gráfico de FTIR da resina poliéster, com adição de 1,5% do estabilizante B e do estabilizante A não irradiado, não irradiados	74
Figura 57- Gráfico de FTIR da resina poliéster com adição de 1,5% do estabilizante A irradiadas por UVC nos tempos de 0,15,30 e 120 minutos	75
Figura 58- Gráfico de FTIR da resina poliéster com adição de 1,5% do estabilizante B irradiadas por UVC nos tempos de 0, 15, 30 e 120 minutos	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Poliacidos e anidridos mais utilizados para a síntese de poliésteres	46
Tabela 2 - Polióis mais utilizados para a síntese de poliésteres	47
Tabela 3 - Principais fotoiniciadores para sistema de cura via radiação UV	51
Tabela 4 - Proporções resinas/estabilizantes	59
Tabela 5 - Amostras puras	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AUV	Absorvedores UV
EP	Resina epóxi
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
HALS	<i>Hindered amine light stabilizer</i>
PE	Resina poliéster
PET	Politereftalo de etileno
PU	Resina poliuretana
REACH	Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Substâncias Químicas
UV	Radiação ultravioleta
UVA	Radiação ultravioleta tipo A
UVB	Radiação ultravioleta tipo B
UVC	Radiação ultravioleta tipo C

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
1 OBJETIVO GERAL	17
1.1 Objetivos Específicos	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Aspectos gerais da Tinta	18
2.1.1 <u>Tintas: história, evolução e atualidade</u>	19
2.1.2 <u>Tintas: Processo de fabricação</u>	24
2.2 Tintas gráficas e processos de impressão	27
2.3 Principais resinas poliméricas empregadas na fabricação de tintas gráficas	37
2.3.1 <u>Resina Epóxi</u>	37
2.3.2 <u>Resina Poliuretana</u>	41
2.3.3 <u>Resina Poliéster</u>	44
2.4 Processo de cura das tintas gráficas por radiação UV	48
2.4.1 <u>Fotoiniciadores UV</u>	50
2.4.2 <u>Mecanismo de ação dos Fotoiniciadores</u>	51
2.5 Aditivos em tintas	53
2.5.1 <u>Estabilizantes UV – principais tipos</u>	53
2.5.2 <u>Mecanismo de ação dos estabilizantes</u>	54
3 METODOLOGIA	57
3.1 Materiais	57
3.1.1 Reagentes	57
3.1.2 <u>Equipamentos e vidrarias utilizados neste estudo</u>	57
3.2 Métodos	57
3.2.1 <u>Preparo das amostras para posterior irradiação UVC</u>	58
3.2.2 <u>Obtenção e preparação dos filmes</u>	60

3.2.3	<u>Exposições dos filmes obtidos em câmara de radiação UVC</u>	60
3.2.4	<u>Caracterização por Espectrometria Infravermelho com Transformada de Fourier</u>	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
4.1	Avaliação das estruturas químicas dos filmes irradiados por FTIR	62
4.1.1	<u>Resina de epóxi e suas misturas</u>	62
4.1.2	<u>Resina de poliuretana e suas misturas</u>	66
4.1.3	<u>Resina de poliéster e suas misturas</u>	71
	CONCLUSÃO	76
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
	REFERÊNCIAS	78

INTRODUÇÃO

As tintas constituem seguramente o produto industrial de maior eficiência no nosso mundo. Sua tecnologia envolve muitas ciências que permite a ornamentação e proteção de uma grande variedade de substratos tais como madeiras, metais, cerâmicas etc., (MANO e MENDES, 1999). São constituídas de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido, chamado de veículo, sendo assim uma composição líquida capaz de formar um filme aderente ao substrato quando estendida em uma fina película que passa por um processo de cura (FAZENDA, 2009).

Os veículos podem ser originados de uma mistura entre resina e óleos, ou ainda pré-polímeros também chamados de oligômeros. Existem diversos tipos de veículos aplicados para a formulação de uma tinta gráfica, eles podem ser de origem sintética ou natural. Para tintas cujo filme é formado através do contato com radiação ultravioleta (UV), os veículos utilizados são oligômeros misturados ou não a monômeros reativos. Os oligômeros reagem entre si e/ou com monômeros reativos para formar um filme de polímero sólido por meio de um processo de polimerização em cadeia via radical livre ou catiônico que ocorre através da ruptura de uma ligação dupla carbono-carbono. Para as indústrias gráficas o uso de pré-polímeros acrílicos derivados de resinas como epóxi, poliuretano e poliéster são preferidos uma vez que traz a reatividade desejada para garantir a cura nas taxas de rendimento exigidas pelas modernas prensas/máquinas impressoras de alta velocidade (ALLEN *et al.*, 1991; BRAITHWAITE *et al.*, 1991).

Ainda segundo Braithwaite *et al.*, (1991), as resinas poliéster são normalmente selecionadas quando há a necessidade de aumentar a adesão de uma tinta a um substrato de plástico ou metal. Já as resinas poliuretanas por apresentarem característica de boa umectação dos pigmentos conferem a película alto brilho além de dureza e resistência química consideráveis. As resinas epóxi são selecionadas quando é desejada uma alta resistência mecânica e alta aderência, mantendo ainda uma boa resistência química (FAZENDA, 2009). Um ponto de atenção na escolha das matérias-primas utilizadas, na formulação de tintas gráficas, é a resistência a degradação sofrida por estes materiais quando expostos a fatores de estresse do envelhecimento, tais como a radiação ultravioleta. A atual realidade industrial traz uma crescente e contínua demanda por revestimentos de alta performance particularmente no que tange a sua durabilidade. O filme formado por uma tinta ao sofrer degradação tem suas propriedades químicas, reológicas e mecânicas impactadas, além disso a durabilidade do material também é comprometida. Os fatores de envelhecimento aos quais um revestimento é

exposto podem incluir entre outros, umidade, temperatura, oxigênio atmosférico além da própria radiação UV. Esses fatores muitas vezes atuam de forma combinada produzindo efeito sinérgico e mais agressivo do que quando um revestimento polimérico é exposto a um fator de forma individual. Portanto, um estudo individual de um ou mais fatores envolvidos na degradação dos revestimentos podem contribuir para o desenvolvimento de novas técnicas de melhoria do desempenho desses materiais

1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos da radiação UVC na microestrutura de três resinas comerciais a base de epóxi, poliuretano e poliéster do fornecedor Allnex, bem como comparar os mesmos efeitos quando empregado agentes estabilizantes UV ao sistema.

1.1 Objetivos Específicos

- Preparar misturas das resinas comerciais utilizadas em tintas gráficas com dois tipos de estabilizantes diferentes, nas concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5%.
- Preparar filmes com as resinas comerciais do fabricante Allnex de poliuretano, poliéster, epóxi e suas misturas com dois tipos estabilizantes diferentes.
- Irradiar sob luz UVC os filmes das resinas poliuretano, poliéster, epóxi e suas misturas nos tempos de 0, 15, 30 e 120 minutos.
- Avaliar as propriedades de degradação frente a radiação UVC das resinas comerciais com e sem estabilizantes por meio de análise de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aspectos gerais da Tinta

Do ponto de vista químico, as tintas são definidas como sistemas coloidais estáveis de partículas de pigmentos dispersos em solventes. Essa composição ao ser estendida em fina camada sobre uma superfície e passar por um processo de cura, também conhecido como secagem, forma um filme aderente ao substrato. Também é descrita como uma mistura estável de uma parte sólida, responsável pela formação da película aderente a superfície de aplicação, e outra líquida que geralmente é um componente volátil. Ainda há uma terceira parte que, embora presente em baixas concentrações, é responsável por empregar características específicas. Essa terceira parte é denominada como aditivo. De modo geral, uma tinta é uma preparação da mistura de diferentes componentes sólidos e líquidos resultando em um produto, quase sempre viscoso, com ou sem a presença de pigmentos (YAMANAKA,2008).

Dentre os componentes da tinta, a resina polimérica é muito importante visto que ela também é responsável por propriedades de flexibilidade, resistência mecânica, brilho, adesividade ao substrato, resistência a intempéries entre outros, além de promover a aglutinação dos demais componentes. Os pigmentos, são sólidos, finamente divididos, adicionados ao sistema para promover a cor do produto, também podem empregar características de resistência à radiação solar. Já os solventes, que em geral são orgânicos voláteis, são adicionados à formulação das tintas com o objetivo de promover a diluição ou ainda facilitar a dispersão dos materiais sólidos no meio contribuindo com a adequação da viscosidade, contribuem também no nivelamento do filme formado e na velocidade da secagem, óleos minerais também são utilizados como solvente da formulação. Os aditivos, por fim, são substâncias que atuam como auxiliares na formulação e são inseridos com a intenção de melhorar ou de adicionar características específicas, como por exemplo, os antiespumantes, adicionados para controle da formação de espuma durante o processo de utilização, ou ainda os plastificantes que são incorporados quando há a necessidade de melhoria da flexibilidade, entre muitos outros. Um dos principais aditivos utilizados são os chamados agentes de secagem. Eles atuam no endurecimento do filme durante a ancoragem no substrato, são substâncias químicas baseadas em complexos de metais de transição (manganês, cobalto, entre outros) ou ainda em moléculas capazes de criar espécies reativas que promovem a reticulação do filme(CARRAMILLO, 1997).

Uma tinta possui duas principais funções. A primeira função é conferir uma estética ao produto. O emprego da tinta para fins estéticos é o mais comum e, por consequência, o mais difundido para o público em geral. O visual atraente que as cores das tintas são capazes de proporcionar faz com que sua presença esteja disseminada em praticamente tudo que temos ao nosso redor, ela é item de beleza e, de acordo com Mota (2017) a cor é fator determinante na decisão de um indivíduo no momento da aquisição de qualquer produto. Uma pesquisa mostrou que 93% das pessoas indicaram o aspecto visual como decisivo no momento da compra. A segunda função da tinta é de atuar como revestimento. Quando falamos de revestimento devemos entender que o conceito deste remete a formação de películas que recobrem um objeto com a finalidade de protegê-lo. Essa proteção está relacionada em especial com a degradação natural do objeto quando exposto a intempéries. Neste caso o revestimento pode ser adicionado para proporcionar maior durabilidade e resistência do objeto. A tinta pode ser considerada o revestimento de maior eficiência no atendimento desses dois propósitos uma vez que sua formulação é capaz de cumprir os requisitos de resistência, flexibilidade e aderência necessários. Geralmente as funções de revestimento e estética são utilizadas de forma combinada na fabricação dos objetos uma vez que promover um visual satisfatório e permitir a longevidade do produto, são benefícios altamente desejáveis (MARK,2014).

Segundo Fazenda (2009) a relação custo-benefício promovida pela utilização das tintas nos materiais é de grande relevância. Quando adicionada ao automóvel, a tinta desempenha a função de revestimento (protegendo o veículo contra a corrosão) e como elemento estético tornando-o mais atrativo aos consumidores de automóveis, essa adição caracteriza um aumento de apenas 0,8% do valor total do produto considerando um filme de apenas 75µm. Esse baixo custo e baixo consumo em comparação ao grande benefício alcançado confirma o valor econômico de uma tinta.

2.1.1 Tintas: história, evolução e atualidade

A utilização da tinta surge ainda na pré-história onde foi muito empregada para representar a natureza, animais e símbolos. A figura 1 (a) mostra esses desenhos eram feitos principalmente em rochas e nas paredes das cavernas onde os povos da pré-história se abrigavam, tendo recebido o nome de “pintura rupestre”, palavra de origem francesa que significa pintura, traço ou gravação em rocha. Nesse período eram utilizados barro, terra,

folhas, ossos moídos, carvão de galhos queimados e até sangue como elementos para promover a cor do material. No entanto, não havia nessas formulações um elemento aglutinante, capaz de promover a fluidez e permitir a interação dos componentes. Com o passar do tempo foram utilizados gordura vegetal e seiva de plantas, isso promoveu certa aglutinação dos componentes da formulação e facilitou o uso e aplicação das tintas (GOMBRICH, 2018).

Já o Egito antigo se destacou pelo desenvolvimento de novas cores, a cor azul foi a principal, os egípcios desenvolveram e passaram a produzir o pigmento azul oriundo da mistura de óxidos de cobre e cobalto com bicarbonatos de sódio e cálcio, como mostrado na figura 1 (b). O processo de fabricação passava por uma etapa de aquecimento a 700 graus Celsius para produzir uma pedra de azul intenso que era moída e adicionada a aglutinantes. Por esse processo, o azul do Egito é considerado o primeiro pigmento sintético (GIMENEZ, 2020).

Figura 1 - Pinturas históricas: (a) Pintura Rupestre da pré-história (b) Máscara funeral de Tutancâmon – Azul Egito Antigo



Font

e: Gombrich,2018; Gimezez 2020.

A história de desenvolvimento das tintas passa ainda por Roma na era dos Césares onde é relatado a grande utilização e importância da cor púrpura no tingimento de tecidos e estátuas. Semelhante ao *Azul do Egito*, esses pigmentos foram monopólio da nobreza, considerados sinônimo de riqueza, prosperidade e divindade. A evolução da tinta seguiu ainda com a utilização de clara e gema de ovo, além de resinas como a goma-laca (resina oriunda da larva do inseto *Kerria Lacca*) empregadas como aglutinantes. Estes componentes permitiram maior resistência e durabilidade ao material e foram as principais matérias-primas para composição das tintas até o período da Idade média. No período do

Renascimento foi utilizado óleo como um novo aglutinante, podemos citar o óleo de terebinto (oriundo da resina das árvores chamadas coníferas), como componente de destaque. Essa substituição do componente aglutinante permitiu a chamada pintura a óleo sobre tela que proporcionou ao produto final melhor textura e qualidades (MAIOR et al, 2019).

Apesar de muitos avanços ao longo de vários séculos foi somente com a revolução industrial no final do século XVIII e início do século XIX que a produção de tintas passou a acontecer em larga escala, principalmente com novas formulações onde materiais de origem natural foram amplamente substituídos por insumos oriundos da indústria química ou petroquímica. As tintas obtidas por tais insumos apresentavam nível de qualidade e durabilidade muito superiores aos obtidos pelos insumos de origem vegetal ou animal. Resinas como a nitrocelulose, originalmente sintetizada para uso em explosivo, foi empregada como um novo aglutinante para tinta capaz de proporcionar uma maior resistência e aderência. Isso permitiu, por exemplo, sua utilização para pinturas automotivas, o que caracterizou o uso da tinta como um revestimento para além dos fins estéticos, como capaz de prover ação de proteção (GOMBRICH, 2018).

No entanto, o aumento da demanda por petróleo, somado à redução de oferta do produto e seus derivados, favorecem a busca por insumos alternativos e sustentáveis. O tema sustentabilidade tem se tornado uma demanda de extrema importância para os consumidores e conseqüentemente para os fabricantes. A produção de efluentes e resíduos com considerada toxicidade são pontos de relevância na hora da formulação e definição do processo de produção. Eles estão, principalmente, atrelados as matérias-primas que compõem as tintas, atualmente em sua grande maioria oriunda de fontes não renovável. Por esse motivo, cada vez mais a busca por materiais com caráter mais sustentável ganha espaço no mercado (DUFOUR et al, 1991). Como medida de controle e visando incentivar uma mudança de cultura dos fabricantes, a União Europeia (EU) tem em exercício desde junho de 2007 o regulamento *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals* (REACH). De acordo com a *European Chemicals Agency*, O REACH é aplicável a todas substâncias químicas com o intuito de aprimorar a proteção da saúde, segurança ocupacional e do meio ambiente quanto aos riscos que podem resultar do uso de tais produtos. As empresas devem identificar e gerir os riscos associados às substâncias que fabricam e comercializam na União Europeia (ECHA, 2022).

No Brasil não há nenhuma legislação como REACH, mas a pressão sofrida para exportação de produtos, que devem atender as leis dos países de destino, tem reforçado a cultura de adequação a essa e outras legislações semelhantes. Conseqüentemente a

sustentabilidade é um ponto que pode influenciar no crescimento do mercado de tintas, e por isso as questões ambientais têm sido uma constante pauta nas discussões sobre quais caminhos a evolução da tecnologia das tintas deve seguir, muitos progressos já foram alcançados através de seminários específicos sobre o assunto, de palestras em congressos, de cursos e eventos técnicos do setor. Essas e outras ações permitiram, por exemplo, diminuir consideravelmente a emissão de solventes orgânicos quando da aplicação e cura das tintas. Principalmente porque, a formulação das tintas tem buscado a utilização de matérias-primas com caráter renovável a fim de reduzir o uso de materiais de origem fóssil. Soma-se a isto alternativas para as instruções do uso das tintas, manuseio e transporte visando cada vez mais, o cuidado com a segurança e a saúde de todos os envolvidos e a melhoria do meio ambiente (PERALONSO, 2009; MELLO e SUAREX, 2012).

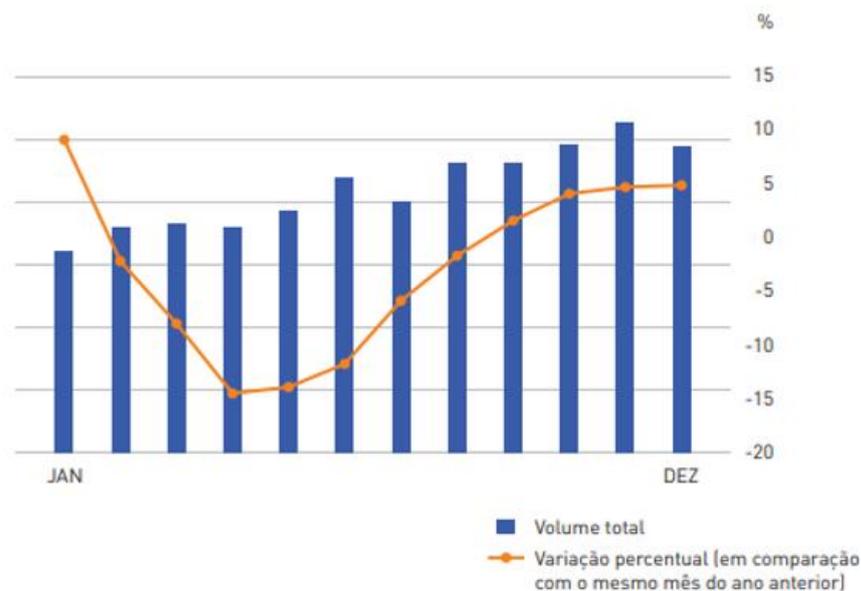
De uma forma geral as tintas aplicadas como revestimento podem ser divididas em Tintas imobiliárias, automotivas e industriais. As tintas industriais englobam todas as tintas aplicadas em eletrodomésticos, móveis, autopeças, naval, aeronáutica, tintas de manutenção e tintas de impressão. No Brasil, as tintas imobiliárias que representam o maior volume de mercado 83,5%. Ainda dentro do seguimento de tintas existem subdivisões para diferenciar tintas com diferentes tipos de aglutinantes, solventes e com aplicações ainda mais específicas. Para as tintas imobiliárias, temos tintas à base de resinas acrílicas, látex PVA e texturas. Já para as tintas automotivas existem basicamente três principais tipos; poliéster, nitrocelulose e acrílicas. Para as tintas industriais, por compreender uma gama maior de categorias de aplicação, temos epóxi, poliéster, alquídicas, fenólicas, poliuretana entre outras (ABRAFATI, 2022).

Ainda segundo Abrafati (2022), diante do já relatado no texto é possível afirmar a grande relevância tecnológica atribuída as tintas, entretanto do ponto de vista econômico as tintas também desempenham um importante papel, sobre tudo no Brasil, que está no top cinco dos maiores produtores de tintas do mundo. Ao longo dos anos o setor de tintas no Brasil tem demonstrado um crescimento discreto. No entanto, a chegada da pandemia Covid 19 e a percepção de que ela traria um grande impacto econômico no país, assim como já era percebido em outros países, despertou uma consciência pessimista no setor. Foi então dado início a uma série de movimentos na tentativa de conter os impactos no setor. Frentes para elaboração de propostas com o intuito de minimizar os impactos no setor permitindo a sobrevivência das empresas e a manutenção dos empregos, e mudanças no regime de trabalho foram postas em prática. Para garantir a integridade dos funcionários, quando possível, as empresas iniciaram o sistema de trabalho por rodízio (reduzindo o número de empregados em

circulação ao mesmo tempo) ou ainda o *home office*. Outra ação importante colocada em prática foi posicionar a indústria de tintas como um seguimento essencial, dado sua presença na fabricação de materiais e equipamentos utilizados no combate a pandemia (por exemplo, peças de respiradores que precisam ser revestidas para durabilidade e funcionamento), enfatizando que uma parada do setor seria extremamente danosa para a produção de itens básicos. Essa ação permitiu o funcionamento do setor sem as paradas drásticas que outros setores vivenciaram por conta da crise sanitária.

Essas e outras ações auxiliaram nos resultados menos danosos, principalmente para o seguimento de tintas imobiliárias que foi o único a demonstrar um crescimento positivo de 5,1% em 2020 (figura 2). Esse resultado surpreendeu e animou o setor. Os seguimentos de tintas indústrias e o de repintura automotiva não apresentaram nenhum crescimento, o que não chegou a ser considerado um resultado ruim. Principalmente quando comparado ao resultado negativo obtido no setor de tintas automotivas (considerando a pintura de fábrica) que fechou em valores negativos; -27%. Esse resultado foi reflexo do fechamento das montadoras durante os chamados lockdown, movimento que paralisou muitos setores produtivos para permitir o máximo isolamento possível nos piores momentos da pandemia (ABRAFATI, 2020).

Figura 2 - Gráfico de Evolução das vendas tintas imobiliárias



Fonte: Abrafati, 2020.

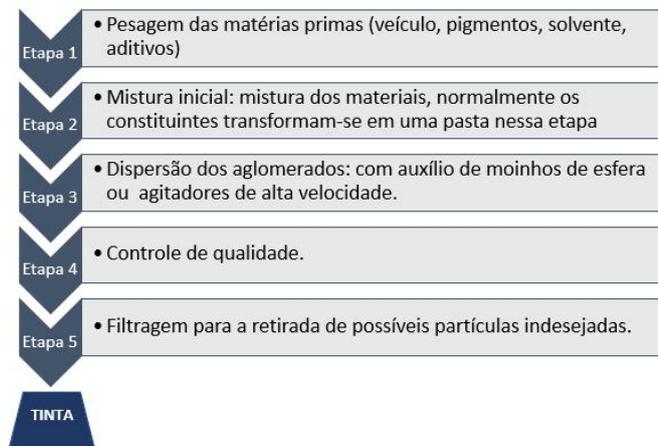
O relatório Abrafati (2020) descreve que, de forma geral, apesar de extremamente prejudicial, a pandemia também agregou o aprendizado de lições valiosas onde o trabalho em equipe e cooperativo foi essencial para a minimização dos impactos e a manutenção da confiança que o seguimento pode ter uma retomada de crescimento contínuo.

2.1.2 Tintas: Processo de fabricação

A formulação de uma tinta pode variar de acordo com a finalidade de aplicação a qual é pretendida, pode-se empregar resinas termoplásticas, termorrígidas, ou ainda mistura entre elas. Algumas tintas também são formuladas com base nos chamados veículos, que se referem a uma dispersão/diluição ou até cozimento das resinas com óleos vegetais e/ou minerais ou ainda solventes antes de compor a fórmula. Esse processo pode ser realizado para ajustar características como flexibilidade e secagem da película (MANO e MENDES, 1999).

O processo para a fabricação de uma tinta líquida, que são tintas de baixa viscosidade geralmente base solvente (orgânico ou água), pode ser realizado em 5 etapas importantes conforme descrito na figura 3. A etapa 1 consiste na pesagem das matérias-primas. A etapa 2 é caracterizada pela mistura inicial dos componentes, com auxílio de misturadores em baixa velocidade. Na etapa 3 ocorre a dispersão dos componentes onde pode ser utilizado o misturador em alta velocidade ou moinho de esfera (de cerâmica ou metal). O emprego do moinho de esfera é mais comum quando os pigmentos estão no estado sólido e os misturadores em alta velocidade são utilizados quando os pigmentos estão prontos para uso (pigmentos pré- dispersos em um veículo líquido). Na etapa 4 o controle de qualidade é realizado por meio de vários ensaios e, sendo necessário, os ajustes são feitos para que o produto atenda aos requisitos definidos. Na quinta e última etapa uma filtração é realizada para eliminar possíveis partículas sólidas indesejáveis ao produto (BARRIOS, 2017).

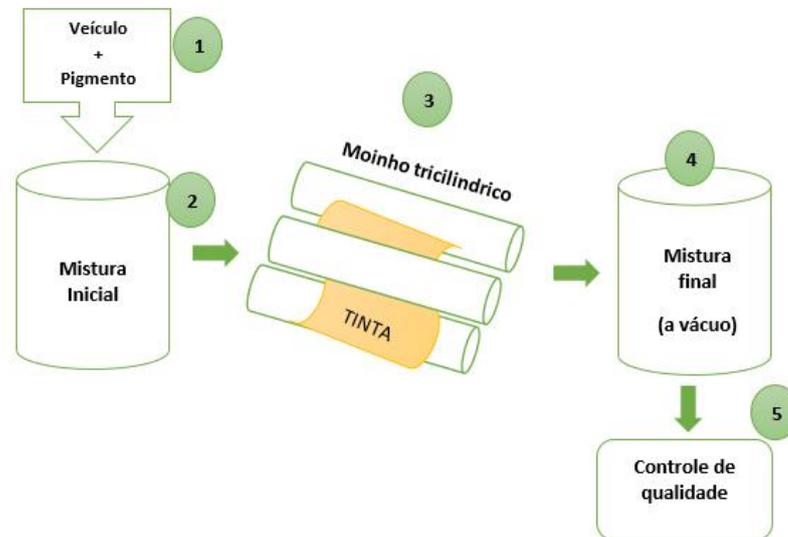
Figura 3 - Etapas do processo de produção para tinta líquidas



Fonte: Autora, 2022.

Para fabricação de tintas chamadas “graxas” ou ainda “pastosas”, que são tintas que apresentam alta viscosidade, um diferente processo é aplicado. O processo para tintas graxas diferencia do processo anteriormente citado em função da alta concentração de sólidos que apresenta. Essa característica exige que a etapa 3 seja diferente e a etapa 5 seja substituída por outro processo. Na etapa 3, enquanto para tintas líquidas a dispersão das matérias-primas é feita com o auxílio de um misturador, para tintas graxas é preciso fazer essa dispersão com o auxílio de um moinho de rolo triplo, também conhecido como moinho tricilíndrico. Este tipo de moinho permite uma dispersão adequada para tintas pastosas. Na etapa 5 a filtração não é aplicável por se tratar de uma tinta de alta viscosidade, nesse caso a filtração é substituída por uma etapa de mistura a vácuo, responsável por retirar as bolhas de ar que permanecem no sistema após a passagem no moinho, o que emprega à tinta um aspecto mais uniforme. E o controle de qualidade passa a ser a última etapa do processo para que as análises de controle sejam realizadas após a retirada das bolhas de ar (figura 4).

Figura 4 - Esquema básico do processo de produção para tinta base óleo



Fonte: Autora, 2022.

Uma etapa de grande importância no processo é a etapa de controle de qualidade. Ela é a etapa responsável pela validação da tinta quanto ao atendimento de seus requisitos de especificação que, em geral, estão atrelados ao tipo de aplicação para o qual a tinta é destinada. Dentre as especificações definidas no controle de qualidade da tinta uma avaliação importante é o comportamento reológico, que fornece informações necessárias para os ajustes (quando aplicável), assegurando que a fluidez da tinta estará adequada a sua aplicação. O comportamento reológico de uma tinta é um dos fatores mais importantes, pois fornece dados sobre a fluidez, a capacidade de transferência da tinta no maquinário e o comportamento da tinta durante seu processo de uso (BARRIOS, 2017). Por meio da avaliação tixotrópica é conhecido o estado de rigidez inicial do material que após agitação se torna fluido retornando ao estado original, quando a agitação cessa. Também são conhecidas as medidas das viscosidades que são relacionadas com a taxa de cisalhamento que as tintas devem sofrer gerando reação de escoamento (RUDIN e CHON, 2014). Outro ensaio importante no controle de qualidade da indústria de tintas é o ensaio de tack. Este ensaio relaciona a força de liga da tinta ou a “pegajosidade” que ela apresenta durante o processo, sobretudo sua interação com o substrato. Em outras palavras o ensaio mede a força necessária para romper um filme de tinta. Cabe ressaltar que em determinados métodos de impressão cores diferentes são impressas em ciclos específicos durante o processo no maquinário e o tack deve estar adequado para não

ocorrer problemas, como por exemplo, o “arrancamento” da fibra do papel ou de outras tintas já impressas ao substrato (ALVES, 2005).

2.2 Tintas gráficas e processos de impressão

Tintas gráficas são tintas feitas especificamente para a indústria gráfica com o objetivo de imprimir informações, textos, figuras ou qualquer tipo de arte nos mais diferentes substratos. No dicionário Aurélio ela é definida como a “reprodução em papel de textos ou imagens, com auxílio de impressoras ou máquinas gráficas: impressão de documento”. As tintas gráficas estão presentes em muitos materiais do nosso dia a dia, como exemplos podem ser citados: livros, documentos, embalagens em geral, cartões de crédito, bilhetes de transportes públicos, cédulas de dinheiro, panfletos, outdoors entre outros. Por sua característica de imprimir ela também é conhecida como tinta de impressão (CAPELASSO; NICODEMO e MENEZES, 2018).

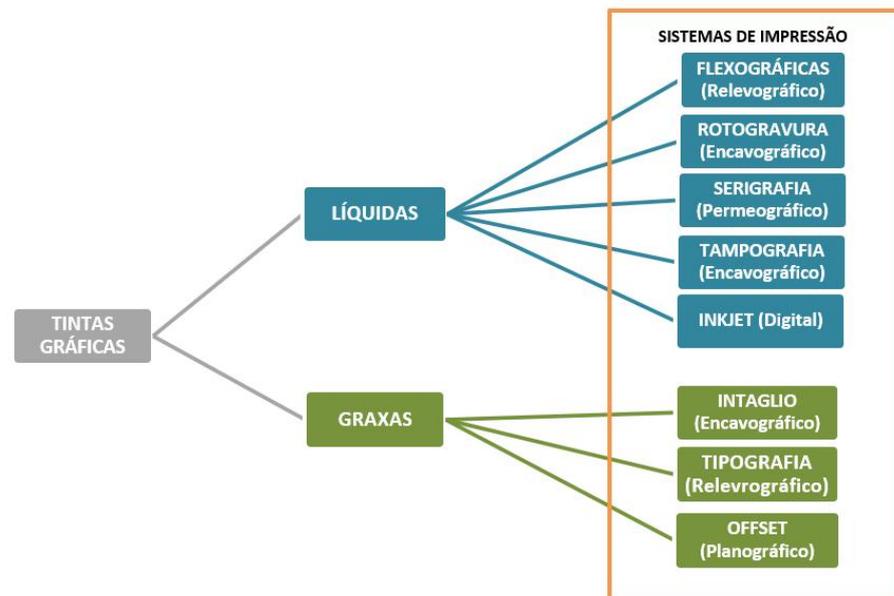
As composições das tintas gráficas são similares entre si, elas contêm pigmentos, resinas, solventes e aditivos. No entanto, as formulações variam de acordo com a aplicação pretendida, que aliás está diretamente relacionada com o substrato onde a tinta será impressa bem como com o processo de impressão empregado. Dentre os substratos mais utilizados podem ser citados: papel, plástico, tecidos e metais, principalmente alumínio. Esses substratos também são chamados de suportes (MANO e MENDES, 1999).

Processos de impressão foram criados ou aperfeiçoados para máquinas de impressão cada vez mais velozes e modernas com o intuito de otimizar processos. Em contrapartida as tintas também foram reformuladas para atender esses novos parâmetros. Uma tinta gráfica é formulada especificamente de acordo com o substrato ao qual será aplicada e também em função do processo de impressão a que será submetida. Nesse aspecto conhecer o comportamento reológico das tintas é fundamental para atender o processo adequado (CAPELASSO; NICODEMO e MENEZES, 2018).

Os processos de impressão podem ser empregados em função da viscosidade da tinta, quando a viscosidade da tinta for média/ baixa (tintas líquidas) os processos mais empregados serão Flexografia e Rotogravura, Serigrafia, Tampografia e Inkjet. Para tintas com viscosidade mais elevada (tintas graxas) os processos mais empregados serão Intaglio, Tipografia e Offset. Cada um deles possuem maquinário específico, como mostrado na figura 5. Segundo Capelasso, Nicodemo e Menezes (2018), os processos de impressão são divididos em cinco diferentes sistemas:

- Planográfico: Onde a matriz de impressão é plana, EXEMPLO: Offset
- Encavográfico: A área de gravismo está escavada na matriz de impressão, exemplo: Rotogravura, Intaglio
- Relevográfico: Ao contrário do sistema encavográfico neste o gravismo forma um relevo na matriz, exemplo: Tipografia e Flexografia
- Permeográfico: A matriz é uma tela por onde a tinta passa para formar o gravismo, exemplo: Serigrafia
- Digital: Não utiliza matriz de impressão pois a arte é enviada direto do computador para uma impressora, exemplo: Inkjet

Figura 5 - Fluxograma dos processos de impressão para tintas gráficas

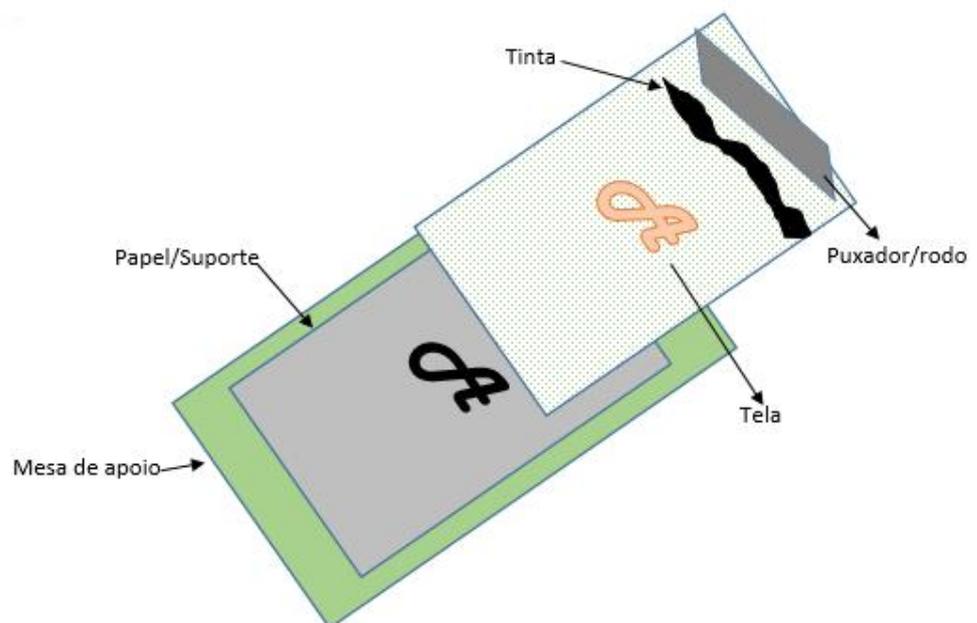


Fonte: Autora, 2022

O processo de impressão serigráfico é um tipo de impressão muito difundido por ser simples, com características artesanais e não possui maquinário complexo. Também conhecido pelo nome de *silk-screen* ou impressão a tela é muito empregado para estampar tecidos, mas também pode ser empregado em diversos substratos tais como papel, plástico, borracha, madeira, vidro, etc. O princípio de impressão consiste no emprego de telas semipermeáveis de nylon, seda ou poliéster. Na tela é gravada a imagem desejada. A impressão ocorre com a adicção da tinta diretamente na tela, em seguida, com auxílio de puxadores (rodos), a tinta é espalhada e passa pelas tramas da tela até atingir o suporte que

fica afixado em uma mesa de apoio, transferindo assim a imagem. Existem telas com diferentes quantidades de fios em sua malha, variando de 60 a 180 fios. A diferença entre elas é que a quantidade menor de fios proporciona áreas maiores para a tinta passar, com maior descarga de tinta, enquanto as de maior quantidade de fios possuem a malha mais fechada, promovendo uma menor descarga de tinta,(figura 6) (DEMORATTI; KOMURKI e BENDANDI, 2018).

Figura 6 - Esquema do processo de impressão serigráfica



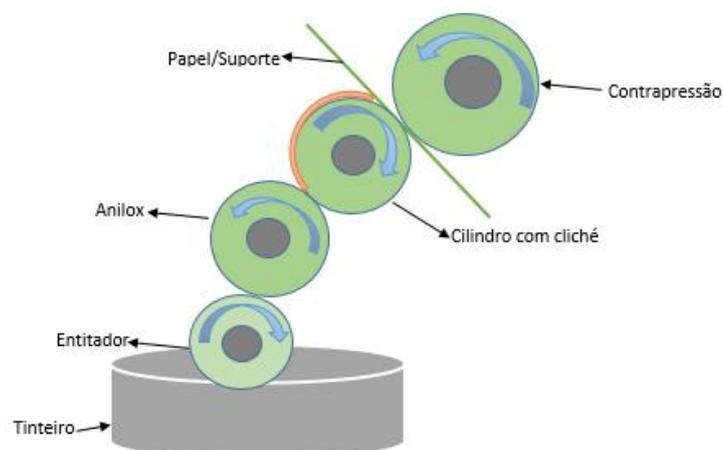
Fonte: Autora, 2022

As tintas empregadas em serigrafias são as que apresentam maior viscosidade dentre as tintas classificadas como líquidas, em torno de 160 segundos, quando avaliada no instrumento conhecido como Copo Zahn. Esse instrumento possui um orifício pelo qual a tinta escoar e o tempo medido é considerado a viscosidade. Em geral, as tintas serigráficas, são

compostas por resinas vinílicas, acrílicas ou pré-polímeros com solventes reativos ou não reativos, e seu filme pode ser formado através dos sistemas de cura por evaporação ou radiação ultravioleta. Por tratar-se de uma técnica de impressão baseada na permeabilidade da tinta pela tela de fios, a granulometria (grau de dispersão dos pigmentos e demais sólidos) que a tinta apresenta é característica importante para garantir sua performance. Em outros termos, é importante garantir que a granulometria da tinta acompanhe a quantidade de fios que a tela de impressão apresenta. Quanto maior a quantidade dos fios, menor deve ser o valor da granulometria da tinta.

A Flexografia é um processo de impressão auxiliado por um conjunto de cilindros metálicos que se comunicam entre si. Em um desses cilindros é fixado o cliché com a imagem invertida. O cliché é em geral gravado em material borrachoso e em alto relevo. A tinta é colocada em uma espécie de banheira chamada de tinteiro e carregada em seguida por uma sequência de cilindros. A tinta passa primeiro pelo cilindro entitador sendo passada para o cilindro denominado anilox, esse cilindro possui a superfície completamente gravada com finíssimos alvéolos dentre uma lineatura de 80 e 500 linhas por polegada linear. Em seguida o anilox transfere a tinta para o cilindro onde o cliché está afixado, então a imagem é impressa no suporte com o auxílio de um cilindro de contrapressão, responsável por fazer a pressão necessária para que o substrato seja estampado com a imagem. Um dos principais benefícios desse tipo de impressão é a possibilidade de imprimir, no que tange dureza e superfícies, os mais variados substratos (figura 7) (GARBELOTTO, 2007; CAPELASSO; NICODEMO e MENEZES, 2018).

Figura 7 - Processo de impressão flexográfica

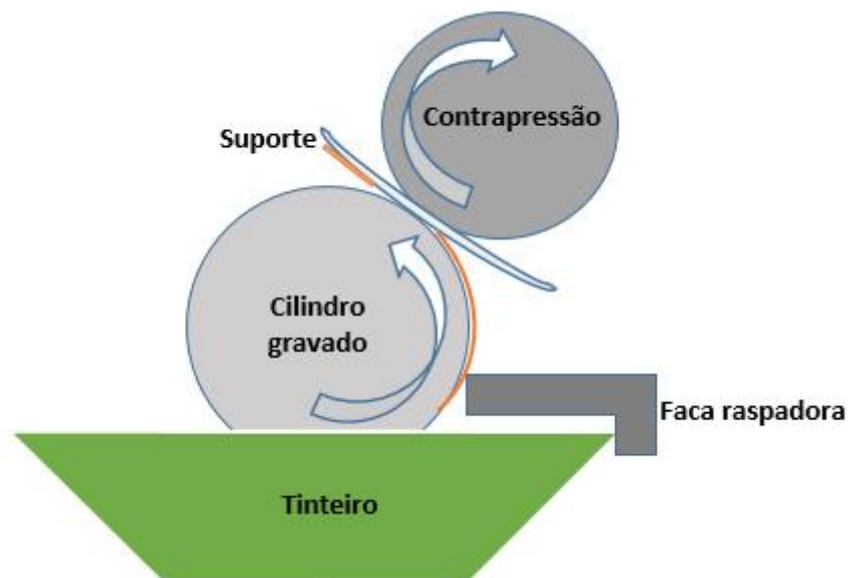


Fonte: Autora, 2022.

Ainda segundo Garbelotto (2007) tinta formulada para esse processo apresenta baixa viscosidade, entre 30-40 segundos quando medida no Copo Zahn. A resina utilizada (poliamida, base nitrocelulose, acrílica, pré-polímeros entre outras) é dissolvida em solventes líquidos, geralmente voláteis. Também podem ser utilizados solventes reativos de acordo com o sistema cura desejado. O sistema de cura faz a formação do filme, podendo ser através da penetração, evaporação ou ainda por radiação UV.

O processo de impressão denominado Rotogravura também é um processo de impressão auxiliado por cilindros metálicos que se comunicam entre si. Conhecido como processo em baixo relevo, porque a imagem na matriz está em baixo relevo em relação à superfície do cilindro. A imagem fica gravada diretamente na chapa metálica e a impressão ocorre com a transferência direta da tinta do tinteiro para o cilindro com a gravação. O excesso de tinta é retirado, com o auxílio de uma faca raspadora, e outro cilindro faz a pressão necessária para a transferência da imagem para o substrato. Os substratos utilizados nesse tipo de impressão devem ser lisos, flexíveis e de baixa dureza, sendo geralmente aplicada em papéis, plásticos entre outros (figura 8) (GARBELOTTO, 2007).

Figura 8 - Processo de impressão Rotogravura

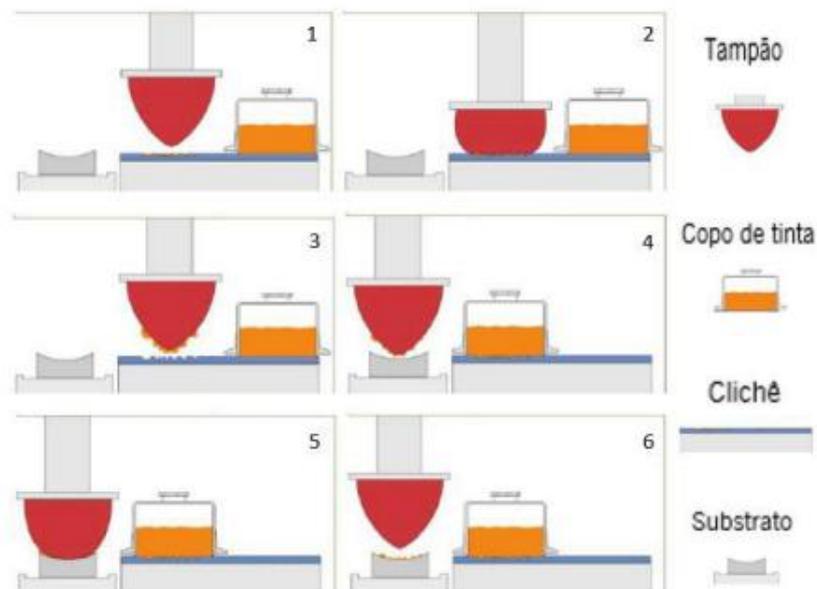


Fonte: Adaptado, Wiklund, 2021.

As características de viscosidade e composição química, além dos solventes utilizados nas tintas para rotogravura são similares aos das tintas aplicadas a flexografia. Os valores de viscosidade, no entanto, podem atingir tempo de escoamento entre 25-30 segundos. Seu filme também pode ser formado por sistema de cura de penetração, evaporação ou ainda por radiação UV.

Tampografia consiste no processo de impresso no qual a imagem é gravada em um molde, chamado clichê, em baixo relevo. O tampão, que é uma borracha maleável geralmente de silicone, é pressionado primeiramente no clichê que já está devidamente entintado. A imagem do clichê é então transferida para o tampão que em seguida é direcionado para a área do suporte. O tampão é pressionado sobre o suporte a imagem é transferida (figura 9). Simultaneamente o copo de tinta move-se para depositar mais tinta no clichê e assim permitir uma nova impressão (WIKLUND *et al.*,2021; COELHO, 2016).

Figura 9 - Processo de impressão Tampografia



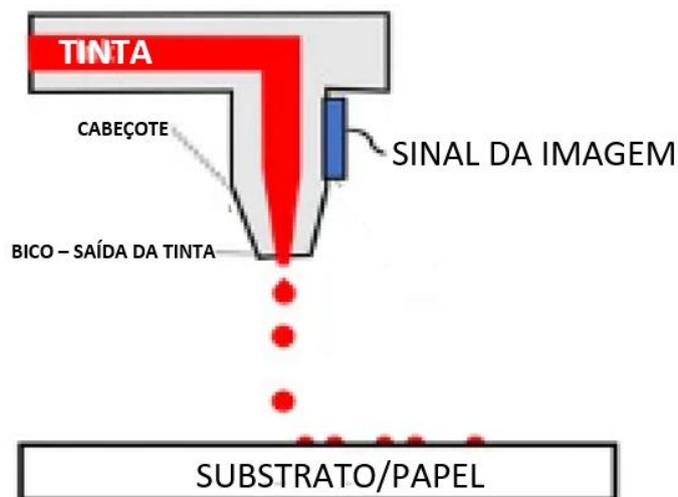
Fonte: Coelho, 2016.

Para impressão na tampografia as tintas, assim como as aplicadas em serigrafia também apresentam maior viscosidade quando comparada as demais tintas classificadas como líquidas. Compostas por resinas vinílicas, acrílicas ou pré-polímeros com solventes reativos ou não reativos, e seu filme pode ser formado através dos sistemas de cura por evaporação ou radiação ultravioleta. Na maioria das aplicações sua constituição é com solventes voláteis que

permitem uma secagem por evaporação (COELHO,2016; JAAFAR; SCHOINAS e PASSERAUB, 2021).

O processo de impressão inkjet, conhecido também como impressão digital, é o mais recente processo conhecido e vem ganhando espaço no mercado gráfico por apresentar excelente definição e permitir produção em baixa tiragem, uma vez que não necessita de uma matriz de impressão. É um processo bem simples que consiste na pulverização da tinta sobre o suporte de acordo com informações recebidas de forma digital, ou seja, com auxílio de um computador. Em geral os cabeçotes contendo a tinta se deslocam de um lado para o outro imprimindo pontos que na verdade, são gotas de tintas. Essas gotas são expelidas diretamente no substrato através dos bicos dos cabeçotes e, em alguns casos, essas gotas se sobrepõe para formar a cor final da imagem desejada (figura 10) (CAPELASSO; NICODEMO e MENEZES, 2018, WIKLUND *et al.*,2021).

Figura 10 - Processo de impressão inkjet



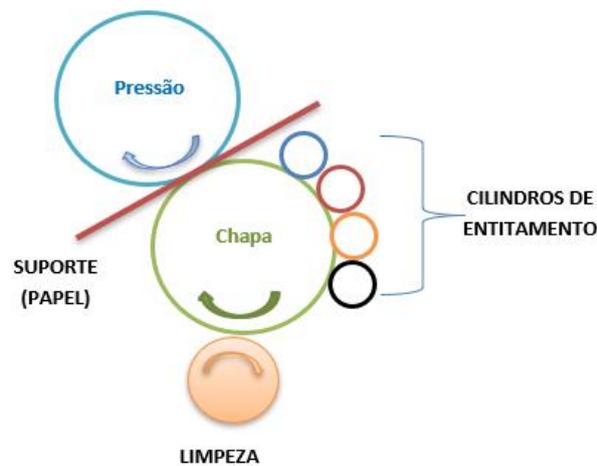
Fonte: Adaptado, Wiklund, 2021.

Em uma impressão inkjet a tinta utilizada precisa apresentar baixa viscosidade, aproximadamente de 18 segundos quando medida em um Copo Zahn, para permitir sua vaporização no momento da impressão. A sua viscosidade deve ser adequada de forma que não apresente um comportamento reológico insuficiente levando a gotas indesejadas no substrato durante a impressão, o que gera baixo nivelamento e respingos de tinta na superfície (SCOTTON; GUERRINI e OLIVEIRA, 2021).

O processo de impressão calcográfica, também conhecido como intaglio também é um processo de impressão auxiliado por cilindros metálicos que se comunicam. Neste caso a

imagem é gravada em uma chapa metálica através de linhas e ranhuras feitas na superfície do metal (ARAÚJO, 2020). A tinta é aplicada diretamente sobre a imagem, preenchendo as ranhuras na superfície e o excesso de tinta é retirado com auxílio do rolo de limpeza e em seguida o substrato é pressionado sobre a chapa e a tinta é transferida, formando a imagem em alto relevo. Esse processo é usado em substratos com alta resistência mecânica e/ou alta porosidade, como papel algodão, filigranado etc. Muito empregado para impressão de documentos de valor tais como carteira de identidade, diplomas, entre outros além de ser muito utilizado na impressão de cédulas de dinheiro (figura 11) (BRITANNICA, 2019).

Figura 11 - Processo de impressão Calcográfico



Fonte: Autora, 2022

Para o sistema de impressão calcográfico a tinta aplicada apresenta a segunda maior viscosidade, em torno de 400poise, perdendo apenas para a Tipográfica que pode apresentar viscosidade em torno de 600 poise ou mais. Devido sua alta viscosidade e característica pastosa, a viscosidade desse tipo de tinta é medida em viscosímetro rotacional com configuração tipo cone/placa. A tinta aplicada no sistema Intaglio, em geral, pode ser composta por resinas alquídicas, fenólicas e poliéster dispersas em óleos vegetais e/ou minerais. O filme desse tipo de tinta é formado através de um processo de secagem híbrida que consiste na cura baseada em ação de física (com a evaporação de solvente) bem como uma ação química (polimerização pela ação do oxigênio) (PIERCE e LEACH, 2014).

Assim como outros já citados, o processo de impressão Offset é um processo de impressão auxiliado por cilindros metálicos que se comunicam entre si. Ele consiste na impressão com uso de matrizes, geralmente chapas de alumínio, onde a figura ou informação está gravada. A tinta passa do tinteiro para o cilindro de chapa onde a imagem está gravada. O

excesso de tinta é removido por uma solução de molha (água com solvente), em seguida a imagem é transferida para outro cilindro chamado blanqueta. Esse cilindro é formado por uma superfície emborrachada que é responsável por transferir a imagem da chapa para o suporte. A imagem então é impressa no suporte com o auxílio de um cilindro de contrapressão (figura 12). Para esse processo é importante que a chapa onde a figura está gravada seja hidrofóbica na área da imagem e hidrofílica nas áreas sem imagem. Isso auxilia no processo de remoção do excesso de tinta (CAPELASSO; NICODEMO e MENEZES, 2018, WIKLUND *et al.*,2021).

Figura 12– Processo de impressão Offset

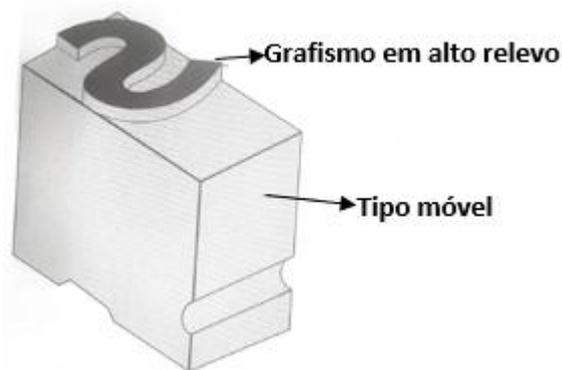


Fonte: Adaptado, Wiklund *et al.*, 2021

Ainda segundo Capelasso, Nicodemo e Menezes (2018), tinta gráfica para o processo de impressão offset, tem característica pastosa, ou seja, de alta viscosidade. Geralmente apresenta valor de viscosidade aproximado entre 150 a 300 poise. Assim como as calcográficas podem ser constituídas por resinas fenólicas, alquídicas, poliésteres, pre-polímeros, entre outros. Também dispersas em óleos vegetais e/ou minerais ou ainda em solvente reativos ou não reativos, porém, em geral, com maior adição de percentual dos solventes/óleos para permitir uma maior fluidez em relação as calcográficas. Isso pode ser obtido através do uso de resinas com peso molecular adequado. Seu filme pode ser formado pelo sistema de cura híbrido ou ainda pela cura sob radiação UV. Ela também deve apresentar característica hidrofóbica para permitir o processo de limpeza/remoção de excesso de tinta inerente ao processo (PIERCE e LEACH, 2014).

O processo de impressão Tipográfico tem a simples função de imprimir tipos, ou seja, letras/números que podem ser feitos em diferentes fontes e formatos. O processo em si é semelhante ao processo de impressão Intaglio pois nesse processo a tinta é transferida direto para a chapa, geralmente de aço, que contém a gravação dos tipos para em seguida ser impressa com o auxílio de pressão no suporte. A grande diferença é que os tipos, na chapa, estão em alto relevo, como mostra a figura 13, enquanto a imagem do intaglio é feita em baixo relevo (CAPELASSO; NICODEMO e MENEZES, 2018).

Figura 13 - Chapa de tipos



Fonte: Capelasso; Nicodemo e Menezes, 2018.

Esse tipo de tinta apresenta a maior viscosidade do grupo de tintas graxas, geralmente a partir de 600 poise. Utiliza também resinas do tipo fenólicas, alquídicas, poliéster, pré-polímeros entre outras dispersos em óleos vegetais, óleos minerais ou em solventes reativos ou não reativos. O filme desse tipo de tinta é formado por cura híbrida ou por cura sob radiação UV de acordo com as resinas e solventes selecionados.

Atualmente fatores como velocidade de impressão, performance do equipamento e tipos de suporte a serem utilizados são elementos consideráveis no momento de escolha de um processo de impressão. As tintas devem acompanhar as especificidades de cada maquinário, atendendo aos requisitos relacionados com reologia, densidade, tipo de secagem entre outros. Uma tinta aplicada no processo calcográfico deve ter aspecto pastoso com alta viscosidade para permitir sua aplicação direta na chapa sem escoamento por áreas indevidas. Em contrapartida uma tinta adequada para o sistema de impressão offset, apesar de utilizar resinas e solventes similares deve possuir maior fluidez para permitir sua transferência entre os cilindros do maquinário (CAPELASSO; NICODEMO e MENEZES, 2018). Podemos ainda comparar as tintas utilizadas nos processos de rotogravura e flexografia. Para ambos os processos as tintas utilizadas são as classificadas como líquidas, porém a tinta aplicada no

processo de impressão flexográfico devem apresentar uma secagem mais lenta a fim de permitir sua passagem durante as etapas de impressão do maquinário sem a formação precoce e inadequada do filme. Enquanto uma tinta de rotogravura precisa de secagem mais acelerada além de menor viscosidade para garantir a transferência adequada no processo (PIERCE e LEACH, 2014).

2.3 Principais resinas poliméricas empregadas na fabricação de tintas gráficas

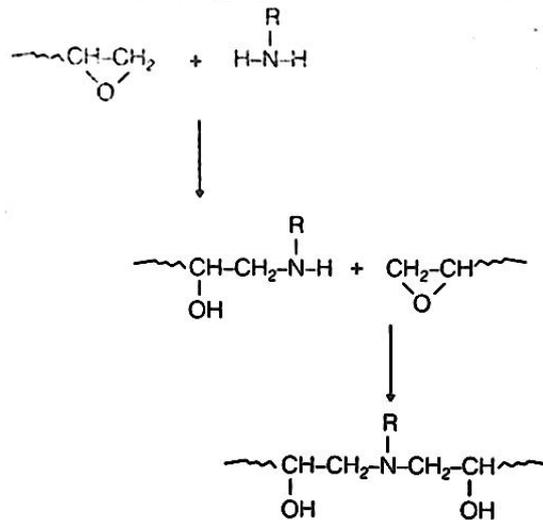
Para todos os sistemas de impressão citados no presente trabalho é possível a utilização de uma tinta capaz de formar o seu filme através da cura sob a radiação ultravioleta (UV), essa característica é possível devido ao emprego de resinas específicas. As resinas de cura por UV, também conhecidas como oligômero ou pré polímeros apresentam peso molecular intermediário e, junto com um agente de cura e um monômero reativo, formam um filme. A formação do filme que utiliza esse tipo de resina ocorre através da reação entre a resina e o monômero que possuem duplas ligações ativas. Contudo, para que a reação entre eles ocorra sob radiação ultravioleta é necessária a adição de uma terceira espécie sensível a luz UV. Essa espécie é conhecida como fotoiniciador. O fotoiniciador é responsável pela absorção da radiação UV com consequente geração de radicais livres que dar início à reação (ALLEN *et al.*, 1991). Muitos são os tipos de resinas empregados nas tintas descritas como ultravioletas, sendo as principais: epóxi, poliuretana e poliéster.

2.3.1 Resina Epóxi

Resinas do tipo epóxi são caracterizadas pela presença do grupo glicidila em sua estrutura. Esses grupos são também conhecidos como grupo epóxi (figura 14). Uma resina epóxi é obtida através da reação entre uma substância que já contém um grupo glicidila em sua composição e outra espécie química, ou seja, o grupamento que caracteriza uma resina como epóxi não é gerado *in situ*, pois já está presente em um dos compostos químicos utilizados em sua preparação (FAZENDA, 2009).

com resina epóxi, reagindo com elas sem a necessidade de aquecimento. Já as aromáticas originam produtos com maior resistência química, porém, por ser uma reação demorada e que necessita de alta temperatura, o custo envolvido e o tempo de reação podem apresentar desvantagens em relação as aminas alifáticas e ciclo alifáticas (figura 16).

Figura 16 - Reação do grupo epóxi com amina primária



Fonte: Fazenda 2009

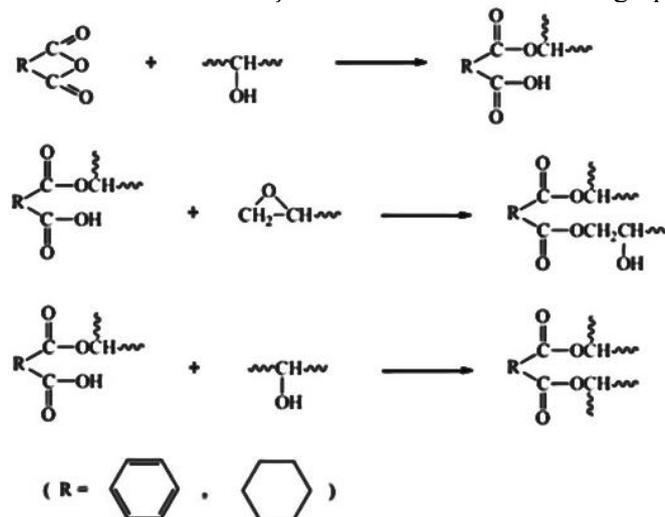
As aminas terciárias (R_3N) são utilizadas para a formação de uma estrutura tridimensional com alta resistência mecânica, porém uma amina terciária do tipo aromática, devido ao impedimento estérico que sua estrutura apresenta, pode demandar um longo tempo para a reação, o que pode ser também considerado como um benefício quando é necessária uma reação mais lenta (ROSA et al.,2020). Quando falamos das amidas, a reação é similar, também em função do grupo NH presente na sua estrutura. Geralmente as poliamidas são bastante empregadas, principalmente porque proporcionam uma boa flexibilidade à estrutura final. Quando comparadas às aminas, as poliamidas apresentam um maior *pot life* (tempo de vida útil da mistura: resina x endurecedor) além de menor volatilidade. Entretanto, as poliamidas apresentam menor resistência química (FAZENDA,2009).

Endurecedores com grupos SH são os tióis, muitas vezes conhecido como mercaptanas, onde o grupo SH é denominado de grupo mercaptano (MCMURRY, 2017). São capazes de reagir com a resina epóxi em temperatura ambiente e, embora empreguem ao final uma estrutura de baixa resistência térmica, são escolhidos para aplicações onde uma rápida e alta reatividade é requerida, além de permitirem a cura da resina epóxi em produtos nos quais altas temperaturas não são admitidas. Os tióis apresentam um odor forte e característico que muitas

vezes é reconhecido no produto final e pode ser um ponto negativo para a utilização desse tipo de endurecedor (FAZENDA,2009).

Endurecedores do tipo Anidridos, ao contrário dos do tipo SH, reagem com a resina epóxi em temperaturas elevadas(figura 17). Os mais comumente utilizados são: anidrido ftálico (PA), anidrido hexa-hidroftálico (HHPA) e anidrido metil tetra-hidroftálico (MTHPA). A resina epóxi reticulada com anidridos além de apresentarem boas propriedades elétricas, resistência física e resistência química, também apresentam elevada resistência térmica. Essa resistência auxilia também em uma boa estabilidade da mistura entre a resina e o endurecedor, o que aumenta o tempo de vida útil do produto, podendo ser esta, uma vantagem para determinar a escolha por endurecedores anidridos. Vale ressaltar que sua alta resistência térmica também pode ser um ponto negativo quando a reação, para atendimento a aplicação final, necessita ocorrer em baixas temperaturas. O que para endurecedores anidridos não seria possível. (FAZENDA, 2009; SILVA, 2018).

Figura 17 - Mecanismo de reação de cura do anidrido com grupo epóxi



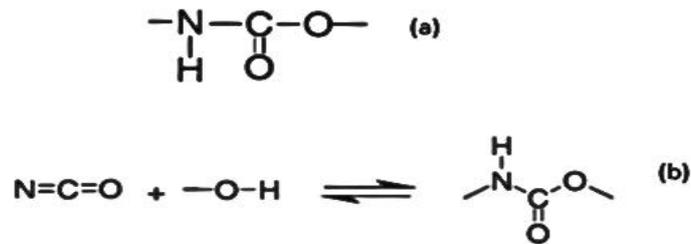
Fonte: Jin, Li, Park, 2015

Diversos outros endurecedores são capazes de reagir com uma resina epóxi e muitos são utilizados como catalisadores nessas reações. Entre eles, podemos citar como principais, os imidazóis, álcoois, ácidos e fenóis. Aminas terciárias também são muito empregadas como catalisador. Uma resina epóxi ainda é capaz de reagir com ela mesma, esse tipo de reação, conhecida como homopolimerização, ocorre em geral na presença de um catalisador aniônico. Tamanha diversidade de rotas de polimerização faz com que a resina epóxi tenha uma vasta empregabilidade industrial.

2.3.2 Resina Poliuretana

Uma resina Poliuretana é caracterizada pela presença do grupamento uretano, como pode ser observado na figura 18 (a). A figura 18 (b) apresenta esse grupo que é gerado através de uma reação de adição entre um grupamento isocianato e um grupamento álcool.

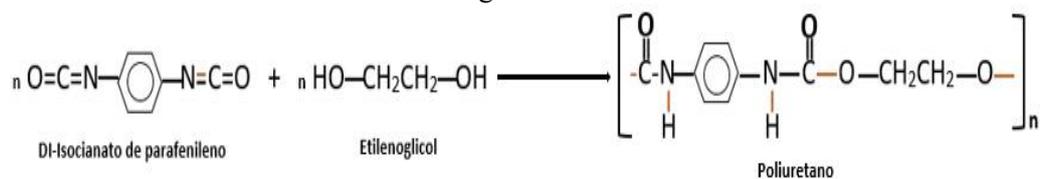
Figura 18– Grupamento Uretano (a) e Reação entre isocianato e grupamento álcool para formação do grupamento uretano (b)



Fonte: Monteavaro, 2005; Valério, 2013.

A formação da resina de poliuretano é geralmente obtida através da reação de policondensação do diisocianato (NCO) com um poliálcool (-OH) que é fonte de grupamentos álcoois (figura 19). Esse grupamento (OH), bi ou multifuncionais, apresenta um centro nucleofílico contendo um átomo de hidrogênio ativo que ataca o carbono eletrofílico, sendo adicionado ao nitrogênio (SILVA, 2003).

Figura 19 - Reação de formação do Poliuretano através de diisocianato de para-fenileno com etileno glicol



Fonte: Autora, 2022

Para síntese de PU, podem ser utilizadas as técnicas de método em uma etapa, método em duas etapas e polimerização interfacial:

1. Métodos em uma etapa: Consiste na adição simultânea de todos os componentes para a formação do produto.
2. Método em duas etapas: A reação divide-se em uma etapa de reação do isocianato e poliálcool para formar um pré-polímero, que apresenta baixa concentração de NCO,

seguida de uma reação do pré-polímero formado com um extensor de cadeia para a formação do polímero final.

3. Polimerização interfacial: Ocorre em duas fases. Na primeira uma emulsão é formada e o diisocianato é adicionado em gotas a esta emulsão, em seguida uma segunda etapa adiciona o polioliol ao sistema para a formação do polímero.

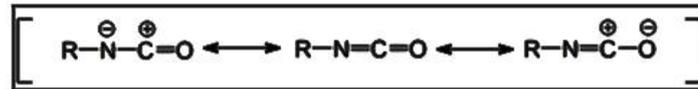
O método em uma etapa tem a vantagem de ser mais rápido e de mais simples execução, mas os grupos isocianatos ficam mais livre para reagir com os outros componentes da fórmula, a água por exemplo, e isso proporciona a formação de outros grupamentos além do uretano. O método em duas etapas fornece um melhor controle da reação quando comparado ao de uma etapa, também emprega melhores características de resistência mecânica ao material. Já a polimerização interfacial fornece uma reação de alto rendimento produzindo polímeros de alto peso molecular, porém a retirada do polímero do meio é lenta (VALÉRIO, 2013).

Diferente da resina epóxi, cujo grupamento não é formado *in situ*, uma resina poliuretano tem o grupamento uretano (NHCOO) formado durante a reação de seus constituintes, figura 19. A estrutura do diisocianato e polioliol selecionados, bem como suas proporções, definem suas principais características. A estrutura do diisocianato pode determinar as características referentes a reatividade e propriedades mecânicas, como dureza e resistência, enquanto o polioliol confere características elastomérica. Sendo assim as propriedades finais de uma resina de poliuretano depende das características desses dois constituintes. O uso de isocianatos aromáticos, por exemplo, emprega à resina baixa resistência a intempéries enquanto o uso de isocianatos alifáticos ou cicloalifáticos fornecem características de resistência a intemperismo, conservando cor e brilho da resina mesmo quando esta é exposta a luz ultravioleta (ANGHINETTI, 2012; VALÉRIO, 2013).

A reatividade do grupo isocianato é um ponto de grande relevância uma vez que ela define o tipo de produto obtido na reação, além da sua aplicabilidade. A reatividade do grupamento NCO está diretamente relacionada a estrutura do isocianato, o carbono presente em sua estrutura é um centro deficitário eletrônico extremamente reativo com compostos que apresentem hidrogênio ativo e pode ser aumentada por substituintes que elevem a carga positiva desse carbono (figura 20). Por exemplo; isocianatos alifáticos, tais como diisocianato de isofurona (IPDI) ou o diisocianato de hexametileno (HDI), tendem a ser menos reativos quando comparados a isocianatos aromáticos como o 4,4'- difenilmetano diisocianato (MDI) e o toluenometil diisocianato (TDI). Essa diferença de reatividade está relacionada aos grupos receptores de elétrons que estão ligados ao grupamento NCO presentes nos isocianatos

aromáticos. A presença desses grupos receptores torna os isocianatos aromáticos mais reativos uma vez que aumenta a eletrofilicidade do carbono presente no grupamento NCO (VALÉRIO, 2013).

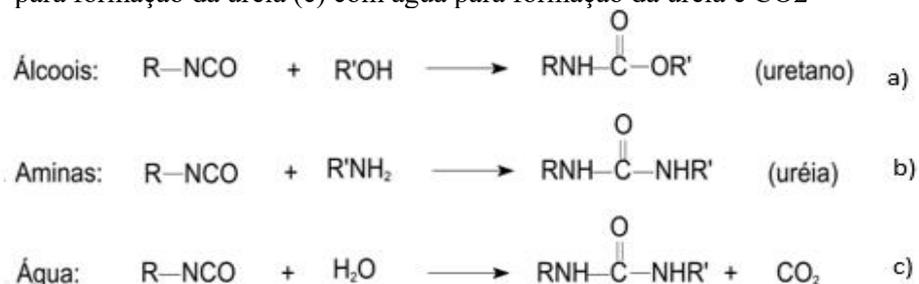
Figura 20 - Estrutura de ressonância do grupamento isocianato



Fonte: Monteavaro 2005

Tal versatilidade faz com que o grupo isocianato seja capaz de reagir com diferentes compostos produzindo diferentes produtos. Entre as principais reações do isocianato podemos citar ainda a reação com amina ou água formando vários tipos de ureias (figura 21), além da já citada reação com polióis para a formação das poliuretanas. A reação de formação da ureia ocorre também durante a reação de formação da poliuretana. Isso porque, em condições normais, não é possível garantir a ausência completa de moléculas de água no sistema. Nesse conceito, os isocianatos alifáticos levam vantagem sobre os aromáticos por possuírem menor reatividade com água. Os isocianatos ainda podem reagir com ácidos carboxílicos formando amida e acil uréia além da liberação de CO₂ ou ainda reagem entre si formando dímeros, trímeros, polímeros, carbodiimidas e uretanoimidas (MOTEAVARO, 2005; VALÉRIO, 2013).

Figura 21 - Reação com o isocianato (a) com álcool para formação de Uretano (b) com amina para formação da ureia (c) com água para formação da ureia e CO₂



Fonte: Monteavaro, 2005.

Na reação de obtenção do PU o poliál é um importante componente porque contribui no aumento da diversificação do produto final. Comparado como o isocianato, o poliál é o componente que emprega um caráter mais sustentável ao poliuretano. Isto porque ele pode ser de origem natural e não apresenta os níveis de toxicidade encontrados no isocianato. O poliál é ainda é uma substância que varia de acordo com sua massa molar, natureza química e

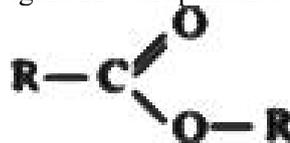
funcionalidade. Pode ser tanto de origem natural quanto sintética, sendo os principais petroquímicos: poliéteres, poliésteres e polipropileno glicol. Como exemplo de polióis naturais podemos citar os oriundos de óleos vegetais como o óleo de mamona. Os polióis são empregados de acordo com sua massa molar em função da aplicação desejada. Um poliól de baixa massa molar como, por exemplo, os glicóis etilênicos ou o 1,6-hexanodiol empregam uma elevada rigidez ao produto devido à alta concentração de grupos NCO por unidade polimérica. Já polióis como os poliéteres e poliésteres, que possuem maior massa, empregam maior flexibilidade ao sistema.

A velocidade de reação é um ponto de grande atenção para a indústria e apesar da vasta utilização de formação de poliuretanas com isocianato e poliól a velocidade dessa reação é considerada moderada. Em geral, o isocianato apresenta velocidade de reação com álcool similar a velocidade de reação com água, porém a reação com amina apresenta a maior velocidade. Por isso são bastantes utilizadas aminas terciárias alifáticas ou aromáticas ou ainda organometálicos como catalisador na reação com isocianato. De modo geral para ser considerado um bom catalisador para esse tipo de reação, a substância deve ser nucleofílica o bastante para estabilizar o grupo NCO ou ativar o composto que contém o hidrogênio ativo (MOTEAVARO, 2005; VALÉRIO, 2013).

2.3.3 Resina Poliéster

O poliéster apresenta uma vasta gama de aplicação, entre elas plásticos, adesivos, tintas etc. Por isso é considerado o polímero mais versátil da atualidade. Uma resina poliéster é caracterizada pela presença do grupamento éster em sua estrutura (figura 22). Esse grupamento é obtido através de uma reação de condensação, chamada de esterificação, entre um ácido e um álcool (KLEIN,2009).

Figura 22 - Grupamento éster

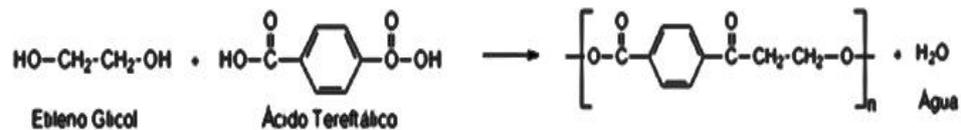


Fonte: adaptado; Klien, 2009

Na reação de obtenção da resina poliéster, assim como na formação das resinas poliuretanas, uma reação de policondensação acontece para a formação do grupamento que

caracteriza a resina (figura 23). Contudo, os reagentes de uma resina poliéster são diácidos saturados ou insaturados e glicóis ou polióis. Em geral essas substâncias formam uma resina de alto peso molecular, porém hidrolisável o que torna a reação passível de reversão. Essa condição de hidrólise pode ser considerada um ponto positivo quando é avaliada do ponto de vista sustentável, porém interfere diretamente na durabilidade que a resina poliéster pode apresentar (MELO,2013; SANTOS,2013).

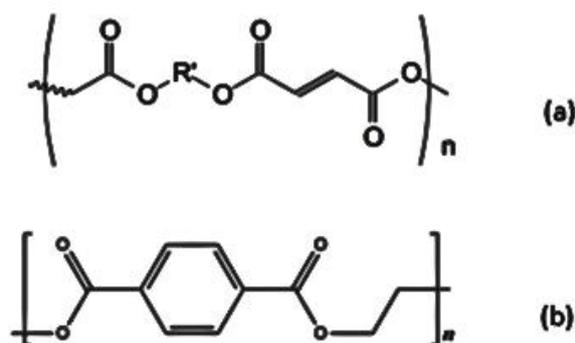
Figura 23 - Reação de formação do poliéster



Fonte: Santos, 2013

A utilização de diácidos saturados ou insaturados originam resinas poliésteres saturadas ou insaturadas (figura 24). Essa condição, além da natureza dos diácidos, tipos de pólios usados, entre outros, determina as características que uma resina poliéster vai apresentar. A principal diferença na estrutura desses dois tipos de resinas está ligada justamente a sua denominação, poliésteres insaturados apresentam insaturações, ligações duplas, entre os átomos de carbono enquanto os poliésteres saturados não apresentam essa condição. As resinas poliésteres insaturadas fornecem pontos reativos importantes para futuras reações de ligações cruzadas o que também contribui para características relacionadas a maior resistência química, térmica e mecânica. Já as resinas poliéster saturadas são, usualmente, de alto peso molecular e consideradas solúveis, quando comparadas as resinas poliésteres insaturadas. Cabe ressaltar que insaturações de estruturas aromáticas não são consideradas a título de classificação do poliéster (SANTOS,2013).

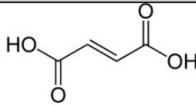
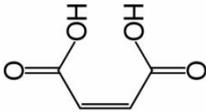
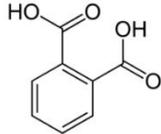
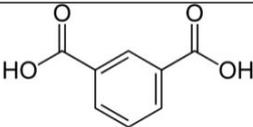
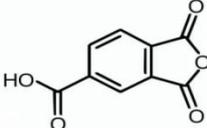
Figura 24 - Estrutura de um poliéster insaturado (a) e Estrutura de um poliéster saturado (b)

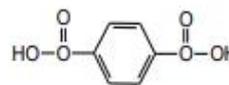


Fonte: Santos, 2013

Alguns dos principais poliácidos utilizados como constituintes de uma poliéster insaturada são os ácidos maleico e fumárico. O anidrido maleico, por exemplo, pode apresentar a polimerização tanto por condensação (através do grupo carboxila) quanto por adição (através da dupla ligação carbono-carbono). Na formação de uma resina poliéster saturada os ácidos isoftálico e ortoftálico são usados. Os ácidos isoftálicos reagem formando cadeias que favorecem o empacotamento e, conseqüentemente, desfavorece o processo de hidrolise. Porém quando avaliamos as resinas formadas por ácido ortoftálico elas tendem a uma menor resistência química quando comparada a outras resinas poliésteres, possivelmente, por apresentar maior tendência a hidrolise. Diversos outros ácidos saturados ou insaturados são utilizados, entre eles podemos ainda citar o ácido trimetílico e o tereftálico, tabela 1, sendo esse último utilizado na produção do politereftalo de etileno (PET), que exhibe alto peso molecular e aumentada resistência química e térmica. (FAZENDA,2009; SANTOS,2013).

Tabela 1 - Poliácidos e anidridos mais utilizados para a síntese de poliésteres

POLIACIDO	ESTRUTURA QUÍMICA
Ácido Fumárico	
Ácido Maleico	
Ácido Ftálico	
Isoftálico	
Anidrido Maleico	
Anidrido Trimetílico	

Ácido Teraftálico

Fonte: Autora, 2022.

Assim como nas resinas poliuretanas, os polióis constituintes de uma resina poliéster são responsáveis, principalmente, pela parte elastomérica adicionada, além de empregar uma característica de sustentabilidade ao produto. É evidente que ao inserir propriedades elastomérica à resina, o polioliol também pode afetar outras propriedades como suas resistências mecânicas. Os principais polióis usados são 1,4 butanodiol, 1,6 hexanodiol, neopentilglicol, etilenoglicol, entre outros, tabela 2. O etilenoglicol é bastante utilizado por apresentar boa resistência mecânica, principalmente na fabricação do tereftalato de polietileno (PET). Já o 1,6 Hexanodiol é o mais empregado na produção de poliéster aplicáveis em tintas. Isso porque ele emprega na resina alta resistência a hidrólise, boa flexibilidade e adesão a substratos como papel e plásticos (KLEIN,2009).

Tabela 2 - Polióis mais utilizados para a síntese de poliésteres

POLIOL	ESTRUTURA QUÍMICA
1,4-Butanodiol	
1,6-Hexanodiol	
Neopentilglicol	
Etilenoglicol	

Fonte: Autora, 2022.

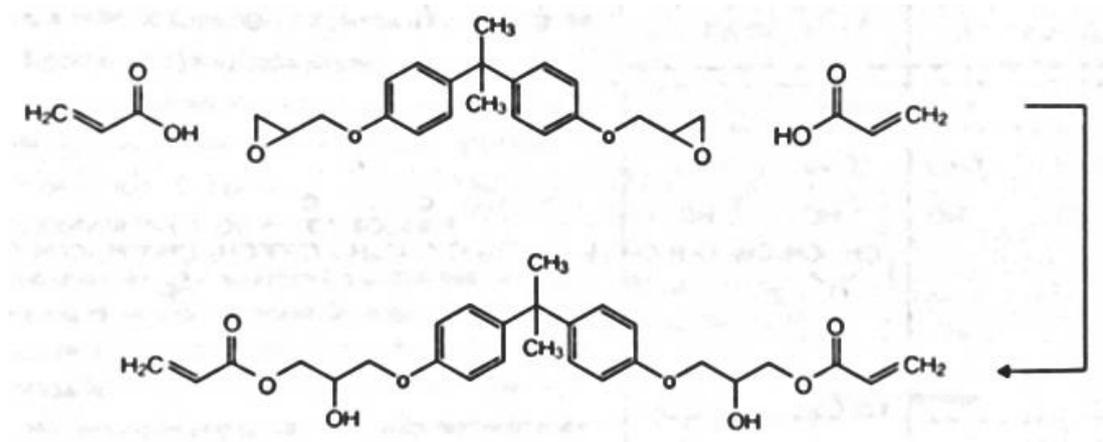
Quando o ponto é a velocidade de uma reação de esterificação, a adição de catalisadores pode ser necessária para acelerar o processo. Diversos catalisadores podem ser utilizados, os mais usuais são metais de transição como zinco (II), cádmio (II), titânio (IV), entre outros. Para o processo de esterificação entre um ácido e um álcool os compostos de estanho são uma boa opção. Um ácido forte também pode ser utilizado e, na ausência desse, uma segunda molécula do ácido carboxílico constituinte da formulação pode atuar como catalisador (KLEIN,2009).

2.4 Processo de cura das tintas gráficas por radiação UV

A busca constante por aumento da produtividade e eficiência dos processos, pede que determinadas aplicações de impressão gráfica tenham uma tinta cujo filme seja curado de forma quase instantânea e em alta velocidade. Para atender essa demanda as tintas com processo de cura por radiação UV são, atualmente, a opção mais difundida e eficiente. A cura por radiação UV é uma conversão instantânea de uma tinta líquida reativa em um sólido. Essa tinta contém componentes químicos capazes de interagirem entre si quando na presença da radiação UV. Em geral os constituintes de uma formulação base para esse tipo de aplicação são similares aos aplicados as demais tintas utilizadas: oligômeros, monômeros também chamados de solventes reativos, espécies iniciadoras, pigmentos e aditivos. Mas suas funcionalidades apresentam particularidades, como a secagem instantânea e alto rendimento. Isso principalmente porque no seu processo de cura o solvente não evapora, pois se une ao oligômero na formação do filme (VINAGRE, 2018). A alta velocidade de cura é importante também para garantir um menor tempo de exposição à radiação ultravioleta, evitando assim uma degradação do material durante o processo de formação do filme.

Sobre as resinas, também conhecidas como oligômeros ou pré-polímeros, é preciso considerar que, para que a resina seja capaz de permitir a rápida secagem na alta velocidade desejada ela deve apresentar pontos suficientes de reatividade em sua estrutura. Uma vez que a formação do filme para esse tipo de tinta ocorre através da reação entre duplas reativas presentes no oligômero e solvente, a resina utilizada deve conter duplas ligações reativas suficientes para permitir o processo de cura. Por isso uma reação de acilação das principais resinas, epóxi, poliuretana e poliéster, pode ser realizada a fim de aumentar sua reatividade. Basicamente, a resina é reagida com um derivado acrílico para formar duplas ligações ativas nos terminais de cadeia (figura 25). Essas insaturações são posteriormente reagidas com o monômero reativo na presença de um iniciador. (FAZENDA, 2009). De posse de uma resina com ligações ativas e demais constituintes da fórmula, a radiação ultravioleta (UV) pode então ser aplicada.

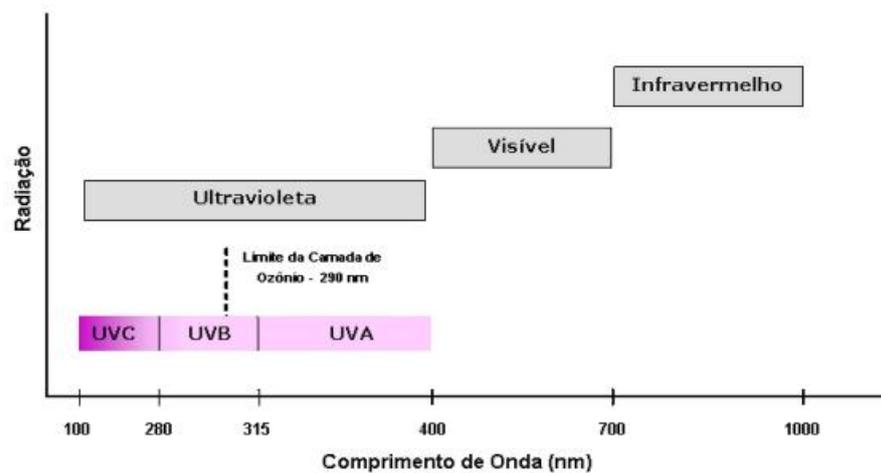
Figura 25 - Reação de acilação do epóxi DGEA com duas moléculas de ácido acrílico



Fonte: Fazenda, 2009.

A radiação UV integra o espectro solar compreendendo a faixa de comprimento de onda entre 100 a 400nm. Ela está dividida em radiação UVA que compreende o espectro entre 315 a 400nm, UVB entre 280 e 315nm além da radiação UVC que possui comprimento de onda abaixo de 280nm(figura 26)(FRAGATA; AMORIM; ORDINE, 2010).

Figura 26 - Distribuição do espectro Solar



Fonte: Fragata, Amorim, Ordine 2010.

Importante salientar que embora a radiação UVC não atinja a superfície terrestre uma vez que é absorvida pela camada de ozônio, ela é considerada a de maior potencial para provocar a degradação de materiais poliméricos em comparação as radiações UVA e UVB. (JÚNIOR et al, 2021).

Ainda sobre a radiação UV, é preciso destacar que embora seja usada no processo de cura de determinadas tintas, ela também é um dos fatores responsáveis pela degradação dos filmes de tintas curados. Essa degradação ocorre, principalmente, em relação ao tempo de exposição, em geral, quanto maior o tempo de exposição, maior a degradação sofrida pelo material. O revestimento oriundo das resinas aplicadas em tintas com cura UV muitas vezes sofre exposição a condições agressivas como umidade, salinidade, produtos químicos, a própria radiação ultravioleta (UV), entre outros. Isso acaba por promover a degradação desses filmes e conseqüentemente suas propriedades de cobertura são prejudicadas ou seu tempo de vida útil é reduzido devido ao seu envelhecimento (GOES,2020, FRAGATA; AMORIM e ORDINE, 2010).

O envelhecimento de um material por radiação ultravioleta pode ser realizado de forma natural, com exposição do material diretamente a luz solar, ou de forma artificial onde o material é exposto em uma cabine com lâmpadas fluorescentes que simulam a radiação solar. Para avaliar o desempenho e a durabilidade dos revestimentos, os materiais poliméricos podem ser submetidos a ensaios de laboratório que provocam o processo degradativo de maneira acelerada e padronizada com a utilização de radiação UV. Esses ensaios podem ser feitos com diversos fatores ocorrendo ao mesmo tempo ou apenas um fator é analisado isoladamente permitindo a obtenção de dados para a estimativa da vida útil do material de forma mais acelerada, porém com condições semelhantes ao real. (JÚNIOR et al, 2021).

2.4.1 Fotoiniciadores UV

Apesar da capacidade da resina e do solvente de reagirem entre si através das suas duplas ligações ativas, para que essa reação de cura do filme ocorra de maneira rápida é necessário a adição no sistema de uma outra espécie química com alta sensibilidade a radiação UV. Essa substância ou mistura tem a função de absorver a radiação UV e iniciar a reação de polimerização. Sendo assim responsável por melhorar a eficiência de iniciação dessas reações (FAZENDA, 2009; VINAGRE, 2018).

O fotoiniciador absorve a energia radiante, sofre uma mutação química que resulta em uma substância ativa entre resina e solvente, dando início a polimerização. Sua concentração na formulação é, em geral, baixa para não interferir nas características do filme empregadas pela resina e pelo solvente. A tabela 3 apresenta diferentes tipos de fotoiniciadores disponíveis no mercado, eles são oriundos de diferentes famílias químicas como cetonas

aromáticas, acetofenonas, benzoínas e derivados de benzil acetal, fosfinas além das α -aminoalquilfenonas. (FAZENDA, 2009; VINAGRE, 2018).

Tabela 3 - Principais fotoiniciadores para sistema de cura via radiação UV

FOTOINICIADOR	ABSORÇÃO UV (nm)	FAMÍLIA QUÍMICA
Benzofenona	240 - 340	Cetonas aromáticas
2-Isopropil-tioxantona	255 - 400	Cetonas aromáticas
α , α -Dimetoxi- α -hidroxiacetofenona	245,280,331	Acetofenona
Benzil acetais	...	Benzil acetal
Bis (2,4,6-trimetilbenzoi) fenil-fosfina óxido	295,370	Fosfinas
2-metil-1(4-metiltiofenil) -2-morfolinopropan-1-ona	230,304	α -aminoalquilfenona

Fonte: Adaptado, Fazenda, 2009.

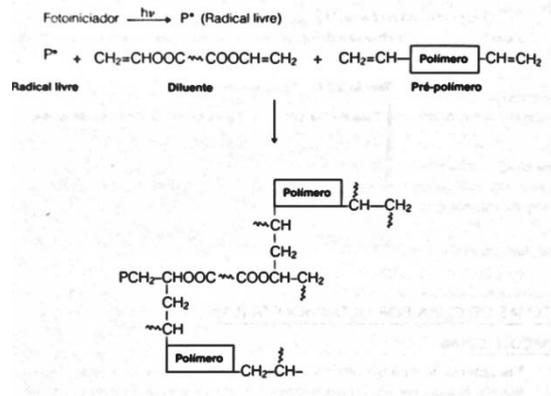
Para potencializar a performance dos fotoiniciadores alguns aditivos como sensibilizadores e coiniciadores, como aminas, podem ser aplicados. Ambos são utilizados para melhorar o controle da cura da tinta por radiação UV.

2.4.2 Mecanismo de ação dos Fotoiniciadores

A polimerização iniciada pelos fotoiniciadores podem ocorrer através de dois diferentes mecanismos. Esses mecanismos são chamados de: mecanismos via radical livre e mecanismo catiônico.

O mecanismo via radical livre consiste na interação do fotoiniciador com a luz UV causando uma decomposição desse fotoiniciador que gera radicais livres. Esses radicais reagem com as ligações duplas existentes na resina e solvente em seguida essas espécies geradas dão início a polimerização(figura 27) (FAZENDA,2009).

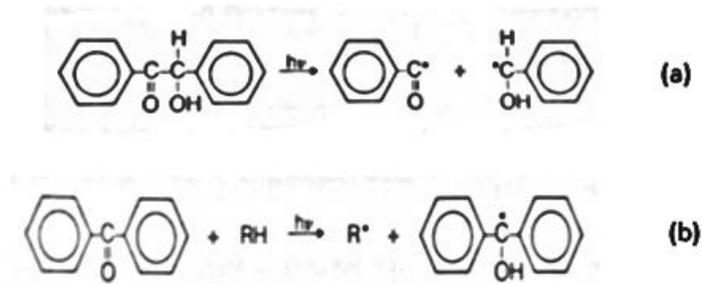
Figura 27 - Polimerização via radical livre



Fonte: Fazenda, 2009.

O mecanismo via radical livre ainda pode ser dividido em mecanismo de fragmentação homolítica e mecanismo de subtração de hidrogênio, onde o mecanismo seguido durante a reação está diretamente ligado ao tipo de fotoiniciador empregado. Os fotoiniciadores do tipo benzoína e seus derivados produzem reações via radical livre pelos mecanismos de fragmentação homolítica. Esse mecanismo consiste na fragmentação homolítica da ligação carbono-carbono anexa ao grupo carbonila, (figura 28 (a)). Já o mecanismo por subtração de hidrogênio é favorecido pelos fotoiniciadores do tipo benzofenona e seus derivados, onde o fotoiniciador após receber energia da radiação UV, retira um hidrogênio de uma substância próxima. Os radicais livres podem então ser formados tanto no fotoiniciador quanto na substância da qual o hidrogênio foi retirado, (figura 28 (b)) (FAZENDA, 2009; VINAGRE, 2018).

Figura 28 - Formação de radical livre via mecanismo de fragmentação homolítica da benzoína (a) e Formação de radical livre via mecanismo de subtração de hidrogênio da benzofenona (b)



Fonte: Adaptado, Fazenda, 2009.

O mecanismo de cura via catiônico, em geral, é o menos utilizado para cura de tintas. Isto porque é um mecanismo mais complexo e necessita, além da radiação UV, de calor para que a polimerização ocorra. Basicamente um fotoiniciador catiônico forma um cátion

quando exposto a radiação UV. Esse mecanismo apresenta maior custo e menor velocidade de cura quando comparado ao mecanismo via radical livre. Contudo, possui a vantagem de proporcionar maior adesão aos suportes, maior resistência mecânica do filme além de menor migração do fotoiniciador pelo suporte (FAZENDA, 2009).

2.5 Aditivos em tintas

O aditivo é uma parte importante das tintas uma vez que são os responsáveis por adicionar ou aperfeiçoar características desejadas. São adicionados também para corrigir imperfeições de uma formulação ou ainda para garantir que as propriedades da tinta permaneçam inalteradas ou tenham suas características preservadas pelo maior tempo possível.

Para a preservação das características das tintas, os estabilizantes são o principal recurso aplicado. Eles são aditivos utilizados para prolongar o tempo de vida útil frente a fatores que promovem a degradação de uma tinta no que tange suas propriedades como brilho, cor, reologia, adesão entre outros.

2.5.1 Estabilizantes UV – principais tipos

Para tinta com secagem por mecanismo via radiação UV, o uso de estabilizantes é de suma importância para garantir uma vida prolongada ao produto e impedir, ou pelo menos retardar, sua degradação. Isto porque a radiação UV aplicada a tinta no momento da sua cura, que obviamente é fundamental no seu processo de cura, apresenta como efeito colateral a quebra das estruturas químicas do oligômero. Sendo o oligômero a resina presente na formulação da tinta e principal responsável pelas características de brilho e manutenção da cor, a exposição aos raios UV gera o desgaste dessas características levando a uma rápida degradação do produto. Como medida protetiva dessa condição, substâncias que atuam como estabilizantes se apresentam como mitigadores desses efeitos. Os estabilizantes podem ser divididos em duas classes principais: os conhecidos como Estabilizadores de Hindered amine light stabilizers (HALS) e os chamados absorvedores UV (AUV) (NIKAFSHAR, et al 2021, ZAPAROLLI,2008).

Os estabilizantes do tipo HALS atuam eliminando os radicais livres presentes na superfície do revestimento após a cura por radiação UV. Desta forma a ação da degradação foto oxidativa é reduzida prevenindo a perda de importantes características. Eles são bloqueadores de radicais livre e são autorregeneráveis. Sua estrutura principal consiste na

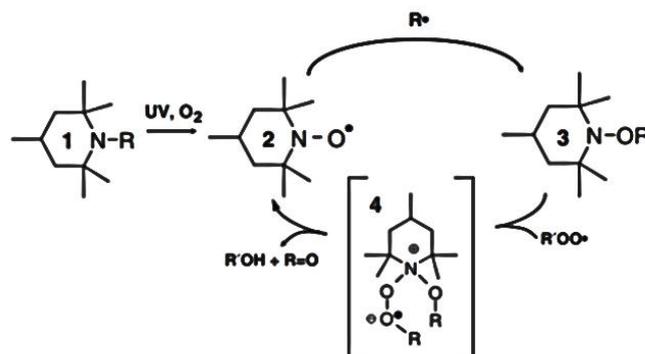
presença de amins de alta massa molar. (KALUPGIAN, 2022, NIKAFSHAR, et al 2021). Já os AUV atuam como uma espécie de filtro que capta comprimentos de ondas que levam a degradação do revestimento. Eles basicamente absorvem a radiação UV dissipando a mesma, convertendo a energia UV recebida em energia térmica, sem efeito químico, dessa forma minimizam seu efeito nocivo da radiação UV (KORIEEM; OLLICK; ELHADARY, 2021). Eles ainda podem ser subdivididos em dois grupos principais: Benzotriazoles, com picos de absorção em 300 e 350 nm e os Hidroxifeniltriazinas com pico de absorção em 300 a 340nm. Atualmente o 2- (2-hidroxifenil)-benzotriazoles são os mais usados para revestimentos transparentes. AlgunsUVAs inorgânicos como o óxido de zinco e óxido de titânio além de algumas sílicas também podem ser utilizados (NIKAFSHAR, et al 2021).

Essas substâncias possuem a capacidade de absorver mais radiação UV do que os oligômeros aos quais protegem, com isso são capazes de diminuir os efeitos negativos gerados aos polímeros pela exposição a essas radiações. Muitas vezes são usados de forma combinada para que seja atingida maior proteção possível contra a degradação do revestimento.

2.5.2 Mecanismo de ação dos estabilizantes

Os estabilizantes do tipo HALS tem seu mecanismo descrito como uma quebra de cadeia cíclica de processo antioxidante. Um dos mecanismos propostos constitui na conversão do estabilizante no radical nitroxila como uma espécie reativa. Esta, se liga a uma radical livre disponível formando um amino éter que, interage com um radical peróxido para uma decomposição inofensiva em álcool e cetonas enquanto o gruponitroxila é novamente formado interrompendo a degradação. Esse mecanismo é conhecido como “Ciclo Denisov” (figura 29). (NIKAFSHAR, et al 2021, SCHALLER; ROGEZ; BRAIG, 2008)

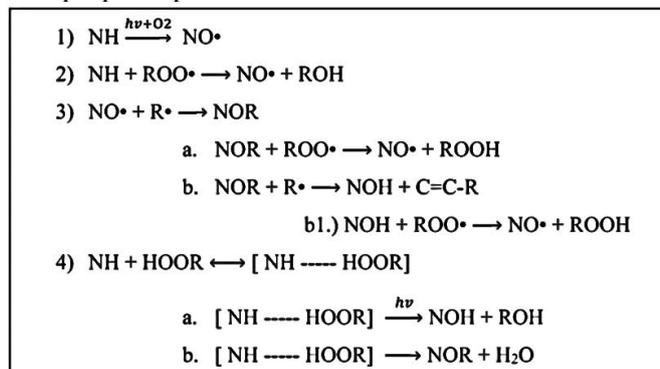
Figura 29 - Mecanismo de ação do HALS de acordo com “Ciclo Denisov”



Fonte: Schaller, Rogez, Braig, 2008.

O mecanismo dos HALS mostrado na figura 30 indica que a reação para aumento da estabilidade do polímero com a utilização desse tipo de estabilizante, ainda pode ocorrer com a formação do grupo nitroxila por reação de fotoxidação (1) ou por reação com o grupo peróxido (2). Em seguida o grupo nitroxila está pronto para reagir com os radicais livres (3). Após essa reação o grupo nitroxila pode ser restaurado através da reação com um grupo peróxido (3-a) ou com os próprios radicais livres (3-b), nessa última ainda ocorre uma etapa final com o peróxido (3-b1). Alguns produtos da reação podem atuar como antioxidante primário (3) ou secundário (4) (KALUPGIAN, 2022).

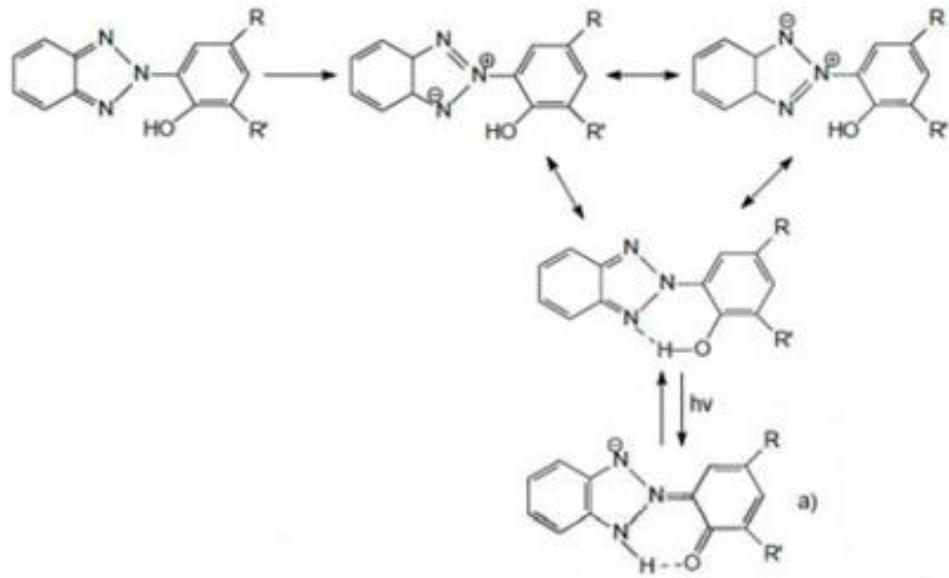
Figura 30 - Mecanismo proposto para o HALS



Fonte: Kalupgian, 2022.

Para os absorvedores UV um mecanismo de ação proposto ocorre quando a absorção da luz atua no grupo carbonila, formando um grupo enol que, por ser instável, dissipa a energia em forma de calor, então a molécula “a” decai e retorna ao seu estado fundamental, figura 31 (KALUPGIAN, 2022)

Figura 31 - Mecanismo de ação do AUV hidroxifenilbenzoltrizóis



Fonte: Kalupgian, 2022.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

Esta seção apresenta os materiais utilizados para a realização desse trabalho.

3.1.1 Reagentes

- Resina Poliuretana – Fornecedor Allnex
- Resina Poliéster – Fornecedor Allnex
- Resina Epóxi – Fornecedor Allnex
- Estabilizante A (para cores escuras) – Fornecedor Rahn
- Estabilizante B (para cores claras) – Fornecedor Kromochem

3.1.2 Equipamentos e vidrarias utilizados neste estudo

- Balança Analítica
- Béqueres (3 e 5 mL)
- Bastão de vidro
- Placas de vidro polidas
- Espectrômetro de Infravermelho Perkin Elmer, modelo Spectrum two
- Extensor espiral 10 microns
- Eppendorf de 1,5 mL
- Câmara de irradiação – UVC 9W
- Espátula com colher de aço inox
- Reômetro Haake RS1 (Thermo Scientific)

3.2 Métodos

Neste tópico serão apresentadas as metodologias empregadas para o desenvolvimento desse estudo, descrevendo os procedimentos realizados para a obtenção das amostras de resinas Epóxi, Poliuretana e Poliéster com e sem a adição de agentes estabilizantes, irradiadas por UVC, bem como sua caracterização por FTIR.

Não foi possível ter acesso as estruturas químicas das resinas comerciais, de maneira que maiores elucidacões não puderam ser realizadas. No entanto, os aspectos físicos das resinas estudadas e dos dois agentes estabilizantes empregados podem ser identificados na tabela 4 abaixo:

Tabela 4 - Características básicas das resinas estudadas e dos agentes estabilizantes

Material	Estado físico	Cor	Viscosidade (poise)
Resina Epóxi	Líquido viscoso	Incolor	450 - 600
Resina Poliuretana	Líquido viscoso	Incolor	400 - 500
Resina Poliéster	Líquido viscoso	Incolor	600 - 750
Estabilizante A	Líquido	Marrom	100-150
Estabilizante B	Líquido	Incolor	10 – 30

Fonte: Autora, 2022.

3.2.1 Estudo da viscosidade

O comportamento da fluidez da resina poliéster e suas misturas foram estudados para avaliação, principalmente, da viscosidade apresentada pelas amostras. As resinas foram avaliadas no Reômetro Rotacional de cilindros concêntricos Haake RS1 (Thermo Scientific) a temperatura de 30 °C. A viscosidade foi lida na unidade de medida Poise com uma taxa de deformação de 0-120 1/s.

3.2.2 Preparo das amostras para posterior irradiação UVC

Os testes foram divididos em amostras das resinas Epóxi, Poliuretana e Poliéster puro e suas misturas com dois tipos de estabilizantes, em diferentes proporções. Essas misturas foram realizadas em béqueres, pesadas diretamente para que não houvesse perdas em proporções de 0,5%, 1,0% e 1,5% do estabilizante, utilizando o peso total de 5 g, conforme mostra a tabela 5, em seguida a homogeneização foi feita de forma manual com o auxílio de um bastão de vidro.

Foram utilizados dois diferentes estabilizantes comerciais aplicados em tintas no preparo de mistura das resinas nas concentrações de 0,5%, 1,0% e 1,5%. O estabilizante A é indicado pelo fabricante para aplicação em tintas com tonalidades escuras, não sendo indicado para cores claras, principalmente, porque é capaz de alterar a tonalidade das tintas em função da sua coloração escura. Já o estabilizante B, pode ser utilizado tanto para cores escuras quanto claras pois sua tonalidade não

interfere na cor do produto final. Contudo, o estabilizante A, de acordo com recomendação do fabricante, é o de maior eficiência para tonalidade escura quando comparado com o estabilizante B. A cor observada nas misturas das resinas com o estabilizante A indicaram uma leve coloração “acastanhada” enquanto para as misturas das resinas com o estabilizante B, nenhuma alteração de cor foi observada.

Tabela 5 - Proporções resinas/estabilizantes

	MISTURAS	% RESINA	% ESTABILIZANTE
Amostra 1	Poliuretana + estabilizante B	99,5%	0,5%
Amostra 2	Poliuretana + estabilizante B	99%	1%
Amostra 3	Poliuretana + estabilizante B	98,5%	1,5%
Amostra 4	Poliuretana + estabilizante A	99,5%	0,5%
Amostra 5	Poliuretana + estabilizante A	99%	1%
Amostra 6	Poliuretana + estabilizante A	98,5%	1,5%
Amostra 7	Poliéster + estabilizante B	99,5%	0,5%
Amostra 8	Poliéster + estabilizante B	99%	1%
Amostra 9	Poliéster + estabilizante B	98,5%	1,5%
Amostra 10	Poliéster + estabilizante A	99,5%	0,5%
Amostra 11	Poliéster + estabilizante A	99%	1%
Amostra 12	Poliéster + estabilizante A	98,5%	1,5%
Amostra 13	Epóxi + estabilizante B	99,5%	0,5%
Amostra 14	Epóxi + estabilizante B	99%	1%
Amostra 15	Epóxi + estabilizante B	98,5%	1,5%
Amostra 16	Epóxi + estabilizante A	99,5%	0,5%
Amostra 17	Epóxi + estabilizante A	99%	1%
Amostra 18	Epóxi + estabilizante A	98,5%	1,5%

Fonte: Autora, 2022.

As amostras das resinas sem adição de estabilizantes e os próprios estabilizantes também foram avaliadas, tabela 5.

Tabela 6 - Amostras puras

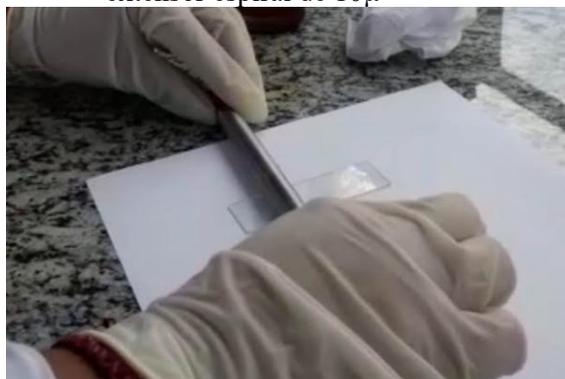
Amostra 19	Poliuretana
Amostra 20	Poliéster
Amostra 21	Epóxi
Amostra 22	Estabilizante A
Amostra 23	Estabilizante B

Fonte: Autora, 2022.

3.2.3 Obtenção e preparação dos filmes

Foram produzidos 4 filmes por amostras para possibilitar a realização dos testes nos tempos definidos de 0 min, 15 min, 30 min e 120 min. Os filmes foram obtidos com espessura de 10 micra em substrato de vidro por meio de extensor espiral. Um total de 84 filmes foram preparados (figura 32).

Figura 32 - Fotografia da preparação do filme com utilização placas de vidro polidas e de extensor espiral de 10 μ



Fonte: Autora, 2022.

3.2.4 Exposições dos filmes obtidos em câmara de radiação UVC

A câmara de irradiação para simulação do envelhecimento das amostras por radiação UV foi fabricada seguindo literatura de Alvarenga, Milagres e Saliba (2005) adaptada, empregando lâmpada de UVC de 9W (figura 33).

Os filmes foram irradiados na câmara UVC nos tempos de 0, 15, 30 e 120 minutos. No tempo de 0 minutos, o filme foi coberto para impedir/retardar degradação por luz natural.

Após o tempo estipulado o material foi raspado com o auxílio de uma espátula e reservado para posterior análise de espectrometria de infravermelho.

A radiação UVC foi escolhida para essa avaliação por compreender a faixa do comprimento de onda de 280 a 100nm, sendo considerada a mais danosa quando comparada com UVA e UVB.

Os tempos de irradiação foram definidos com base na proposta do trabalho para tentar observar o início da degradação do material. Eles também estão atrelados a um estudo prévio, onde foi observado a degradação das resinas de poliéster e poliuretana utilizando parâmetros similares, que foi realizado pelo grupo de pesquisa alunos UERJ-ZO orientado pela professora Dra. Patrícia Reis Pinto – UERJ-ZO.

Figura 33– Fotografia da câmara de irradiação UVC



Fonte: Autora, 2022.

3.2.5 Caracterização por Espectrometria Infravermelho com Transformada de Fourier

As amostras irradiadas e não irradiadas obtidas foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho (FTIR) para identificação do perfil de absorções das resinas. A análise foi realizada em espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Spectrum two, pelo modo de análise de transmissão, utilizando pastilha de KBr, na faixa espectral de $4000\text{-}450\text{cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} e varredura (scan) de 4. Os espectros foram registrados no modo de transmitância.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão apresentados neste capítulo os resultados obtidos para o estudo da degradação dos filmes das resinas com e sem estabilizantes antes e após serem submetidos a radiação por UVC.

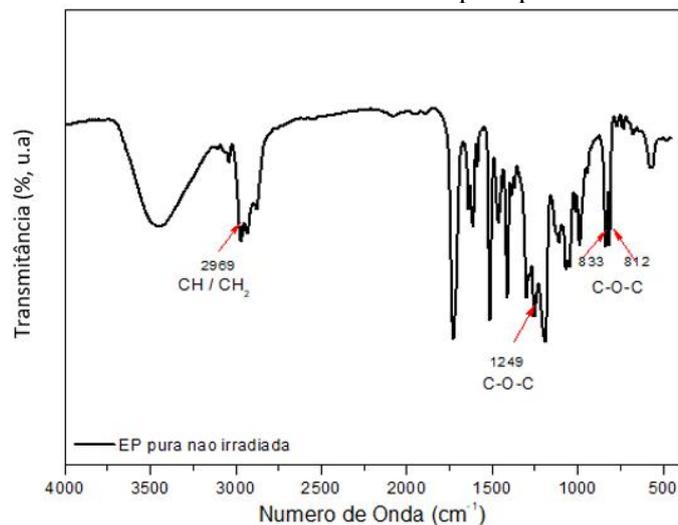
4.1 Avaliação das estruturas químicas dos filmes irradiados por FTIR

Os filmes obtidos pelas resinas comerciais poliéster, poliuretana e epóxi foram fragmentadas e analisadas por Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) pela técnica de pastilha em KBr, para identificação da estrutura química. Cabe ressaltar, que as amostras utilizadas são resinas comerciais, das quais não foi possível obter informações detalhadas sobre a estrutura química com os fabricantes.

4.1.1 Resina de epóxi e suas misturas

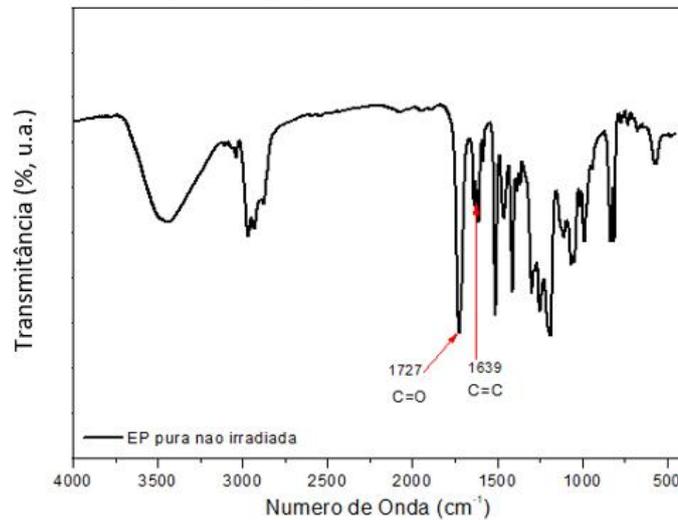
O gráfico de FTIR para a resina de epóxi está representado na figura 34, onde é observado a presença do grupamento epóxi caracterizado pela absorção 1249 cm^{-1} referente ao estiramento em fase das ligações C-C, C-O e C-O, constituintes do anel oxirano. Pode-se ainda observar duas outras vibrações do anel oxirano caracterizadas pelas absorções 833 cm^{-1} e 812 cm^{-1} referente a deformação assimétrica da ligação C-O-C. Ainda é possível identificar a absorção 2969 cm^{-1} relacionado as ligações CH presentes no anel oxirano (SILVERSTEIN et al, 2019; COLTHUP; DALY e WIBERLY, 1975).

Figura 34 - Gráfico de FTIR da resina de epóxi pura não irradiada



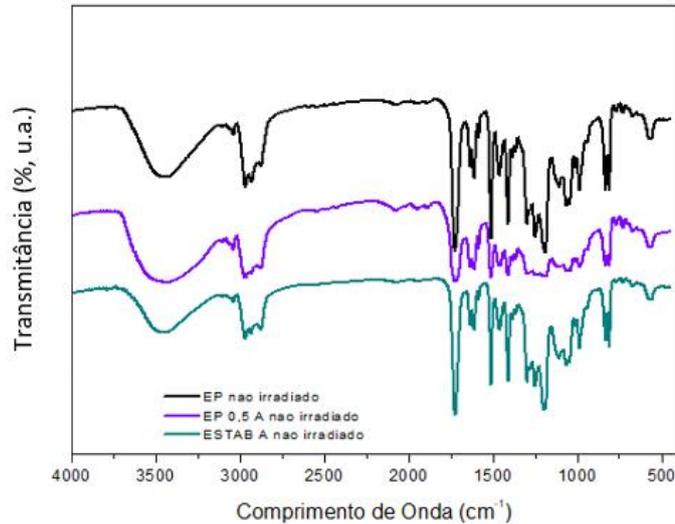
No espectro obtido para a resina epóxi também pode ser observado a presença da absorção 1727 cm^{-1} , possível grupo carbonila (C=O), além da absorção 1639 cm^{-1} provavelmente referente a ligação C=C (figura 35). Ambas as ligações são comumente constituintes do grupamento acrílico, o que indica que a resina epóxi estudada pode ser na verdade uma resina epóxi acrilada. Contudo, apesar do indício da acrilção sofrida pela resina, também é possível afirmar que ela não foi completa uma vez que as absorções do anel oxirano também podem ser observadas (SILVERSTEIN et al, 2019; COLTHUP; DALY e WIBERLY, 1975).

Figura 35 - Gráfico de FTIR da resina de epóxi pura não irradiada com indicação das absorções do grupamento acrílico



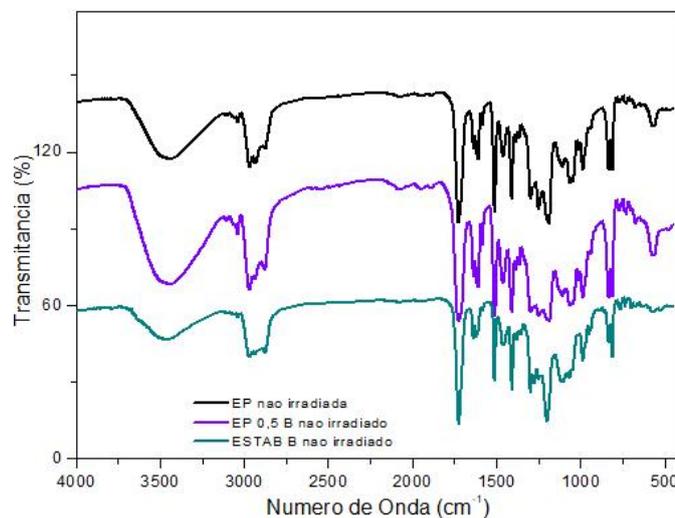
Ambos estabilizantes empregados não promovem interações intermoleculares em escala que possam ser observadas nos perfis de absorção da resina epóxi. Na verdade, é possível observar absorções semelhantes entre o estabilizante A com a própria resina epóxi utilizada nesse estudo (figura 36). Essa evidência indica que o agente estabilizante está, provavelmente, disperso em matriz polimérica epóxi.

Figura 36 - Gráfico de FTIR da resina de epóxi pura, resina epóxi com 0,5% do estabilizante A e do estabilizante A, todos não irradiado



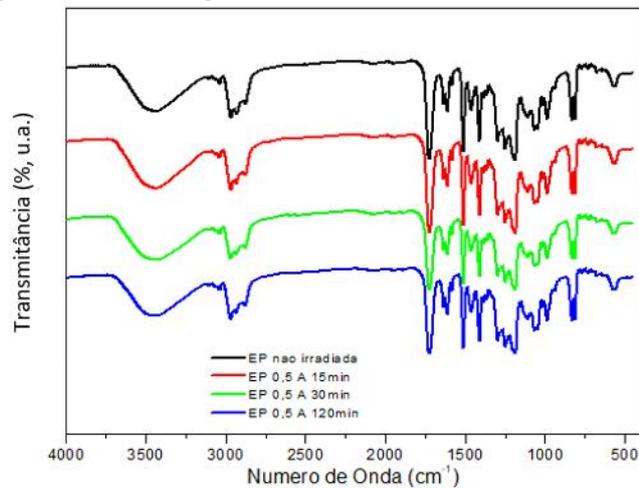
Ao comparar o espectro da resina epóxi pura, sua mistura a 0,5% do estabilizante B e o espectro do próprio estabilizante puro (figura 37), também é observado que a mistura entre resina e estabilizante não indica interações intermoleculares em escala que possam ser observadas nos perfis de absorção da resina epóxi.

Figura 37 - Gráfico de FTIR da resina de epóxi pura, resina epóxi com 0,5% do estabilizante B e do estabilizante B, todos não irradiado



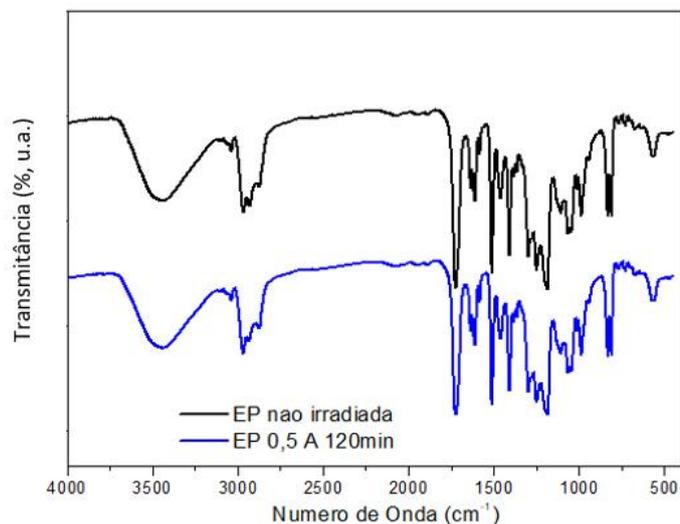
A figura 38 apresenta o gráfico de FTIR para as misturas da resina epóxi com 0,5% de concentração do estabilizante A. Observa-se que os espectros obtidos não apresentam alteração da microestrutura da resina, mesmo após 2 horas de irradiação UVC. Esse resultado indica que o estabilizante A é eficiente na proteção da resina epóxi contra a degradação da radiação nos tempos de irradiação ao qual foi exposta.

Figura 38 - Gráfico de FTIR da resina epóxi com adição de 0,5% do estabilizante A irradiadas por UVC nos tempos de 0,15, 30 e 120 minutos



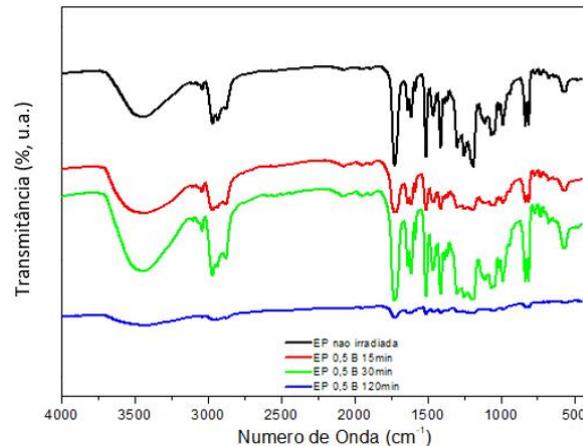
Pode-se ainda comparar o gráfico FTIR apresentado na figura 39, referente a resina epóxi não irradiada e a mistura a 0,5% do estabilizante A, irradiada a 120 minutos. Dessa forma é possível comprovar que mesmo quando o estabilizante foi adicionado na menor concentração e a resina exposta ao maior tempo de irradiação UVC, definido nesse estudo, não houve o desaparecimento das absorções existentes ou surgimento de novas absorções.

Figura 39 - Gráfico de FTIR da resina epóxi com adição de 0,5% do estabilizante A não irradiada e irradiada a 120 minutos



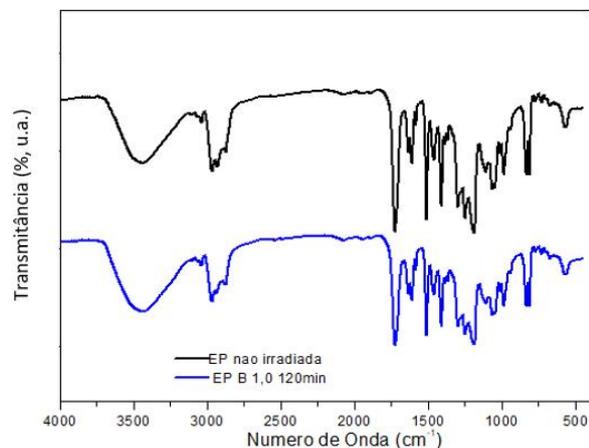
Quando avaliada a mistura da resina epóxi com o estabilizante B, o gráfico FTIR obtido mostrou que na concentração de 0,5%, com o tempo máximo de irradiação UVC, houve alteração da microestrutura da resina. Observou-se a degradação da resina em praticamente todas as absorções do espectro inclusive para o grupamento epóxi caracterizado pela absorção 1249 cm^{-1} referente ao estiramento em fase das ligações C-C, C-O e C-O, bem como das absorções 833 cm^{-1} e 812 cm^{-1} referente a deformação assimétrica da ligação C-O-C. E para a absorção 2969 cm^{-1} relacionado as ligações CH presentes no anel oxirano (figura 40).

Figura 40 - Gráfico de FTIR da resina epóxi com adição de 0,5% do estabilizante B irradiadas por UVC nos tempos de 0,15, 30 e 120 minutos



Contudo quando a concentração do estabilizante B é aumentada para 1,0% o espectro obtido no gráfico FTIR mostrar uma melhor eficiência do estabilizante na proteção da resina frente a degradação UVC. Nessa concentração de estabilizante B foi possível observar que a microestrutura da resina não apresentou nenhuma alteração, se apresentando estável, mesmo após 120 minutos de exposição à radiação UVC, figura 41.

Figura 41 - Gráfico de FTIR da resina epóxi com adição de 1,0% do estabilizante B, não irradiada e irradiada a 120 minutos

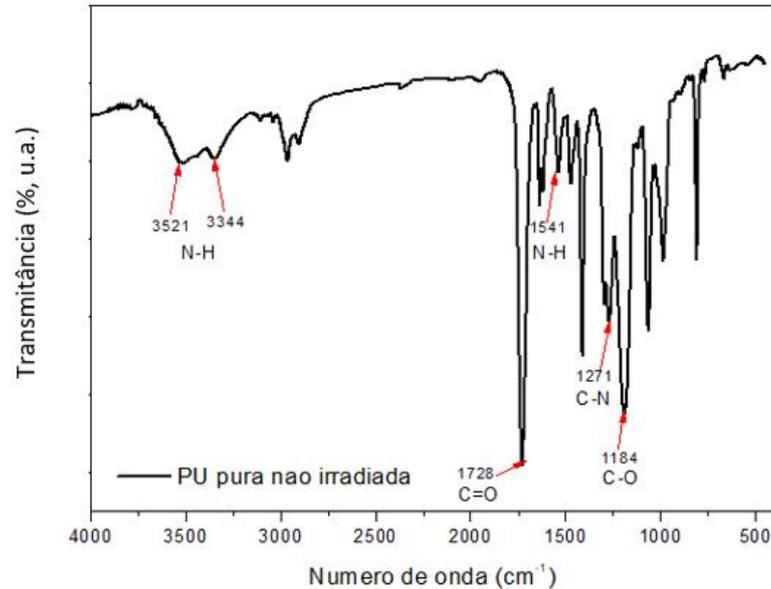


4.1.2 Resina de poliuretana e suas misturas

Na figura 42 está apresentado o gráfico de FTIR para a resina de poliuretano. Pode-se observar a presença do grupamento uretano caracterizado pela absorção 1728 cm^{-1} , referente ao estiramento da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) (amida I). Outra banda de absorção característica foi observada em 3344 cm^{-1} e 3521 cm^{-1} referente a deformação axial do grupamento N-H além da absorção em 1541 cm^{-1} , referente a deformação angular do grupamento N-H (amida II). Também foi observada a absorção 1271 cm^{-1} referente a deformação axial da ligação C-N

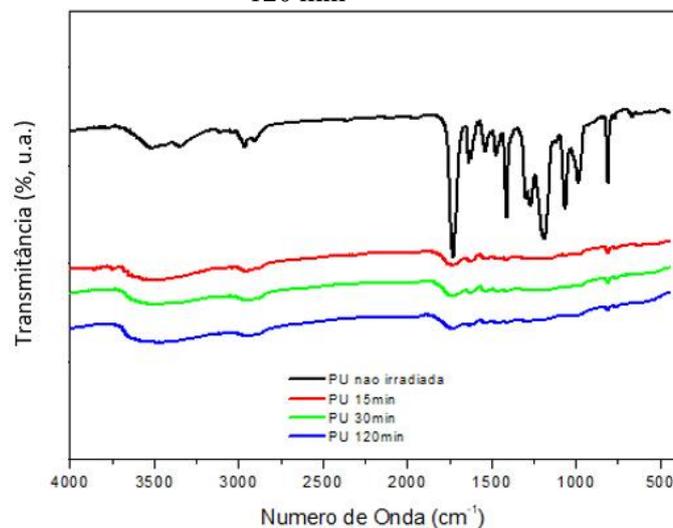
(amida III), e a deformação axial da ligação C-O observada na absorção 1184cm^{-1} (SILVERSTEIN et al, 2019; COLTHUP; DALY e WIBERLY, 1975).

Figura 42 - Gráfico de FTIR da resina de poliuretano pura não irradiada



Para a resina de poliuretano observa-se que após seu filme ser submetido à radiação UVC, os gráficos de FTIR obtidos apresentaram perfis de degradação das absorções visualizadas para as amostras irradiadas nos tempos de 15, 30 e 120 minutos (figura 43).

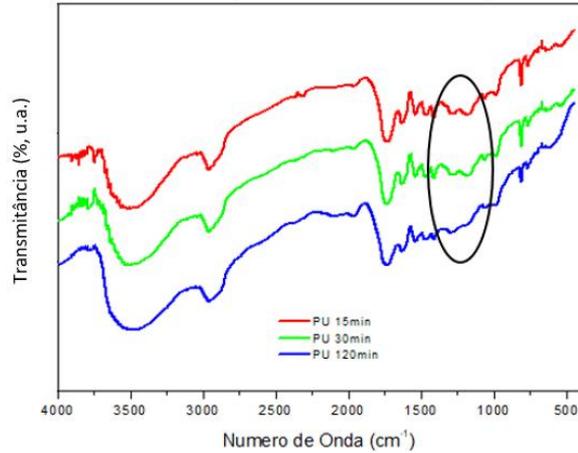
Figura 43 - Gráfico de FTIR da resina poliuretano irradiada por UVC a 0 min, 15min, 30min e 120 min



Em uma avaliação detalhada do perfil das amostras irradiadas, considerando as principais ligações da resina de poliuretano é possível observar que as maiores modificações

ocorrem nos picos situados na faixa espectral entre $1500 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, onde ficam localizadas as absorções referentes as ligações C-N (amida III) e a ligação C-O, ambas constituintes do grupo uretano presente na resina (figura 44).

Figura 44 - Gráfico de FTIR da resina poliuretana irradiada por UVC a 15, 30 e 120 min



Foi importante também avaliar as possíveis interações do estabilizante e a resina de poliuretano no espectro de FTIR. A figura 45 mostra o gráfico FTIR para a mistura da resina com 1,0 % do estabilizante A, junto a resina pura e o estabilizante A puro. Já a figura 46 apresenta o espectro da resina de PU pura, da mistura da resina de PU com 0,5% do estabilizante B e o espectro do estabilizante B puro. Em ambos os casos, não foi observado alteração nos picos que indicassem alteração do perfil de absorção da poliuretana em função da adição dos estabilizantes.

Figura 45 - Gráfico FTIR da resina de poliuretano pura, mistura com 1,0% estabilizante A e estabilizante A, não irradiados

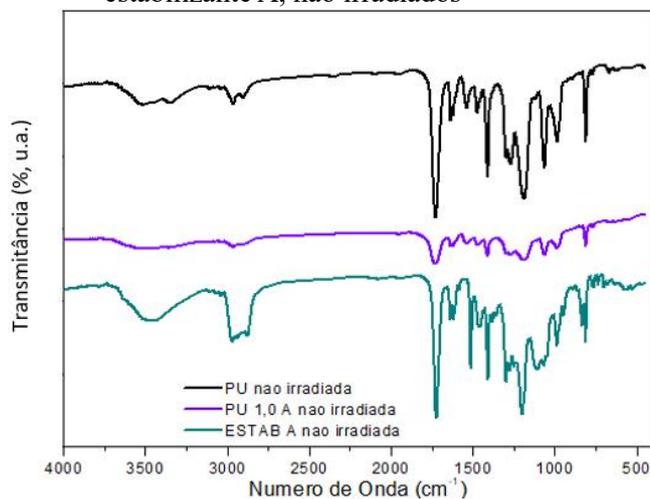
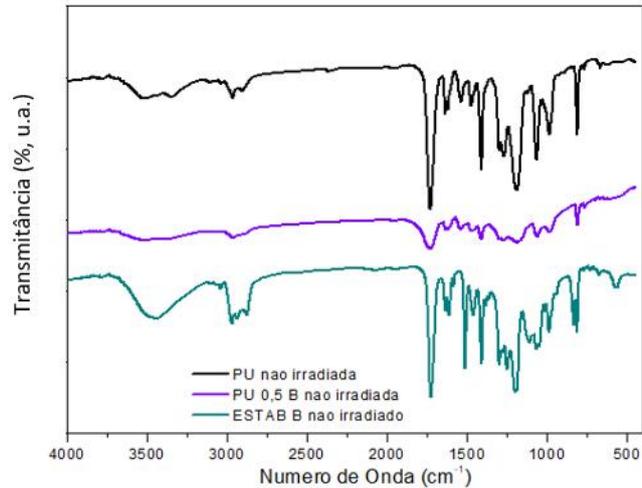
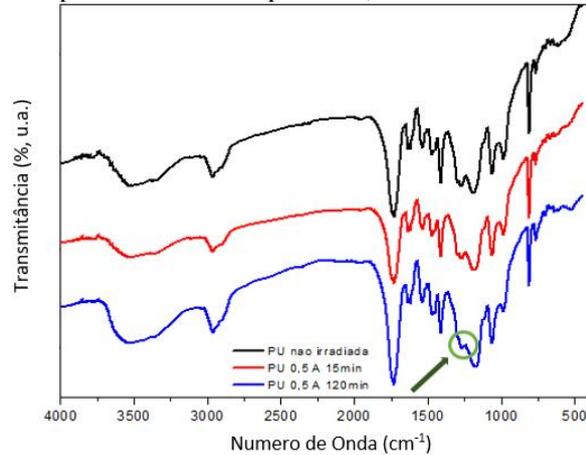


Figura 46 - Gráfico FTIR da resina de poliuretano pura, mistura com 0,5% estabilizante B e estabilizante B, não irradiados



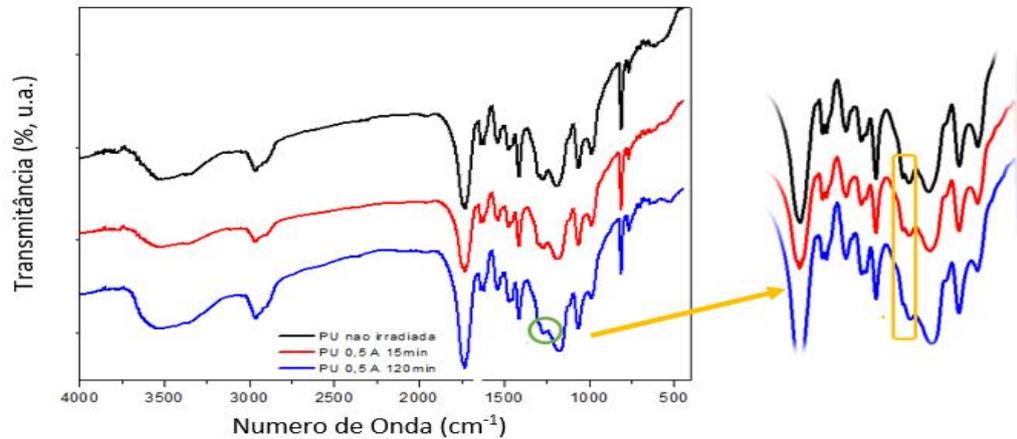
A figura 47 apresenta o gráfico de FTIR para as misturas da resina de poliuretano com 0,5% de concentração do estabilizante A. Observa-se alterações no perfil da curva de FTIR na análise das amostras irradiadas e não irradiadas das misturas da resina poliuretano com o estabilizante A.

Figura 47 - Gráfico de FTIR da resina poliuretano com adição de 0,5% do estabilizante A irradiadas por UVC nos tempos de 0,15 e 120 minutos



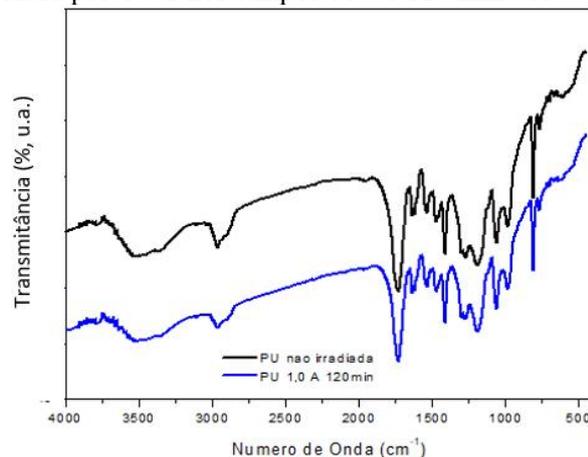
A amostra irradiada no tempo de 15 minutos não apresentou nenhuma perda ou alteração nos perfis de absorção da resina, porém quando avaliamos a amostra irradiada a 120 minutos é possível verificar que a mesma apresentou perda da definição na absorção a 1271cm^{-1} , que pode ser considerado o início da degradação da resina de PU com 0,5% de estabilizante A, referente a deformação axial da ligação C-N (amida III), figura 48.

Figura 48 - Gráfico de FTIR da resina poliuretana com adição de 0,5% do estabilizante A irradiadas por UVC nos tempos de 0,15 e 120 minutos



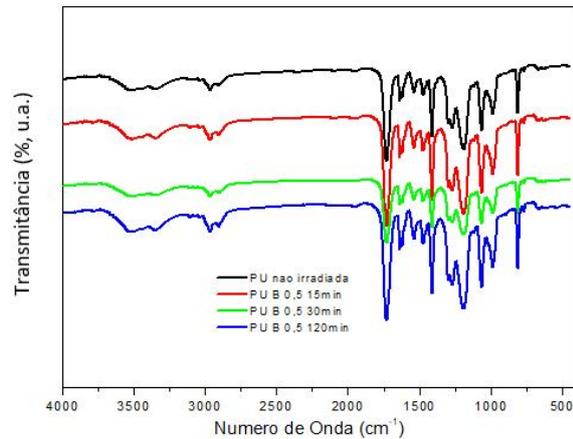
Contudo os perfis do espectro obtido para a mistura da resina de poliuretano com o estabilizante A na concentração de 1% apresentou uma estabilidade maior quando comparado ao observado no FTIR da mistura da resina com 0,5% do mesmo estabilizante. Mesmo após 2 horas de irradiação UVC não foi possível identificar a perda ou alteração dos perfis de absorção da resina(figura 49).

Figura 49 - Gráfico de FTIR da resina poliuretana com adição de 1,0% do estabilizante A, irradiada por UVC nos tempos de 0 e 120 minutos



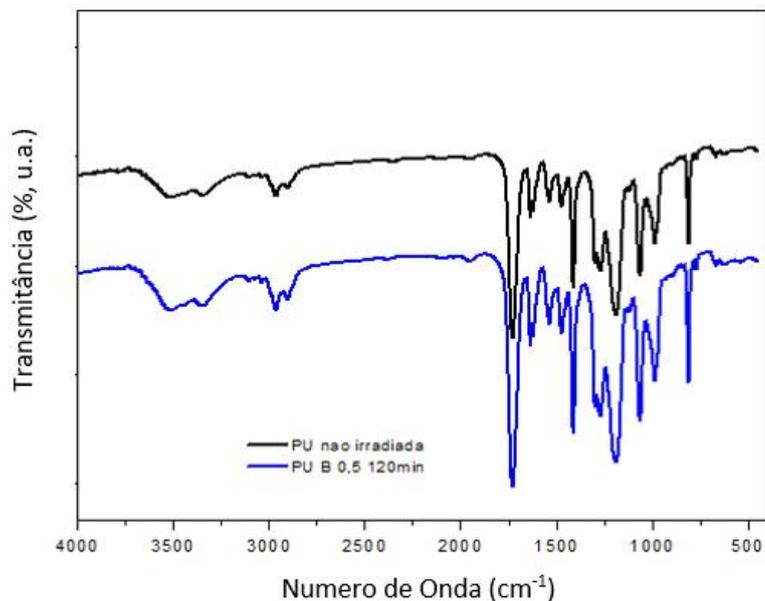
A resina de poliuretano quando misturada ao estabilizante B não exibiu alteração dos perfis de absorção frente a exposição à radiação UVC. A estabilidade observada foi superior quando comparada aos resultados obtidos com a mistura da resina e o estabilizante A (figura 50).

Figura 50 - Gráfico de FTIR da resina poliuretana com adição de 0,5% do estabilizante B, irradiada por UVC nos tempos de 0,15,30 e 120 minutos



Após a adição de 0,5% do estabilizante B, a resina apresentou perfil de absorções semelhante mesmo após 120 minutos de irradiação (figura 51). Esse resultado indica que o estabilizante B pode proteger com mais eficiência a resina de poliuretano frente a degradação promovida pela radiação UVC, mesmo para o menor teor de concentração do estabilizante.

Figura 51 - Gráfico de FTIR da resina poliuretana com adição de 0,5% do estabilizante B, irradiada por UVC nos tempos de 0 e 120 minutos

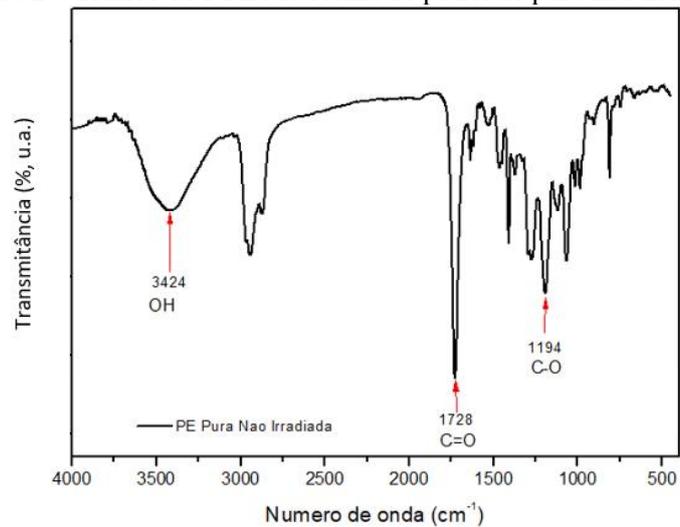


4.1.3 Resina de poliéster e suas misturas

Na figura 52, está apresentado o gráfico de FTIR para a resina de poliéster. Pode-se observar a presença do grupamento éster caracterizado pela absorção 1728 cm^{-1} referente ao estiramento da carbonila (C=O), também verifica-se absorção 1194 cm^{-1} referente ao

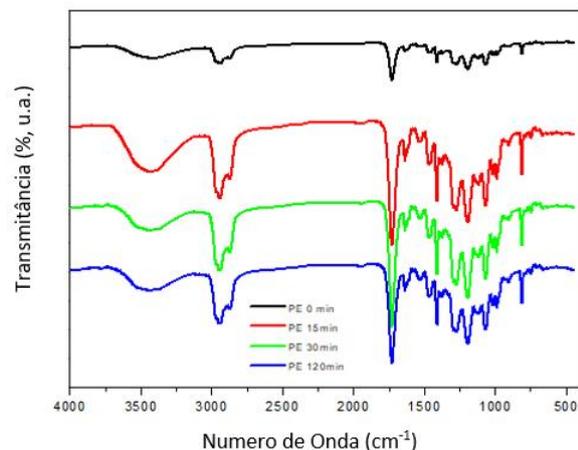
estiramento da ligação C-O do grupamento éster. Observa-se também a presença de grupamentos OH terminais, referente a absorção em 3424 cm^{-1} (SILVERSTEIN et al, 2019; COLTHUP; DALY e WIBERLY, 1975).

Figura 52 - Gráfico de FTIR da resina de poliéster pura não irradiada



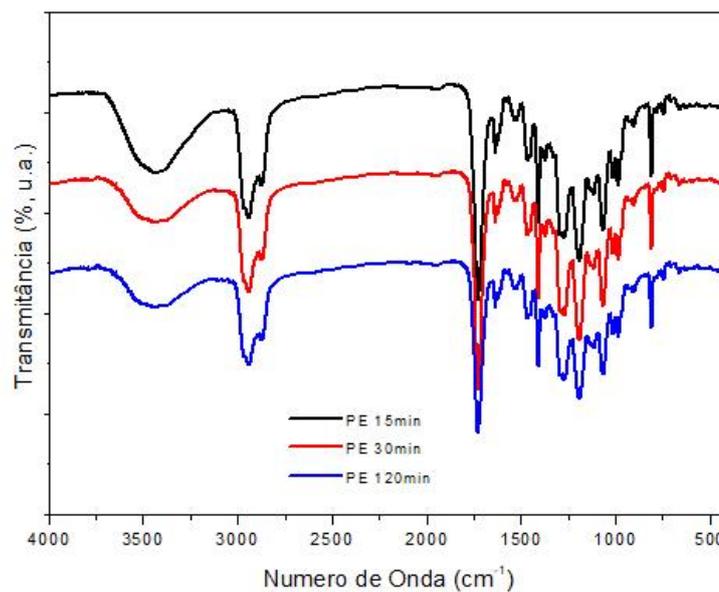
No espectro de FTIR das amostras não irradiada e irradiadas nos tempos de 15, 30 e 120 minutos para a resina de poliéster, verifica-se que não há o desaparecimento das absorções ou o surgimento de novas absorções (figura 53). Comprovando que dentro do tempo de exposição à radiação UVC realizado nesse estudo, não foi observado degradação na microestrutura da resina de poliéster.

Figura 53 - Gráfico de FTIR da resina de poliéster pura não irradiada e irradiada nos tempos de 15, 30 e 120 minutos



Observa-se que após o filme de poliéster ser submetido à radiação UVC, os gráficos de FTIR obtidos apresentaram maior definição do perfil das absorções visualizadas, com estreitamento dos picos referentes as absorções, conforme observado na figura 54. Inicialmente suspeitou-se que esse estreitamento dos picos das absorções pudesse ter sido um efeito da diminuição da massa molar fruto da degradação. No entanto, ao verificar os valores de viscosidade para a resina de poliéster não irradiada e irradiada a 15, 30 e 120 minutos, obtivemos os valores de; 103, 102, 101 e 95 Pa.s respectivamente. A diferença de valores observada está dentro da margem, normalmente, utilizada para avaliação das tintas gráficas (mais ou menos 10 Pa.s). O que descartou a possibilidade de que o estreitamento dos picos das absorções fosse oriundo de um processo de degradação. Isto pode ser atribuído ao ganho de energia molecular pela própria exposição à radiação UVC.

Figura 54 - Gráfico de FTIR da resina poliéster irradiada por UVC a 15min, 30min e 120 min



As figuras 55 e 56 mostram que ambos estabilizantes empregados são adequados para serem utilizados com a resina de poliéster uma vez que a adição deles não promove interações intermoleculares em escala que possa ser observada nos perfis de absorção da resina poliéster, mesmo para a adição de 1,5% do estabilizante (maior concentração).

Figura 55 - Gráfico de FTIR da resina poliéster, com adição de 1,5% do estabilizante A e do estabilizante A não irradiado, não irradiados

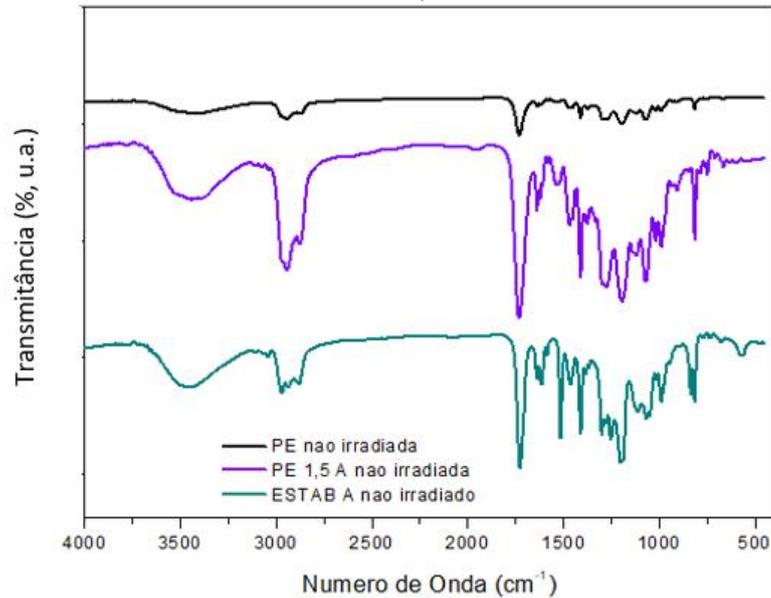
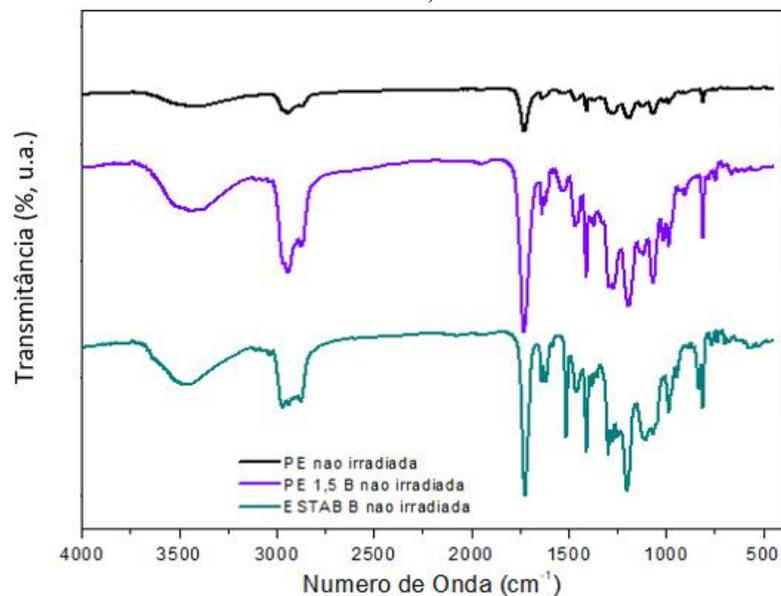


Figura 56 - Gráfico de FTIR da resina poliéster, com adição de 1,5% do estabilizante B e do estabilizante A não irradiado, não irradiados



Os gráficos FTIR obtidos para a resina poliéster e suas misturas com os estabilizantes apresentaram o mesmo perfil que a resina de poliéster pura. Não foi observada nenhuma mudança nos perfis das absorções o que indica que as interações intermoleculares entre resina poliéster e estabilizantes não promoveram alteração no perfil da curva de FTIR da resina pura. É possível afirmar que até 2 horas de exposição à radiação UVC a resina de poliéster se

mostrou estável frente a degradação da microestrutura, mesmo sem a presença dos estabilizantes UV, figuras 57 e 58).

Figura 57 - Gráfico de FTIR da resina poliéster com adição de 1,5% do estabilizante A irradiadas por UVC nos tempos de 0,15,30 e 120 minutos

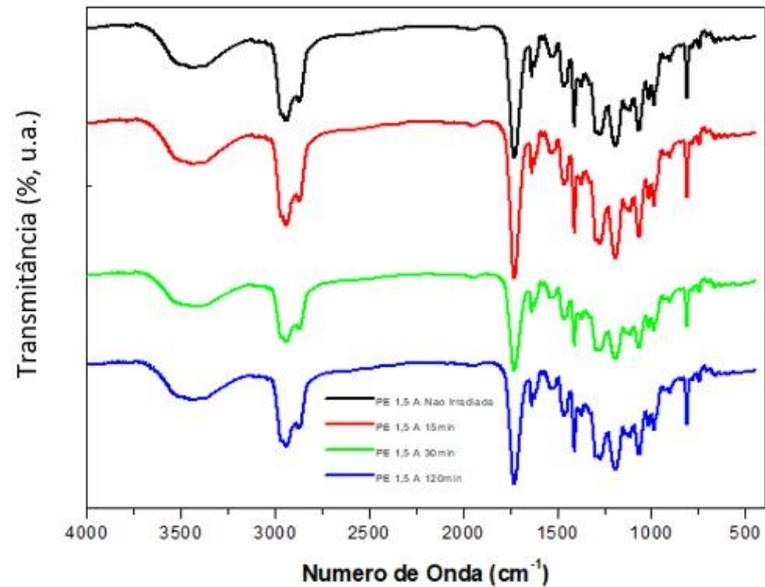
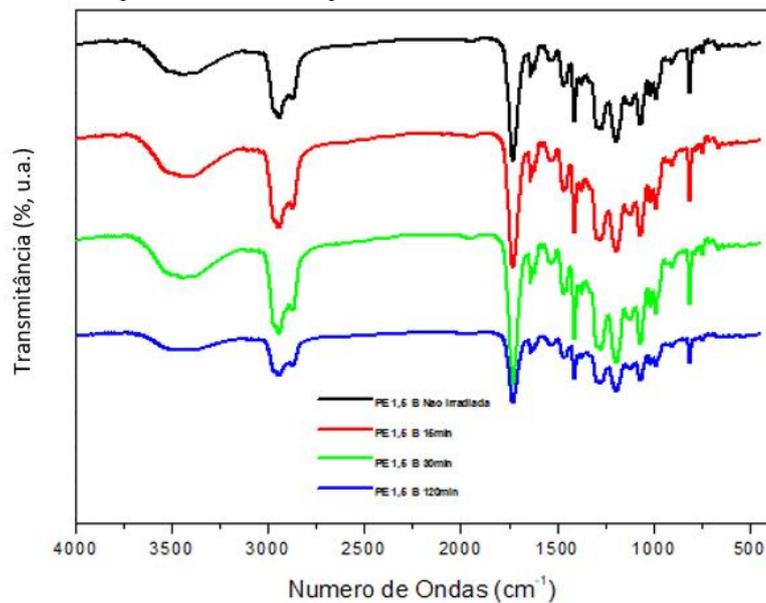


Figura 58 - Gráfico de FTIR da resina poliéster com adição de 1,5% do estabilizante B irradiadas por UVC nos tempos de 0, 15, 30 e 120 minutos



CONCLUSÃO

A técnica da Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier se mostrou eficaz para o estudo da degradação das resinas poliéster, poliuretana e epóxi pela radiação UVC.

Dentre as resinas comerciais estudadas (Poliéster, Poliuretana e Epóxi) a resina de poliéster foi a que apresentou maior estabilidade frente a radiação UVC, até duas horas de exposição à radiação UVC, mesmo sem a presença de estabilizantes de UV.

Ambos os estabilizantes de UV estudados não apresentaram interações intermoleculares com as resinas puras (Poliéster, Poliuretana e Epóxi) que pudessem ser visualizadas nos espectros de FTIR.

A adição do estabilizante A, na concentração de 0,5% (menor concentração) foi suficiente para evitar a degradação da resina Epóxi pela radiação UVC. Já para o estabilizante B foi necessário a adição de 1,0% para evitar a degradação da resina Epóxi para o mesmo tempo de exposição de até 2h.

A adição do estabilizante A, na menor concentração de 0,5% não foi suficiente para evitar a degradação da resina de Poliuretano pela radiação UVC, sendo observado o início da degradação da resina PU para o tempo de exposição de 2h. No entanto, a concentração de 1,0% de estabilizante A à resina de PU foi suficiente para evitar a degradação da resina para 2h de exposição à radiação UVC. Já com a adição da menor concentração do estabilizante B (0,5%) foi possível proteger a resina de poliuretano da degradação UVC.

O estabilizante A é mais adequado para ser utilizado na resina Epóxi e o estabilizante B é mais adequado para ser empregado na resina de Poliuretano.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Novo estudo com a resina de poliéster aumentando o tempo de irradiação.
- Promover o mesmo estudo considerando as radiações UVA e UVB.
- Avaliar o comportamento das resinas e suas misturas quanto a viscosidade.

REFERÊNCIAS

- ABRAFATI - História das Tintas. 2022. Disponível em: <https://abrafati.com.br/historia-das-tintas/>. Acesso em: 05 mar. 2022.
- ABRAFATI - Relatório de Gestão. 2020. Disponível em: <https://abrafati.com.br/relatorio-de-gestao/>. Acesso em: 27 mar. 2022.
- AGINELLI, José Marcondes Augusto, Efeito do emprego de fibras de vidro curtas como reforço de resinas termo fixas. (Mestrado em Ciências) – 1978,127f, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- ALLEN, N s et al. Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, inks & Paints: prepolymers & reactive diluents for uv&eb curable formulations. London: Sita Technology, 1991. 349 p (Vol 2).
- ALMEIDA, Alessandra e F s. Poliuretana Derivada de óleos Vegetais Exposta ao Intemperismo Artificial. Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Paulo, v. 16, n. 3, p. 252-256, maio 2006.
- ALVARENGA, Elson Santiago de; MILAGRES, Benjamin Gonçalves; SALIBA, William Argolo. Montagem de Câmara com Lâmpada de Ultravioleta de Baixo Custo. Química Nova, [s. l], v. 28, n. 5, p. 927-928, jun. 2005
- ALVES, Erika Figueiredo. A Interação de Fibras e Elementos de Vasos de Polpa Kraft de Eucalipto com Tintas de Impressão Offset. 2005. 141 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2005.
- AMARAL, Thiago P. et al. Estudo das Propriedades de Compósitos de Polianilina e Resina Epoxídica. Polímeros: Polímeros: Ciência e Tecnologia, [S.L.], v. 11, n. 3, p. 149-157, set. 2001. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282001000300015>. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282001000300015&script=sci_arttext&tlng=pt. Acesso em: 12 set. 2020.
- ANDRADE, Hilzette P C et al. Comportamento de cura de adesivo epoxídico contendo grupo mercaptana avaliado por espectroscopia no infravermelho (mir/nir) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Polímeros: Ciência e Tecnologia, [s. l], v. 18, n. 4, p. 359-365, mar. 2008.
- ANGHINETTI, Izabel Cristina Barbosa. TINTAS, SUAS PROPRIEDADES E APLICAÇÕES IMOBILIÁRIAS. 2012. 65 f. Monografia (Especialização) - Curso de Curso de Especialização em Construção Civil, Escola de Engenharia Ufmg, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- ARAÚJO, André de Melo. O conhecimento impresso: práticas editoriais e estratégias comerciais nos manuais de impressão da época moderna. Varia Historia, [S.L.], v. 36, n. 70, p. 53-90, abr. 2020. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-87752020000100003>.

BARRIOS, Silmar. Manual Descomplicado de Tecnologia de Tintas: um guia rápido e prático para formulação de tintas e emulsões. São Paulo: Edgard BlucherLtda, 2017. 228 p.

BRAITHWAITE, M et al. C. Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, inks & Paints: formulation. London: Sita Technology, 1991. 592 p (Vol 3).

Britannica, Os Editores da Enciclopédia. "intaglio". *Enciclopédia Britannica*, 21 de janeiro de 2019, <https://www.britannica.com/topic/intaglio-printing>. Acesso em 20 de julho de 2022.

CABRAL, RF; CICHELLI, PPM; ALVARENGA, CFA; ARAUJO, FA; ROSA, VVS; LEITE, BF. Estudo de Resistência Mecânica e Análise Térmica da Resina Epóxi. *Revista Tecceen*. 2018 Jun/Dez.; 11 (2): 32-39 p.

CAPELASSO, Evandro Luiz; NICODEMO, Sérgio; MENEZES, Vinícius del Ry. Produção Gráfica: do projeto ao produto. São Paulo: Editora Senac São Paulo, 2018. 206 p.

CARRAMILLO, Mário Neto. Produção Gráfica II: papel, tinta, impressão e acabamento. São Paulo: Gráficos Burti Ltda, 1997. 243 p.

COELHO, Miguel Ângelo Meira. Estudo das variáveis e implementação de melhorias no processo de tampografia. 2016. 105 f. Tese (Doutorado) - Curso de Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros, Universidade do Minho, Si, 2016.

COSTA, A. P. O.; GERBASE, A. E.; PETZHOLD, C. L. Investigação da Cinética de Cura por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) de Resinas Epóxi Preparadas a partir de Óleo de Soja Epoxidado com Diferentes Anidridos e Aminas Terciárias. *Polímeros*, 21, 2, p. 146, 2011.

COLTHUP, Norman B; DALY, Lawrence H; WIBERLY, Stephen e. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. New York: Academic Press, 1975. 523 p.

SEIS Marcos Essenciais da História das Tintas. Elaborada por Homepage Domestika. 15 jun. 2020. Disponível em: <https://www.domestika.org/pt/blog/3917-6-marcos-essenciais-da-historia-das-tintas>. Acesso em: 05 mar. 2022.

D'ALMEIDA, J. R.M.; MONTEIRO, S. N. Efeito da Variação da Razão Resina/Endurecedor sobre a Resistência ao Impacto de uma Resina Epóxi. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* - Jan/Mar – 1996.

DEMORATTI, Dolly; KOMURKI, John Z; BENDANDI, Luca. Mestres da Serigrafia: tecnicas e segredos dos melhores artistas internacionais da impressão serigrafica. São Paulo: Gustavo Gili, 2018. 238 p.

DUFOUR, P et al. Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, inks & Paints: markets and curing equipment. London: Sita Technology, 1991. 306 p. (Vol 1).

ECHA European Chemicals Agency: Apresenta informações sobre o regulamento REACH. Apresenta informações sobre o regulamento REACH. Disponível em: EUROPEAN Chemicals Agency. Acesso em: 27 mar. 2022.

EICHOLZ, Marcel Diedrich et al. Caracterização fenológica de genótipos de tungue. Pesquisa Agropecuária Gaúcha, [S.L.], v. 23, n. 1/2, p. 31-41, 1 ago. 2017. Revista Científica Pesquisa Agropecuária Gaúcha (PAG). <http://dx.doi.org/10.36812/pag.2017231/231-41>.

ESPINOSA, Lucas Montero de; MEIER, Michael A.R.. Plant oils: the perfect renewable resource for polymer science?!. European Polymer Journal, [S.L.], v. 47, n. 5, p. 837-852, maio 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.11.020>. Disponível em: www.periodicos.capes.gov.br. Acesso em: 07 set. 2021.

FAN-LONG, J.; SOO-JIN, P. Thermal Properties and Toughness Performance of Hyperbranched-Polyimide-Modified Epoxy Resins. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 44, 3348p, 2006

FAZENDA, Jorge M. R. (org.). Tintas - Ciência e Tecnologia. 4. ed. São Paulo: Blucher, 2009. 1146 p.

FINK, Johannes Karl. The Chemistry of Printing Inks and Their Electronics and Medical Applications. Beverly: Wiley-Scrivener, 2014. 384 p.

FREDERICO, Daniel; BROCKSOM, Ursula; BROCKSOM*, Timothy John. A Reação de Metátese de Olefinas: Reorganização e Ciclização de Compostos Orgânicos. Química Nova, [s. l], v. 4, n. 28, p. 692-702, 04 fev. 2005.

FRAGATA, Fernando; AMORIM, Cristina C; ORDINE, Alberto P. Desempenho de Tintas de Acabamento Frente à Radiações Ultravioleta, UVA e UVB, e Condensação de Umidade. Intercorr, Fortaleza, maio 2010. Disponível em: https://abraco.org.br/src/uploads/intercorr/2010/INTERCORR2010_090.pdf. Acesso em: 13 fev. 2022.

FROEHNER, Sandro; LEITHOLD, Juliana; LIMA JUNIOR, Luiz Fernando. Transesterificação de Óleos Vegetais: Caracterização por Cromatografia em Camada Delgada e Densidade. Química Nova, Publicado na Web, p. 2016-2019, out. 2007.

GIMENEZ, Karen. A Incrível Ciência do Egito Antigo. Super Interessante, [s. l], v. 22, n. 2, p. 222-222, fev. 2020. Disponível em: <https://super.abril.com.br/especiais/a-incrivel-ciencia-do-egito-antigo/>. Acesso em: 10 mar. 2022.

GOES, Robson Oliveira. Análise da degradação acelerada por umidade e radiação uv de vernizes para proteção do aço. 2020. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2020.

GOMBRICH, E H. A História da Arte (Pocket Edition). São Paulo: Ltc, 2018. 1076 p.

GOODMAN, S. H. 6 - Epoxy Resins. In: GOODMAN, S. H. (Ed.). Handbook of Thermoset Plastics (Second Edition). Westwood, NJ: William Andrew Publishing, 1999. p.193-268. ISBN 978-0-8155-1421-3.

JAAFAR, Ahmad; SCHOINAS, Spyridon; PASSERAUB, Philippe. Pad-Printing as a Fabrication Process for Flexible and Compact Multilayer Circuits. *Sensors*, [S.L.], v. 21, n. 20, p. 6802, 13 out. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/s21206802>.

JIN, Fan-Long; LI, Xiang; PARK, Soo-Jin. Synthesis and application of epoxy resins: a review. *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*, [S.L.], v. 29, p. 1-11, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>.

J Viera, M Milan, H Bohuslava, Z Jakubikova *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76, 432

J. M Kangemi *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2006, 16, 2,129.

PAOLI, Marco-Aurélio de. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. São Paulo: Artliber, 2009. 286 p.

KALUPGIAN, Cristiane Doria. *Fotodegradação e Fotoestabilização de Filmes de Nanocompósitos de PEAD/h-BN*. 2022. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia dos Materiais e Nanotecnologia, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2022.

KLEIN, Cátia Dulcinéia Francisco. *Síntese e caracterização de poliésteres termoplásticos*, 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado) Curso de Engenharia e Tecnologia dos Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

KOPRULULU, Alev; ONEN, Aysen; SERHATLI, I. Ersin; GUNER, F. Seniha. Synthesis of triglyceride-based urethane macromers and their use in copolymerization. *Progress In Organic Coatings*, [S.L.], v. 63, n. 4, p. 365-371, nov. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.06.006>. Disponível em: www.periodicos.capes.gov.br. Acesso em: 07 set. 2021.

KORIEEM, A.; OLLICK, A.M.; ELHADARY, M.. The effect of artificial weathering and hardening on mechanical properties of HDPE with and without UV stabilizers. *Alexandria Engineering Journal*, [S.L.], v. 60, n. 4, p. 4167-4175, ago. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2021.03.024>.

KRAEMER, Derli; MARQUES, Carolina Corso Rodrigues. *Teoria e Prática da Cor*. Porto Alegre: Grupo A, 2018. 160 p.

LIMA, José Eduardo Salgueiro; ASSUMPÇÃO, Thiago Alexandre Alves de. *Estudos de flexibilização de resinas époxi para utilização em compósitos*. *Caleidoscópio*, São Paulo, p. 63-67, abr. 2020.

LUCAS, Elisabete F.; SOARES, Bluma G; MONTEIRO, Elisabeth. *Caracterização de Polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2001. 366 p.

MAIOR, Flávia Souto et al. *O livro da arte*. Rio de Janeiro: Globo Livros, 2019. 352 p.

MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. *Introdução a Polímeros*. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1999. 191 p.

MARK, Herman F. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 4. ed. Tirar: John Wiley & Sons, 2014. 12344 p.

MCMURRY, John. QUÍMICA ORGÂNICA. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning Edições, 2017.

MELLO, V. M.: SUAREZ, P.A.Z. As Formulações de Tintas Expressivas Através da História. Ravista Virtua de Química. Vol. 4, n. 1, p. 2-12, 2012

MELO, Alan Jones Lira de. Avaliação da estrutura de tecidos técnicos como elemento reforçante em compósitos poliméricos sistema poliéster isoftálico 2013. 90 f. Dissertação (Mestrado) Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

MILAGRES. K. I. Formulação e caracterização de uma resina epóxi com memória de forma. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 2015.

MOTEAVARO, Luciane Lemos. Poliuretanas a partir de Polióis de óleo de Soja. 2005. 82 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grade do Sul, Porto Alegre, 2005.

MOTA, Gustavo. Psicologia das cores e a decisão de compra do consumidor. 2017. Disponível em: <https://www.ecommercebrasil.com.br/artigos/psicologia-cores-decisao-compra-consumidor/>. Acesso em: 15 mar. 2022.

NASCIMENTO JÚNIOR, Valmir; NOBREGA, Raphael Borges; SOUZA, Ronimack Trajano; ROCHA, Higor Costa. Concepção de uma câmara de envelhecimento acelerado com uso do arduino. Conexões - Ciência e Tecnologia, [S.L.], v. 15, p. 021034, 26 nov. 2021. IFCE. <http://dx.doi.org/10.21439/conexoes.v15i0.2143>.

NIKAFSHAR, Saeid; MCCRACKEN, John; DUNNE, Kevin; NEJAD, Mojgan. Improving UV-Stability of epoxy coating using encapsulated halloysite nanotubes with organic UV-Stabilizers and lignin. Progress In Organic Coatings, [S.L.], v. 151, p. 105843, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105843>.

NUNES, Marta Regina dos Santos; et al (2008). Epoxidação do óleo de mamona e derivados empregando o sistema catalítico VO(acac)₂/TBHP. Química Nova, [S.L.], v. 31, n. 4, p. 818-821.

OLIVEIRA, Alexsandro; BECKER, Cristiane Miotto; AMICO, Sandro Campos. Avaliação das características da resina epóxi com diferentes aditivos desaerantes. Polímeros, [S.L.], v. 25, n. 2, p. 186-191, abr. 2015. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1661>.

PACHECO, Marcos Fernando Molon. Síntese e caracterização de elastômeros microcelulares de poliuretano. 2006. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2006.

GARBELOTTO, Paulo. Rhodia (org.). Solventes Industriais: seleção, formulação e aplicação. São Paulo: Blucher, 2007. 397 p.

PERALONSO, Maria José Ramos. Manual de Implementação do REACH: barreiras técnicas às exportações. Rio: Divisão de Comunicação Social de Inmetro, 2009. Color.

PIERCE, Ray; LEACH, Robert. THE PRINT INK MANUAL. Berlim: Springer Netherlands, 2014. 993 p.

PIRES, Eduardo N. et al. Efeito do tratamento alcalino de fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi. *Polímeros*, [S.L.], v. 22, n. 4, p. 339-344, 28 ago. 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282012005000053>.

PIRES, G., PEREIRA, D.S., Dias Filho, N.L. & Vecchia, g.d. (2005). Caracterização físico-química e mecânica do sistema éster de Silsexquioxano/Resina Epóxi Dgeba/Dietilenotriamina. *Revista Matéria*, 10(2), 317-330

REZENDE, Simone M de et al. Aplicação de Resinas Sulfônicas como Catalisadores em Reações de Transesterificação de Óleos Vegetais. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Rio de Janeiro, v. 15, n. 3, p. 186-192, 2005.

R. C. L. Dutra, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2002, 12, 4, 273

ROCHA, Roberta Jachura; ROCCO, Jose Atilio Fritz Fidel; IHA, Koshun; SILVA, Maria Auxiliadora. Revestimentos de alta camada obtidos com a modificação de resinas epóxi novolaca pela reação com organo-siloxano e catálise ácida. *Química Nova*, [S.L.], v. 40, n. 2, p. 146-153, 13 out. 2016. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20160177>.

ROSA, Ellen et al. Dinâmica molecular reativa da abertura do anel epóxi em reações com poliamina. *Química Nova*, [S.L.], v. 43, n. 5, p. 528-533, 06 abr. 2020. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170512>.

RUDIN, Alfred; CHON, Philip. *Ciência e Engenharia de Polímeros*. São Paulo: Gen Ltc, 2014. 520 p.

SALVATO, Rafael C J P s. Introdução a Tecnologia de Tintas e Formação de Filme. In: OXITENO. *Manual Descomplicado de Tecnologia de Tintas*. São Paulo. 2017. Cap. 1. p. 14-31.

SANTOS, Leonardo Moreira dos. Preparação de nanocompósitos de poliésteres aromáticos/tio₂ por polimerização in situ 2013. 84 f. Dissertação (Mestrado) Curso de Engenharia e Tecnologia dos Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Porto Alegre, 2013.

SCHALLER, Christian; ROGEZ, Daniel; BRAIG, Adalbert. Hindered amine light stabilizers in pigmented coatings. *Journal Of Coatings Technology And Research*, [S.L.], v. 6, n. 1, p. 81-88, 1 out. 2008. Springer Science and Business Media LLC.

SCOTTON, Rogério S.; GUERRINI, Lília M.; OLIVEIRA, Maurício P. Evaluation of solvent-based and UV-curing inkjet inks on the adhesion and printing quality of different aircraft surfaces coating. *Progress In Organic Coatings*, [S.L.], v. 158, p. 106389, set. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106389>.

SEIS Marcos Essenciais da História das Tintas. Elaborada por Homepage Domestika. 15 jun. 2020. Disponível em: <https://www.domestika.org/pt/blog/3917-6-marcos-essenciais-da-historia-das-tintas>. Acesso em: 05 mar. 2022.

SILVA, Luiz Carlos Alves da et al. Práticas de Sustentabilidade Ambiental em Indústria Gráfica. *Revista Eletrônica de Estratégias e Negócios*, [s. l], v. 14, n. 1, p. 4-30, abr. 2021. Disponível em: <https://www.portaldeperiodicos.unisul.br> / Acesso em: 01 nov. 2021.

SILVA, Rafael Bitello. Resina epóxi aplicada a capacitores: influência de diferentes agentes de cura. 2018. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Escola Politécnica Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

SILVA, Rosana Vilarim da. Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais. 2003 157f. Tese (Doutorado). Curso de Ciências e Engenharia dos materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

SILVERSTEIN, Robert M; WEBSTER, Francis X; KLEMIE, David J; BRYCE, David L. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 8. ed. São Paulo: Ltc, 2019. 468 p

STEMMELEN, et al. A fully biobased epoxy resin from vegetable oils: from the synthesis of the precursors by thiol-ene reaction to the study of the final material. *Journal Of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, [S.L.], v. 49, n. 11, p. 2434-2444, 8 abr. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.24674>.

TAN, K.T. et al. Effects of ultraviolet radiation, temperature and moisture on aging of coatings and sealants – A chemical and rheological study. *Polymer Degradation And Stability*, [S.L.], v. 95, n. 9, p. 1551-1556, set. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.008>.

T Seguchi, T. Yagi, S Ishikawa, Y Sano. *Radiation Phys. Chem.*, 2002, V. 63, p.

VALÉRIO, Alexandra. Síntese de nanopartículas de poli(ureia-uretano) via polimerização em miniemulsão. 2013. 118 f. Tese (Doutorado) Curso de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

V. C Rodrigues *Polímeros* 2014, 24, 3, 367

VINAGRE, Adriana Sofia Cardoso. Desenvolvimento de tintas e vernizes funcionais curáveis por radiação ultravioleta para aplicação em substratos de base celulose. 2018. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado Integrado em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto, 2018.

VON HOLLEBEN, Maria Luiza Ambros; SCHUCH, Cristina Maria. Ativação do Peróxido de Hidrogênio para Epoxidação de Olefinas Não-Funcionalizadas. *Química Nova*, [Si], v. 20, n. 1, p. 58-71, 1997.

YAMANAKA, NH.T. et al. Guia Técnico ambiental tintas e vernizes. Governo do estado de São Paulo. São Paulo, 2008.

WIKLUND, Jenny; et al. A Review on Printed Electronics: fabrication methods, inks, substrates, applications and environmental impacts. *Journal Of Manufacturing And Materials Processing*, [S.L.], v. 5, n. 3, p. 89, 13 ago. 2021. MDPI AG.
<http://dx.doi.org/10.3390/jmmp5030089>.

ZAPAROLLI, Domingos estabilizadores de uv – cresce a concorrência na proteção das tintas. São Paulo: Editora Qd Ltda, 2008. Disponível em:
<https://www.quimica.com.br/estabilizadores-de-uv-cresce-a-concorrenca-na-protecao-das-tintas/2/>. Acesso em: 16 ago. 2022.