MARIA ELENA SANTOS TAQUEDA

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA CURA DE REVESTIMENTOS
ORGÂNICOS EM PAPÉIS, POR FEIXE DE ELÉTRONS

Tese apresentada à Escola
Politécnica da USP para a
obtenção do Título de
Doutor em Engenharia

SÃO PAULO, 1985

MARIA ELENA SANTOS TAQUEDA

Química Industrial, Instituto de Química UFS, 1970

Mestre em Engenharia, Escola Politécnica da USP, 1975

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA CURA DE REVESTIMENTOS
ORGÂNICOS EM PAPÉIS, POR FEIXE DE ELÉTRONS

Tese apresentada à Escola
Politécnica da USP para a
obtenção do Título de
Doutor em Engenharia

Orientador: Prof. Dr. Maurício Torloni
Professor Assistente Doutor
do Departamento de Engenharia
Química da EPUSP.

SÃO PAULO, 1985

A meu pai pela sua concepção
da vida e do mundo.
Dele veio a minha vida e
através Dele ganhei o mundo.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Maurício Torloni pela orientação segura e dedicação com que conduziu todas as etapas deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pelo uso de suas instalações.

Aos Engenheiros Richard Hoene e Guilherme J. Purves da Glasurit do Brasil Ltda pelo fornecimento dos vernizes EBC e vernizes convencionais, bem como pelas facilidades oferecidas na cura dos vernizes convencionais e pelas sugestões feitas no decorrer do trabalho.

Ao Engº Augusto A. Canais da MD Nicolaus Indústrias de Papéis Ltda, pelo fornecimento dos papéis utilizados como substrato e também pelas facilidades oferecidas na pré-impregnação dos papéis com resinas e na prensagem dos painéis para a realização dos ensaios de resistência ao ataque químico.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pelo uso dos laboratórios e do acelerador de elétrons.

Ao Engº Antonio Carlos G. Castagnet, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela ajuda na escolha do tema da Tese e pelas sugestões no decorrer do trabalho, demonstrando grande interesse e amizade.

Ao Engº Cláudio Szulak, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela montagem do sistema de alimentação de nitrogênio, pelo projeto da câmara de irradiação e pelo auxílio prestado no controle dosimétrico.

Aos Engenheiros Carlos Gaia da Silveira e Elizabeth Sebastiana Ribeiro, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela dedicação e paciência com que operaram o acelerador de elétrons para a realização da cura dos vernizes ECB.

As Sras. Maria Cristina R. Yamasaki e Helena U. Nakahira, Químicas do IPEN, pelas sugestões e pela colaboração nas medidas da densidade óptica e espessura das películas de CTA.

Aos Engenheiros Celso Gnecco, José Wilson Neves e Sandra Lia Baptista Barrotti, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, pelo auxílio nas medidas de dureza e resistência à tração.

À Prof^a Dra. Priscila Aya Shimizu Gunther, pela ajuda prestada na revisão do manuscrito e na execução dos gráficos.

Ao Prof. André G. Antunha pela execução das figuras.

À Srta. Olga V. Loureiro pela revisão de parte do texto.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo auxílio financeiro e pela bolsa concedida.

À Srta. Izilda Maria Fischer pelo trabalho de datilografia.

O incentivo e o carinho dados por Roberto, minha mãe, meus filhos e meus irmãos.

A todos os amigos do DEQ/EPUSP e IPEN que contribuíram, de alguma forma, na realização deste trabalho.

R E S U M O

Foi estudado o comportamento de matérias primas nacionais: papéis, resinas e vernizes, usados no acabamento superficial de móveis, quando submetidos à cura induzida por feixes de elétrons em atmosfera inerte.

O controle dosimétrico do sistema de irradiação foi feito por meio de películas de CTA. A dose mínima de cura obtida para o verniz EBC 1650/3009 (poliéster nacional) foi de 2,4 Mrad e de 2,0 Mrad para o EBC 1650/3010 (poliéster importado da Alemanha). A dose ótima de cura para ambos foi de 3,0 Mrad.

Nos papéis impregnados com verniz EBC ou com verniz convencional foi medida a resistência mecânica à tração, bem como foi feita uma avaliação da resistência química das superfícies acabadas com os vernizes EBC.

Os revestimentos obtidos com os vernizes EBC de fabricação nacional foram comparados com os vernizes convencionais de cura térmica e com amostra de papel impregnado e curado na Alemanha.

A B S T R A C T

The behaviour of national raw materials was studied: paper, resins and varnishes used on the surface finishing of furniture, when submitted to electron beam curing in an inert atmosphere.

The dosimetric control of the irradiation system was made by using CTA films. The minimum cure dose obtained for the EBC 1650/3009 varnish (national polyester) was 2.4 Mrad and of 2.0 Mrad for the EBC 1650/3010 (imported polyester from Germany). The optimum cure dose for both was 3.0 Mrad.

The papers impregnated with EBC varnish or with conventional varnish were measured mechanically for resistance in traction and an evaluation of chemical resistance of the finished surfaces with the EBC varnishes was made.

The coatings obtained with the EBC varnishes manufactured nationally were compared with the conventional varnishes of thermal cure and with paper samples impregnated and cured in Germany.

INDEX

NOTAÇÃO	i
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1.1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2.1
2.1 - INTRODUÇÃO	2.1
2.2 - REVESTIMENTOS E SUBSTRATOS	2.1
2.2.1 - Revestimentos	2.1
2.2.2 - Substratos Derivados da Celulose (Papéis)	2.3
2.2.3 - Impregnação com Resinas	2.5
2.2.3.1 - Processo de impregnação	2.6
2.2.3.2 - Folha de acabamento pré-impregnada e revesti- da com verniz	2.6
2.2.3.3 - Laminados (fôrmica comum)	2.7
2.2.3.4 - Condições de prensagem para folha de acabamen- to envernizada e para fôrmica	2.8
2.2.4 - Matérias Primas dos Revestimentos Curáveis por Feixe de Elétrons ("EBC Coatings")	2.8
2.3 - CURA INDUZIDA POR RADIAÇÃO	2.12
2.3.1 - Polimerização por Radiação	2.14
2.3.1.1 - Reações básicas da polimerização induzida por radiação	2.17
2.3.2 - Copolimerização	2.20
2.3.3 - Reticulação ("Crosslinking")	2.21
2.3.4 - Degradação por Ação da Radiação	2.22
2.4 - COMPONENTES DE UMA UNIDADE INDUSTRIAL	2.25
2.4.1 - Componentes Principais de uma Instalação EBC	2.26
2.4.2 - Parâmetros Básicos de uma Instalação EBC	2.28

2.5 - EVOLUÇÃO DO PROCESSO EBC E COMPARAÇÃO COM O PROCESSO CONVENCIONAL	2.29
2.5.1 - Histórico	2.29
2.5.2 - Vantagens do Uso da Cura por Feixe Elétrons em Relação ao Processo de Cura Térmica	2.30
2.5.2.1 - Consumo de energia	2.31
2.5.2.2 - Proteção do meio ambiente	2.33
2.5.2.3 - Menor espaço das instalações	2.33
2.6 - TÓPICOS RELEVANTES NA AVALIAÇÃO ECONÔMICA DE UM PROCESSO	2.33
2.6.1 - Comparação Geral de Custos entre o Processo EBC e o Processo Convencional	2.34
2.6.1.1 - Custo de uma planta EBC para a aplicação de uma laca transparente em painéis de aglomerado	2.35
2.6.1.2 - Custo de uma planta convencional para a aplicação de uma laca transparente de cura ainda em painéis de aglomerado	2.36
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	3.1
3.1 - INTRODUÇÃO	3.1
3.2 - PAPÉIS	3.1
3.2.1 - Folha de Acabamento	3.1
3.2.2 - Fita de Borda	3.1
3.3 - REVESTIMENTOS	3.2
3.3.1 - Prê-Impregnação e Cura das Resinas	3.2
3.4 - VERNIZES	3.3
3.4.1 - Aplicação dos Vernizes	3.4
3.4.2 - Viscosidade dos Vernizes EBC	3.4
3.5 - DOSÍMETROS	3.5
3.6 - DISPOSITIVOS EXPERIMENTAIS PARA A CURA DOS VERNIZES EBC	3.7
3.6.1 - Acelerador de Elétrons	3.7
3.6.1.1 - Característicos do Acelerador Dynamitron	3.9
3.6.2 - Câmara de Irradiação	3.10

3.6.3 - Sistema de Alimentação de Nitrogênio	3.12
3.7 - DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CURA	3.13
3.7.1 - Dosimetria	3.13
3.7.1.1 - Método empregado no controle dosimétrico	3.13
3.7.1.2 - Preparação das películas de CTA para a dosimetria e medida da densidade óptica	3.14
3.7.1.3 - Relação entre a densidade óptica e a dose de radiação	3.15
3.8 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE PAPEL REVESTIDO COM VERNIZES EBC PARA IRRADIAÇÃO	3.16
3.8.1 - Amostras Preparadas com Folha de Acabamento e Fita de Borda	3.16
3.9 - ENSAIOS	3.17
3.9.1 - Ensaios de Tração	3.17
3.9.2 - Medida de Dureza dos Vernizes	3.18
3.9.3 - Prensagem à Baixa Pressão e Alta Temperatura	3.18
3.9.4 - Resistência dos Vernizes EBC ao Ataque Químico	3.19
3.9.4.1 - Sumário do método aplicado	3.19
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	4.1
4.1 - INTRODUÇÃO	4.1
4.2 - DOSIMETRIA - DISCUSSÃO	4.2
4.2.1 - Poder de Penetração Ideal para as Séries A, B, e C de Películas de CTA	4.7
4.2.2 - Ajuste da Curva Experimental A, Figura 4.1, à equação 3.5	4.9
4.2.3 - Distribuição de Doses no Interior da Câmara de Irradiação	4.11
4.3 - CURA DOS VERNIZES EBC - DISCUSSÃO	4.12
4.3.1 - Relação: Viscosidade - Concentração do Monômero nos Vernizes EBC	4.13
4.3.2 - Irradiação de Folha de Acabamento Revestida com os Vernizes EBC 1650/3009 e EBC 1650/3010, para Diversas Vis-	

cosidades	4.15
4.3.3 - Dose Mínima para Cura	4.21
4.3.3.1 - Grau de cura dos vernizes EBC medidos pela <u>re</u> sistência ao metil etil cetona (MEK)	4.22
4.3.3.2 - Ensaíos de tração com folha de acabamento, <u>prê</u> -impregnada e revestida com os vernizes EBC , irradiada com diferentes doses	4.24
4.3.4 - Irradiação de Folha de Acabamento <u>Prê</u> -Impregnada sem o Verniz de Cobertura	4.29
4.3.5 - Superposição das Curvas Resultantes dos Ensaíos de Tra- ção em Folha de Acabamento <u>Prê</u> -Impregnada Coberta ou não com os Vernizes EBC	4.33
4.3.6 - Ensaio de Dureza	4.36
4.3.7 - Resistência dos Vernizes EBC 1650/3009 e EBC 1650/3010 ao Ataque Químico	4.38
4.4 - TRATAMENTO DE FOLHA DE ACABAMENTO <u>PRÊ</u> -IMPREGNADA COM VERNIZES CONVENCIONAIS PARA EFEITO DE COMPARAÇÃO	4.51
4.4.1 - Cura do Verniz 3072/2 tendo como Iniciador 1750/3078 ..	4.51
4.4.2 - Cura do Verniz 1700-0132 tendo como Iniciador 7240-0593	4.53
4.5 - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO EM FOLHA DE ACA- BAMENTO <u>PRÊ</u> -IMPREGNADA E REVESTIDA COM OS VERNIZES EBC E OS VER- NIZES CONVENCIONAIS	4.54
4.6 - <u>PRÊ</u> -IMPREGNAÇÃO EM FITA DE BORDA	4.56
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	5.1
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS	R.1

NOTAÇÃO

- A..... denominação da série que contém 10 películas de triacetato de celulose.
denominação da curva experimental relativa a série A de películas.
monômero ou polímero no item 2.3.2.
densidade óptica na equação 3.2.
- A₁ curva representativa da equação 3.5 para energia de 0.5 MeV.
- A[•] radical livre formado pela clivagem homolítica do monômero.
- A⁺ íon formado quando um monômero sofre uma cisão heterolítica.
- A_i densidade óptica antes da irradiação.
- A_f densidade óptica após a radiação.
- ΔA_{corrig} . variação da densidade óptica corrigida.
- a curva representativa da variação da tensão de ruptura com a dose de radiação para a folha de acabamento pré-impregnada sem o verniz de cobertura. Direções longitudinal e transversal da fibra do papel. Figuras 4.12 e 4.13.
cilindro de nitrogênio.
- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- ASTM American Society for Testing and Materials.
- B denominação da série que contém 12 películas de triacetato de celulose.
denominação da curva experimental relativa a série B de películas.
monômero ou polímero no item 2.3.2.
- B[•] radical livre formado pela clivagem homolítica do monômero sob ação da radiação.
- B⁻ íon formado quando o monômero sofre cisão heterolítica.

- B₁ curva representativa da equação 3.5 para energia de 0,6 MeV.
- b curva representativa da variação da tensão de ruptura para o verniz EBC 1650/3009 figura 4.12 e para o verniz EBC 1650/3010 figura 4.13. Direções longitudinal e transversal da fibra do papel.
- b₁ válvula fig. 3.3.
- b₂ válvula de controle de vazão - fig. 3.3.
- C denominação da série que contém 15 películas de CTA. denominação da curva experimental relativa a série C de películas.
- C₁ curva representativa da equação 3.5 para energia 0,7 MeV.
- CTA triacetato de celulose.
- c₁ redutor de pressão alta - fig. 3.3.
- c₂ redutor de pressão baixa.
- D dose de radiação.
- D_{max} dose máxima de radiação.
- DIN Deutscher Institut für Normung.
- d manômetro tipo bourdon - fig. 3.3.
- EBC electron beam curing.
- e manômetro em "U" com coluna de mercúrio - fig. 3.3. Base do logarítmo neperiano.
- e⁻ elétron.
- f câmara de irradiação.
- GLP gás liquefeito de petróleo.
- I intensidade de radiação.
- I' intensidade de corrente em mA.
- I₀ intensidade de radiação incidente.
- IPEN Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- IPT Instituto de Pesquisas Tecnológicas.
- IV infravermelho.
- k coeficiente de extinção dado por $\mu_{\lambda} \log e$ equação 3.2.
- k₁, k₂ constantes de velocidade de reação.
- k_m custo dependente da quantidade em US\$/m².

- k_M custo dos materiais em US\$/ano.
 k_Z custo total dependente do tempo em US\$/ano.
 ℓ largura do feixe de elétrons.
 M molécula monomérica.
 MEK metil etil cetona.
 $M_{\dot{n}}$ e $M_{\dot{m}}$.. radicais resultantes da ação da radiação no monômero M .
 M_{kr} produção crítica de uma unidade industrial - equação 2.3.1.
 N número de centros absorvedores - equação 3.2.
 n expoente na equação 2.30.
 P polímero estável.
 R', R_1 e R_2 . radicais.
 $RM\cdot$ radicais das cadeias poliméricas em crescimento.
 RF radiofrequência.
 w_e energia do feixe de elétrons em MeV.
 X caminho ótico percorrido na amostra - equação 3.2.
 x profundidade de penetração linear no alvo.
 Z_{max} parâmetro da correlação dos pontos experimentais para a equação 3.5.

letras gregas:

- λ comprimento de onda.
 μ coeficiente de absorção do material alvo.
 ρ peso específico do material alvo.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	TÍTULO	PÁGINA
2.1	Composição básica dos revestimentos curáveis por feixe de elétrons (22)	2.9
2.2	Custo da radiação versus tempo para unidades com diferentes capacidades (02)	2.30
2.3	Balanço de massa de uma linha de aplicação de esmalte de cobertura em carrocerias de automóveis pelo processo convencional (22)	2.32
3.1	Conjuntos principais do sistema do acelerador "Dynamitron"	3.8
3.2	Esquema da câmara de irradiação ...	3.11
3.3	Esquema do sistema de alimentação de nitrogênio	3.12
4.1	Dose recebida na meia espessura de cada película em função da profundidade de penetração	4.6
4.2	Dose relativa em função da profundidade de penetração dos elétrons traçada com a equação 3.5	4.7
4.3	Pontos experimentais da série A ajustados à equação 3.5	4.10
4.4	Viscosidade, medida com copo Ford , do verniz EBC 1650/3009 em função	

FIGURA	TÍTULO	PÁGINA
	da concentração do monômero	4.16
4.5	Viscosidade, medida com copo Ford , do verniz EBC 1650/3010 em função da concentração do monômero	4.17
4.6	Tensão de ruptura em função da vis- cosidade para os vernizes EBC 1650/ 3009 e EBC 1650/3010. Direção lon- gitudinal da fibra do papel	4.20
4.7	Tensão de ruptura em função da vis- cosidade para os vernizes EBC 1650/ 3009 e EBC 1650/3010. Direção <u>trans</u> versal da fibra do papel	4.21
4.8	Resistência dos vernizes EBC 1650 / 3009 e EBC 1650/3010 ao metil etil cetona (MEK)	4.24
4.9a	Tensão de ruptura em função da dose para o verniz EBC 1650/3009. Dire- ção longitudinal da fibra do papel.	4.27
4.9b	Tensão de ruptura em função da dose para o verniz EBC 1650/3009. Dire- ção transversal da fibra do papel .	4.28
4.10a	Tensão de ruptura em função da dose para o verniz EBC 1650/3010. Dire- ção longitudinal da fibra do papel.	4.28
4.10b	Tensão de ruptura em função da dose para o verniz EBC 1650/3010. Dire- ção transversal da fibra do papel .	4.29

FIGURA	TÍTULO	PÁGINA
4.11	Tensão de ruptura em função da dose de radiação para folha de acabamento pré-impregnada e sem verniz de cobertura. Direções longitudinal e transversal da fibra do papel	4.32
4.12	Tensão de ruptura em função da dose de radiação para: a) papel sem verniz; b) papel com o verniz EBC 1650/3009. Direções longitudinal e transversal da fibra do papel	4.34
4.13	Tensão de ruptura em função da dose de radiação para: a) papel sem verniz; b) papel com o verniz EBC 1650/3010. Direções longitudinal e transversal da fibra do papel	4.35

LISTA DE TABELAS

TABELA	TÍTULO	PÁGINA
2.1	Efeito da radiação em polímeros (45)	2.25
2.2	Consumo de energia para os processos convencional e EBC	2.31
4.1	Condições de irradiação utilizadas na dosimetria	4.2
4.2A	Resultados obtidos com a irradiação das películas da série A nas condições de irradiação indicadas na <u>tabela 4.1</u>	4.4
4.2B	Resultados obtidos com a irradiação das películas da série B nas condições de irradiação indicadas na <u>tabela 4.1</u>	4.4
4.2C	Resultados obtidos com a irradiação das películas da série C nas condições de irradiação indicadas na <u>tabela 4.1</u>	4.5
4.3	Dose recebida na meia espessura de cada película das séries A, B e C, nas condições de irradiação indicadas na <u>tabela 4.1</u>	4.5
4.4	Poder de penetração dos elétrons para as energias 0,5; 0,6 e 0,7 MeV , determinados com a equação 3.5	4.8

TABELA	TÍTULO	PÁGINA
4.5	Pontos experimentais da série A (figura 4.1) ajustados à equação 3,5 , para energia 0,5 MeV	4.11
4.6	Distribuição de doses na base da câmara de irradiação, para energia de 0,5 MeV e intensidade de corrente 1 mA	4.12
4.7	Variação da viscosidade medida com o copo Ford, do verniz EBC 1650/3009 , com a proporção do monômero (diacrilato 1,4 butanodiol)	4.14
4.8	Variação da viscosidade medida com o copo Ford, do verniz EBC 1650/3010 , com a proporção do monômero (diacrilato 1,4 butanodiol)	4.14
4.9	Parâmetros obtidos com a regressão linear para os vernizes EBC 1650/3009 e EBC 1650/3010	4.15
4.10	Resultados do ensaio de tração na direção longitudinal da fibra do papel, em função da viscosidade do verniz - EBC 1650/3009	4.18
4.11	Resultados do ensaio de tração na direção transversal da fibra do papel, em função da viscosidade do verniz EBC 1650/3009	4.19
4.12	Resultados do ensaio de tração na direção longitudinal da fibra do papel, em função da viscosidade do verniz	

TABELA	TÍTULO	PÁGINA
	EBC 1650/3010	4.19
4.13	Resultados do ensaio de tração na direção transversal da fibra do papel, em função da viscosidade do verniz EBC 1650/3010	4.20
4.14	Resistência ao MEK em função da dose de radiação para o verniz EBC 1650/3009	4.23
4.15	Resistência ao MEK em função da dose de radiação para o verniz EBC 1650/3010	4.23
4.16	Resultados obtidos com o ensaio de tração realizado para o verniz EBC 1650/3009 na direção longitudinal da fibra do papel	4.25
4.17	Resultados obtidos com o ensaio de tração realizado para o verniz EBC 1650/3009 na direção transversal da fibra do papel	4.26
4.18	Resultados obtidos com o ensaio de tração realizado para o verniz EBC 1650/3010 na direção longitudinal da fibra do papel	4.26
4.19	Resultados obtidos com o ensaio de tração realizado para o verniz EBC 1650/3010 na direção transversal da fibra do papel	4.27

TABELA	TÍTULO	PÁGINA
4.20	Resultados obtidos com o ensaio de tração realizado em papel pré-impregnado, irradiado, na direção longitudinal da fibra do papel	4.30
4.21	Resultados obtidos com o ensaio de tração realizado em papel pré-impregnado, irradiado, na direção transversal da fibra do papel	4.31
4.22	Dureza König de dois lotes do verniz EBC 1650/3009	4.37
4.23	Dureza König de dois lotes do verniz EBC 1650/3010	4.37
4.24	Resistência do verniz EBC 1650/3009 a vinagre comum	4.42
4.25	Resistência do verniz EBC 1650/3010 a vinagre comum	4.42
4.26	Resistência do verniz EBC 1650/3009 à Coca-Cola	4.43
4.27	Resistência do verniz EBC 1650/3010 à Coca-Cola	4.43
4.28	Resistência do verniz EBC 1650/3009 ao detergente	4.44
4.29	Resistência do verniz EBC 1650/3010 ao detergente	4.44
4.30	Resistência do verniz EBC 1650/3009 à solução ácida (água sanitária de uso doméstico)	4.45

TABELA	TÍTULO	PÁGINA
4.31	Resistência do verniz EBC 1650/3010 à solução ácida (água sanitária de uso doméstico)	4.45
4.32	Resistência do verniz EBC 1650/3009 à solução alcalina (NaOH)50% em peso	4.46
4.33	Resistência do verniz EBC 1650/3010 à solução alcalina (NaOH)50% em peso	4.46
4.34	Resistência do verniz EBC 1650/3009 à solução de permanganato de potás- sio 0,1% em peso	4.47
4.35	Resistência do verniz EBC 1650/3010 à solução de permanganato de potás- sio 0,1% em peso	4.47
4.36	Resistência do verniz EBC 1650/3009 à tintura de iodo 2% em peso	4.48
4.37	Resistência do verniz EBC 1650/3010 à tintura de iodo 2% em peso	4.48
4.38	Resistência do verniz EBC 1650/3009 ao óleo lubrificante	4.49
4.39	Resistência do verniz EBC 1650/3010 ao óleo lubrificante	4.49
4.40	Resistência do verniz EBC 1650/3009 à graxa	4.50
4.41	Resistência do verniz EBC 1650/3010 à graxa	4.50

TABELA	TÍTULO	PÁGINA
4.42	Resultados do ensaio de tração, na direção longitudinal da fibra do papel, realizado em corpos de prova <u>ti</u> rados de folha de acabamento pré-impregnada e coberta com o verniz 3072 /2	4.52
4.43	Resultados do ensaio de tração, na direção transversal da fibra do papel, realizado em corpos de prova <u>ti</u> rados de folha de acabamento pré-impregnada e coberta com o verniz 3072 /2	4.52
4.44	Resultados do ensaio de tração, na direção longitudinal da fibra do papel, realizado em corpos de prova <u>ti</u> rados de folha de acabamento pré-impregnada e coberta com o verniz 1700 /0132	4.53
4.45	Resultados do ensaio de tração, na direção transversal da fibra do papel, realizado em corpos de prova <u>ti</u> rados de folha de acabamento pré-impregnada e coberta com o verniz 1700 /0132	4.54
4.46	Gramatura, tensão de ruptura e alongamento dos papéis revestidos com os vernizes EBC e convencionais para as direções longitudinal e transversal da fibra do papel. Os corpos de prova para a realização dos ensaios foram tirados da folha de acabamento -	

TABELA	TÍTULO	PÁGINA
	pré-impregnada e envernizada	4.55
4.47	Resultados obtidos com o ensaio de tração realizado para a super lâmina sem o verniz de cobertura	4.56

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O uso da radiação em laboratório foi proposto na primeira metade do século (24). Empregou-se a energia da radiação em processos químicos durante a II Guerra Mundial com o advento dos primeiros aceleradores de elétrons. A partir de 1950, a Comissão de Energia Atômica dos Estados Unidos estimulou o programa do uso da radiação em processos químicos, mas o desenvolvimento foi lento até 1973. Uma dessas aplicações foi o emprego do feixe de elétrons para polimerizar revestimentos plásticos sobre superfícies de materiais como: papel, madeira, etc. Foi desenvolvido nos Estados Unidos e introduzido na Europa nos anos 60 (1,28).

A crise energética iniciada em 1973, provocada pelo elevado preço do petróleo (28) fez com que a pesquisa neste campo se intensificasse e, atualmente, de cerca de duas centenas de equipamentos de cura com feixe de elétrons existentes no mundo, cerca de 10% estão destinados à cura de revestimentos orgânicos (40).

As possibilidades futuras de mercado para este processo são devidas às vantagens que oferece sob o ponto de vista industrial (7,23,34,37,38,48):

- reduz o consumo de energia;
- protege o meio ambiente. Os vernizes empregados na cura por radiação são feitos de material polimerizável que contém pouco ou nenhum produto volátil. Mesmo com pouco solvente, os vernizes são líquidos e podem ser aplicados nos substratos da maneira usual (12);

- ocupa pequeno espaço;
- a cura ocorre à temperatura ambiente. Este característico é conveniente para substratos sensíveis à temperatura, como plásticos, madeira e papel;
- permite o desenvolvimento de processos mais racionais de pintura, melhorando a qualidade da superfície;
- reduz o tempo de operação, com o consequente aumento da velocidade de processamento. A cura completa de revestimentos pode ser realizada em fração de segundos;
- reduz o teor de contaminantes no produto final. Como a radiação substitui o uso de iniciadores, não há perigo de contaminação resultante da remoção incompleta do iniciador;
- permite partida e parada instantâneas do equipamento.

O processo apresenta, também, desvantagens:

- investimento inicial relativamente alto;
- a cura só ocorre em atmosfera inerte;
- é de melhor aplicação em superfícies planas.

O objetivo deste trabalho é: levantar dados experimentais que possam contribuir com informações técnicas quantitativas sobre a aplicação da cura de revestimentos orgânicos utilizando feixe de elétrons; divulgar informações técnicas e uma metodologia de abordagem do assunto que contribuam para a formação de profissionais na área; estudar o comportamento das matérias primas nacionais (papéis, resinas e vernizes) quando submetidas a esse processo de cura.

No capítulo 2, apresentam-se informações básicas sobre revestimentos e substratos e uma descrição do processo de cura por radiação (denominado no texto processo EBC - "electron beam curing") e da instalação por ele utilizada. A seguir, efetua-se uma comparação entre o processo EBC e o convencional, sob aspecto técnico e de custos.

Os materiais e métodos utilizados encontram-se descritos no capítulo 3. Informações referentes ao processo de cura foram coletados para a aplicação de vernizes convencionais (de cura térmica) e vernizes EBC (curáveis pelo uso de feixe de elétrons) sobre dois tipos de papéis denominados na indústria de folha de acabamento e fita de borda. Estes após sofrerem tratamento (aplicação do revestimento) são usados para constituir a superfície externa de móveis. São descritos neste capítulo os métodos empregados na pré-impregnação dos papéis e na aplicação de vernizes; os dispositivos experimentais e as técnicas utilizadas no estudo da cura induzida por radiação e pelo processo convencional efetuado em laboratório, e os ensaios físicos e químicos realizados com amostras revestidas com vernizes convencionais e EBC.

O capítulo 4 contém os resultados experimentais referentes ao preparo de papéis revestidos, as condições estabelecidas para a cura de vernizes por radiação, bem como os resultados dos ensaios físicos e químicos realizados para o teste dos corpos de prova provenientes dos dois processos de polimerização, incluindo-se comparações e discussão, sempre que possíveis.

Finaliza-se o presente estudo com a apresentação de recomendações de ordem prática quanto à utilização dos vernizes EBC ensaiados, em comparação aos vernizes convencionais destinados ao mesmo fim.

A cura por radiação foi realizada nos laboratórios do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

Os ensaios físicos no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). A cura térmica foi realizada nos laboratórios da Glasurit do Brasil Ltda. e as pré-impregnações com resinas foram efetuadas nos laboratórios da MD PAPÉIS (MD Nicolaus - Indústrias de Papéis Ltda - Fábrica Meliopel).

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - INTRODUÇÃO

Como a pesquisa neste assunto é relativamente recente e devido, também, aos interesses comerciais envolvidos, nota-se uma escassez de publicações de dados experimentais referentes a cura induzida por radiação (uso de feixe de elétrons) de revestimentos orgânicos.

Este levantamento bibliográfico abrange informações essenciais sobre: a) revestimentos orgânicos (resinas e vernizes) e os substratos (papéis, aglomerados e madeiras); b) a cura induzida por radiação incluindo as fases da polimerização e os mecanismos de reação.

2.2 - REVESTIMENTOS E SUBSTRATOS

Neste item, serão apresentados os materiais empregados nos revestimentos curáveis por ação da radiação ou do calor, as aplicações principais dos materiais revestidos e as propriedades fundamentais requeridas do substrato, considerando o tipo de aplicação.

2.2.1 - Revestimentos (41)

Para o revestimento de superfícies de materiais usados na fabricação de móveis e na decoração de interiores (aglomerado, madeira compensada, etc.), usam-se, em geral, papéis revestidos com vernizes e/ou resinas que, sob a ação do calor ou

da energia da radiação, polimerizam.

Os painéis usados na fabricação de móveis são constituídos por material estrutural (por exemplo: madeira compensada, aglomerado, etc.) sobre o qual é colocado e prensado, a baixa pressão (item 2.2.3.4) uma película de papel pré-impregnada com resina sintética e um verniz de cobertura, que pode ser curável por feixe de elétrons.

A indústria química, hoje, é capaz de, para uma dada aplicação, produzir plásticos com propriedades definidas desejadas, bastando apenas selecionar a matéria prima conveniente e o processo de fabricação. Em outras palavras, podem-se fabricar produtos com propriedades bem determinadas e que não são obtidas com produtos naturais.

Os produtos sintéticos com aparência de naturais, como madeira, couro, etc., são usados porque apresentam alta qualidade, melhor condição para a produção em grande escala (qualidade e quantidades constantes) e provocam uma tendência de redução de preços devido ao aumento de escala de produção. Chamamos aqui de aparência o efeito ao toque na superfície, compatível com os efeitos óptico e decorativo.

Os materiais sintéticos usados para a obtenção dessas superfícies plásticas podem ser termoplásticos e duroplásticos (termofixos).

Termoplásticos (30,41) – São polímeros que, por ação do calor, amolecem de forma reversível, solidificando-se novamente ao ser resfriado. Os termoplásticos fundem sem decompor. Por esta razão, a plastificação, sob a influência do calor, pode ser repetida com a frequência que se deseje.

Os mais importantes representantes deste grupo são: poliestireno, acetato de polivinila, poliamida, cloreto de

polivinila e os poliésteres lineares.

Duroplásticos ou termofixos (30,41) – São plásticos que são endurecidos por polimerização. Ao contrário dos termoplásticos uma vez curados são irreversíveis, insolúveis, infusíveis, resistentes à alta temperatura, mecanicamente estáveis e apresentam certo grau de resistência a solventes, soluções cáusticas e ácidas.

Os mais importantes duroplásticos são: as resinas fenólicas, acrílicas, uréia, melamina, poliésteres insaturados, epoxi e silicones.

Os esmaltes, vernizes e tintas empregados na cura induzida por radiação pertencem ao grupo dos duroplásticos.

2.2.2 - Substratos Derivados da Celulose (Papéis) (41)

A cura com feixe de elétrons é muito empregada quando se usam substratos sensíveis à temperatura, como os derivados da celulose. A polimerização do revestimento ocorre à temperatura ambiente.

O substrato mais comum para a impregnação com resinas duroplásticas e vernizes EBC ("electron beam curing") é o papel. Além da função técnica, tem também a decorativa. Normalmente, usam-se folhas de papel, com características técnicas apropriados, colorida ou impressa com motivos específicos para cada tipo de decoração (motivos infantis, imitação de madeira, etc.).

Característicos técnicos (41) – Os papéis usados para impregnação com resinas devem possuir características que facilitem essa impregnação, bem como permitam a coloração e a impressão que lhe conferirá o efeito decorativo desejado. Os

principais característicos são:

- porosidade (permeabilidade ao ar e poder de absorção suficientes para a penetração uniforme da resina);
- compatibilidade com a solução a ser usada;
- resistência à umidade suficiente para suportar os esforços de tração que ocorrem durante a impregnação e seca-gem.

Característicos ligados a aparência — Além dos característicos puramente técnicos ligados a impregnação, os papéis devem apresentar os seguintes característicos para receber a aparência decorativa:

- o enriquecimento da fibra com cargas e pigmentos para se obter cor, opacidade e poder de corte desejados. Essas cargas não devem alterar os característicos técni-cos;
- as cargas e os pigmentos devem ser compativeis com a fibra da celulose, tinta de impressão e a resina de im-pregnação. Devem, além disso, ser resistentes às ações químicas que ocorrem durante o processo.

Cargas (35), são materiais minerais de baixa gra-nulometria incorporados à suspensão de fibras celulósicas durante a formação do papel. Tem por finalidade básica dar mais uniformidade à superfície e melhorar característicos, tais como alvura, lisura, opacidade, que propiciam melhores condições de impressão. De modo geral, as cargas tendem a aumentar a gramatura do papel mais do que a densidade. Tendem, porém, a diminuir a resistência do papel.

Para se obter as propriedades descritas anterior-

mente, o papel deve ser fabricado obedecendo às seguintes condições:

- a celulose deve possuir fibras longas, tanto para madeiras duras como para madeiras moles;
- o processo de extração da celulose influi decisivamente na penetração de água por capilaridade e na receptividade da resina;
- a temperatura da suspensão aquosa e a pressão de laminação devem ser controladas;
- para a coloração dos papéis, podem ser usados pigmentos orgânicos e inorgânicos. A coloração é uniforme quando feita na pasta celulósica.

2.2.3 - Impregnação com Resinas

Revestimentos constituídos de papéis impregnados com resinas duroplásticas são utilizados para acabamento superficial de móveis, tanto na forma de *folha de acabamento*, *folha delgada de papel*, *pré-impregnada e envernizada*, quanto de *laminados*, obtidos a partir de várias folhas de papel impregnado e prensadas a alta pressão.

Interessam a este trabalho as folhas de acabamento pré-impregnadas, revestidas com os vernizes EBC e a comparação das suas qualidades com os produtos tradicionalmente usados com mesma finalidade. Por esta razão, serão apresentados neste item informações gerais sobre: o mecanismo de impregnação; a obtenção de uma superfície revestida com duroplásticos e vernizes de cura térmica (convencionais) ou de cura por feixe de elétrons; obtenção dos laminados, bem como as condições de prensagem para a produção desses revestimentos.

2.2.3.1 - Processo de impregnação (41)

A impregnação com resina provoca uma modificação de todo o substrato do revestimento ou de parte dele. Dependendo do tipo de resina e do seu tratamento, o acabamento superficial do móvel apresenta diferentes características quanto à dureza, cobertura, elasticidade, aparência mais ou menos artificial, etc.

Os substratos para revestimento (papel ou madeira, por exemplo) sofrem impregnação com resinas sintéticas, em geral solúveis em água, que polimerizam sob ação do calor. Neste processo, a resina pode ser incorporada à massa celulósica, no caso do papel, ou o substrato pode ser mergulhado na solução de resina ou ainda o tratamento pode ser apenas superficial, como no caso da madeira. A resina penetra por capilaridade nas fibras e o restante preenche os espaços vazios entre elas.

A folha de acabamento estudada, sofreu uma pré-impregnação na pasta celulósica com uréia formaldeído, durante o processo de fabricação do papel, para deixá-lo menos permeável ao receber o verniz de cobertura e, com isso, diminuir o seu consumo, uma vez que o custo do verniz é em geral mais elevado que o da resina empregada na pré-impregnação.

2.2.3.2 - Folha de acabamento pré-impregnada e revestida com verniz

A folha de acabamento é constituída por folha delgada de papel (gramatura 60 g/m²), colorida e/ou impressa, pré-impregnada com resina termofixa. A folha de acabamento, pré-impregnada e coberta com os vernizes (EBC ou convencional), apresenta uma boa resistência química e física.

O papel revestido é colado no material suporte

(aglomerado ou madeira compensada) e, em seguida, prensado a baixa pressão e alta temperatura, em prensa hidráulica (as condições encontram-se citadas no item 2.2.3.4). O material assim obtido é utilizado, principalmente, como acabamento superficial de móveis e portas interiores.

2.2.3.3 - Laminados (fórmica comum)

Os laminados, denominados fórmica comum, são constituídos por várias folhas de papel impregnadas com resinas sintéticas. Consistem basicamente de três camadas (41). Cada camada (papel impregnado) tem uma função bem caracterizada, a saber:

- a) papel de cobertura (papel "overlay"); papel especialmente impregnado para proteger a camada decorativa; esta torna-se transparente depois da prensagem e contribui para maior durabilidade da superfície;
- b) camada decorativa; folha de papel colorida e/ou impressa impregnada com resina melamínica, que produz o efeito decorativo desejado;
- c) camada interna (papel "underlay"); papel impregnado com resina fenólica, usado como base da camada decorativa para deixar o laminado firme.

As folhas resinadas são empilhadas e prensadas a alta pressão, segundo condições mencionadas no item 2.2.3.4, entre placas lisas, resultando um laminado que pode ser colado sobre aglomerado ou compensado.

2.2.3.4 - Condições de prensagem para folha de acabamento envernizada e para fórmica

A indústria oferece folhas de acabamento revestidas, que podem ser coladas e prensadas diretamente em material suporte sob baixa pressão e, laminados obtidos da prensagem de várias camadas de papel resinadas a alta pressão e que podem ser coladas diretamente em material suporte. São condições típicas de operação (41):

Prensagem a baixa pressão:

- . temperatura - 140 a 160 °C
- . pressão - 20 a 25 kg/cm²
- . tempo - 6 a 9 minutos (incluindo o resfriamento)

Prensagem a alta pressão:

- . temperatura - 150 °C
- . pressão - 100 kg/cm²
- . tempo - 5 minutos (não incluindo o resfriamento)

2.2.4 - Matérias Primas dos Revestimentos Curáveis por Feixe de Elétrons ("EBC coatings") (22)

A figura 2.1 mostra um esquema dos principais componentes dos revestimentos curáveis por feixe de elétrons.

Os revestimentos curáveis por feixe de elétrons (12) são constituídos por materiais polimerizáveis que contém pouco ou nenhum produto volátil. Apesar desta diferença na formulação, comparados com os produtos convencionais, que usam solventes orgânicos, são, no entanto, líquidos que podem ser aplicados aos substratos pelos métodos usuais empregados nas indústrias de tintas e afins.

Figura 2.1 - Composição básica dos revestimentos curáveis por feixes de elétrons(22).

Os revestimentos curáveis por feixe de elétrons (12) são constituídos por materiais polimerizáveis que contêm pouco ou nenhum produto volátil. Apesar desta diferença na formulação, comparados com os produtos convencionais, que usam solventes orgânicos, são, no entanto, líquidos que podem ser aplicados aos substratos pelos métodos usuais empregados nas indústrias de tintas e afins.

O princípio básico da cura por feixe de elétrons (12,22,25,42,47) está nos radicais livres induzidos pela radiação. Para que haja formação destes radicais os principais componentes necessários são:

- resinas insaturadas, que atuam como ligadores (pré-polímeros);
- monômeros, compostos líquidos polimerizáveis como diluentes reativos.

A maioria das resinas sintéticas usadas nas indústrias de tintas são saturadas e, portanto, não pode ser usada como matéria prima de revestimentos curáveis por ação da radiação (22).

Durante a última década (22), inúmeras resinas foram sintetizadas para produzir compostos reativos e que oferecem adesão a vários substratos, especialmente papéis, metais, etc.

Dessas, os grupos adequados para uso como pré-polímeros de resinas curáveis por radiação são:

- poliésteres insaturados;
- poliésteres acrilados;
- resinas epoxi insaturados e resinas vinil-ésteres;
- uretanos insaturados;
- acrílicos lineares insaturados.

Segundo o mesmo autor (22), o poliéster contendo ácido maleico ou ácido fumárico foi experimentado em cura induzido por radiação, produzindo radical livre quando submetido ao feixe de elétrons. Esta reatividade é influenciada negativamente quando se usa estireno como solvente reativo.

Apresentam-se, a seguir, o esquema das principais resinas insaturadas usadas como pré-polímeros curáveis por ação da radiação.

Poliéster de ácido maleico e de ácido fumárico (22)

Poliéster acrílico (22)

Epoxi acrilado (22)

Uretano acrilado (22)

Resina acrílica modificada com epoxi do tipo Bifenol A (22).

Na escolha da resina para esses revestimentos devem-se levar em consideração os fatores:

- o substrato escolhido;
- a qualidade da superfície;
- a durabilidade;
- o preço da resina;

Embora muitos compostos contenham duplas ligações carbono-carbono, os ácidos acrílicos e seus derivados dominam a

aplicação industrial por causa de sua reatividade e sua disponibilidade comercial.

Os principais monômeros de diferentes grupos usados nos vernizes a serem curados por feixe de elétrons são (22):

- ésteres de ácido acrílico;
- ésteres de ácido metacrílico;
- ésteres maleico e fumárico;
- ésteres vinílicos;
- hidrocarbonetos vinilaromáticos;
- compostos vinílicos heterocíclicos;
- compostos alílicos.

Os ésteres acrílicos constituem o grupo de monômeros mais empregados em revestimentos curáveis por radiação por combinarem diversos característicos favoráveis: disponível comercialmente, níveis de volatilidade, brilho e odor, viscosidade reduzida, baixa toxidez e custo (22).

2.3 - CURA INDUZIDA POR RADIAÇÃO

A cura por radiação, segundo Kinstle (27), pode ser definida como a utilização da energia da radiação ionizante para provocar uma reação de polimerização. O termo tem um sentido mais amplo, incluindo todas as fases da polimerização. Pode-se partir de um monômero na presença ou não de polímero reativo. Refere-se, também, às modificações na superfície do revestimento ou nas propriedades físicas e químicas totais de um material polimérico que sofre a ação da radiação ionizante.

Ainda segundo Kinstle (27), quando se refere a conceituação da cura de revestimentos, ... "A cura nada mais é do que a conversão de um líquido móvel a um sólido imóvel revestindo um substrato".

Classicamente, a cura consiste na aplicação de uma solução já polimerizada seguida da evaporação do solvente (laca), ou da reação de reticulação induzida concomitantemente com a evaporação do solvente (esmalte).

O método clássico consiste, portanto, na eliminação do solvente usando-se ou não a energia térmica. Este método está sendo substituído para dar lugar a processos que usam solventes inertes.

O material mais simples que, em princípio, poderia ser empregado no processo de cura por radiação seria o próprio monômero no estado líquido (27). Este poderia ser facilmente aplicado e se converteria no seu homopolímero linear. Tal sistema seria mecanicamente simples: a aplicação e o equipamento de cura seriam criados para uma dada viscosidade, tensão superficial, volatilidade e condições de cura do monômero escolhido. As propriedades finais do material seriam fixadas e o homopolímero linear exibiria resistência limitada a alta temperatura. Porém, a conversão do monômero no polímero é acompanhada de uma retração, causando falhas na adesão do revestimento ao substrato, e, além disso, este sistema monômero-polímero é muito perigoso, porque a maioria dos monômeros que formam polímeros rígidos são voláteis, inflamáveis e tóxicos.

Estes problemas foram resolvidos associando-se ao monômero um prepolímero (12,22,40). Este componente polimérico modifica os característicos viscosidade/reologia da solução, além do que o polímero não é volátil. O produto resultante da composição monômero/polímero apresenta melhor resistência à temperatura e melhores propriedades físicas e químicas.

Para evitar uma possível separação de fases no revestimento curado, o polímero adicionado deve conter grupos funcionais que permita tornar-se quimicamente ligado à matriz principal (monômero), formando cadeias longas com rede tridimensional bem resistente.

Os tipos mais comuns de cura por radiação (27,36, 42) são:

- polimerização;
- copolimerização;
- reticulação;
- degradação.

2.3.1 - Polimerização por Radiação

A polimerização de um monômero envolve, no mínimo, três etapas distintas que são: iniciação, propagação e terminação. A radiação intervém na fase de iniciação agindo, como um meio de começar a reação que continua, então, independentemente de sua presença.

Os processos de polimerização são divididos em dois grupos conhecidos como (42):

- polimerização por condensação ou reação em etapas;
- polimerização por adição ou por reação em cadeia.

a) Polimerização por condensação ou reação em etapas:

A polimerização por condensação é análoga à condensação em compostos de baixo peso molecular. Na formação de polímeros, a condensação acontece entre duas moléculas polifuncionais para produzir uma molécula polifuncional maior, com uma possível eliminação de moléculas pequenas como por exemplo, moléculas de água. A reação continua até que um dos reagentes presentes termine; estabelece-se, então, um equilíbrio que pode ser deslocado aumentando-se a temperatura e controlando-se as quantidades de reagentes e produtos.

b) Polimerização por adição ou por reação em cadeia:

Na polimerização por reação em cadeia, um radical livre é inicialmente formado pela decomposição de um material relativamente instável que vem a ser o iniciador da reação. O radical livre é capaz de quebrar duplas ligações de um monômero vinílico, por exemplo, e adicionar-se a ele; em um pequeno intervalo de tempo, a maioria do monômero adiciona-se à cadeia em crescimento. Finalmente, dois radicais livres reagem para se aniquilarem mutuamente e formar mais uma molécula polimérica.

Os monômeros que polimerizam por reação em cadeia, podem ser polimerizados por radiação (42,49). A sequência da reação é a seguinte:

I - Iniciação:

II - Propagação:

III - Terminação:

onde:

M - é uma molécula monomérica

M* - é um centro ativo produzido por ação da radiação (radical livre ou íon)

P - é uma molécula polimérica

X - é uma substância adicionada para terminar a reação.

Mecanismos de formação de radicais livres e íons:

- Radicais livres

Os radicais livres são formados por uma clivagem homolítica da ligação:

onde um dos fragmentos é um átomo de hidrogênio ou pela adição de hidrogênio a uma dupla ligação do monômero, como mostra o exemplo:

- Íons

Os íons iniciais podem ser formados:

a) Cisão heterolítica da ligação

b) Por expulsão de elétrons, seguida por uma transferência de átomo de hidrogênio

c) Pela adição de um íon positivo, particularmente um pro

ton, a uma dupla ligação

d) Captura ou transferência de elétrons

Alguns monômeros, como, por exemplo, haletos vinílicos, polimerizam apenas por meio de mecanismos de radicais livres, enquanto outros, como o isobuteno, polimerizam por mecanismos catiônicos.

2.3.1.1 - Reações básicas da polimerização induzida por radiação (22,42,49)

Será mostrada, a seguir, a sequência básica do mecanismo de polimerização induzida por radiação:

a) formação de radicais livres nos monômeros:

$$\frac{d[\text{R}^{\bullet}]}{dt} = k_1 I \quad (2.15)$$

b) Iniciação em cadeia:

$$-\frac{d[R\cdot]}{dt} = \frac{d[RM\cdot]}{dt} = k_2 [R\cdot] [M] \quad (2.17)$$

ataque de radical a um monômero.

c) crescimento da cadeia

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_3 [RM_n\cdot] [M] \quad (2.19)$$

ataque da cadeia em crescimento a um monômero.

d) terminação mútua

$$-\frac{d[RM_n\cdot]}{dt} = -\frac{d[RM_m\cdot]}{dt} = k_4 [R M_n\cdot] [R M_m\cdot] \quad (2.21)$$

terminação por combinação.

e) terminação por radicais primários

$$-\frac{d[R M_n]}{dt} = -\frac{d[R\cdot]}{dt} = k_5 [R M_n\cdot] [R\cdot] \quad (2.23)$$

f) combinação de radicais primários

$$-\frac{d[R\cdot]}{dt} = k_6 [R\cdot]^2 \quad (2.25)$$

perda de radicais primários.

g) reação de transferência

$$\frac{d [M^{\cdot}]}{dt} = - \frac{d [RM_n^{\cdot}]}{dt} = k_7 [RM_n^{\cdot}] [M] \quad (2.27)$$

transferência a um monômetro.

h) reação de transferência

$$- \frac{d [RM_n^{\cdot}]}{dt} = \frac{d [P^{\cdot}]}{dt} = k_8 [R \dot{M}_n] [P] \quad (2.29)$$

transferência a um polímero.

Sendo:

I = intensidade da radiação

$[R]$ = concentração do radical primário ou iniciante

$[M]$ = concentração do monômero

k = constante de velocidade da reação

$[RM_n^{\cdot}]$ = concentração das cadeias poliméricas radicais ($P^{\cdot}$) em crescimento

P = polímero estável

$[P]$ = concentração do polímero expressa em unidades de mo número

Os radicais formados por ação da radiação podem sofrer várias reações: podem iniciar a polimerização (reação b) terminar uma cadeia em crescimento (reação e) ou combinar-se um com o outro (reação f). Uma ou outra reação será predominante.

A concentração dos radicais primários alcança um valor de equilíbrio, dependendo de sua produção através da reação (a) e, possivelmente, pelas reações (g) e (h) e sua elimina

ção através das reações (b), (e) e (f).

Na polimerização, a velocidade de formação do polímero (ou a velocidade de desaparecimento do monômero) pode ser expressa por:

$$\frac{d[P]}{dt} = - \frac{d[M]}{dt} = \alpha I^n \quad (2.30)$$

onde I é a intensidade da radiação e n depende das condições nas quais a polimerização ocorre. Normalmente, n é menor que 1 e, na maioria dos casos, igual a 0,5.

Na polimerização iniciada por processos térmicos, as variações de temperatura afetam a iniciação, a propagação e a terminação. Um aumento na temperatura dará origem a um aumento no número de radicais primários presentes e isso acarretará uma redução no peso molecular médio do polímero.

Na polimerização iniciada por ação da radiação, o número de radicais formados depende apenas da intensidade da radiação e não apreciavelmente da temperatura.

2.3.2 - Copolimerização (42)

A copolimerização pode resultar em:

a) formação de um copolímero linear:

onde A e B representam dois monômeros diferentes.

b) Enxerto de um monômero em um polímero já formado ("graft copolymer"):

c) Formação de um copolímero em bloco:

2.3.3 - Reticulação ("Crosslinking") (36)

Um polímero quando exposto à radiação, pode sofrer várias mudanças nas suas propriedades químicas, mas, de uma maneira geral, os efeitos mais comuns são a reticulação e a degradação.

A reticulação é o termo aplicado para definir a formação de ligações químicas entre duas moléculas poliméricas e, portanto, leva a um aumento do peso molecular e, eventualmente, à formação de uma rede tridimensional insolúvel.

Tipos de reticulação:

a) reticulação de um homopolímero linear de baixa estabilidade térmica:

Os radicais formados pela ação da radiação provocam o aparecimento de ligações cruzadas entre as duas cadeias, formando um material reticulado com estrutura tridimensional e com alta estabilidade térmica.

b) Formação de ligações cruzadas entre um homopolímero linear não saturado e um monômero:

Este é o processo que apresenta maior interesse industrial porque o material resultante apresenta maior resistência ao ataque químico e também melhores propriedades físicas.

2.3.4 - Degradação por ação da radiação (36)

A degradação é a quebra das ligações químicas da cadeia principal, que causam um decréscimo do peso molecular médio e as consequentes mudanças de viscosidade e propriedades mecânicas.

Tanto a reticulação como a degradação são proporcionais à dose de radiação total absorvida e independentes da intensidade de radiação. Poderia pensar-se que os radicais livres formados nos polímeros iniciariam a despolimerização por reação em cadeia. Entretanto, a despolimerização não acontece, exceto em temperaturas suficientemente altas para que a reação de despropagação normal seja significativa.

O processo de degradação é essencialmente diferente do processo de despolimerização, onde a mudança das ligações químicas permite à molécula reverter totalmente ou em parte ao monômero original. Na degradação, pouco ou nenhum monômero é produzido, mesmo após quebras sucessivas da cadeia principal. A despolimerização é uma reação em cadeia envolvendo muitas ligações presentes na molécula do polímero, enquanto que a degrada-

ção afeta apenas átomos presentes na vizinhança do local de ruptura da ligação, isto é, há um rearranjo dos átomos próximo ao ponto de quebra para estabilizar os grupos finais. Esses rearranjos e as variações no peso molecular são determinados somente pela estrutura química da cadeia polimérica.

Embora um polímero sob irradiação sofra basicamente reticulação e degradação, um desses efeitos será predominante, dependendo de sua estrutura química e, também, da dose de radiação, pois, mesmo nos polímeros que inicialmente se reticulam, a degradação começará a predominar para doses suficientemente altas. Os polímeros podem ser divididos então em dois grupos:

- aqueles que degradam;
- aqueles que sofrem reticulação.

Uma regra útil sugerida por Miller (11) estabelece que polímeros vinílicos que apresentam duas ramificações ligadas a um único carbono, por exemplo:

degradam-se, enquanto que os que apresentam apenas uma ramificação ou nenhuma, como:

reticulam. Nesta regra, os átomos de cloro e fluor são conside

rados como ramificações. Esta regra, entretanto, não é rígida, pois já foi observado que muitos polímeros, que teoricamente deveriam apresentar reticulação, degradam-se quando são irradiados na presença de quantidades grandes de oxigênio. A reação predominante para alguns polímeros irradiados na ausência de oxigênio acha-se indicada na tabela 2.1.

Dependendo da natureza do agente causador de ruptura da ligação na cadeia principal, podem-se distinguir dois tipos de degradação:

a) Degradação física

- térmica
- mecânica
- fotoquímica
- por radiação ionizante

b) Degradação química

- oxidativa
- hidrólise
- alcoólise
- aminólise
- acidólise

Durante o processo de fabricação, os artigos manufaturados com materiais poliméricos estão sujeitos, regra geral, a efeitos mecânicos, térmicos, de radiação e de outros tipos, agindo simultaneamente. Os mecanismos de degradação são de grande importância prática, porque as propriedades dos materiais poliméricos dependem basicamente do comprimento de suas cadeias, isto é, de seus pesos moleculares.

TABELA 2.1 - Efeito da radiação em polímeros (45).

RETICULAÇÃO PREDOMINANTE	DEGRADAÇÃO PREDOMINANTE
Polietileno Polipropileno	Poliisobuteno
Cloreto de polivinila Polietileno clorado Polietileno clorosulfonado	Cloreto de polivilideno Polimonoclorotrifluoretileno Politetrafluoretileno
Poliacrilonitrila Ácido poliacrílico Poliacrilatos Poliacrilamida Polivinil pirrolidona Polivinilaquilester Polivinilmetilcetona	Polimetacrilonitrila Polimetacrilato ácido Polimetacrilatos Polimetacrilamida

2.4 - COMPONENTES DE UMA UNIDADE INDUSTRIAL

Uma vez definidos a capacidade, o substrato e o tipo de revestimento, pode-se, mediante estudos preliminares, verificar qual o tipo de acelerador a ser empregados e quais os principais característicos.

Para revestimentos orgânicos em superfícies planas os aceleradores são compactos e encontram-se disponíveis comercialmente. Para tensões compreendidas entre 150 e 400 kV, o feixe de elétrons emitido gera uma corrente de 0,2 a 1 mA por cm de largura da janela do tubo e são capazes de aplicar ao revestimento taxas de doses de 1 a 10 Mrad/s.

2.4.1 - Componentes Principais de uma Instalação EBC

Uma instalação industrial possui cinco componentes principais (06,10,17,18,22):

- fonte de alta tensão;
- acelerador do feixe de elétrons;
- painel de controle;
- blindagem de radiação;
- transportador.

a) Fonte de alta tensão

Utiliza a rede de distribuição usual.

b) Acelerador do feixe de elétrons

Dois tipos diferentes de equipamento EBC são usados: o tipo varredura ("scanning"), normalmente usado para aplicações acima de 300 keV (ver item 3.6.1) e o tipo catodo linear (tipo cortina) que é uma geração de aceleradores mais compactos (abaixo de 400 keV).

O acelerador converte energia elétrica em elétrons acelerados (10). Consiste de:

- fonte de elétrons. É um filamento aquecido (catodo) do qual saem os elétrons que são acelerados, no vácuo, até uma janela eletrotransmissora, que representa um anodo ligado à terra. A alta diferença de tensão aplicada entre o catodo e o anodo acelera os elétrons à velocidade da luz.
- Janela. É uma folha metálica delgada (alumínio ou titânio), separa o vácuo do tubo do acelerador da pressão

existente (atmosférica ou do gás inerte) na zona de tratamento. A aceleração é feita no vácuo para evitar co-lisões dos elétrons com moléculas gasosas e para preve-nir a oxidação do catodo.

c) Painel de controle

Permite ligar, desligar e controlar a fonte de tensão e a corrente do feixe de elétrons emitido. Detecta, tam-bém, as falhas de funcionamento.

d) Blindagem de radiação

Os elétrons, por serem corpusculares, são facil-mente absorvidos, porém, a radiação secundária (raios X) oriun-da da desaceleração dos elétrons exige o emprego de blindagem . Esta consiste essencialmente de uma parede de concreto de 50 cm e mais dois centímetros de chumbo para impedir o escape de raios X de até 300 keV.

As instalações modernas trabalham com a tensão mínima necessária e ainda empregam circuitos de segurança. A blin-dagem, as baixas tensões e os circuitos de segurança, juntos , eliminam toda a radiação que, eventualmente, poderia atingir o pessoal de operação.

d) Transportador

Movimenta a parte a ser irradiada para dentro da câmara de irradiação onde se encontra o acelerador de elétrons. Nesta câmara, deve ser mantida atmosfera inerte, porque o oxigê-nio inibe a reação de polimerização. Proporcionam velocidades de linha de mais de 100 m/min, com consumo mínimo de energia.

2.4.2 - Parâmetros Básicos de uma Instalação EBC (22)

O conhecimento de alguns característicos técnicos do processo EBC é muito importante para a avaliação da técnica de uma unidade industrial. São eles:

a) tensão de aceleração

Determina a profundidade de penetração dos elétrons, em um dado meio, ou seja, a espessura de revestimento máxima ser curada. As espessuras são de no máximo 400 μm . Quanto maior é o peso específico do material menor é a profundidade de penetração dos elétrons.

b) Corrente do feixe de elétrons

Indica a intensidade do feixe de elétrons em miliampêres. Quanto maior a corrente maior é a energia emitida por segundo e maior é a taxa de dose. A intensidade de corrente está, normalmente, compreendida entre 20 e 120 mA. A largura padrão da janela é de 120 cm.

c) Dose de radiação

Indica quanta energia foi absorvida por uma dada quantidade de material. Estes valores estão compreendidos entre 1 e 5 Mrad. Para se ter uma idéia da quantidade de energia, 1 Mrad eleva a temperatura de 1 g de água de 2.39 $^{\circ}\text{C}$, portanto uma pequena quantidade de energia é absorvida.

d) Taxa de dose

Indica a dose de radiação que o acelerador pode produzir por unidade de tempo em Mrad/s. Aumenta diretamente com a corrente. Os valores da taxa de dose não podem ser esco-

lhidos arbitrariamente, uma vez que podem danificar o material ou acarretarem desperdício de energia.

e) Velocidade do transportador

A velocidade juntamente com a largura das peças a serem curadas é um dos parâmetros mais importantes da produtividade do processo. Depende da finalidade com que se escolheu a tinta ou laca: decorativa, proteção.

2.5 - EVOLUÇÃO DO PROCESSO EBC E COMPARAÇÃO COM O PROCESSO CONVENCIONAL

2.5.1 - Histórico

O uso de radiação como indutor da polimerização tornou-se tecnicamente possível a partir de 1952, quando Shimitz e Leowton publicaram uma patente do processo EBC, que inclui todos os requisitos essenciais para o seu sucesso: resinas insaturadas, monômeros como diluentes reativos, gás inerte como inibidor e o acelerador de elétrons.

Nessa época, porém, o custo desse processo era muito alto e, portanto, economicamente inviável. Com o avanço da eletrônica, os equipamentos utilizados para produzir elétrons acelerados sofreram uma redução exponencial de preço com o tempo como se vê na figura 2.2 [Becker, 1976 (02)].

Este fato propiciou um exame mais pormenorizado nos sistemas de revestimentos, provocando o uso alternativo de novas resinas. As resinas com 100% de sólidos apresentavam bons características para serem usadas em novas formulações de tintas e lacas que empregassem, como iniciador da polimerização a radiação ionizante.

Figura 2.2 - Custo da radiação versus tempo para unidades com diferentes capacidades (02).

2.5.2 - Vantagens do Uso da Cura por Feixe de Elétrons em Relação ao Processo de Cura Térmica

Fazendo-se um paralelo entre os processos convencional (termoquímico) e por radiação (radioquímico), pode-se aprofundar mais minuciosamente três aspectos muito importantes mostrados como vantagens no capítulo 1:

- consumo de energia;
- proteção do meio ambiente, com conseqüente economia de solvente;
- menor espaço das instalações.

2.5.2.1 - Consumo de energia

Com base no estudo realizado por Haering 1976 (23), em acabamento de portas, a experiência mostrou uma considerável redução no consumo de energia: para 1 m² de superfície revestida o custo líquido da energia na época era de US\$ 0,0130 (energia elétrica para o acelerador 40% e para outras máquinas 60%). A este valor deve-se adicionar o custo de utilidades para a produção do gás inerte por combustão estequiométrica do gás natural, eletricidade e água para resfriamento. O custo total da energia era de US\$ 0,049/m².

No processo convencional, uma planta com a mesma finalidade (cura de revestimento em portas) o custo da energia gasta para a cura do revestimento estava orçado em US\$ 0,070/m², dos quais US\$ 0,05/m² para óleo combustível e US\$ 0,020/m² para a movimentação por energia elétrica do maquinário.

A diferença de custo entre os dois processos, US\$ 0,0121/m² provoca uma economia anual de US\$ 42000, para uma planta com capacidade de 2 milhões de metros quadrados por ano.

A tabela 2.2 mostra a variação no consumo de energia para os dois processos de revestimento para uma produção anual de dois milhões de metros quadrados, e indica uma economia de energia de 65%.

TABELA 2.2 - Consumo de energia para os processos convencional e EBC.

Consumo Anual	Convencional		E B C	
	Qdade	Valor em US\$	Qdade	Valor em US\$
Óleo combustível	320 t	96.200	0	0
Gás natural	0	0	94 t	17.600
E. Elétrica p/máquinas	500 Mwh	50.000	192 Mwh	19.200
E. Elétrica p/aceleradores	0	0	128 Mwh	12.800
E. Elétrica p/produção de gás inerte	0	0	12 Mwh	1.200
TOTAL		146.200		50.800

Figura 2.3 - Balanço de massa de uma linha de aplicação de esmalte de cobertura em carrocerias de automóveis pelo processo convencional I (22).

2.5.2.2 - Proteção do meio ambiente

Nos processos convencionais a secagem é por evaporação e libera grande quantidade de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, ésteres e outros solventes orgânicos. Em um processo convencional de acordo com Haering 198 (22) uma linha de acabamento de carrocerias de automóveis, partindo-se de 4500 kg de verniz de cobertura, para 400 unidades por dia, resulta em 2060 kg de solvente liberado (ver fig. 2.3). Além disso, as reações de polimerização liberam como produtos de fracionamento ("cracking"): metanol, butanol ou formaldeído que são eliminados juntamente com os gases exauridos. A emissão destes compostos contribuem para a poluição do ar. Portanto, a liberação de solvente na atmosfera gera dois grandes problemas:

- econômico: perda de solvente
- ecológico: poluição do ar.

2.5.2.3 - Menor espaço das instalações

O espaço requerido para a instalação de uma planta de cura EBC é bem menor que para um sistema de cura térmica, porque o primeiro não requer por exemplo grandes tubulações para o sistema de aquecimento.

Um sistema típico de cura por radiação de acordo com Bly 1976 (05), não requer mais do que 150 m² em instalações com grande versatilidade. (Não está incluído, aí, o espaço para estoque que deve ser localizado em Planta individual). Haering (23) estima uma redução de espaço físico de 80%, para instalações de mesma capacidade.

2.6 - TÓPICOS RELEVANTES NA AVALIAÇÃO ECONÔMICA DE UM PROCESSO

De acordo com Vilbrandt, 1959 (52) os métodos pa-

ra uma avaliação econômica são numerosos e variam de uma companhia para outra. Em alguns casos são resumidos e servem apenas para justificar a existência do projeto. Em outros casos necessitam-se de informações mais exatas para se chegar a decisão final da comercialização do processo. Existem, entretanto, todos os graus de avaliação econômica entre os dois extremos.

Todos os métodos de avaliação econômica requerem análise de custos dos seguintes itens principais (52):

- capital de investimento: no capital de investimento estão incluídos o investimento fixo (tudo que é imobilizado) e o capital de giro (dinheiro para fazer a fábrica operar comercialmente);
- custos operacionais: dinheiro gasto por mês;
- análise econômica: num sentido mais amplo determina a relação entre rendimentos e gastos.

Quando uma empresa decide pela comercialização de um processo induzido por radiação, o estudo do investimento fixo deve ser feito com muito cuidado porque esta é a parcela mais elevada do empreendimento.

2.6.1 - Comparação Geral de Custos entre o Processo EBC e o Processo Convencional

Em 1976, Stolze (43) fez um estudo comparativo de custos entre os dois processos utilizando, como revestimento lacas pigmentadas e transparentes aplicadas em placas de aglomeração tratadas previamente com radiação ultravioleta. A aplicação deste tipo de revestimento é em móveis de quarto, de cozinha e

para portas interiores.

Para se ter uma idéia comparativa de custos, dos dois processos, tomou-se, por exemplo, o caso do revestimento transparente por ser o que mais se assemelha aos vernizes usados na parte experimental deste trabalho.

O estudo, realizado por Stolze, mostra de maneira elucidativa os principais itens dos dois processos e no final, é calculado com base nos valores encontrados, o ponto de equilíbrio operacional, ou seja, a partir de que capacidade o processo é viável comercialmente.

2.6.1.1 - Custos de uma planta EBC para a aplicação de uma laca transparente em painéis de aglomerado

Sequência de trabalho

Lixamento	180/240 granulometria
Revestimento aplicado com rolo ..	20 g/m ²
Laca EBC transparente	HE 51-...
Cura, planta EBC	350 kV, 70 mA
Nivelador	400 granulometria
Revestimento aplicado com rolo ..	15 g/m ²
Laca EBC transparente	HE 51-...
Cura, planta EBC	350 kV, 70 mA
Estocagem	
Velocidade de linha	25 m/min
Custo do material k _{M1}	US\$ 0,30 /m ²

Cálculo do custo

<u>Capital de investimento</u>	<u>US\$ 1.750.000</u>
Amortização (5 anos) + interesses.	US\$ 546.000 /ano

Custo do espaço (incluindo aquecimento, iluminação, etc.) ...	US\$	45.000 /ano
Custo total dependente do tempo, k_{z1} , por ano	US\$	591.000
Custo com salários (incluindo seguros e encargos sociais)	US\$	323.000 /ano
Custo da energia	US\$	70.000 /ano
Custo de manutenção	US\$	87.500 /ano
Custo total dependente da quantidade, k_{m1} , por ano	US\$	480.500 /ano

portanto: $k_{z1} = \text{US\$ } 0,381 /m^2$

$k_{m1} = \text{US\$ } 0,310 /m^2$

(quantidade anual = 1.550.000 m^2)

Custos dos materiais: $k_{m1} = \text{US\$ } 0,300 /m^2$

Custos totais de construção = $\text{US\$ } 0,991 /m^2$

=====

2.6.1.2 - Custos de uma planta convencional para a aplicação de uma laca transparente de cura ácida em painéis de aglomerado

Sequência de trabalho:

Lixamento	180/240 granulometria
Revestimento aplicado com rolo .	15 g/ m^2
Base de cura ácida (AC) aplicada com rolo	HG 72-...
+ 10% de endurecedor	HG 35-...
Secagem	2 min a 120 °C
Resfriamento	0,5 min - jato de ar
Nivelador	360 granulometria
Revestimento	100 g/ m^2

Laca de cobertura - cura ácida .	HM 71-...
+ 4% de endurecedor	HQ 35-...
Evaporação	1,5 min a 40 °C - jato de ar circulando
Secagem	1,5 min a 80 °C - jato de ar circulando
Secagem	2,0 min a 120 °C - jato de ar circulando
Secagem	1,0 min a 140 °C - jato de ar circulando
Resfriamento	2 min - jato de ar
Estocagem	
Custo do material	US\$ 0,40 /m ²

Cálculo do custo

Capital de investimento	US\$ 815.000
Amortização (5 anos) + interesses	US\$ 255.000 /ano
Custo do espaço (incluindo aque- cimento, iluminação, etc.) ...	US\$ 150.000 /ano
Custo total dependente do tempo .	
k_z , por ano	US\$ 405.000
Custos com salários (incluindo seguros e encargos sociais) ..	US\$ 323.000 /ano
Custo da energia	US\$ 290.000 /ano
Custo de manutenção	US\$ 40.000 /ano
Custo total, dependente da quan- tidade, k_m , por ano	US\$ 653.000

portanto: $k_z = \text{US\$ } 0,261 /m^2$

$k_m = \text{US\$ } 0,421 /m^2$

(quantidade anual = 1.550.000 m²)

Custos dos materiais: $k_M = \text{US\$ } 0,400 /m^2$

Custos totais de construção = US\$ 1,082 /m²

=====

Com o estudo feito por Stolze, pode-se observar que houve uma economia de US\$ 0,091 /m² a favor do processo EBC.

A partir dos custos k_z , k_m e k_M pode-se calcular a quantidade crítica (M_{kr}). Este valor mostra a quantidade mínima (m²) que deve ser produzida acima do ponto de equilíbrio operacional ("break-even point"):

$$M_{kr} = \frac{k_{z1} - k_{z2}}{(k_{m2} + k_{M2}) - (k_{m1} + k_{M1})} \quad (2.31)$$

$$M_{kr} = 881517 \text{ m}^2/\text{ano} \quad (2.32)$$

com: k_z = custo total dependente do tempo em US\$/ano

k_m = custo dependente da quantidade em US\$/m²

k_M = custo dos materiais em US\$/m²

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados: dosímetros, papéis, resinas e vernizes; os equipamentos e métodos empregados na cura das resinas, vernizes e nos ensaios físicos e químicos para testar o material acabado.

3.2 - PAPÉIS

Foram estudados basicamente dois tipos de papel : folha de acabamento ("finish foil") e fita de borda. Após um tratamento preliminar (pré-impregnação e cobertura com verniz) são empregados no revestimento de móveis.

3.2.1 - Folha de Acabamento

É um papel com gramatura em torno de 60 g/m^2 , que sofre uma pré-impregnação com uréia-formaldeído no processo de fabricação, podendo ser impresso (por exemplo, imitando madeira) ou não e que após a aplicação do verniz e a prensagem na madeira ou no aglomerado, dá a aparência à superfície do móvel.

3.2.2 - Fita de Borda

É um papel com gramatura entre 170 e 200 g/m^2 tendo como carga o dióxido de titânio para facilitar o corte. Empregado no acabamento de cantos vivos e no topo das placas que

formam as grandes superfícies dos móveis.

3.3 - REVESTIMENTOS

A folha de acabamento e a fita de borda são pré-impregnadas com resinas duraplásticas, de cura térmica, para se obter uma impermeabilização do papel. A seguir, são cobertas com uma fina camada de verniz para dar o acabamento final cuja função é dar proteção e brilho. Neste trabalho, foram empregados como vernizes de cobertura: os vernizes convencionais de cura térmica (a base de melamina ou a base de resina alquídica mais nitrocelulose) e os vernizes EBC (electron beam curing) a base de poliésteres insaturados dissolvidos em monômero acrílico de grande reatividade química, curável com feixe de elétrons.

3.3.1 - Pré-Impregnação e Cura das Resinas

As pré-impregnações com resina duroplástica em folha de acabamento e fita de borda foram realizadas pelos métodos usuais nas indústrias de papel e de tintas e que serão descritos a seguir.

a) Pré-impregnação em folha de acabamento

A folha de acabamento utilizada foi pré-impregnada na pasta celulósica durante o processo de fabricação. Tem-se, assim, uma distribuição uniforme da resina e, como consequência, uma gramatura constante do papel pré-impregnado.

b) Pré-impregnação em fita de borda

Esses papéis são normalmente impregnados com resina uréica e resina acrílica tendo como iniciador o cloreto de

amônia. Foi utilizado o seguinte método:

- preparar uma solução diluindo as resinas em água. O papel deve ser mergulhado na solução de modo a se obter um conteúdo de resina, após a cura, entre 38 e 40%. As resinas devem ser mantidas entre 25 °C e 30 °C durante a impregnação. Para se obter o conteúdo de resina necessário, o papel é mergulhado na solução de resina por duas vezes:
 - primeiro banho: o papel é mergulhado na solução e em seguida é levado à estufa a 125 °C por 15 s;
 - segundo banho: o papel é retirado da estufa, imediatamente mergulhado na solução da resina e levado à estufa a 125 °C por quatro minutos, para obtenção da cura completa.

3.4 - VERNIZES

A proteção do revestimento e o seu brilho é obtido por uma camada de verniz.

Um dos objetivos deste trabalho é o estudo da cura dos vernizes EBC, mas os vernizes convencionais foram também aplicados apenas para efeito de comparação com os vernizes EBC.

Empregou-se na execução do trabalho os vernizes - convencionais (de cura térmica) a base de melamina (os solúveis em água) e a base de resina alquídica-melamina-nitrocelulose (os solúveis em solventes orgânicos) e os vernizes EBC curáveis com feixe de elétrons, fabricados pela Glasurit do Brasil Ltda, com matéria prima nacional e alemã, denominados, respectivamente, de EBC 1650/3009 e EBC 1650/3010.

Os vernizes EBC são constituídos basicamente por poliésteres insaturados dissolvidos em um monômero acrilado, no

caso, o diacrilato 1,4 butanodiol, cuja fórmula estrutural é:

O peso molecular do monômero é 198. Encontra-se no estado líquido e contém 100 a 150 ppm de hidroquinona como inibidor.

Tanto os vernizes convencionais quanto os vernizes EBC encontram-se no estado líquido e são convertidos em material sólido quando expostos ao ar ou colocados em estufa (vernizes convencionais) ou quando irradiados (vernizes EBC). No último caso a formação de radicais livres induzidos pela radiação, provocam o aparecimento de ligações cruzadas entre as duas cadeias (poliester-monômero) formando um material reticulado com estrutura tridimensional muito resistente.

3.4.1 - Aplicação dos Vernizes

Ambos os vernizes foram aplicados sobre o papel pré-impregnado por meio de aplicadores apropriados denominados de "extensores" para que a espessura do verniz se mantivesse constante. Esses extensores são usuais nos laboratórios de pesquisa e nas indústrias de tintas. Utilizou-se extensores que produzem camadas de verniz com 10, 20, 30 e 40 µm de espessura.

3.4.2 - Viscosidade dos Vernizes EBC

A viscosidade dos vernizes EBC pode ser ajustada alterando-se a proporção monômero/polímero. Esta proporção deve ser bem definida para se obter sempre um material com as mesmas qualidades técnicas, bem como por razões econômicas (preço

do monômero).

A viscosidade do verniz é dada em termos de tempo de escoamento do verniz em copo Ford nº 4 a 25 °C.

As medidas de viscosidade apresentam maior exatidão entre 10 e 100 s a 25 °C. Dentro deste intervalo existe uma correlação linear entre a viscosidade Ford e a viscosidade Stokes, (Norma ASTM D1200-70) (53). Usou-se o viscosímetro fabricado pela Omicron.

Para se preparar vernizes com proporção polímero/monômero conhecida utilizou-se para as pesagens uma balança analítica.

3.5 - DOSÍMETROS (11)

A dosimetria é a primeira fase de um trabalho quando se deseja realizar um estudo de um processo induzido por radiação.

O conhecimento das taxas de doses envolvidas no processo é necessário, seja por causa dos rendimentos das reações, como para a segurança radiológica das pessoas que executam o trabalho.

O controle dosimétrico para o processo em estudo foi feito com películas de triacetato de celulose, CTA. Este material foi empregado porque suporta altas doses de radiação. Películas de CTA são normalmente utilizadas para o controle de doses em processos industriais induzidos por radiação, tais como os que envolvem os efeitos químicos sofridos por polímeros sob irradiação (polimerização, reticulação).

O CTA é um plástico transparente constituído de

triacetato de celulose e aditivos num teor determinado. O CTA é obtido da acetilação da celulose com anidrido acético, na presença de ácido sulfúrico ou ácido perclórico como catalizador e de um solvente (ácido acético ou cloreto de metila), segundo a equação:

possui peso específico 1,28 g/cm³, boa resistência à luz, ao calor e boas propriedades mecânicas.

Sob irradiação o polímero sofre mudança estrutural permanente que pode ser medida pela absorção do feixe luminoso no espectro ultra violeta na faixa próxima do visível.

O comprimento de onda adequado para estender o intervalo de medida de dose de 0,25 a 25 Mrad é de 294 nm para o CTA de procedência japonesa (11).

A dosimetria é realizada usando-se uma película de CTA, de espessura definida, exposta a irradiação em um acelerador linear de elétrons cujas condições de irradiação (energia e intensidade de corrente do feixe) foram definidas. Após a irradiação a alteração estrutural no polímero é observada pela variação da sua densidade óptica.

A curva característica de um dosímetro é obtida representando-se graficamente a mudança na densidade óptica do dosímetro para um comprimento de onda selecionado em função da dose de radiação total absorvida pelo material em estudo.

3.6 - DISPOSITIVOS EXPERIMENTAIS PARA A CURA DOS VERNIZES EBC

Para a formação dos radicais livres necessários para desencadear a reação de polimerização utilizou-se um acelerador de elétrons tipo Dynamitron. O oxigênio inibe este tipo de polimerização, portanto, é necessário que o material a ser curado esteja em um ambiente com atmosfera inerte. Para isto foi construída a câmara de irradiação e montado o sistema de alimentação de nitrogênio.

3.6.1 - Acelerador de Elétrons (06)

O sistema Dynamitron consiste de quatro conjuntos principais esquematizados na figura 3.1:

- recipiente de pressão e tubo gerador do feixe de elétrons;
- oscilador de radiofrequência (RF);
- sistema de vácuo e varredura;
- painel de controle.

a) Recipiente de pressão e tubo gerador do feixe de elétrons

Contém o transformador de RF, o retificador em cascata ou fonte de tensão e a coluna de aceleração dos elétrons. O recipiente está pressurizado com hexafluoreto de enxofre (SF_6), que atua como gás isolante.

Os elétrons emitidos pelo catodo incandescente são focalizados por uma lente de Pierce e acelerados dentro do tubo ao potencial pleno do sistema retificador em cascata. O resultado é um feixe de elétrons monoenergético, de secção transversal bem definida.

Figura 3.1 - Conjuntos principais do sistema do acelerador "Dynamitron".(06).

b) Oscilador de radiofrequência

Converte a tensão de 60 Hz da linha de 15 kV de pico, a 100 Hz aproximadamente. Esta é a fonte de alimentação de RF, para o sistema retificador em cascata. O conjunto do oscilador está contido em gabinete de aço dotado de refrigeração por circulação de água sob pressão.

c) Sistema de vácuo e varredura

As condições de vácuo requeridas dentro do tubo de aceleração e do difusor são obtidas com rapidez, e posteriormente mantidas por bombas de vácuo.

A varredura do feixe é executada mediante um defletor eletromagnético de oscilação constante. O feixe é defletido dentro de um difusor de forma triangular, terminando em uma janela delgada de titânio. Esta janela é especialmente projetada para manter as condições de alto vácuo dentro do difusor, e simultaneamente provocar a mínima atenuação do feixe de elétrons destinado à irradiação dos materiais.

d) Painel de controle

Contém todos os circuitos, instrumentos e comandos para a operação do sistema e detecção de falhas de funcionamento.

3.6.1.1 - Característicos do acelerador Dynamitron

O acelerador de elétrons tipo Dynamitron utilizado é produzido pela Radiation Dynamics Inc., dos Estados Unidos, possui os seguintes característicos:

a) Intervalo de tensão – a alta tensão (voltagem

de aceleração dos elétrons), pode variar continuamente entre 300 e 1500 kV, por atuação no painel de controle.

- b) Corrente do feixe de elétrons – varia linearmente até 25 mA, mantém-se constante em 25 mA desde 750 a 1500 kV. Abaixo de 300 kV a corrente é de 100 μ A, que é a mínima possível de se obter.
- c) Varredura do feixe de elétrons – realiza-se com uma frequência de 100 Hz e amplitude variável desde o painel de controle, até um máximo de 1,20 m (no presente caso). A intensidade do feixe deve acomodar-se à amplitude da varredura devido a limitação na potência que pode ser absorvida por cm^2 de janela na saída do difusor. A dose recebida por um material que se move perpendicularmente à direção do feixe, a 15,25 cm da janela, é uniforme dentro de $\pm 10\%$ do valor nominal.

3.6.2 - Câmara de Irradiação

A cura dos vernizes EBC só se dá sob irradiação em atmosfera inerte, por este motivo foi necessário construir uma câmara de irradiação e um sistema de alimentação de nitrogênio já que o acelerador empregado não é determinado especificamente para este fim.

A câmara de irradiação utilizada é uma caixa hermética de alumínio, cuja tampa superior apresenta uma janela fechada por uma folha de alumínio delgada.

As dimensões da câmara são:

- largura - 29 cm
- comprimento - 39 cm

- altura - 2,5 cm
- abertura da janela - 23 cm x 33 cm
- ;- espessura média da janela - 0,013 mm

A figura 3.2 mostra um esquema da câmara de irradiação.

Figura 3.2 - Esquema da câmara de irradiação.

Como se pode observar a tampa é fixada por meio de 4 parafusos. A amostra a ser irradiada é presa no fundo da câmara por meio de fita adesiva.

3.6.3 - Sistema de Alimentação de Nitrogênio

Este sistema é constituído por um cilindro de nitrogênio fornecido pela White Martins ao qual é acoplado uma válvula redutora de alta pressão da Oxigênio do Brasil S/A. Com a finalidade de reduzir ainda mais a pressão na saída do sistema foi introduzida, em série, uma válvula tipo "Brasil Gás", usada em fogões domésticos alimentados com GLP. A pressão na câmara é mantida 2 a 3 mm de Hg acima da pressão atmosférica, o suficiente para assegurar a expulsão do ar da caixa e manter uma atmosfera inerte na mesma.

A figura 3.3 mostra como foi montado o sistema.

- a - cilindro de nitrogênio
- b₁ - válvula
- b₂ - válvula de controle de vazão
- c₁ - redutor de pressão alta
- c₂ - redutor de pressão baixa
- d - manômetro tipo bourdon
- e - manômetro em "U", com coluna de mercúrio
- f - câmara de irradiação.

Figura 3.3 - Esquema do sistema de alimentação de nitrogênio.

3.7 - DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CURA

Para se determinar as melhores condições de irradiação do revestimento, determinou-se a distribuição de doses na câmara de irradiação, bem como o alcance dos elétrons (g/m^2). Para este estudo utilizou-se películas triacetato de celulose (CTA) como dosímetros observando-se a metodologia descrita a seguir.

3.7.1 - Dosimetria

Foram irradiadas películas de CTA com o objetivo de medir as doses e o poder de penetração dos elétrons para diferentes energias do feixe (500, 600 e 700 keV) e também para se verificar a distribuição de doses de radiação dentro da câmara com atmosfera inerte onde serão irradiados os papéis revestidos com os vernizes EBC.

3.7.1.1 - Método empregado no controle dosimétrico

Utilizando-se o método da absorção óptica na região ultravioleta (11), foi feita uma análise espectrofotométrica para se obter o espectro de absorção das películas de CTA que sofreram modificação por causa da radiação ionizante (elétrons) absorvida. Existe uma relação constante entre a densidade óptica induzida para um dado comprimento de onda (294 nm) e a dose total absorvida.

Na análise, obtém-se, para um dado comprimento de onda, a medida da luz transmitida (expressa como densidade óptica) através da película de CTA).

A densidade óptica ou absorvância é definida pela

lei de Lambert-Beer, pela equação 3.2 (36,11):

$$\text{densidade óptica} = A = \log \frac{I_0}{I} = k N X \quad (3.2)$$

onde I_0 é a intensidade de luz atingindo a amostra e I é a intensidade de luz emergindo da amostra; k é função do coeficiente de extinção do absorvedor ($k = \mu_\lambda \log e$ em que μ_λ é o coeficiente de absorção do absorvedor para um dado comprimento de onda), N é o número de centros absorvedores e X é o caminho óptico percorrido na amostra.

3.7.1.2 - Preparação das películas de CTA para a dosimetria e medida da densidade óptica

As películas de CTA foram cortadas no tamanho padrão (1,5 cm x 1,0 cm x 0,125 mm), limpas com hexano (este produto não ataca o CTA) para que fiquem totalmente isentas de gordura e poeira.

Após preparação cuidadosa das películas fêz-se a determinação de sua espessura por meio de um micrômetro óptico de mostrador vertical da Ozaki Seisakusho Co. Ltd. (Tóquio), pois pela lei de Lambert-Beer (11) a espessura é um parâmetro importante na variação da densidade óptica induzida pela radiação na películas.

As leituras das densidades ópticas das películas antes da irradiação (A_i) e 25 horas depois da irradiação (A_f), quando ela apresenta um valor relativamente estável (11) foi feita por meio de um espectrofotômetro Hitachi 100-40 de feixe simples, manual, equipado com um sistema registrador digital.

Como as espessuras das películas apresentaram algum desvio do valor 0,125 mm, foi feita, mediante a equação 3.3, a correção da densidade óptica com a espessura.

$$\Delta A_{\text{corrig}} = \frac{A_f - A_i}{\text{espessura}} \times 0,125 \quad (3.3)$$

onde:

ΔA_{corrig} = a variação de densidade óptica corrigida para a espessura de 0,125 mm;

A_i = a densidade óptica antes da irradiação;

A_f = a densidade óptica depois de 25 horas da irradiação.

3.7.1.3 - Relação entre a densidade óptica e a dose de radiação

A relação entre ΔA_{corrig} e a dose de radiação varia para cada substância com o comprimento de onda (11). Para o CTA, de procedência japonesa, esta relação foi determinada por Dafferner (11). Para o comprimento de onda de 294 nm, é representado pela equação 3.4.

$$\text{Dose} = \frac{\Delta A_{\text{corrig}}}{0,0594} \quad (3.4)$$

Dose relativa ($D(\rho.x)/D_{\text{max}}$) em função da gramatura ($\rho.x$), e da energia do feixe de elétrons para o acelerador Dynamitron II.

Foi determinado experimentalmente (44) que esta relação é dada pela equação 3.5.

$$\text{dose relativa} = \frac{D(\rho.x)}{D_{\text{max}}} = \exp - \left[\frac{(\rho.x + 0,050 - 0,178 k w_e)^2}{0,206 k w_e} \right] \quad (3.5)$$

com:

$$D_{\text{max}} = 82,5 \left[\frac{I'}{\ell} \right] e^{-0,158 w_e} \quad (\text{Mrad/s})$$

$$k = 0,843 + 0,172 w_e \quad (\text{MeV})$$

onde:

- w_e = energia do feixe de elétrons em MeV;
- ρ = peso específico do material alvo em g/cm³;
- x = profundidade de penetração no alvo;
- I' = intensidade de corrente do feixe de elétrons em mA;
- ℓ = largura do feixe de elétrons (60 a 120 cm).

A dose máxima de radiação ocorre quando a dose relativa é igual a 1.

Baseando-se na metodologia descrita no item 3.7.1.1 pode-se calcular para três níveis de energia 0,5, 0,6 e 0,7 MeV, escolhidos levando em conta as espessuras a serem curadas e as limitações do equipamento utilizado, as doses máximas de radiação e o poder de penetração dos elétrons para os diferentes níveis de energia.

3.8 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE PAPEL REVESTIDO COM VERNIZES EBC PARA IRRADIAÇÃO

Para a determinação da dose de cura, bem como para a realização dos ensaios físicos e químicos com o papel revestido, as amostras foram preparadas da seguinte maneira:

3.8.1 - Amostras Preparadas com Folha de Acabamento e Fita de Borda

Uma folha de papel pré-impregnada com dimensões médias 30 cm x 20 cm foi colocada numa superfície plana, e a seguir, foi espalhado sobre o papel o verniz EBC, por meio de extensores. As amostras foram presas no fundo da câmara de irradiação (item 3.6.2) por fita adesiva.

Para a caracterização mecânica do verniz, sem a

interferência do substrato, procurou-se obter uma película que pudesse ser destacada do substrato após a cura. Para isso tentou-se aplicar o verniz em papel siliconizado, para que, após a cura, a película fosse desprendida facilmente do papel, como se faz com vernizes convencionais. Isto não foi possível porque antes mesmo de se fazer a irradiação, o verniz, após espalhamento, formou aglomerados como se o silicone alterasse a tensão superficial do verniz. Tentou-se também fazer a aplicação do verniz em placa plana de vidro para ver se seria possível deslocar a película do vidro com facilidade. Verificou-se que o espalhamento no vidro foi bom, porém não foi possível deslocar uma película com tamanho suficiente para se fazer um corpo de prova para a realização do ensaio. Resolveu-se então, por sugestão dos fabricantes dos vernizes, realizar os ensaios com o verniz aplicado ao papel (folha de acabamento com gramatura 60 g/m^2), pré-impregnado industrialmente (a resina é incorporada a pasta celulósica).

3.9 - ENSAIOS

Para se medir indiretamente o grau de polimerização dos vernizes curados foram realizados ensaios físicos (tração e dureza) e para se observar a ocorrência de alguma alteração na superfície do papel revestido quando em contato direto com os reagentes químicos foram feitos ensaios de resistência ao ataque químico. Quanto maior a resistência mecânica, a dureza e a resistência química, maior o grau de reticulação.

3.9.1 - Ensaio de Tração

A determinação da resistência à tração foi feita obedecendo a norma ABNT-MB-756/1981 (13) em dinamômetro cujas garras apresentam largura de 1,5 cm e afastamento entre si de $180 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$. Possui duas escalas que dão, respectivamente, a

carga de ruptura e o alongamento máximo suportados pelo corpo de prova.

As dimensões do corpo de prova segundo a ABNT, são:

- largura = $15 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$;
- comprimento = 200 mm ou 250 mm.

Foram cortados corpos de prova nas direções longitudinal e transversal das fibras dos papéis pré-impregnados e cobertos com os vernizes.

3.9.2 - Medida de Dureza dos Vernizes

A dureza de um verniz é a resistência que o mesmo oferece ao ser riscado por material com dureza superior a sua.

A dureza König (Norma DIN-53157-71 (14)) é dada em termos de tempo de amortecimento das oscilações de um pêndulo apoiado em painel de vidro polido (para a calibração) ou no revestimento aplicado em um substrato duro e plano. Neste caso, o substrato empregado foi vidro. A camada de verniz aplicada foi de $40 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura, para não haver interferência do vidro na medida da dureza.

A calibração do aparelho é feita medindo-se o período de oscilação sobre um painel de vidro polido que deve ser de $1,40 \pm 0,02 \text{ s}$ e o tempo necessário para o decréscimo da amplitude de 6° para 3° deve ser de $250 \pm 10 \text{ s}$.

3.9.3 - Prensagem à Baixa Pressão e Alta Temperatura

Este ensaio tem por finalidade observar o compor-

tamento do papel pré-impregnado durante a operação de prensagem sobre madeira ou aglomerado. Foram obtidos corpos de prova com superfície constituída por folha de acabamento envernizada, coladas e prensadas em aglomerado. Os painéis assim obtidos foram usados nos ensaios de resistência ao ataque químico.

O papel revestido (folha de acabamento pré-impregnada e envernizada) foi colado em aglomerado e em seguida prensado nas seguintes condições:

- temperatura de prensagem - 150 °C
- pressão - 18 a 22 kg/cm²
- tempo de prensagem - 4 min (não incluindo o resfriamento).

3.9.4 - Resistência dos Vernizes EBC ao Ataque Químico

Estes ensaios têm por finalidade verificar a ocorrência de alguma alteração na superfície do papel revestido quando em contato direto com os reagentes. Devem ser observados os efeitos listados na secção 1.1 da norma ASTM D1308-79 (16): variação no brilho, empolamento, amolecimento, perda de adesão, manchamento e fenômenos especiais.

3.9.4.1 - Sumário do método aplicado

Os painéis foram preparados de acordo com sugestões dos fabricantes dos vernizes: folha de acabamento pré-impregnada com resina sintética, envernizada com vernizes EBC em estudo e prensadas em placas de aglomerado 10 cm x 10 cm x 1,5 cm, à baixa pressão.

A norma sugere três métodos de teste, aplicável para cada reagente em estudo:

- a) testes cobertos – secção 3.1.1 norma ASTM D 1308 - 79 (16) – O reagente é colocado na superfície em teste e imediatamente coberto com vidro de relógio.
- b) Testes abertos - secção 3.1.2 norma ASTM D 1308 - 79 (16) – A superfície em teste fica sujeita ao efeito de substâncias reagentes tais como: frutas, óleos, graxas, etc., mas sem a cobertura com o vidro de relógio.
- c) Teste de imersão – secção 3.1.3 norma ASTM D 1308 - 79 (16) – Os painéis metálicos são convenientemente preparados e imersos nos reagentes em estudo.

Obs.: O método (c) não foi aplicado em nosso caso porque os vernizes testados ainda não apresentam boa aderência em placas metálicas, sendo aplicado, por enquanto, a substratos à base de celulose.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - INTRODUÇÃO

Os resultados apresentados neste capítulo foram obtidos com ensaios realizados em papéis tratados com resinas sintéticas, vernizes convencionais (de cura térmica) e vernizes especiais, denominados EBC, curáveis com feixe de elétrons. Os papéis assim revestidos são empregados no acabamento superficial de móveis.

Após o teste de funcionamento do equipamento de cura foi realizado o controle dosimétrico do sistema, com a finalidade de se conhecer o nível de dose envolvido no processo.

Com os papéis pré-impregnados e cobertos com verniz convencional ou EBC, foram realizados ensaios físicos e químicos para a verificação de algumas propriedades do produto acabado: grau de reticulação dos vernizes e resistência dos mesmos ao ataque químico. Foram também determinados alguns parâmetros de importância prática: dose de cura e melhor viscosidade para o espalhamento dos vernizes.

Foram feitas comparações sob o ponto de vista técnico entre os vernizes convencionais e os vernizes EBC.

No fim de cada item é apresentado a sua discussão, eventualmente com algumas conclusões, quando o item seguinte depender dos resultados anteriores.

4.2 - DOSIMETRIA - DISCUSSÃO

Com o objetivo de se determinar qual a energia mínima necessária para a penetração do feixe de elétrons na camada a ser curada, bem como qual a distribuição de doses dentro da câmara de irradiação, utilizou-se como dosímetros as películas de CTA, descritas no item 3.5, empregando-se a metodologia apresentada no item 3.7.1.1.

As películas foram separadas em série A, B e C, contendo cada uma, respectivamente, 10, 12 e 15 películas sobrepostas. Cada série foi varrida pelo feixe de elétrons cinco vezes. Este número é suficiente para minimizar o erro na determinação da dose obtida.

As condições de irradiação das três séries A, B e C estão na tabela 4.1.

A leitura da densidade óptica final, A_f , das películas que constituem as séries, somente foi feita após 25 horas, pois a densidade óptica do CTA sofre um pequeno acréscimo nas primeiras 24 horas após a irradiação (11).

TABELA 4.1 - Condições de irradiação utilizadas na dosimetria.

VARIÁVEL	SÉRIE A	SÉRIE B	SÉRIE C
Tensão no acelerador (kV)	526	636	753
Intensidade de corrente (mA)	1	1	1
Energia (MeV)	0,5	0,6	0,7
Número de passagens sob o feixe	5	5	5
Velocidade da esteira (cm/s)	1,57	1,57	1,57

As tabelas 4.2A, 4.2B e 4.2C apresentam os resul-

4.3

tados obtidos após a irradiação das séries A, B e C de películas de CTA.

As colunas 5 e 6 das referidas tabelas foram calculadas, respectivamente, com as equações 3.3 e 3.4.

De acordo com a técnica rotineira em dosimetria, as curvas A, B e C da figura 4.1 foram traçadas com os dados da tabela 4.3 onde a dose é considerada na meia espessura de cada película.

Assim, para a primeira película da série A: a espessura da película de CTA sendo 0,0125 cm e peso específico 1,28 g/cm³, a gramatura será:

$$1,28 \times 0,0125 = 0,016 \text{ g/cm}^2 = 160 \text{ g/m}^2$$

A dose, na meia espessura, da primeira película deverá ser calculada em 0,008 g/cm² (ou 80 g/m²).

Na segunda meia espessura:

$$0,008 + 0,016 = 0,0240 \text{ g/cm}^2 \quad (240 \text{ g/m}^2)$$

e assim sucessivamente até a última película de cada série.

A variação da densidade óptica, ΔA_{corrig} , (coluna 5 das tabelas 4.2A, 4.2B e 4.2C) vai sofrendo um decréscimo sensível, e uma dose de radiação muito pequena atinge a última película da série. Como as películas estão empilhadas, é evidente que os elétrons vão perdendo sua energia à medida que vai interagindo com a matéria existente no seu percurso.

TABELA 4.2A - Resultados obtidos com a irradiação das películas da série A nas condições de irradiação indicadas na tabela 4.1.

PELÍCULA Nº	DENSIDADE ÓPTICA		ESPESSURA DA PELÍCULA (mm)	ΔA_{corrig}	DOSE (Mrad)
	A_i	A_f			
1	0,391	0,739	0,122	0,3566	6,0026
2	0,384	0,702	0,121	0,3285	5,5305
3	0,383	0,666	0,121	0,2924	4,9218
4	0,379	0,620	0,121	0,2490	4,1914
5	0,387	0,557	0,120	0,1771	2,9812
6	0,378	0,505	0,121	0,1312	2,2087
7	0,389	0,438	0,120	0,0510	0,8593
8	0,383	0,403	0,121	0,0207	0,3478
9	0,373	0,395	0,125	0,0220	0,3704
10	0,382	0,410	0,122	0,0287	0,4830

TABELA 4.2B - Resultados obtidos com a irradiação das películas da série B nas condições de irradiação indicadas na tabela 4.1.

PELÍCULA Nº	DENSIDADE ÓPTICA		ESPESSURA DA PELÍCULA (mm)	ΔA_{corrig}	DOSE (Mrad)
	A_i	A_f			
1	0,383	0,753	0,124	0,3730	6,2792
2	0,395	0,753	0,125	0,3580	6,0269
3	0,397	0,729	0,125	0,3320	5,5892
4	0,434	0,754	0,125	0,3200	5,3872
5	0,378	0,673	0,124	0,2974	5,0064
6	0,392	0,655	0,125	0,2630	4,4276
7	0,383	0,585	0,122	0,2070	3,4843
8	0,383	0,536	0,122	0,1568	2,6391
9	0,387	0,483	0,122	0,0984	1,6559
10	0,377	0,444	0,121	0,0692	1,1652
11	0,382	0,412	0,122	0,0307	0,5175
12	0,378	0,398	0,123	0,0203	0,3421

TABELA 4.2C - Resultados obtidos com a irradiação das películas da série C nas condições de irradiação indicadas na tabela 4.1.

PELÍCULA Nº	DENSIDADE ÓPTICA		ESPESSURA DA PELÍCULA (mm)	ΔA_{corrig}	DOSE (Mrad)
	A_i	A_f			
1	0,368	0,713	0,122	0,3535	5,9512
2	0,381	0,743	0,122	0,3709	6,2441
3	0,379	0,734	0,121	0,3667	6,1739
4	0,377	0,723	0,119	0,3634	6,1186
5	0,369	0,722	0,124	0,3558	5,9907
6	0,368	0,692	0,122	0,3320	5,5887
7	0,381	0,676	0,119	0,3099	5,2167
8	0,395	0,681	0,126	0,2837	4,7766
9	0,378	0,606	0,123	0,2317	3,9007
10	0,371	0,562	0,121	0,1973	3,3218
11	0,379	0,525	0,123	0,1484	2,4979
12	0,373	0,469	0,123	0,0976	1,6424
13	0,384	0,436	0,122	0,0533	0,8969
14	0,374	0,398	0,121	0,0248	0,4174
15	0,376	0,378	0,121	-	-

TABELA 4.3 - Dose recebida na meia espessura de cada película das séries A, B e C, nas condições de irradiação indicadas na tabela 4.1.

PROFUNDIDADE DE PENETRAÇÃO. (g/m ²)	D O S E (Mrad)		
	SÉRIE A	SÉRIE B	SÉRIE C
080	6,0026	6,2792	5,9512
240	5,5305	6,0269	6,2441
400	4,9218	5,5892	6,1739
560	4,1914	5,3872	6,1186
720	2,9812	5,0064	5,9907
880	2,2087	4,4276	5,5887
1.040	0,8593	3,4843	5,2167
1.200	0,3478	2,6391	4,7766
1.360	0,3704	1,6559	3,9007
1.520	0,4830	1,1652	3,3218
1.680	-	0,5175	2,4979
1.840	-	0,3421	1,6424
1.950	-	-	0,8969
2.160	-	-	0,4174

Na figura 4.1 estão representados os valores experimentais obtidos e resumidos na tabela 4.3.

Figura 4.1 - Dose recebida na meia espessura de cada película em função da profundidade de penetração.

A equação 3.5 representa uma família de curvas, onde $D(\rho.x)/D_{\max}$ para uma dada geometria de irradiação, é função da energia, w_e , do feixe de elétrons. Esta equação foi determinada experimentalmente (44). O acelerador Dynamitron, utilizado neste trabalho, funcionando em condições ideais teria $D(\rho.x)$ para diferentes energias representada pela equação 3.5. Ainda pela equação 3.5 pode-se determinar o poder de penetração dos elétrons (alcance dos elétrons) ideal para cada série de películas.

Na figura 4.2, são apresentadas as curvas A_1 , B_1 e C_1 correspondentes a equação 3.5, variando-se a profundidade de penetração ($\rho.x$) dos elétrons no interior da série de películas, para as energias 0,5; 0,6 e 0,7 MeV, respectivamente.

Figura 4.2 - Dose relativa em função de profundidade de penetração dos elétrons, traçada com a equação 3.5.

4.2.1 - Poder de Penetração Ideal para as Séries A, B e C de Películas de CTA

Para efeitos práticos o poder de penetração dos elétrons (alcance) é determinado, pela equação 3.5, da seguinte

4.2.2 - Ajuste da Curva Experimental A, Figura 4.1, à equação 3.5

Com base no alcance, para $E = 0,5 \text{ MeV}$, fêz-se o ajuste pela equação 3.5 da curva experimental, obtida com a série A de películas, nas condições em que serão irradiados todos os materiais no decorrer do trabalho.

Este ajuste foi feito com auxílio de uma calculadora HP-10, obtendo-se os seguintes parâmetros da regressão:

$$\begin{aligned}D_{\max} &= 5,530 \text{ MeV} \\r^2 &= 0,9927763319 \\Z_{\max} &= 0,9140230121 \\A &= -0,2308690611 \\B &= 0,2525861111\end{aligned}$$

Os pontos experimentais correlacionados pela equação 3.5 estão na tabela 4.5.

No ajuste foi abandonado o último ponto experimental da curva A (0,4830; 1520, tabela 4.3) por diminuir muito o coeficiente de correlação. Esta dispersão é atribuída (44) ao retroespalhamento dos elétrons no fundo da câmara.

Com os dados da tabela 4.5 traçou-se a curva da figura 4.3, que representa o perfil de doses no interior da série A de películas. Graficamente, seguindo-se a técnica usual em dosimetria, obteve-se o poder de penetração real dos elétrons para a energia 0,5 MeV: igual a 460 g/m^2 .

Para o intervalo de gramaturas dos revestimentos que serão curados nos experimentos realizados no decorrer deste trabalho, 10 a 50 g/m^2 , uma energia inferior 0,5 MeV (da ordem de 0,2 a 0,3 MeV) já daria poder de penetração suficiente para

oferecer uma boa taxa de dose de cura; no entanto o acelerador utilizado, Dynamitron II, é considerado um acelerador de alta energia e não opera com boa confiabilidade para energias inferiores a 0,5 MeV. Para se trabalhar com doses mais confiáveis, embora com desperdício de energia, optou-se pela energia de 0,5 MeV.

Figura 4.3 - Pontos experimentais da série A ajustados à equação 3.5.

Pode-se ainda verificar, na figura 4.3, que a profundidade de penetração onde ocorre a dose máxima é 240 g/m².

TABELA 4.5 - Pontos experimentais da série A (fig. 4.1) ajustados à equação 3.5, para energia 0,5 MeV.

DOSE (Mrad)	DOSE RELATIVA	GRAMATURA g/m ²
4,922	0,88	0
5,309	0,96	80
5,531	1,00	240
4,922	0,89	400
4,191	0,76	560
2,981	0,54	720
2,191	0,40	880
0,859	0,15	1.090
0,348	0,06	1.200
0,370	0,06	1.360
0,483	0,08	1.520

4.2.3 - Distribuição de Doses no Interior da Câmara de Irradiação

Para completar a parte de dosimetria foi feita, também, uma verificação da distribuição de doses dentro da câmara de irradiação, construída para a realização da cura em atmosfera inerte (item 3.6.2). Para isto foram preparadas 9 películas de CTA, que depois de numeradas, foram distribuídas uniformemente na base da câmara como mostra o esquema:

1	2	3
4	5	6
7	8	9

Os resultados da irradiação estão na tabela 4.6.

Em resumo, qualquer revestimento a ser curado nas condições deste trabalho ficará sujeito:

- ao perfil de doses de radiação representado na figura 4.3;
- a distribuição de doses na base da câmara mostrada na tabela 4.6, com dose média 1,2 Mrad/passada.

TABELA 4.6 - Distribuição de doses na base da câmara de irradiação, para energia de 0,5 MeV e intensidade de corrente 1 mA.

PELÍCULA Nº	A _i	A _f	ESPESSURA DA PELÍCULA (mm)	ΔA_{corrig}	DOSE (Mrad)
1	0,366	0,734	0,123	0,3740	6,2963
2	0,357	0,744	0,119	0,4065	6,8434
3	0,373	0,685	0,125	0,3120	5,2525
4	0,366	0,715	0,122	0,3576	6,0202
5	0,366	0,775	0,123	0,4157	6,9983
6	0,369	0,697	0,121	0,3388	5,7037
7	0,365	0,695	0,124	0,3327	5,6004
8	0,368	0,718	0,122	0,3586	6,0370
9	0,367	0,679	0,123	0,3171	5,3379

4.3 - CURA DOS VERNIZES EBC - DISCUSSÃO

Neste item foram estudados:

- a relação viscosidade - concentração do monômero para os vernizes EBC 1650/3009 (poliéster nacional) e EBC 1650/3010 (poliéster alemão);

- a faixa de viscosidade que dá mais uniformidade à camada e permite a obtenção de menores espessuras;
- a dose mínima de cura dos vernizes EBC avaliada pelo metil etil cetona (MEK) e pelo ensaio de tração utilizando-se folha de acabamento pré-impregnada e coberta com vernizes EBC;
- ensaios de tração com o substrato (papel) pré-impregnado, mas sem o verniz de cobertura;
- ensaios de dureza dos vernizes EBC;
- ensaios de resistência dos vernizes EBC ao ataque químico.

Alguns resultados são discutidos após a sua apresentação, pois o item seguinte, algumas vezes, depende das conclusões anteriores.

4.3.1 - Relação: Viscosidade-Concentração do Monômero nos Vernizes EBC

Neste item foi estudada a relação viscosidade-concentração do monômero para os vernizes EBC. A viscosidade dos vernizes pode ser ajustada alterando-se a proporção monômero/polímero, isto é, diluente reativo/poliéster. Esta proporção deve ser bem definida para se obter sempre um material com as mesmas qualidades técnicas, bem como por razões de economia. Com o intuito de se verificar qual a relação entre a viscosidade dos vernizes e a percentagem do monômero foram feitos ensaios com os vernizes EBC 1650/3009 e EBC 1650/3010.

As viscosidades dos vernizes EBC foram medidas em copo Ford nº 4 à 25°C conforme a norma ASTM D1200-70. Os resul-

tados estão nas tabelas 4.7 e 4.8.

Verificou-se que existe uma relação exponencial entre a viscosidade dos vernizes e a percentagem em peso do monômetro no intervalo de viscosidade entre 15 e 100 s.

TABELA 4.7 - Variação da viscosidade medida com o copo Ford, do verniz EBC 1650/3009, com a proporção do monômero (diacrilato 1,4 butanodiol).

VISCOSIDADE (s)	% EM PESO DO MONÔMERO
99	42,66
73	45,00
52	51,66
40	54,10
32	57,60
19	68,17
15	76,65

TABELA 4.8 - Variação da viscosidade medida com o copo Ford, do verniz EBC 1650/3010, com a proporção do monômero (diacrilato 1,4 butanodiol).

VISCOSIDADE (s)	% EM PESO DO MONÔMERO
82	47,98
60	49,10
44	52,80
40	54,08
19	65,88
16	70,01
14	73,32

Com base neste resultado foi feita uma regressão linear entre o logarítmo da viscosidade e a percentagem em peso do monômero, obtendo-se os parâmetros da tabela 4.9.

TABELA 4.9 - Parâmetros obtidos com a regressão linear para os vernizes EBC 1650/3009 e EBC 1650/3010.

Parâmetro	verniz EBC 1650/3009	verniz EBC 1650/3010
A	-0,0597	-0,0652
B	6,0953	7,3220
r	-0,9838	-0,9854

A = coeficiente angular da reta;

B = intersecção da reta com o eixo Y;

r = coeficiente de correlação (deve estar próximo de 1)

As retas $Y = Ax + B$ obtidas com o ajuste, bem como os pontos experimentais estão representados nas figuras 4.4 e 4.5, respectivamente, para os vernizes EBC 1650/3009 e EBC 1650/3010.

4.3.2 - Irradiação de Folha de Acabamento Revestida com os Vernizes EBC 1650/3009 e EBC 1650/3010, para Diversas Viscosidades

Para se estudar a variação da resistência mecânica com a viscosidade dos vernizes EBC as amostras, preparadas conforme item 3.6 do capítulo anterior, foram irradiadas nas seguintes condições:

Energia do feixe de elétrons - 0,5 MeV

Intensidade de corrente - 1 mA

Dose de Radiação - 2,4 Mrad

Viscosidade - diversas

Figura 4.4 - Viscosidade, medida com copo Ford, do verniz EBC 1650/3009 em função da concentração do monômero.

Figura 4.5 - Viscosidade, medida com copo Ford, do verniz EBC 1650/3010 em função da concentração do monômero.

Foram cortados corpos de prova nas direções longitudinal e transversal da fibra do papel, com as dimensões mencionadas no item 3.9.1. Para cada direção foram cortados 3 corpos de prova que foram ensaiados em dinamômetro cujas garras apresentam largura de 1,5 cm e afastamento entre si de (180 ± 5) mm.

Condições do ensaio:

distância entre as garras - 100 mm

largura do corpo de prova - (15 ± 1) mm

Os resultados dos ensaios de tração para os vernizes EBC 1650/3009 e EBC 1650/3010 estão nas tabelas 4.10 a 4.13.

TABELA 4.10 - Resultados do ensaio de tração na direção longitudinal da fibra do papel, em função da viscosidade do verniz EBC 1650/3009.

VISCOSIDADE (s)*	LARGURA DO CORPO DE PROVA (mm)	CARGA DE RUPTURA (N)	TENSÃO DE RUPTURA (kN / m)	ELONGAMENTO (%)
13	15	82,4	5,49	0,8
15	15	79,4	5,29	0,7
21	15	73,5	4,90	0,5
36	15	66,7	4,45	0,5
53	15	66,7	4,45	0,5
81	15	75,5	5,03	1,0
107	15	76,4	5,09	0,8

* Viscosidade medida em copo Ford nº 4 à 25 °C.

TABELA 4.11 - Resultados do ensaio de tração na direção transversal da fibra do papel, em função da viscosidade do verniz EBC 1650/3009.

VISCOSIDADE (s)	LARGURA DO CORPO DE PROVA (mm)	CARGA DE RUPTURA (N)	TENSÃO DE RUPTURA (kN / m)	ELONGAMENTO (%)
13	15	72,6	4,84	1,0
15	15	71,6	4,77	1,0
21	15	64,7	4,31	0,8
36	15	62,8	4,19	0,8
53	15	66,7	4,45	0,8
81	15	63,7	4,25	1,5
107	15	62,8	4,19	1,5

TABELA 4.12 - Resultados do ensaio de tração na direção longitudinal da fibra do papel, em função da viscosidade do verniz EBC 1650/3010.

VISCOSIDADE (s)	LARGURA DO CORPO DE PROVA (mm)	CARGA DE RUPTURA (N)	TENSÃO DE RUPTURA (kN / m)	ELONGAMENTO (%)
13	15	85,3	5,69	0,9
15	15	75,5	5,00	0,7
17	15	73,5	4,90	1,0
32	15	60,8	4,05	1,0
58	15	63,7	4,25	1,0

TABELA 4.13 - Resultados do ensaio de tração na direção transversal da fibra do papel, em função da viscosidade do verniz EBC 1650/3010.

VISCOSIDADE (s)	LARGURA DO CORPO DE PROVA (mm)	CARGA DE RUPTURA (N)	TENSÃO DE RUPTURA (kN / m)	ELONGAMENTO (%)
13	15	73,6	4,91	1,4
15	15	64,7	4,31	1,0
17	15	62,8	4,19	1,4
32	15	60,8	4,05	1,3
58	15	56,9	3,79	1,2

As figuras 4.6 e 4.7 mostram a variação da tensão de ruptura com a viscosidade dos vernizes EBC, construídas com os dados das tabelas 4.10 a 4.13.

Figura 4.6 - Tensão de ruptura em função da viscosidade para os vernizes EBC 1650/3009 e EBC 1650/3010. Direção longitudinal da fibra do papel.

Figura 4.7 - Tensão de ruptura em função da viscosidade para os vernizes EBC 1650/3009 e EBC 1650/3010. Direção transversal da fibra do papel.

Notou-se, por observação visual, que para os dois vernizes com viscosidade próximas de 15 s o espalhamento é mais uniforme. Das tabelas 4.10 a 4.13, para a mesma faixa de viscosidades, a tensão de ruptura é mais elevada, apesar de um alongamento inferior. Isto mostra que para menos concentração do monômero (e maior do polímero) o verniz é mais elástico. A melhor viscosidade de espalhamento para os dois vernizes está próxima de 15 s.

4.3.3 - Dose Mínima para Cura

Com o objetivo de se determinar a dose mínima de radiação necessária para produzir cura completa dos vernizes, fo

ram efetuados dois tipos de ensaio. O primeiro foi ensaio de resistência ao solvente universal metil etil cetona (MEK), que é um método empírico, porém, o mais comum na indústria (39); o segundo é o ensaio de tração que parece fornecer resultado mais consistente dando uma idéia concreta do início da cura do revestimento.

Os ensaios de tração foram realizados em corpos de prova feitos com folha de acabamento pré-impregnada e revestida com os vernizes EBC, curados nas seguintes condições:

Energia do feixe de elétrons	- 0,5 MeV
Intensidade de corrente	- 1,0 mA
Dose de radiação	- diversas
Viscosidade de espalhamento	- 15 s
Espessura do extensor empregado no espalhamento do verniz	- 20 μ m

4.3.3.1 - Grau de cura dos vernizes EBC medidos pela resistência ao metil etil cetona (MEK)

O ensaio foi realizado obedecendo o seguinte modo operatório: gotejar o solvente (MEK) na superfície envernizada, esfregar indo e voltando (ciclo completo) até aparecer o substrato. A tinta ou o verniz que resistir mais de 100 ciclos, é considerada totalmente curada.

O método é empírico, depende muito do operador, mas é o processo usual nas indústrias de tintas. Por meio dele fez-se a primeira avaliação da dose de radiação para se obter cura completa dos vernizes. Os resultados estão nas tabelas 4.14 e 4.15 e figura 4.8; para os vernizes EBC 1650/3009 e EBC 1650/3010, respectivamente.

TABELA 4.14 - Resistência ao MEK em função da dose de radiação para o verniz EBC 1650/3009.

INTENSIDADE DO FEIXE DE ELÉTRONS (mA)	DOSE DE RADIAÇÃO (Mrad)	RESISTÊNCIA AO MEK (ciclos)
0,5	0,6	50
1,0	1,2	82
1,0	2,4	110
1,0	3,6	169
1,0	4,8	194
1,0	6,0	250

TABELA 4.15 - Resistência ao MEK em função da dose de radiação para o verniz EBC 1650/3010.

INTENSIDADE DO FEIXE DE ELÉTRONS (mA)	DOSE DE RADIAÇÃO (Mrad)	RESISTÊNCIA AO MEK (ciclos)
0,5	0,6	140
1,0	1,2	150
1,0	2,4	280
1,0	3,6	315
1,0	4,8	328
1,0	6,0	335

Pode-se observar pela figura.4.8 que para doses superiores a 2,0 Mrad ambos os vernizes estão curados (resistem a mais de 100 ciclos completos) porém o verniz EBC 1650/3010 (com toda matéria prima de procedência alemã) apresenta maior resistência ao metil etil cetona. Isto se deve, possivelmente, a uma cadeia mais ramificada do poliéster contido no verniz EBC 1650/3010.

Figura 4.8 - Resistência dos vernizes EBC 1650/3009 e EBC 1650/3010 ao metil etil cetona (MEK).

4.3.3.2 - Ensaio de tração com folha de acabamento, pré-impregnada e revestida com os vernizes EBC, irradiada com diferentes doses

Para determinar a dose de cura dos vernizes EBC,

fêz-se um estudo da variação da resistência à tração de folha de acabamento pré-impregnada, com resina na pasta celulósica, e envernizada com os vernizes EBC. Foram retirados corpos de prova conforme o item 3.9.1, nas direções longitudinal e transversal da fibra do papel.

Para cada direção foram cortados cinco corpos de prova que foram ensaiados em dinamômetro nas seguintes condições:

distância entre as garras - 100 mm

largura do corpo de prova - (15 ± 1) mm

Os resultados do ensaio de tração para os vernizes EBC estão nas tabelas 4.16 a 4.19. Com estes resultados foram construídas as curvas das figuras 4.9a e b e 4.10a e b.

Observando-se as figuras nota-se que para ambos os vernizes e para uma determinada dose de radiação, a tensão de ruptura passa por um máximo.

TABELA 4.16 - Resultados obtidos com o ensaio de tração realizado para o verniz EBC 1650/3009 na direção longitudinal da fibra do papel.

DOSE (Mrad)	LARGURA DO CORPO DE PROVA (mm)	CARGA DE RUPTURA (N)	TENSÃO DE RUPTURA (kN / m)	ELONGAMENTO (%)
0,6	15	79,4	5,29	1,5
1,2	15	79,4	5,29	1,7
2,4	15	82,4	5,49	1,0
3,6	15	79,4	5,29	1,8
4,8	15	78,4	5,25	1,3
6,0	15	75,5	5,03	1,2
7,2	15	73,5	4,90	1,2
8,4	15	65,7	4,38	1,0
9,6	15	69,6	4,64	1,2
10,8	15	65,7	4,38	1,0

TABELA 4.17 - Resultados obtidos com o ensaio de tração realizado para o verniz EBC 1650/3009 na direção transversal da fibra do papel.

DOSE (Mrad)	LARGURA DO CORPO DE PROVA (mm)	CARGA DE RUPTURA (N)	TENSÃO DE RUPTURA (kN / m)	ELONGAMENTO (%)
0,6	15	66,7	4,45	2,3
1,2	15	73,5	4,90	3,0
2,4	15	72,6	4,84	2,2
3,6	15	71,6	4,77	2,2
4,8	15	70,6	4,71	2,0
6,0	15	65,7	4,38	1,5
7,2	15	63,7	4,25	1,8
8,4	15	60,8	4,05	1,5
9,6	15	62,8	4,19	1,5
10,8	15	47,1	3,14	1,0

TABELA 4.18 - Resultados obtidos com o ensaio de tração realizado para o verniz EBC 1650/3010 na direção longitudinal da fibra do papel.

DOSE (Mrad)	LARGURA DO CORPO DE PROVA (mm)	CARGA DE RUPTURA (N)	TENSÃO DE RUPTURA (kN / m)	ELONGAMENTO (%)
0,6	15	79,4	5,29	1,5
1,2	-	-	-	-
2,4	15	83,4	5,56	1,0
3,6	15	80,4	5,36	1,5
4,8	15	78,4	5,23	1,2
6,0	15	79,4	5,29	1,2
7,2	15	70,6	4,71	0,7
8,4	15	71,6	4,77	1,0

TABELA 4.19 - Resultados obtidos com o ensaio de tração realizado para o verniz EBC 1650/3010 na direção transversal da fibra do papel.

DOSE (Mrad)	LARGURA DO CORPO DE PROVA (mm)	CARGA DE RUPTURA (N)	TENSÃO DE RUPTURA (kN/m)	ELONGAMENTO (%)
0,6	15	70,6	4,71	2,0
1,2	15	70,6	4,71	1,5
2,4	15	69,6	4,64	1,5
3,6	15	70,6	4,71	1,5
4,8	15	64,7	4,31	1,0
6,0	15	63,7	4,25	1,3
7,2	15	58,8	3,92	0,8
8,4	15	57,9	3,86	1,2

Figura 4.9a - Tensão de ruptura em função da dose para o verniz EBC 1650/3009. Direção longitudinal da fibra do papel.

Figura 4.9b - Tensão de ruptura em função da dose para o verniz EBC 1650/3009. Direção transversal da fibra do papel.

Figura 4.10a - Tensão de ruptura em função da dose para o verniz EBC 1650/3010. Direção longitudinal da fibra do papel.

Figura 4.10b - Tensão de ruptura em função da dose para o verniz EBC 1650/3010. Direção transversal da fibra do papel.

4.3.4 - Irradiação de Folha de Acabamento Pré - Impregnada sem o Verniz de Cobertura

O valor da tensão de ruptura do verniz sem o papel não foi possível de ser medido devido a impossibilidade de se obter um corpo de prova. A técnica usual para vernizes convencionais consiste em espalhar o verniz sobre papel siliconizado e depois da cura destacar a película de verniz. No caso dos vernizes EBC todas as tentativas foram infrutíferas. Por esta razão resolveu-se fazer o ensaio de tração no papel pré-impregnado sem o verniz de cobertura.

A folha de acabamento pré-impregnada com uréia-formaldeído mas sem o verniz de cobertura foi irradiada e a se

guir submetida ao ensaio de tração como descrito nos itens 3.8 e 3.9. As condições de irradiação foram:

energia do feixe de elétrons - 0,5 MeV
 intensidade de corrente - 1 mA
 dose de radiação - diversas

Para cada direção da fibra do papel, irradiado, foram cortados 5 corpos de prova que foram ensaiados nas seguintes condições:

distância entre garras - 100 mm
 largura do corpo de prova - (15 ± 1) mm

Os resultados do ensaio de tração estão nas tabelas 4.20 e 4.21.

TABELA 4.20 - Resultados obtidos com o ensaio de tração realizado em papel pré-impregnado, irradiado, na direção longitudinal da fibra do papel.

DOSE (Mrad)	LARGURA DO CORPO DE PROVA (mm)	CARGA DE RUPTURA (N)	TENSÃO DE RUPTURA (kN / m)	ELONGAMENTO (%)
0	15	68,6	4,57	1,0
0,6	15	68,6	4,57	1,0
1,2	15	59,8	3,99	0,7
2,4	15	59,8	3,99	0,9
3,6	15	61,8	4,12	1,0
4,8	15	55,9	3,73	0,8
6,0	15	53,9	3,59	0,8
7,2	15	53,9	3,59	0,9
8,4	15	50,0	3,33	0,7
9,6	15	44,5	2,97	0,5
10,8	15	43,1	2,87	0,5

TABELA 4.21 - Resultados obtidos com o ensaio de tração realizado em papel pré-impregnado, irradiado, na direção transversal da fibra do papel.

DOSE (Mrad)	LARGURA DO CORPO DE PROVA (mm)	CARGA DE RUPTURA (N)	TENSÃO DE RUPTURA (kN /m)	ELONGAMENTO (%)
0	15	60,8	4,05	2,4
0,6	15	58,0	3,87	2,4
1,2	15	57,7	3,84	2,4
2,4	15	53,7	3,58	2,0
3,6	15	50,8	3,39	2,1
4,8	15	47,5	3,17	1,8
6,0	15	49,0	3,27	1,6
7,2	15	45,9	3,06	1,4
8,4	15	44,3	2,95	1,4
9,6	15	42,6	2,84	1,1
10,8	15	40,0	2,67	0,8

Com os valores da tensão de ruptura e da dose de radiação (tabelas 4.20 e 4.21) foram traçadas as curvas da figura 4.11 que mostram o comportamento do papel pré-impregnado com a dose de radiação. A análise deste comportamento é de grande utilidade seja para a verificação da variação da resistência do substrato com a irradiação bem como para definir a dose mínima de cura, o que será feito no item seguinte. Nota-se pelas curvas que a tensão de ruptura sofre uma queda mais acentuada para doses inferiores a 3 Mrad.

Figura 4.11 - Tensão de ruptura em função da dose de radiação para folha de acabamento pré-impregnada e sem verniz de cobertura. Direções longitudinal e transversal da fibra do papel.

4.3.5 - Superposição das Curvas Resultantes dos Ensaíos de Tração em Folha de Acabamento Pré - Impregnada Coberta ou não com os Vernizes EBC

No intuito de se determinar com segurança onde se inicia a cura completa dos vernizes EBC fêz-se uma superposição, para os dois vernizes, das curvas obtidas com o papel sem verniz de cobertura e com o papel envernizado.

Os resultados estão nas figuras 4.12 e 4.13.

Num raciocínio mais simplista pode-se relacionar a tensão de ruptura do papel envernizado, diretamente, com o grau de reticulação dos vernizes. Pode-se observar pelas figuras que para ambos os vernizes a tensão de ruptura para o produto sub-curado (papel ainda úmido) está mais próxima da do papel sem o verniz.

O verniz EBC 1650/3009 apresenta uma cura mais lenta do que a do verniz EBC 1650/3010, observada pelo crescimento mais suave da tensão de ruptura com a dose de radiação. A tensão de ruptura máxima do verniz EBC 1650/3009 é também inferior a do verniz EBC 1650/3010.

O verniz depois de curado além de oferecer proteção e brilho, também confere ao substrato um aumento sensível em sua resistência mecânica.

Para doses muito elevadas, a radiação já provoca dano na reticulação dos vernizes passando a promover novamente uma queda na tensão de ruptura do papel. Em outras palavras revestimentos sub-curados e super curados apresentam menor resistência mecânica.

Figura 4.12 - Tensão de ruptura em função da dose de radiação para: a) papel sem verniz; b) papel com o verniz EBC 1650/3009. Direções longitudinal e transversal da fibra do papel.

Figura 4.13 - Tensão de ruptura em função da dose de radiação para: a) papel sem verniz; b) papel com o verniz EBC 1650/3010. Direções longitudinal e transversal da fibra do papel.

Para ambos os vernizes a dose de cura para qual os mesmos apresentam maior grau de reticulação é 3 Mrad (considerando a direção longitudinal da fibra do papel, onde o máximo é mais acentuado). Porém, para o verniz EBC 1650/3009, a partir de 2,4 Mrad e para o verniz EBC 1650/3010 a partir de 2 Mrad o produto já pode ser considerado curado, conforme mostram as figuras 4.9 e 4.10. Daí

- para o verniz EBC 1650/3009
 - . Dose mínima de cura - 2,4 Mrad
 - . Dose ótima de cura - 3,0 Mrad
- para o verniz EBC 1650/3010
 - . Dose mínima de cura - 2,0 Mrad
 - . Dose ótima de cura - 3,0 Mrad

4.3.6 - Ensaio de Dureza

Foi determinada dureza König dos vernizes para diversas viscosidades, empregando-se vernizes de dois lotes diferentes, obedecendo o método descrito no item 3.9.2.

Para a realização dessas medidas foram empregados painéis de vidro com dimensões 10 cm x 10 cm x 0,5 cm cobertos com uma camada de verniz de aproximadamente 40 μ m curadas nas seguintes condições:

Energia do feixe	- 0,5 MeV
Intensidade de corrente	- 1,0 mA
Dose de radiação	- 2,4 Mrad
Viscosidade	- diversas

A medida de dureza obtida na calibração do aparelho apresentou um valor médio de 245 s.

As medidas de dureza dos vernizes EBC 1650/3009 e 1650/3010 para os dois lotes (vernizes preparados em partidas diferentes) estão nas tabelas 4.22 e 4.23.

TABELA 4.22 - Dureza König de dois lotes do verniz EBC 1650/3009.

VISCOSIDADE (s)	DUREZA KÖNIG (s) (1º lote)	DUREZA KÖNIG (s) (2º lote)
81	34	-
53	41	-
36	48	-
29	-	89
21	108	-
19	-	138
15	125	151

TABELA 4.23 - Dureza König de dois lotes do verniz EBC 1650/3010.

VISCOSIDADE (s)	DUREZA KÖNIG (s) (1º lote)	DUREZA KÖNIG (s) (2º lote)
49	122	-
17	-	138
16	137	-
15	-	130
12	122	-

Observando-se os valores da dureza medida em amostras dos dois vernizes, nota-se que o verniz EBC 1650/3010 apresenta um grau de dureza mais constante. Nota-se que mesmo considerando os dois lotes diferentes a dureza para viscosidades inferiores a 20 s fica na faixa de 130 s. Isto indica que o poliéster usado no verniz EBC 1650/3010 permite maior ramificação da cadeia polimérica o que resulta um material mais duro. Com

o verniz 1650/3009 para viscosidades maiores que 20 s (maior concentração de poliester) o verniz apresenta-se mais mole indo melhorar sua dureza a partir de viscosidades abaixo de 20 s (menor concentração de poliester).

Estes resultados indicam que o poliester nacional empregado facilita a formação de uma cadeia mais linear do que o de procedência alemã.

Em ambos os casos, os vernizes do 2º lote apresentaram dureza mais alta. Esta diferença pode ser causada por alguma mudança da matéria prima, talvez, provocada pelo envelhecimento do poliester, pois estavam preparados a mais tempo.

4.3.7 - Resistência dos Vernizes EBC 1650/3009 e EBC 1650/3010 ao Ataque Químico

Após determinação da dose de radiação mínima para obtenção da cura completa dos vernizes, fêz-se irradiação da folha de acabamento pré-impregnada com a qual foram montados pequenos painéis para a realização dos ensaios de resistência ao ataque químico. Esse ensaio serve para verificar a ocorrência de alguma alteração na superfície do papel revestido quando em contato com agentes químicos. Foram feitos seguindo a metodologia descrita no item 3.9.4.

Todos os painéis para a realização destes ensaios foram feitos com folha de acabamento pré-impregnada e revestida com vernizes EBC, prensados nas seguintes condições:

Temperatura de prensagem	- 150 °C
Pressão	- 18 a 22 kg/cm ²
Tempo de prensagem (não incluindo o resfriamento)	- 4 minutos

As condições de irradiação para folha de acabamento pré-impregnada e revestida com vernizes EBC, usadas na preparação dos painéis, foram:

Energia do feixe de elétrons - 0,5 MeV
Intensidade de corrente - 1 mA
Dose de radiação - 2,5 Mrad
Viscosidade dos vernizes - 15 s
(em copo Ford nº 4 a 25°C)

Foram escolhidos alguns reagentes domésticos sugeridos nas normas ASTM e os outros foram sugeridos pelo fabricante dos vernizes, tendo em vista que a aplicação principal dos mesmos é a proteção superficial de móveis.

Os reagentes estudados foram:

- 01 - Vinagre
- 02 - Coca-cola
- 03 - Detergente
- 04 - Solução ácida
- 05 - Solução alcalina
- 06 - Permanganato de potássio
- 07 - Tintura de iodo
- 08 - Álcool etílico
- 09 - Cosméticos
- 10 - Café
- 11 - Frutas
- 12 - Óleos lubrificantes e graxas.

Os reagentes 1,2,3,4,5,8,10,11 e 12 são sugeridos pela norma ASTM D 1308-79 (16).

O reagente 9 foi sugerido pela norma ASTM D2571-76 (55).

Os reagentes 06 e 07 foram sugeridos pelo fabri-

cante dos vernizes (Glasurit do Brasil Ltda).

Para os reagentes de 01 a 07 foram feitos "testes cobertos" nas condições sugeridas na secção 6.2 da norma ASTM D1308-79.

Para os reagentes 8, 9 e 10 os testes foram feitos de acordo com as secções 10.2; 10.3 e 10.5 da norma ASTM D 2571-76.

Finalmente para os reagentes 11 e 12 os ensaios foram feitos de acordo com as secções 5.1.10 e 6.3 da norma ASTM D1378-79.

Os resultados obtidos com os reagentes 01 a 07, 10 e 12 estão apresentados nas tabelas 4.24 a 4.44 para os vernizes EBC 1650/3009 e EBC 1650/3010. Os resultados dos ensaios para os outros reagentes são apresentados a seguir.

- Resistência dos vernizes EBC 1650/3009 e 1650/3010 aos cosméticos:

Foi aplicada uma camada de baton sobre a superfície do painel e deixado em estufa à 52 °C por 16 horas de acordo com a norma ASTM D 2571-76. Terminado o ensaio foi feita a remoção do baton com chumaço de algodão embebido em álcool. A remoção foi fácil e o painel não apresentou nenhum dos efeitos listados na secção 1.1 da norma ASTM D 1309-79 para os dois vernizes.

- Resistência dos vernizes EBC 1650/3009 e 1650/3010 ao álcool etílico:

Foi colocado 0,5 ml de álcool etílico 50% em peso na superfície do painel e cobriu-se com vidro de relógio. Depois de 6 horas retirou-se o vidro de relógio e esperou-se o álcool evaporar. Ensaio realizado de acordo com a norma ASTM

D 2571-76. Terminado o ensaio não foi observado nenhuma mancha ou branqueamento no painel para os dois vernizes.

- Resistência dos vernizes EBC 1650/3009 e 1659/3010 ao café:

Foi colocado 1 ml de café quente no painel e cobriu-se com vidro de relógio. Depois de 2 horas foi retirado o vidro de relógio e esperou-se evaporar. Ensaio realizado de acordo com a norma ASTM D 2571-76. Terminado o ensaio para os dois vernizes verificou-se que a remoção do resíduo, com chumaço de algodão embebido em água, foi total e fácil não causando nenhuma modificação na superfície do painel para os dois vernizes.

- Resistência dos vernizes EBC 1650/3009 e 1650/3010 à frutas:

A face plana de uma laranja cortada pelo meio, foi colocada em contato com a superfície do painel durante 6 horas. Ensaio realizado de acordo com a norma ASTM D 1308-79. Terminado o ensaio para os dois vernizes o resíduo foi removido com chumaço de algodão embebido em água. A remoção foi total não causando nenhuma modificação na superfície do painel para os dois vernizes.

Pelos ensaios de resistência ao ataque químico pode-se observar que o verniz EBC 1650/3010 apresentou maior resistência aos reagentes mais fortes, como: soda cáustica, tintura de iôdo e permanganato de potássio o que vem confirmar que a rede tridimensional formada pela polimerização do verniz EBC 1650/3010 é mais resistente do que a formada pelo verniz EBC 1650/3009.

TABELA 4.24- Resistência do verniz EBC 1650/3009 ao vinagre comum.

E F E I T O S	INTERVALO DE DURAÇÃO DE CADA ENSAIO							
	1 HORA		4 HORAS		8 HORAS		24 HORAS	
	I	D	I	D	I	D	I	D
Manchamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Variação no brilho	N	N	N	N	N	N	N	N
Empolamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Amolecimento	N	N	N	N	N	N	N	N
Inchaço	N	N	N	N	N	N	N	N
Perda de adesão	N	N	N	N	N	N	N	N
Fenômenos especiais	N	N	N	N	N	N	N	N

N = Não S = Sim L = Leve

I = Observação feita imediatamente após o ensaio.

D = Observação feita uma semana após a realização do ensaio.

TABELA 4.25- Resistência do verniz EBC 1650/3010 ao vinagre comum.

E F E I T O S	INTERVALO DE DURAÇÃO DE CADA ENSAIO							
	1 HORA		4 HORAS		8 HORAS		24 HORAS	
	I	D	I	D	I	D	I	D
Manchamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Variação no brilho	N	N	N	N	N	N	N	N
Empolamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Amolecimento	N	N	N	N	N	N	N	N
Inchaço	N	N	N	N	N	N	N	N
Perda de adesão	N	N	N	N	N	N	N	N
Fenômenos especiais	N	N	N	N	N	N	N	N

N = Não S = Sim L = Leve

I = Observação feita imediatamente após o ensaio.

D = Observação feita uma semana após a realização do ensaio.

TABELA 4.26 - Resistência do verniz EBC 1650/3009 à Coca-Cola.

E F E I T O S	INTERVALO DE DURAÇÃO DE CADA ENSAIO							
	1 HORA		4 HORAS		8 HORAS		24 HORAS	
	I	D	I	D	I	D	I	D
Manchamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Variação no brilho	N	N	N	N	N	N	N	N
Empolamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Amolecimento	N	N	N	N	N	N	N	N
Inchaço	N	N	N	N	N	N	N	N
Perda de adesão	N	N	N	N	N	N	N	N
Fenômenos especiais	N	N	N	N	N	N	N	N

N = Não S = Sim L = Leve

I = Observação feita imediatamente após o ensaio.

D = Observação feita uma semana após a realização do ensaio.

TABELA 4.27 - Resistência do verniz EBC 1650/3010 à Coca-Cola.

E F E I T O S	INTERVALO DE DURAÇÃO DE CADA ENSAIO							
	1 HORA		4 HORAS		8 HORAS		24 HORAS	
	I	D	I	D	I	D	I	D
Manchamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Variação no brilho	N	N	N	N	N	N	N	N
Empolamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Amolecimento	N	N	N	N	N	N	N	N
Inchaço	N	N	N	N	N	N	N	N
Perda de adesão	N	N	N	N	N	N	N	N
Fenômenos especiais	N	N	N	N	N	N	N	N

N = Não S = Sim L = Leve

I = Observação feita imediatamente após o ensaio.

D = Observação feita uma semana após a realização do ensaio.

TABELA 4.28- Resistência do verniz EBC 1650/3009 ao detergente.

E F E I T O S	INTERVALO DE DURAÇÃO DE CADA ENSAIO							
	1 HORA		4 HORAS		8 HORAS		24 HORAS	
	I	D	I	D	I	D	I	D
Manchamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Variação no brilho	N	N	N	N	N	N	N	N
Empolamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Amolecimento	N	N	N	N	N	N	N	N
Inchaço	N	N	N	N	N	N	N	N
Perda de adesão	N	N	N	N	N	N	N	N
Fenômenos especiais	N	N	N	N	N	N	N	N

N = Não S = Sim L = Leve

I = Observação feita imediatamente após o ensaio.

D = Observação feita uma semana após a realização do ensaio.

TABELA 4.29- Resistência do verniz EBC 1650/3010 ao detergente.

E F E I T O S	INTERVALO DE DURAÇÃO DE CADA ENSAIO							
	1 HORA		4 HORAS		8 HORAS		24 HORAS	
	I	D	I	D	I	D	I	D
Manchamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Variação no brilho	N	N	N	N	N	N	N	N
Empolamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Amolecimento	N	N	N	N	N	N	N	N
Inchaço	N	N	N	N	N	N	N	N
Perda de adesão	N	N	N	N	N	N	N	N
Fenômenos especiais	N	N	N	N	N	N	N	N

N = Não S = Sim L = Leve

I = Observação feita imediatamente após o ensaio.

D = Observação feita uma semana após a realização do ensaio.

TABELA 4.30 - Resistência do verniz EBC 1650/3009 à solução ácida (água sanitária de uso doméstico).

E F E I T O S	INTERVALO DE DURAÇÃO DE CADA ENSAIO							
	1 HORA		4 HORAS		8 HORAS		24 HORAS	
	I	D	I	D	I	D	I	D
Manchamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Variação no brilho	N	N	N	N	N	N	N	N
Empolamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Amolecimento	N	N	N	N	N	N	N	N
Inchaço	N	N	N	N	N	N	N	N
Perda de adesão	N	N	N	N	N	N	N	N
Fenômenos especiais	N	N	N	N	N	N	N	N

N = Não S = Sim L = Leve

I = Observação feita imediatamente após o ensaio.

D = Observação feita uma semana após a realização do ensaio.

TABELA 4.31 - Resistência do verniz EBC 1650/3010 à solução ácida (água sanitária de uso doméstico).

E F E I T O S	INTERVALO DE DURAÇÃO DE CADA ENSAIO							
	1 HORA		4 HORAS		8 HORAS		24 HORAS	
	I	D	I	D	I	D	I	D
Manchamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Variação no brilho	N	N	N	N	N	N	N	N
Empolamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Amolecimento	N	N	N	N	N	N	N	N
Inchaço	N	N	N	N	N	N	N	N
Perda de adesão	N	N	N	N	N	N	N	N
Fenômenos especiais	N	N	N	N	N	N	N	N

N = Não S = Sim L = Leve

I = Observação feita imediatamente após o ensaio.

D = Observação feita uma semana após a realização do ensaio.

TABELA 4.32 - Resistência do verniz EBC 1650/3009 à solução alcalina(Na OH) 50% em peso.

E F E I T O S	INTERVALO DE DURAÇÃO DE CADA ENSAIO							
	1 HORA		4 HORAS		8 HORAS		24 HORAS	
	I	D	I	D	I	D	I	D
Manchamento	S	S	S	S	S	S	-	-
Variação no brilho	S	S	S	S	S	S	-	-
Empolamento	N	N	N	N	-	-	-	-
Amolecimento	S	N	S	N	S	S	-	-
Inchaço	N	N	N	N	-	-	-	-
Perda de adesão	N	N	N	N	S	S	-	-
Fenômenos especiais	N	N	N	N	N	N	dissolveu total/ e a camada verniz	

N = Não S = Sim L = Leve

I = Observação feita imediatamente após o ensaio.

D = Observação feita uma semana após a realização do ensaio.

- = Ensaio prejudicado devido o verniz ter sido atacado pela solução alcalina.

TABELA 4.33 - Resistência do verniz EBC 1650/3010 à solução alcalina(NaOH) 50% em peso..

E F E I T O S	INTERVALO DE DURAÇÃO DE CADA ENSAIO							
	1 HORA		4 HORAS		8 HORAS		24 HORAS	
	I	D	I	D	I	D	I	D
Manchamento	N	N	N	N	L	N	S	S
Variação no brilho	N	N	N	N	S	N	S	S
Empolamento	N	N	N	N	N	N	S	S
Amolecimento	N	N	N	N	N	N	N	N
Inchaço	N	N	N	N	N	N	N	N
Perda de adesão	N	N	N	N	N	N	N	N
Fenômenos especiais	N	N	N	N	N	N	N	N

N = Não S = Sim L = Leve

I = Observação feita imediatamente após o ensaio.

D = Observação feita uma semana após a realização do ensaio.

TABELA 4.34 - Resistência do verniz EBC 1650/3009 à solução de permanganato de potássio 0,1% em peso.

E F E I T O S	INTERVALO DE DURAÇÃO DE CADA ENSAIO							
	1 HORA		4 HORAS		8 HORAS		24 HORAS	
	I	D	I	D	I	D	I	D
Manchamento	L	L	S	S	S	S	S	S
Variação no brilho	N	N	N	N	N	N	N	N
Empolamento	N	N	N	N	N	N	S	S
Amolecimento	N	N	N	N	N	N	N	N
Inchaço	N	N	N	N	N	N	N	N
Perda de adesão	N	N	N	N	N	N	N	N
Fenômenos especiais	N	N	N	N	N	N	N	N

N = Não S = Sim L = Leve

I = Observação feita imediatamente após o ensaio.

D = Observação feita uma semana após a realização do ensaio.

TABELA 4.35 - Resistência do verniz EBC 1650/3010 à solução de permanganato de potássio 0,1% em peso.

E F E I T O S	INTERVALO DE DURAÇÃO DE CADA ENSAIO							
	1 HORA		4 HORAS		8 HORAS		24 HORAS	
	I	D	I	D	I	D	I	D
Manchamento	N	N	N	N	L	N	S	N
Variação no brilho	N	N	N	N	N	N	N	N
Empolamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Amolecimento	N	N	N	N	N	N	N	N
Inchaço	N	N	N	N	N	N	N	N
Perda de adesão	N	N	N	N	N	N	N	N
Fenômenos especiais	N	N	N	N	N	N	N	N

N = Não S = Sim L = Leve

I = Observação feita imediatamente após o ensaio.

D = Observação feita uma semana após a realização do ensaio.

TABELA 4.36 - Resistência do verniz EBC 1650/3009 à tintura de iodo 2% em peso.

E F E I T O S	INTERVALO DE DURAÇÃO DE CADA ENSAIO							
	1 HORA		4 HORAS		8 HORAS		24 HORAS	
	I	D	I	D	I	D	I	D
Manchamento	S	S	S	S	S	S	S	S
Variação no brilho	N	N	N	N	N	N	N	N
Empolamento	N	N	N	N	N	N	S	S
Amolecimento	N	N	N	N	N	N	N	N
Inchaço	N	N	N	N	N	N	N	N
Perda de adesão	N	N	N	N	N	N	N	N
Fenômenos especiais	N	N	N	N	N	N	N	N

N = Não S = Sim L = Leve

I = Observação feita imediatamente após o ensaio.

D = Observação feita uma semana após a realização do ensaio.

TABELA 4.37 - Resistência do verniz EBC 1650/3010 à tintura de iodo 2% em peso.

E F E I T O S	INTERVALO DE DURAÇÃO DE CADA ENSAIO							
	1 HORA		4 HORAS		8 HORAS		24 HORAS	
	I	D	I	D	I	D	I	D
Manchamento	L	N	S	S	S	S	S	S
Variação no brilho	N	N	N	N	N	N	N	N
Empolamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Amolecimento	N	N	N	N	N	N	N	N
Inchaço	N	N	N	N	N	N	N	N
Perda de adesão	N	N	N	N	N	N	N	N
Fenômenos especiais	N	N	N	N	N	N	N	N

N = Não S = Sim L = Leve

I = Observação feita imediatamente após o ensaio.

D = Observação feita uma semana após a realização do ensaio.

TABELA 4.38 - Resistência do verniz EBC 1650/3010 ao óleo lubrificante.

E F E I T O S	INTERVALO DE DURAÇÃO DE CADA ENSAIO							
	1 HORA		4 HORAS		8 HORAS		24 HORAS	
	I	D	I	D	I	D	I	D
Manchamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Variação no brilho	N	N	N	N	N	N	N	N
Empolamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Amolecimento	N	N	N	N	N	N	N	N
Inchaço	N	N	N	N	N	N	N	N
Perda de adesão	N	N	N	N	N	N	N	N
Fenômenos especiais	N	N	N	N	N	N	N	N

N = Não S = Sim L = Leve

I = Observação feita imediatamente após o ensaio.

D = Observação feita uma semana após a realização do ensaio.

TABELA 4.39 - Resistência do verniz EBC 1650/3010 ao óleo lubrificante.

E F E I T O S	INTERVALO DE DURAÇÃO DE CADA ENSAIO							
	1 HORA		4 HORAS		8 HORAS		24 HORAS	
	I	D	I	D	I	D	I	D
Manchamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Variação no brilho	N	N	N	N	N	N	N	N
Empolamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Amolecimento	N	N	N	N	N	N	N	N
Inchaço	N	N	N	N	N	N	N	N
Perda de adesão	N	N	N	N	N	N	N	N
Fenômenos especiais	N	N	N	N	N	N	N	N

N = Não S = Sim L = Leve

I = Observação feita imediatamente após o ensaio.

D = Observação feita uma semana após a realização do ensaio.

TABELA 4.40 - Resistência do verniz EBC 1650/3009 à graxa.

E F E I T O S	INTERVALO DE DURAÇÃO DE CADA ENSAIO							
	1 HORA		4 HORAS		8 HORAS		24 HORAS	
	I	D	I	D	I	D	I	D
Manchamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Variação no brilho	N	N	N	N	N	N	N	N
Empolamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Amolecimento	N	N	N	N	N	N	N	N
Inchaço	N	N	N	N	N	N	N	N
Perda de adesão	N	N	N	N	N	N	N	N
Fenômenos especiais	N	N	N	N	N	N	N	N

N = Não S = Sim L = Leve

I = Observação feita imediatamente após o ensaio.

D = Observação feita uma semana após a realização do ensaio.

TABELA 4.41 - Resistência do verniz EBC 1650/3010 à graxa.

E F E I T O S	INTERVADO DE DURAÇÃO DE CADA ENSAIO							
	1 HORA		4 HORAS		8 HORAS		24 HORAS	
	I	D	I	D	I	D	I	D
Manchamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Variação no brilho	N	N	N	N	N	N	N	N
Empolamento	N	N	N	N	N	N	N	N
Amolecimento	N	N	N	N	N	N	N	N
Inchaço	N	N	N	N	N	N	N	N
Perda de adesão	N	N	N	N	N	N	N	N
Fenômenos especiais	N	N	N	N	N	N	N	N

N = Não S = Sim L = Leve

I = Observação feita imediatamente após o ensaio.

D = Observação feita uma semana após a realização do ensaio.

4.4 - TRATAMENTO DE FOLHA DE ACABAMENTO PRÉ-IMPREGNADA COM VERNIZES CONVENCIONAIS PARA EFEITO DE COMPARAÇÃO

O objetivo destes ensaios é verificar se os vernizes EBC apresentam as mesmas qualidades técnicas que os vernizes convencionais de cura técnica.

Foram empregados os vernizes convencionais: 3072/2 a base de melamina, solúvel em água; verniz 1700-0132 a base de resina alquídica, melamina e nitrocelulose, solúvel em diluentes à base de aromáticos, alifáticos e glicóis.

Para a cura destes vernizes utilizou-se iniciadores e o aquecimento foi feito com radiação infravermelho.

Com o papel tratado foram feitos ensaios de tração em condições idênticas as usadas para o papel tratado com vernizes EBC.

4.4.1 - Cura do Verniz 3072/2 tendo como Iniciador 1750-3078

O verniz 3072/2 usado para cobertura, é a base de melamina, solúvel em água, a qual é evaporada durante a cura. Seu iniciador é o ácido p. tolueno sulfônico (PTS).

A cura do verniz 3072/2 foi feita com infravermelho, nas seguintes condições:

Tempo de secagem	- 60 s
Temperatura de secagem	- 80 °C
Espessura da camada	- 20, 40 e 60 µm
(antes da cura)	

A aplicação do verniz em camadas com diferentes

espessuras foi para ver qual o produto final que apresentava conteúdo de sólido (produto polimerizado) comparável a camada dos vernizes EBC.

As gramaturas do papel envernizado após a cura, foram, respectivamente, para as camadas de 20, 40 e 60 μm : 73 g/m^2 , 76 g/m^2 e 95 g/m^2 .

Os resultados do ensaio de tração com corpos de prova tirados do papel envernizado com verniz 3072/2, estão nas tabelas 4.42 e 4.43, nas direções longitudinal e transversal da fibra do papel. As espessuras das camadas de verniz foram obtidas com extensores de 20, 40 e 60 μm .

TABELA 4.42 - Resultados do ensaio de tração, na direção longitudinal da fibra do papel, realizado em corpos de prova tirados de folha de acabamento pré-impregnada e coberta com verniz 3072/2.

ESPESSURA DA CAMADA (μm)	LARGURA DO CORPO DE PROVA (mm)	CARGA DE RUPTURA (N)	TENSÃO DE RUPTURA (kN/m)	ELONGAMENTO (%)
20	15	73,5	4,90	1,3
40	15	75,5	5,03	1,3
60	15	75,2	5,01	1,3

TABELA 4.43 - Resultados do ensaio de tração, na direção transversal da fibra do papel, realizado em corpos de prova tirados de folha de acabamento pré-impregnada e coberta com o verniz 3072/2.

ESPESSURA DA CAMADA (μm)	LARGURA DO CORPO DE PROVA (mm)	CARGA DE RUPTURA (N)	TENSÃO DE RUPTURA (kN/m)	ELONGAMENTO (%)
20	15	63,0	4,20	1,7
40	15	63,0	4,20	1,6
60	15	58,5	3,90	1,3

4.4.2 - Cura do Verniz 1700-0132 tendo como Iniciador 7240-0593

O verniz 1700-0132 é a base de resina alquídica, melamina e nitrocelulose. Seu iniciador é solúvel em álcool etílico. O verniz é solúvel em diluente à base de aromáticos, alifáticos e glicóis. A exemplo do item 4.4.1 foram também realizados ensaios de tração em corpos de prova tirados de folha de acabamento pré-impregnada tendo como cobertura o verniz 1700-0132. A cura do verniz foi feita com infravermelho, nas mesmas condições do verniz 3072/2 (item 4.4.1).

As gramaturas do papel pré-impregnado e envernizado, após a cura, foram, respectivamente, para as camadas de 20, 40 e 60 μm de: 67 g/m^2 , 73 g/m^2 e 95 g/m^2 .

Os resultados obtidos com ensaio de tração realizado em corpos de prova tirados de folha de acabamento pré-impregnada e coberta com o verniz 1700-0132, nas direções longitudinal e transversal da fibra do papel, estão nas tabelas 4.44 e 4.45.

TABELA 4.44 - Resultados do ensaio de tração, na direção longitudinal da fibra do papel, realizado em corpos de prova tirados de folha de acabamento pré-impregnada e coberta com o verniz 1700-0132.

ESPESSURA DA CAMADA (μm)	LARGURA DO CORPO DE PROVA (mm)	CARGA DE RUPTURA (N)	TENSÃO DE RUPTURA (kN/m)	ELONGAMENTO (%)
20	15	82,5	5,50	1,6
40	15	82,5	5,50	1,7
60	15	72,0	4,80	1,0

TABELA 4.45 - Resultados do ensaio de tração, na direção transversal da fibra do papel, realizado em corpos de prova tirados de folha de acabamento pré-impregnada e coberta com o verniz 1700-0132.

ESPESSURA DA CAMADA (μm)	LARGURA DO CORPO DE PROVA (mm)	CARGA DE RUPTURA (N)	TENSÃO DE RUPTURA (kN/m)	ELONGAMENTO (%)
20	15	61,6	4,11	2,1
40	15	66,0	4,40	1,8
60	15	61,5	4,10	1,7

4.5 - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO EM FOLHA DE ACABAMENTO PRÉ-IMPREGNADA E REVESTIDA COM OS VERNIZES EBC E OS VERNIZES CONVENCIONAIS

Neste item são mostrados de uma maneira mais compacta, por meio da tabela 4.46, os resultados dos ensaios de tração realizados em corpos de prova tirados de folha de acabamento pré-impregnada e coberta com os vernizes EBC 1650/3009, EBC 1650/3010, 3072/2 e 1700-0132, bem como os resultados obtidos com corpos de provas retirados de amostras importadas da Alemanha e constituídas de folha de acabamento (por eles denominada de super lâmina) com e sem cobertura.

A gramatura dos papéis revestidos, coluna dois da tabela 4.46, foi medida após a cura dos vernizes. É importante enfatizar que a camada dos vernizes EBC foi obtida com extensor de 20 μm , enquanto que a camada dos vernizes convencionais foi obtida com extensor de 40 μm , porque a evaporação do solvente faz com que a espessura da camada de verniz sofra uma sensível redução. Essa perda de solvente para atmosfera traz duas grandes desvantagens ao processo convencional com relação ao processo EBC.

- poluição da atmosfera por solventes orgânicos;

- alto consumo de solvente.

TABELA 4.46 - Gramatura, tensão de ruptura e alongamento dos papéis revestidos com os vernizes EBC e convencionais para as direções longitudinal e transversal da fibra do papel. Os corpos de prova para a realização dos ensaios foram tirados da folha de acabamento pré-impregnada e envernizada.

PAPEL REVESTIDO COM VERNIZ	GRAMATURA (g/m ²)	TENSÃO DE RUPTURA (kN / m)	ELONGAMENTO (%)	CONDIÇÕES DE CURA
EBC 1650/3009	88	5,49 long. 4,84 trans.	1,5 2,2	0,5 MeV 2,5 Mrad
EBC 1650/3010	85	5,56 long. 4,71 trans.	1,0 1,5	0,5 MeV 2,5 Mrad
3072/2 e inic. 1750/3078	76	5,03 long. 4,20 trans.	1,3 1,6	IV ; 80°C ; 60 s
1700-0132 inic. 7240-0593	76	5,75 long. 4,40 trans.	1,7 1,8	IV ; 80°C ; 60 s
Amostra importada	67	6,50 long. 3,53 trans.	2,2 3,2	—

Quanto à tensão de ruptura pode-se observar que os vernizes EBC conferem ao substrato uma resistência ligeiramente inferior a dos vernizes convencionais, na direção longitudinal da fibra do papel e o contrário na direção transversal. O verniz EBC curado na Alemanha confere ao substrato uma resistência muito superior aos outros vernizes estudados.

O papel coberto e curado na Alemanha possui uma gramatura mais baixa do que a da folha de acabamento, por isso fez-se também ensaio de tração com o papel sem o verniz para se saber qual a mudança efetiva na tensão de ruptura causada pelo verniz.

Gramatura da super lâmina sem o verniz: 51 g/m².

O ensaio de tração é mostrado na tabela 4.47.

TABELA 4.47 - Resultados obtidos com o ensaio de tração realizado para a super lâmina sem o verniz de cobertura.

LARGURA DO CORPO DE PROVA (mm)	DIREÇÃO DA FIBRA DO PAPEL	CARGA DE RUPTURA (N)	TENSÃO DE RUPTURA (kN /m)	ELONGAMENTO (%)
15	Longitudinal	64,5	4,25	2,7
15	Transversal	34,5	2,29	5,7

Quanto ao alongamento pode-se dizer que a folha de acabamento nacional é bem menos elástica do que a de procedência alemã, confirmado pela última coluna das tabelas 4.20 , 4.21 e 4.47. Os vernizes tendem a diminuir o alongamento do papel, principalmente na direção transversal das fibras.

4.6 - PRÉ-IMPREGNAÇÃO EM FITA DE BORDA

A fita de borda é um papel com gramatura entre 170 e 200 g/m² tendo como carga o dióxido de titânio (facilita o corte) empregados no acabamento de cantos vivos em móveis. Esse papel é normalmente pré-impregnado com resina acrílica e uréica, tendo como iniciador o cloreto de amônia.

A composição da resina utilizada para a pré-impregnação foi:

resina uréica 42% de sólidos	- 168 g
resina acrílica	- 60 g
cloreto de amônia	- 0,25 g

Adiciona-se água à mistura preparada com a formulação anterior até se obter viscosidade 13 s medida em copo Ford 4 (ver item 3.4.2). A quantidade de água necessária é aproximadamente 75 ml.

O papel deve ser mergulhado na resina por duas vezes, conforme modo operatório descrito a seguir, para se obter um conteúdo de resina no papel entre 38 e 40% em peso depois da cura.

1º banho: o papel é mergulhado na solução e em seguida levado à estufa a 125 °C por 15 s;

2º banho: o papel é retirado da estufa e imediatamente mergulhado na solução de resina e levado novamente à estufa a 125 °C por 4 minutos, para obtenção da cura completa.

Após a pré-impregnação e cura da resina deve-se fazer a aplicação do verniz de cobertura que dá o acabamento final (proteção e brilho).

Foram aplicados os vernizes EBC em fita de borda pré-impregnada da maneira descrita anteriormente, porém não foram feitos os ensaios químicos ou físicos. A observação foi apenas visual, uma vez que para a cura do verniz em fita de borda utilizou-se a melhor condição de irradiação já determinada com a folha de acabamento.

A fita de borda coberta com o verniz EBC apresenta uma superfície mais lisa que a obtida com o verniz convencional e por esta razão mais indicada para ser usada no acabamento dos bordos de superfícies planas revestidas com fórmica.

CAPÍTULO 5

C O N C L U S Õ E S

Com base nos resultados obtidos nas condições experimentais estudadas, pode-se concluir que:

- 1 - As doses mínimas de radiação para o verniz obtido a partir de matérias primas nacionais, EBC 1650/3009 e o obtido com matérias primas importadas EBC 1650/3010 são de 2,4 e 2 Mrad, respectivamente, para o acelerador "Dynamitron" usado na cura dos vernizes, operando com energia do feixe de 0,5 MeV e intensidade de corrente 1 mA.
- 2 - Para se obter uma camada de verniz delgada e uniforme a viscosidade dos vernizes EBC estudados deve ser aproximadamente 15 s (copo Ford nº 4 à 25 °C).
- 3 - O verniz EBC 1650/3009 apresentou resistência química e física inferior ao verniz EBC 1650/3010. Este comportamento pode ser justificado, com base na literatura (30), que o poliéster empregado no verniz EBC 1650/3010 permite a formação de uma cadeia mais ramificada enquanto que a cadeia formada pelo poliéster do verniz EBC 1650/3009 é mais linear.
- 4 - Os vernizes convencionais aumentam a resistência do substrato mais do que os vernizes EBC, como se observa pelos valores da tensão de ruptura (tabela 4.47).
- 5 - Os vernizes EBC quando aplicados em fita de borda (utilizado para o acabamento em cantos vivos) apresentaram um aspecto visual superior ao apresentado pelos vernizes convencionais.

- 6 - As amostras de super lâmina, impregnadas e curadas na Alemanha, apresentam resistência à tração superior a da folha de acabamento pré-impregnada e curada com os vernizes convencionais e EBC estudados (tabela 4.46). Isto sugere que algumas modificações na composição dos vernizes sejam feitas para se chegar a um produto que ofereça melhor resistência à tração.
- 7 - Os vernizes EBC apresentam perdas por evaporação desprezíveis comparadas com a dos convencionais (22) durante o processo de cura sendo, portanto, uma alternativa que deve ser estudada sob o ponto de vista econômico e de poluição ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (01) ARE coatings beginning to take the radiation cures ? *Chemical Week* (): 23-24, Oct. 4, 1978.
- (02) BECKER, R.C. Dynamitron electron beam processing of rubber and plastics. Radiation Dynamics, Inc. Westbury, Long Island, New York. Sept., 1976.
- (03) BERBECO, G.R. & NABLO, S.V. Special feature electron beam curing. *Paint and Varnish Production*, (8):39-42, 1974.
- (04) BETTER cure has users beaming. *Chemical Week*, ():46, June 22, 1977.
- (05) BLY, J.H. Dynamitron electron beam processing of wire & cable insulation. Radiation Dynamics, Inc. Westbury, Long Island, New York, Aug., 1976.
- (06) CASTAGNET, A.C.G. et alii. Projeto da câmara de irradiação para um acelerador industrial de elétrons de 1,5 MeV e 25 mA. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1974. (IEA-inf. 28).
- (07) CATERINO, R.F. Commercialization of electron processing for metallization. King-Seeley Thermos Company. Winchester, Massachusetts - 01890. p. 101-104.
- (08) CHARLESBY, A. Curing of unsaturated polyester resins. Atomic radiation and polymers. Oxford, Pergamon, 1960. p. 412-25. (International series on monographs on radiation effects in materials, 1).
- (09) ————— & WYCHERLEY, V. The irradiation of unsaturated

polyester resins. *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 2():26-34, 1957.

- (10) CHARMILLES - Division Energy Sciences International. *Energy Sciences, Inc.*, Burlington, Massachusetts 01730.
- (11) DAFFERNER, J.M. Dosimetria na região de 0,25 Mrad a 25 Mrad utilizando filmes de triacetato de celulose (CTA) . São Paulo, 1978. (Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo).
- (12) DEMPSTER, D.P. Radiation curing - solutions looking for problems. *Canadian Paint and Finishing*, (10):18-22 , 1976.
- (13) PAPEL, cartão e papelão - determinação da resistência à tração. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS . (ABNT - MB - 756/1981).
- (14) DUREZA de películas de tinta pelo pêndulo de König. In: DEUTSCHER INSTITUT für Normung E.V. GmbH, Berlin, 1971. (DIN - 53157/1971).
- (15) DYNAMITRON II. Industrial electron accelerators. *Radiation Dynamics, Inc.* Westbury, Long Island, New York . 15 p.
- (16) EFFECT of household chemicals on clear and pigmented organic finishes. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Philadelphia. 1980. Annual book of ASTM standard, part 27: Paint - Test for Formulated Products and Applied Coatings - Philadelphia, 1980. p. 236-37 . (ASTM D 1308 - 79).
- (17) ELECTROCURTAIN processors. Compact, electron beam systems for industrial curing. *Energy Sciences, Inc.* Burlington, Massachusetts 01730.

- (18) ELECTROCURE processors. Economic, electron beam systems for industrial applications. Burlington, Massachusetts-01730.
- (19) FUNK, E.T. Radiation - curable inks; the concept of high solids content and impact on EPA regulations. *TAPPI*, 63 (9):133-35, Sept., 1980.
- (20) GARNETT, J.L. Radiation polymerisation as a tool for the surface coatings industry. *J. Oil Col. Chem. Assc.*, 65: 383-86, 1982.
- (21) GERHARD, M. PQI 470 - Projeto de processos da indústria - química. Notas de aula. EPUSP, 1983.
- (22) HEARING, E. Reduction of organic solvent emission by industrial use of electron beam curable coatings. In: International Conference on Industrial Application of Radioisotopes and Radiation Tecnologia - IAEA. Grenoble, France 28 September - 2 October, 1981.
- (23) ———. Electron beam curing of the paint or lacquer coatings in the industrial manufacture of doors. Eurisotop Office Information Booklet, nº 105, Commiss, Europ. Commut. Brussels, 1976.
- (24) HARMER, D.E. & BALLANTINE, D.S. Radiation. *Chemical Engineering*, 78(9):096-116, Ap., 1971.
- (25) HENLEY, E.J. & JOHSON, E.R. The chemistry and physics of high energy reactions. Washington, D.C., University Press, 1969.
- (26) HOFFMAN, C.R. Electron Vulcanization of polymers. In: The Eastern New England SPE RETEC Conference, March 21, 1971.

- (27) KINSTLE, J.F. What is radiation curing ? *Metal Finish*, 73(7):36-40, July, 1975.
- (28) KNAPPE, E.F. et alii. Radiation curing of coatings - advanced in Europe. Michigan, 1978. (AFP - SME Technical Paper, FC - 500).
- (29) LAEUPPI, U.V. An overview of electron processing in Europe. Ateliers des Charmilles S. A. p. 27-46.
- (30) MARTINEZ, M.P. Química e física de los altos polimeros e materiais plasticos. 1.ed. Madrid, Alhambra, 1972.
- (31) NABLO, S.V. et alii. Self - contained curtain processors for industrial electron beam curing. Energy Sciences , Inc. Burlington, Massachusetts 01803. October, 1973.
- (32) ——— & TRIPP III, E.P. Electron curing of adhesives and coatings. *Adhesives Age*, (2):24-28, Feb., 1979.
- (33) ——— . Low energy electron process applications. *Radiat. Phys. Chem.*, 9:325-52, 1977.
- (34) O'LEARY, J.N. High solids or 100% solids - Factors in the laminator's decision. *Paper Film & Foil CONVERTER*, (3): 73-74, 1980.
- (35) PHILIPP, P. & D'ALMEIDA, O. Celulose e papel VII - Tecnologia de fabricação de papel SENAI (Departamento Regional de São Paulo, Escola Theobaldo de Nigris) IPT (Centro de Celulose e Papel).
- (36) POLI, D.C.R. Característica dosimétrica do polimetacrilato de metila (PMMA), de nome comercial Clarex, para doses entre 10 krad e 10 Mrad. São Paulo, 1978. (Dissertação de mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo).

- (37) PSATY, L.A. Electron curable coatings for metallized products. Mobil Chemical Company, Rutherford, New Jersey - 07070.
- (38) PURVES, G.J. Cura com raios eletrônicos (EBC). Curso de Produtos da Divisão Indústria. Glasurit do Brasil Ltda. 4p.
- (39) ———. Glasurit do Brasil Ltda. São Paulo, 1983. Comunicação Pessoal.
- (40) ———. Polimerização de tintas e vernizes por radiação eletrônica e ultravioleta. II Encontro de Tratamento de Superfícies. II Mostra de Tratamento e Acabamento de Superfícies. São Paulo, 20-23 de outubro de 1981.
- (41) REINKENSMEIER, K. Decorative artificial - veneer surfaces for the facing of wood and other materials. Separate reprint of the Holz n° 215/217. 30 p.
- (42) ROSA, M.C.F. Preparação de compostos plástico-celulósicos utilizando radiação gama de alta energia. São Paulo, 1978. (Dissertação de mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo).
- (43) STOLZE, E. General comparison of costs between electron beam cured and conventional coating. Eurisotop Office Information Booklet n° 105, Commiss. Europ. Commut. Brussels, 1976. p. 27-65.
- (44) SZULAK, C. Dosimetria para o acelerador Dynamitron II do IPEN. Trabalho não publicado.
- (45) SWALLOW, A.J. Radiation chemistry of organic compounds. Oxford, Pergamon, 1960. (International series monographs on radiation effects in materials, 2).

- (46) TABATA, Y. Applied radiation chemistry. Japan External Trade Organization (JETRO). Março, 1981.
- (47) ———. Fundamentals in radiation chemistry. Japan External Trade Organization (JETRO). Março, 1981.
- (48) ———. Industrial application of radiation chemistry in Japan. Department of Nuclear Engineering University of Tokyo. Tokyo - Japan.
- (49) ———. Radiation curing of coatings. Japan External Trade Organization (JETRO). Março, 1981.
- (50) ———. Radiation - Induced polimerization II. Department of Nuclear Engineering University of Tokyo.
- (51) TRIPP III, E.P. An EB curing facility for the 1980's. *Paper, Film & Foil CONVERTER*, (12):48-50, 1979.
- (52) VILBRANDT, F.C. & CHARLES, E.D. Chemical engineering plant design. 4.ed. New York, McGraw-Hill Book Company, Inc. 533 p.
- (53) VISCOSITY of paints, varnishes and lacquers by Ford viscosity cup. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. 1980 Annual book of ASTM standard, part 27: Paint - Test for Formulated Products and Applied Coatings. Philadelphia, 1980 p. 205-208. (ASTM D 1200-70).
- (54) WENDRINSKY, J. & PROKSCH, E. Radiation chemical production of resin-bonded paper laminates. *German Plastics*, :14-25, 1984. (Translated from *Kunststoffe* 74 (1984) 7, p. 389-394).
- (55) WOOD furniture lacquers. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. 1980 Annual book of ASTM standard, Part 27: Paint . Test for Formulated Products and

R .7

Applied Coatings. Philadelphia, 1980. p. 504-506 (ASTM D 2571-76).

ERRATA

PÁGINA/PARAGR./LINHA		ONDE SE LÊ	LEIA-SE
i	21	"a" cilindro de nitrogênio.	cilindro de nitrogênio. fig.3.3
ii	16	"c ₂ " redutor de pres.baixa.	red.de pressão baixa. fig.3.3
ii	35	k ₁ , k ₂	k ₁ ,, k ₈
iii	9	2.3.1.	2. 31.
iii	16		ttempo
2.9	1		eliminar o primeiro pará grafo
2.13	3	6 permita	permitam
2.13	5	3 criados	desenvolvidos
2.20	1	4 = αI^n	αI^n
2.33	1	4 1 9 8 (22)	1 9 8 1 (22)
2.34	1	8 aconômica	econômica
3.2	1	7 (a base.....a base...)	(à base.....à base.....)
3.4	3	4 aconômica	econômica
3.13	1	3 películas triacetato	películas de triacetato
3.13	5	1 absorvância	absorbância
4.21	1	5 menos	menor
4.51	1	3 técnica	térmica