

CENTRO UNIVERSITÁRIO SAGRADO CORAÇÃO

LUCIANO SOUZA PEQUENO

APLICAÇÃO DO ADESIVO POLIURETANO MONOCOMPONENTE
NA INDÚSTRIA AUTOMOTIVA

BAURU

2021

LUCIANO SOUZA PEQUENO

APLICAÇÃO DO ADESIVO POLIURETANO MONOCOMPONENTE
NA INDÚSTRIA AUTOMOTIVA

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado na forma de Artigo Científico
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Bacharel em Engenharia Química –
Centro Universitário Sagrado Coração.

Orientador: Prof.^a Me. Raquel Teixeira Campos

BAURU

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD

P349a	<p>Pequeno, Luciano Souza</p> <p>Aplicação do adesivo poliuretano na indústria automotiva / Luciano Souza Pequeno. -- 2021. 32f.: il.</p> <p>Orientador: Prof. M.e Raquel Teixeira Campos Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Telascrêa</p> <p>Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Centro Universitário Sagrado Coração - UNISAGRADO - Bauru - SP</p> <p>1. Adesivo Poliuretano. 2. Indústria Automotiva. 3. Substrato de Alumínio. I. Campos, Raquel Teixeira. II. Telascrêa, Marcelo. III. Título.</p>
-------	---

LUCIANO SOUZA PEQUENO

APLICAÇÃO DO ADESIVO POLIURETANO MONOCOMPONENTE
NA INDÚSTRIA AUTOMOTIVA

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado na forma de Artigo Científico
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Bacharel em Engenharia Química –
Centro Universitário Sagrado Coração.

Aprovado em: 17 / 11 /2021

Banca examinadora:

Prof.^a Me. Raquel Teixeira Campos (Orientadora)
Centro Universitário Sagrado Coração

Prof.^o Dr. Marcelo Telascrêa
Centro Universitário Sagrado Coração

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	6
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	7
2.1	POLIURETANO.....	7
2.2	ADESIVO PU NA INDÚSTRIA.....	10
2.2.1	E-COAT.....	12
2.2.2	Primer de superfície.....	12
2.3	ADESIVO.....	13
2.3.1	Teoria da adesão, coesão e molhabilidade.....	13
2.3.2	Teoria de adsorção.....	17
2.3.3	Teoria mecânica.....	17
2.3.4	Teoria eletrostática.....	17
2.3.5	Teoria da difusão.....	18
2.3.6	Teoria da camada de interface.....	18
3	METODOLOGIA.....	18
3.1	PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO.....	21
3.2	PREPARAÇÃO DA JUNTA ADESIVA.....	22
3.3	ACONDICIONAMENTO DOS CORPOS DE PROVAS.....	22
3.4	RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO.....	24
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	25
5	CONCLUSÃO.....	29
	REFERÊNCIAS.....	30

APLICAÇÃO DO ADESIVO POLIURETANO MONOCOMPONENTE NA INDÚSTRIA AUTOMOTIVA

Luciano Souza Pequeno¹

¹ Graduando em Engenharia Química pelo Centro Universitário Sagrado Coração (UNISAGRADO)
lusoupeq@hotmail.com

RESUMO

A busca por novas tecnologias fez com que novos trabalhos sejam realizados com o adesivo poliuretano na aplicação de diferentes substratos na indústria automotiva, devido ao seu grande potencial e capacidade de transformar estrutura complexas em conjuntos unitários, assim como a redução de peso e ganho de resistência mecânica. Os adesivos são utilizados amplamente na união de substratos de metal, plásticos e fibras, mas na ligação de alumínio com pintura e sem pintura ainda é algo obscuro, não há investigação que esclareça e detalhe a sua grande importância de mercado. No presente estudo foram utilizados substratos de alumínio em determinadas condições de contorno como a umidade relativa do ar, tempo de exposição, temperatura e a resistência de cisalhamento, com o objetivo de avaliar o desempenho das juntas nas condições mais extremas. Os adesivos apresentaram valores de resistência de cisalhamento acima do pré-estabelecido pelo fornecedor, ou seja, é um material altamente capacitado na adesão de alumínio para o setor automotivo, conforme descrito no trabalho.

Palavras-chave: Adesivo poliuretano. Indústria automotiva. Substrato de alumínio.

ABSTRACT

The search for new technologies has caused new work to be carried out with polyurethane adhesive in the application of different substrates in the automotive industry, due to its great potential and ability to transform complex structures into unit sets, as well as weight reduction and gain in mechanical strength. Adhesives are widely used in the union of metal, plastic, fiber substrates, but in the bonding of aluminum with paint and without painting it is still something obscure, there is no research that clarifies and details its great importance in the market. In the present study, aluminum substrates were performed under certain boundary conditions such as relative humidity, exposure time, temperature, and shear strength, to evaluate the performance of the joints but more extreme conditions. The adhesives presented shear strength values above the pré-established by the supplier, that is, and highly qualified material in the adhesion of aluminum to the automotive sector, as described in the work.

Keywords: Automotive industry. Aluminum substrate. Polyurethane adhesive

1 INTRODUÇÃO

A arte de colagem é utilizada por mais de 6000 anos e muitos desses objetos encontrados estão expostos em museus. A falta de conhecimento do adesivo gerava muita desconfiança na colagem, mas ao ser aplicado ainda se esperava que ele tivesse uma durabilidade maior que o dispositivo de colagem. O desenvolvimento de formulação iniciou por volta 1950 com a utilização de polímeros naturais de origem animal e vegetal como meio de “colar” um material em outro, esse processo foi utilizado por muitos anos até a descoberta de novas técnicas de colagem com amido vegetal ou polímeros sintéticos (COSTA, 2012).

Devido ao seu potencial de transformação de colagem complexas para estruturas sólidas, o adesivo vem propiciando e gerando muitas expectativas além do esperado na redução de peso, resistência mecânica e rigidez (KINLOCH, 2000; EDWARDS et al, 1998).

A capacidade de unir diferentes tipos de materiais de formas irreversíveis faz com que a indústria venha substituir a fixação mecânica por adesivo químico (ADDERLEY, 1988, PARKER, 1994).

Com o aumento da demanda de veículos no Brasil, os fabricantes necessitam de uma evolução no mesmo ritmo dos materiais de engenharia para atender o mercado interno e externo, a procura incessante pela segurança dos passageiros fez com que a indústria automotiva venha utilizar uma quantidade maior de adesivos químicos, principalmente na fixação de vidros automotivos, colagem de substrato de metal, termoplásticos e compósitos em geral (QUINI, 2011).

Devido à falta de incentivos e a crescente demanda de adesivo, fez com que o Brasil se tornasse um grande importador de novas tecnologias no setor de adesivos químicos.

Os benefícios do adesivo são enormes, pois eles permitem uma melhora na união de peças convencionais como os parafusos e rebites, distribuindo uniforme as tensões e cargas sobre a área de aplicação, independente do substrato e da dilatação térmica sem comprometer as propriedades do próprio material de colagem (FLORES, 2015).

A Lei nº 11.910 de 18 de março de 2009, estabelece que o airbag frontal para condutor e o passageiro do banco dianteiro passa a ser obrigatório nos veículos, um marco na indústria automotiva para segurança passiva, assim reduzindo as consequências mais letais. Através de testes em veículos como o “crash test” simulador de colisão, foi comprovado que o adesivo é um item de segurança muito importante, pois ele deve suportar a resistência do impacto sem deslocar o vidro, papel fundamental na ampliação de aplicação de adesivos para outras áreas de

colagem dos veículos, com o intuito de reduzir peso, custos de produção, manutenção e vibrações, oferecendo uma maior produtividade nos processos (FLORES, 2015).

O adesivo deve seguir alguns ensaios representativos como cura parcial, tempo em aberto, umidade relativa do ar, resistência a tração e ao cisalhamento da área de colagem e assim possibilitando as montadoras seguirem um padrão com as normas e especificações de aplicação do produto, assegurando as propriedades físico-química (antes e depois da cura) em termos pré-estabelecido como: fluidez, tempo e taxa de cura, consistência, tensão de escoamento, e módulo de armazenamento, itens importantes tanto para aplicação do adesivo quanto em relação a aplicação na linha de montagem (BALDAN, 2004).

Diante do exposto, o presente estudo propõe o seguinte questionamento: como podemos potencializar a utilização o adesivo poliuretano monocomponente?

Objetiva-se, neste trabalho estudar novas tecnologias de colagem com o adesivo poliuretano monocomponente através de ensaios de resistência ao cisalhamento entre alumínio fornecidos por uma empresa Multinacional com planta no interior de São Paulo.

Justifica-se a escolha do presente estudo, tendo em vista que diante de tantas inovações tecnológicas juntamente com a globalização mundial, o mercado de poliuretano requer um estudo mais aprofundado e detalhado em relação ao seu custo-benefício, pois ainda é uma área muito carente de estudos tanto das interações químicas como o comportamento mecânico, assim quebrando os paradigmas sobre o adesivo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A fundamentação teórica a seguir discorrerá sobre a história do adesivo poliuretano e o conceitos básico do adesivo, assim como a funcionalidade de adesão em diferentes substratos.

2.1 POLIURETANO

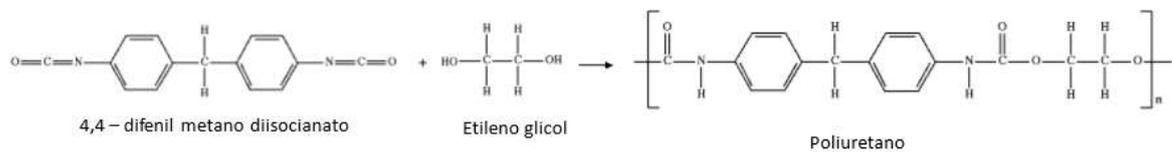
Em 1937, Otto Bayer desenvolveu os polímeros de poliuretano na Alemanha a partir da reação entre dois compostos resultando em um produto de estrutura macromolecular, utilizando o diisocianato alifático com uma diamina alifática, ou seja, a reação de uma poliadição de um isocianato, bifuncional ou polifuncional e um polioliol, uma história de sucesso e de grande negócio. Então se criou uma expectativa em torno do isocianato na ampla aplicação do mesmo em uma gama de adesivos, como a produção de poliéster diol para unir a borracha em metal (VILAR, 2002).

A reação do grupo NCO da molécula de isocianato ou aromático resultam em um adesivo poliuretano, que normalmente é aplicado uma molécula de 4,4-difenil metano

diisocianato (MDI) com uma hidroxila de uma molécula de glicol ou de um pré-polímero (FLORES, 2015).

Os compostos de poliéteres ou poliésteres fornecem hidroxilas que podem variar de massa molar... natureza química, funcionalidade, já o isocianato pode ser do grupo aromática, alifático, ciclo alifáticos ou policíclicos e ambos permitem obter uma variedade de propriedades físico-químicas, assim elevando o poliuretano a um grau confiança de suma importância no mercado mundial de polímeros de alto desempenho (QUINI, 2011), conforme Figura 1.

Figura 1 - Reação do etileno glicol com 4,4-difenil metano diisocianato para formar o poliuretano



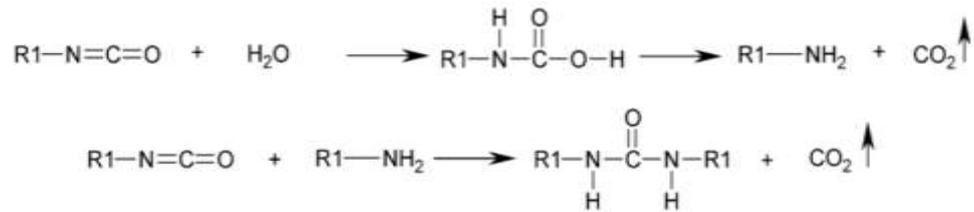
Fonte: Flores, 2015

A obtenção deste polímero ocorre em duas etapas, através da reação de uma hidroxila com excesso de isocianato, formando um pré-polímero e em seguida pela reação com os polímeros dióis, diaminas... umidade do ar, entre outros. Para obter uma maior resistência mecânica utiliza-se os pré-polímero de poliéster (AGGER, 1984), também podem ser utilizados o poli(oxipropileno) ou poli(tetrametileno glicol) e éteres com terminação de hidroxilas. Os pólios de cadeias curtas também são utilizados para alterar as propriedades do polímero final como a resistência à temperatura, solubilidade a solventes e a dureza (BALDAN, 2004).

A formulação de (PU) contém componentes como o polioli, isocianato, cargas, extensores de cadeia, plastificantes, agentes antivelhecimento, retardantes de chamas, solventes e catalisadores organometálicos como octoato de bismuto, dibutil estanho dilaurato (DBTL) para controlar as reações de formação poliuretano à temperatura ambiente, na qual os catalisadores são muitos ativos na reação de geleficação e sensíveis à hidrólise, ou seja, podem acelerar ou diminuir a velocidade da reação de formação do PU monocomponente (SCHMATLOCH, 2009).

Ao aplicar o adesivo, ocorre uma reação entre o isocianato do adesivo com o grupo funcional substrato e a umidade do ar, ou seja, quanto mais grupos presentes, melhor será a adesividade entre o ambos e quanto maior a umidade, maior o número de reações com água para formar a poliuréia, conforme Figura 2.

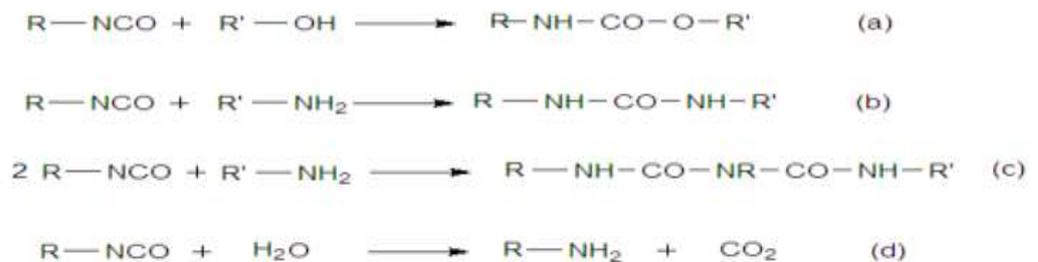
Figura 2 – Reação do isocianato com a água para formar poliuréia



Fonte: Segura, 2005

Na reação do isocianato (NCO) com uma hidroxila de poliálcool (OH) resultam em uma ligação uretânica (-NH-COO-) (a) e nas reações com isocianatos com aminas formam um composto poliuréia (b) e em casos de reações com 2 moléculas de isocianato com 1 molécula de amina se obtém o biureto (c), na reação do isocianato com a água resultam na formação de poliuréia que se decompõem em aminas e gás carbônico (d). A equação de reação do isocianato representado na Figura 3 (a-d) (JEANNE, 2009).

Figura 3 – Equação de reação com o isocianato



Esquema das reações do álcool (a), amina (b e c) ou água (d) com isocianato

Fonte: Jeanne, 2009

O gás carbônico liberado na reação se difunde entre a cadeia de polímeros gerando bolhas, causando grandes problemas na formulação e para reduzir as anomalias no processo é empregado plastificantes, anti-espumantes, cargas polares, polímeros com baixo teor de ligações cruzadas. (VILLAR, 2002). O adesivo desenvolvido deve apresentar uma garantia de colagem, ou seja, uma resistência entre as partes unidas, conforme o tempo previsto pelo fabricante.

No aspecto de garantia de colagem do vidro no substrato com pintura, o adesivo poliuretano monocomponente apresenta uma ótima alternativa para o mercado automotivo (FLORES, 2015).

O poliuretano monocomponente são muito reativos com a umidade relativa do ar, a grande maioria tem altos valores de viscosidade, tem baixa taxa de composto orgânicos voláteis (VOC) e baixo teor NCO livre (0,6% a 3,5%) para reagir com a umidade do ar (ROSENBERG, 2013), são produzidos em reatores de polimerização sob atmosfera de nitrogênio e embalados

em frascos de alumínio, sachês, baldes ou tambores, e na aplicação são utilizadas pistolas de acionamento pneumáticas ou manuais, conforme Figura 4.

Figura 4 - a) pistola de acionamento pneumático, b) cartucho para envase do PU monocomponente



Fonte: Vilar, 2002

Para este método de aplicação deve ser considerado muito fatores para que haja uma boa aplicação e colagem do produto, como o tipo de substrato empregado à exposição da junta adesiva em relação a umidade, à geometria do bico aplicador e o tempo de aplicação do adesivo no substrato para que ocorra a interação química, podendo variar entre 1 à 5 minutos (EDWARDS, 1986).

2.2 ADESIVO PU NA INDÚSTRIA

A indústria automotiva está em constante evolução e o uso de adesivo vem proporcionando uma melhora significativa nos processos produtivos e diante desta transformação ele é muito utilizado em veículos de passeio, oficinas de reparo de vidros, utilitários, caminhões, trens e nas montadoras de ônibus, devido a suas características ao tempo de cura, resistência à água e a solvente após o processo de cura, fácil aplicabilidade, distribuição uniforme de tensão, vida útil prolongada, rigidez estrutural do veículo, redução de peso, maior absorção de impactos e vibrações nas carrocerias, ruídos e menores custo de produtos. Não necessita de equipamentos específicos para mistura dos componentes, maior alongamento em relação ao PU bicomponente ou de base epóxi e acrílica, apresentam boa adesividade e coesão e tem o poder de unir diferentes substratos como a madeira, alumínio, plásticos, materiais compósitos tratados e/ou aplicados primer, e-coat e outros metais com diferentes tratamentos, assim tornando o uso do adesivo poliuretano em uma solução interessante e muito competitivo (PAPADAKIS et al, 2012; MALUCELLI, et al, 2005; ROSENBERG et al, 2013; FLORES, 2015).

Existem fatores limitantes para o adesivo poliuretano em relação a outros adesivos. Como sua reatividade é inferior ao adesivo PU bicomponente, tempos longos para atingir o tempo de cura da junta adesiva que pode ocorrer entre 72 horas a 168 horas, podendo impactar no processo produtivo e no custo do adesivo. A junta adesiva deve apresentar uma resistência entre 1 hora à 3 horas a partir do momento de colagem do produto para que não ocorra a movimentação do substrato. A temperatura, tempo de exposição e taxa de umidade são fatores que implicam na resistência final do adesivo como por exemplo a alta taxa de umidade que pode provocar redução no tempo em aberto e dificuldade o posicionamento do substrato bem como à baixa taxa de umidade pode ocorrer o efeito contrário onde a taxa de reticulação (cura) é menor, necessitando de incrementos de catalisadores na formulação do adesivo, custo de investimento em salas climatizadas é muito elevado, após o tempo de cura total o mesmo é insolúvel em água e solvente orgânicos, no qual impossibilita a remoção e a reciclagem e sua utilização em novos adesivos e de materiais de interesse da sociedade (BALDAN, 2004; ROSENBERG et al, 2013, VILAR 2002).

Os métodos de aplicação do adesivo podem ser manuais, semiautomáticos, automáticos e robotizados. As montadoras seguem a aplicação de acordo com o seu investimento de equipamento, onde as montagens de ônibus utilizam pistolas manuais ou pneumáticas. Nas montagens de veículos utilitários e de passeios são utilizados por robôs e nas oficinas de reparo é utilizado pistola de aplicação manual (FLORES, 2015; KINLOCH, 1987).

Para melhorar a interação do adesivo com o substrato, o processo de colagem deve receber um tratamento na superfície, seja ela por tratamento de limpeza mecânica (lixamento com lixadeira ou lixas, escova de aço, panos ou jatos de ar) ou limpeza química (solventes orgânicos, ácidos) que limpam e provocam um ataque na superfície e que beneficiam a colagem quebrando a tensão superficial do substrato a ser colado (JEANNE, 2009).

O processo de pintura e colagem do adesivo devem seguir os principais tratamentos superficiais para garantir uma boa qualidade do produto, conforme Figura 5.

Figura 5 - Etapas de processo de tratamento de pintura e colagem



Fonte: Flores, 2015

2.2.1 E-coat

O processo de imersão das peças em uma solução, devidamente eletrizada (eletrodeposição) tem como objetivo de proteger a peça da corrosão através de uma fina camada de tinta que normalmente possuem compatibilidade química com o grupo NCO do adesivo, assim prepará-las para receber a pintura industrial, esse processo é chamado de e-coat., mais conhecido industrialmente como Kathodifische TauchLackierung (KTL) eletrodeposição catódica que é realizada pelas etapas: solução desengraxante (60⁰); tratamento com solução com ácido fosfórico a 25⁰ C por 3 minutos; enxague em spray à temperatura ambiente por 1 minuto; imersão em banho de eletrodeposição a 32⁰C por 2 minuto e cura em alta temperatura 170⁰ C (DALMOLIN, 2013).

Observou-se os substratos que receberam o tratamento com o primer aumentaram à adesividade e a resistência de cisalhamento e as peças que tiveram falhas foram relacionadas a falta de preparação de superfície a utilização inadequada do adesivo (HART-SMITH, 1999).

2.2.2 Primer de superfície

Com o aumento produtivo e a busca por processo de menor custo, há uma grande variação de primer para: superfície metálicas, superfície com pintura, fibra, plástico e alumínio, o que melhora a interação entre o substrato e o adesivo. O primer é uma camada subsequente a camada do e-coat, no qual é fornecido pela empresa do adesivo para que não haja incompatibilidade química entre o adesivo e o primer, e os mesmos são classificados como mono ou bicomponente e na indústria de carroceria é muito utilizado o mono componente de base PU para fazer a ligação entre o substrato e o adesivo, porém são menos estáveis, devido a

sua volatilidade, mas de fácil aplicação, outro ponto a ser destacado é a variação na espessura da camada do primer que não interfere em nenhum momento na resistência de cisalhamento (FLORES, 2015).

2.3 ADESIVO

O adesivo é atribuído a todo material com propriedade de juntar, colar, unir ou aderir diferentes substratos com diferentes mecanismos de união entre si, seja através das ligações químicas, das forças intermoleculares ou de ancoragem mecânica ou nas combinações de todas elas. Antes de iniciar qualquer tipo de colagem é necessária uma análise do substrato em relação as suas características como: composição química, solubilidade, ângulo de contato entre o adesivo e a superfície, diferença de polaridade, rugosidade de superfície e a força de coesão na camada do adesivo. A interação química é de suma importância para o conhecimento sobre a natureza dos constituintes, assim como a geometria de contato e as propriedades físico-químicas das superfícies (JEANNE, 2009).

Os termos adesivo, adesão e aderentes são os principais conceitos de ligação adesiva e as causas mais frequentes de falhas adesivas envolvem a preparação inadequada dos substratos e a escolha imprópria do adesivo (COSTA, 2012).

2.3.1 Teoria da adesão, coesão e molhabilidade

A adesão se defini na força de união nas superfícies de contato de dois materiais, porém é um fenômeno muito complexo que envolve esforços de diferentes sínteses de polímeros, química de superfície e na mecânica teórica e prática, são passos importantes sobre a resistências das ligações entre o adesivo e a superfície de contato. A ligação adesiva está atrelada a formulação do adesivo que dependo da interação da matéria prima do produto em relação ao substrato, então é necessária entender as forças moleculares de união do adesivo (QUINI, 2011).

A atração molecular é exercida entre a superfície de contato ou de moléculas de uma interface, e pode ocorrer entre as forças moleculares (adesiva e coesivas), onde são classificadas como as forças químicas (primárias) que são resultantes das formações de ligações covalente que apresentam energia de ligação entre 60 e 700 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ligações iônica apresentam energia entre 600 a 1000 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e metálicas apresentam energia entre 100 e 350 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, nas quais são mais resistentes entres elas e nas forças físicas (secundárias) que incluem as forças de Van de Waals: dipolo induzido que apresentam uma energia de ligação entre 0,1 e 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e a

permanente entre 4 e 20 kJ.mol⁻¹, ligações de hidrogênio ocorre devido a uma molécula com muitos elementos eletronegativos F O N, ligados ao átomo de hidrogênio exerce uma atração do par eletrônico desta ligação polarizando a molécula, essa formação apresentam uma energia em torno de 40 kJ.mol⁻¹ (COSTA, 2012).

As forças primárias não estão presentes na grande maioria dos adesivos, assim os adesivos estruturais de alto desempenho necessitam das forças primárias.

A medição da interação de forças entre o adesivo e o substrato são realizadas através do trabalho necessários para ocorrer uma separação das duas superfícies ou das moléculas de um material sólido, essa força intermolecular pode ser chamada de energia de superfície (QUINI, 2011).

Thelen (1966) defini que as forças físicas de atração e absorção, juntamente com as forças de Van de Waals tem baixa adesão nas forças intermoleculares, devido ao tratamento das superfícies mecânicas, ou seja, material com pouca rugosidade dificulta a penetração do adesivo na superfície de contato, uma vez aplicado o adesivo ele deve penetrar completamente em todos os espaços para garantir a mais completa troca intermolecular e ganhar uma resistência adequada. A molhabilidade depende da energia da superfície do substrato e da viscosidade do adesivo, também pode ser reduzida através da eliminação de impurezas na superfície do substrato, outro fator importante é a capacidade de um líquido molhar um sólido, ambos contribuem diretamente para o ângulo de contato do adesivo (COSTA, 2012), conforme Figura 6.

Figura 6 - Energia de superfície do substrato



Fonte: Jeanne, 2009

Para se obter uma ótima adesão do adesivo, deve-se seguir o seguinte critério: 1- O adesivo deve apresentar uma boa molhabilidade na superfície do substrato, 2 – O adesivo deveria mudar da fase líquida para sólida, com mínima contração 3 - Tratamento na superfície do substrato para melhorar a afinidade entre ambos, 4 – Preparação de superfícies por meios mecânicos ou químicos com o uso de primer de acordo com o substrato reduzindo a tensão

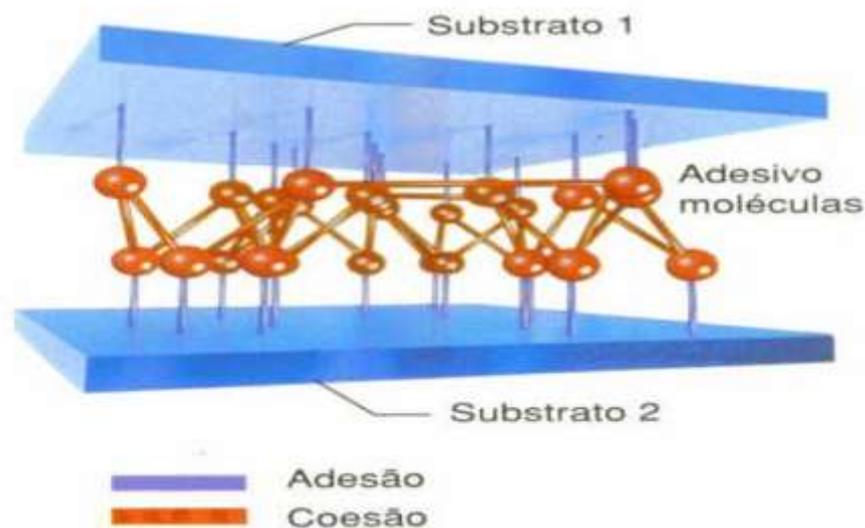
superficial e melhorando a adesividade, 5 – superfícies limpas, 6 – formas geométricas com o mínimo de ondulações. E para se obter uma boa adesão mecânica o adesivo deve escoar nos orifícios, poros e fendas microscópicas, resultando em uma intensificação ou concentração de forças na superfície do material (COSTA, 2012).

Os mecanismos de adesão ainda são um tanto vagos, pois muitas das teorias ainda não foram capazes de esclarecer completamente o fenômeno, podendo variar de acordo com a necessidade de aplicação nos substratos ou com as circunstâncias, tornando temas de estudos com questionamentos e controvérsias, ambas são empregadas nos conceitos e informações e nas suas aplicações básicas de uma ligação entre adesivo e substrato (COSTA, 2012).

A conceito de coesão acontece através da atração entre moléculas ou átomos de uma mesma substância, onde a força interna que age nos adesivos mantém as partículas unidas, ou seja, está relacionado com a organização molecular e com a intensidade das ligações internas (COSTA, 2012).

Adesão está relacionada com a superfície do substrato e a coesão com a as forças dos componentes da formulação, conforme a Figura 7.

Figura 7 - Adesão e Coesão

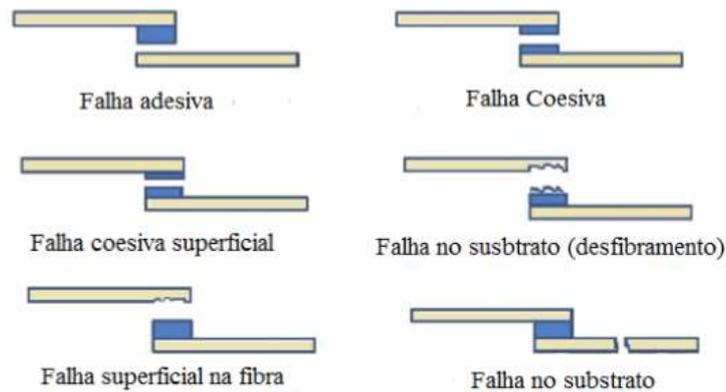


Fonte: Costa, 2012

Existem parâmetros de avaliação para o desempenho de juntas adesivas que são a tensão de cisalhamento e a porcentagem de falha do adesivo, quantos mais alto a porcentagem da falha adesiva com a tensão de cisalhamento, melhor sua adesão e coesão do adesivo e assim vive - versa para valores mais baixos da porcentagem da falha, pior será o seu desempenho (FLORES,

2015). A relação da falha coesiva está relacionada com a propriedades mecânica do adesivo e a falha adesiva está relacionada com a interface do substrato e o adesivo, ambas estão relacionadas com a molhabilidade do adesivo, conforme Figura 8.

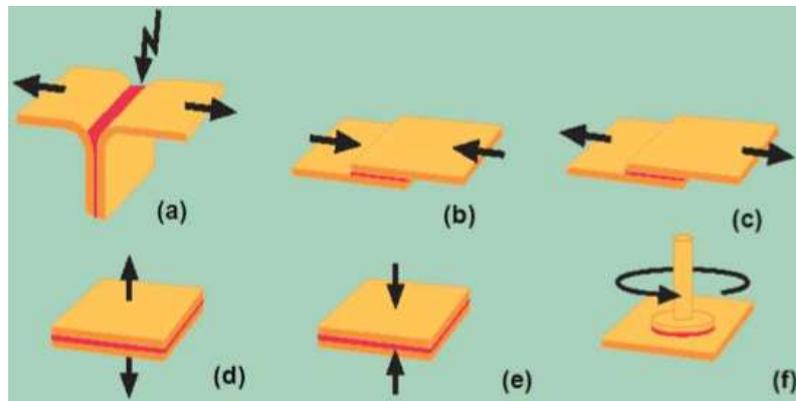
Figura 8 - Diferentes tipos de falhas nas juntas adesivas em ensaios de cisalhamento



Fonte: Flores, 2015

Os ensaios de adesão requerem uma atenção especial em relação ao tipo de adesivo a ser utilizado, as propriedades do filme do adesivo, a tensão e carga na união, onde em uma colagem a capacidade de resistência sobre as tensões causadas por um longo período é muito relevante (JEANNE, 2009). Os adesivos são constantemente avaliados e submetidos as tensões de forças mecânicas como tração, descascamento, cisalhamento, compressão, torção e clivagem, e para cada tipo de ensaio existem uma padronização de acordo com o tipo de adesivo e substrato, conforme Figura 9.

Figura 9 - Junta adesiva de área quadrada submetida a esforços em ensaios.



(a) Descascamento a 180°C, (b, c) Cisalhamento, (d) Tração, (e) Compressão, (f) Torção

Fonte: Jeanne, 2009

Nos ensaios de cisalhamento o esforço é paralelo ao plano de juntas, onde a camada do adesivo contribui na adesão e a sua tensão ocorre através da força paralela ao plano de junta na distribuição uniforme sobre a área de colagem, o descasamento ocorre a tensão nas extremidades dos substratos, sendo que um deles é mais flexível e o esforço está concentra no adesivo, os ensaios de tração são os esforços perpendicular ao plano de junta e a tensão é através da distribuição uniforme da área de colagem juntamente com a dissipação da energia, ou seja, um esforço menos danoso, os esforços da clivagem são perpendicular ao plano da junta e na extremidade do substrato e sua tensão não é uniforme, os ensaios de compressão, as junta são pouco sensíveis a tensão e os ensaios de torção são similar ao ensaios de cisalhamento (FLORES, 2015).

2.3.2 Teoria da adsorção

É o resultado da adesão molecular de união entre dois materiais com forças de atração desenvolvidas na superfície do substrato com distância entre as superfícies de 50 nanômetros, ou seja, um contato muito próximo. A molhabilidade é um fator muito importante nesse processo, pois o adesivo deve fluir na irregularidade e preencher toda a superfície do substrato, isso só é possível devido a tensão superficial do metal ser maior do que a do adesivo (QUINI, 2011).

2.3.3 Teoria mecânica

Toda superfície do substrato deve receber um tratamento mecânico através de abrasivos, após a limpeza o adesivo deve ser aplicado em toda área de contato expulsando o ar no interior da cavidade, são formas de aumentar a adesão representada pela interação primárias e secundárias, também são benefícios muito relevantes para ancoragem do adesivo (COSTA, 2012).

2.3.4 Teoria eletrostática

É uma teoria utilizada em algumas aplicações, mas não com a mesma frequência em relação as teorias de adsorção e mecânica, ela atua como uma resistência à separação através da força eletrostática que atuam na interface do adesivo e do substrato, podendo ser confirmada pela ocorrência de descarga elétrica, ou seja, o adesivo é submetido ao ensaio de descasamento ou como tensão de despelamento do substrato (FLEISCHMANN, 1997).

2.3.5 Teoria da difusão

É uma teoria que está relacionado com a compatibilidade de polaridade do adesivo e do substrato, ambos de origem polimérica e o adesivo atua por interdifusão de moléculas do adesivo no substrato. Os substratos termoplásticos podem ocorrer por ação do solvente presente no adesivo através do calor ou a frio onde o solvente penetra na abertura da superfície do substrato e evapora ocorrendo a função entre eles, também é possível acontecer casos raros de materiais termoplásticos que são solúveis um no outro (QUINI, 2011).

2.3.6 Teoria da camada de interface

É uma falha coesiva que ocorre nas proximidades do adesivo e o substrato devido à uma fina camada de adesivo com baixa resistência na área de interface, ou seja, é considerada uma camada fraca, esta anomalia pode ocorrer por contaminantes na superfície de contato ou até mesmo pela migração de algum componente do substrato ou do adesivo, prejudicando a resistência da junta (BIKERMAN, 1961).

3 METODOLOGIA

Na literatura são encontrados diversos trabalhos sobre adesivos, dos quais foram citados vários autores que serviu como base para o estudo apresentado.

Mallucelia et al (2005) utilizaram diversas técnicas como medidas de ângulo de contato, análise termogravimétrica diferencial, calorimetria diferencial exploratória, avaliação da resistência ao cisalhamento de juntas coladas com adesivo poliuretano monocomponente base poliéster em substrato de polioxipropileno, polipropileno e alumínio. Os pesquisadores utilizaram métodos de tratamento de superfície como oxidação da superfície e promotores de adesão para melhorar a aderência. Resultados do estudo indicam haver correlação entre a molhabilidade e aderência, sendo que nos substratos de maior ângulo de contato, logo menor molhabilidade, aderência medida pela resistência ao cisalhamento foi significativamente menor do que nos de maior molhabilidade, também absorveram a cinética da reação e comportamento térmico do adesivo.

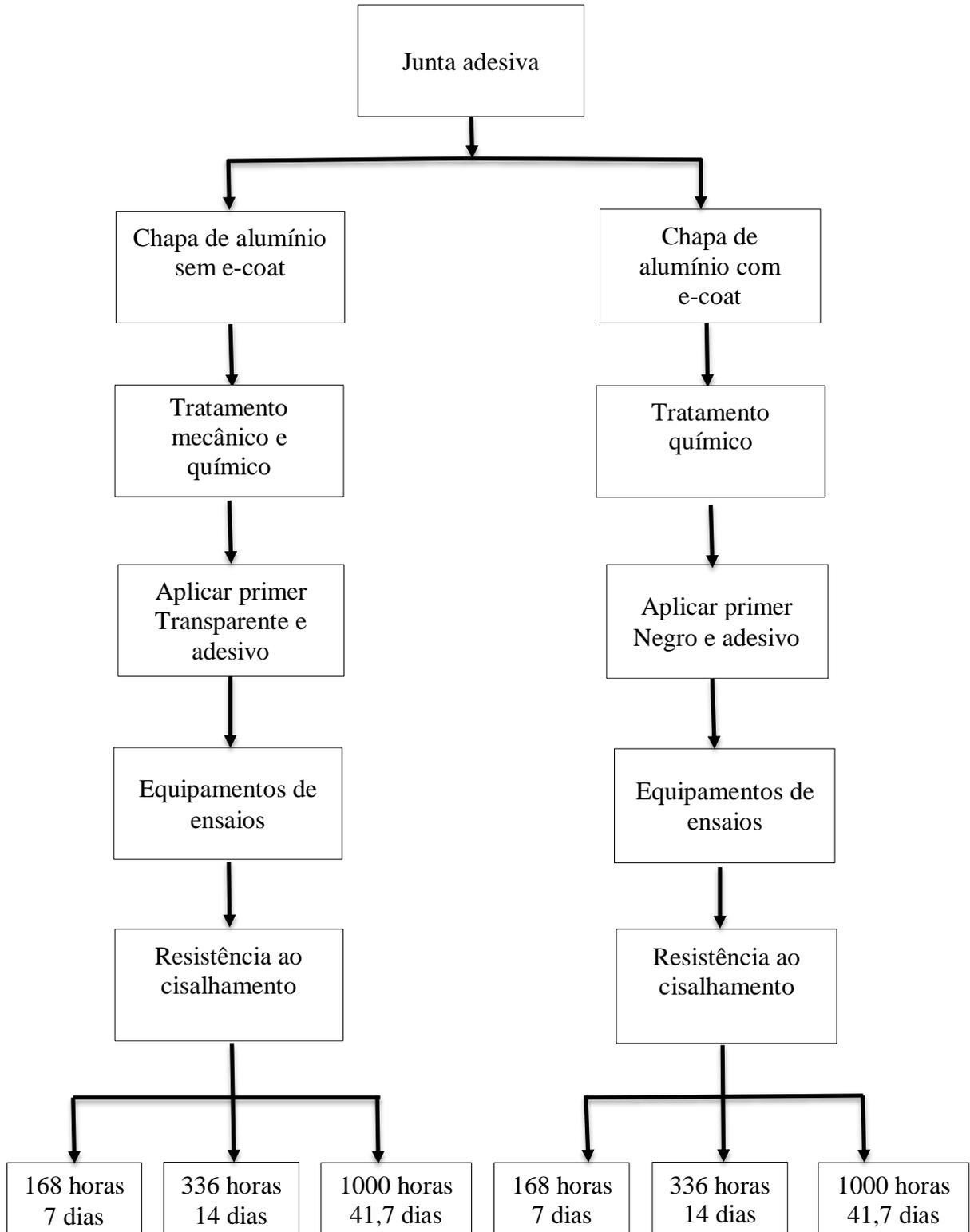
Os materiais e os testes realizados forma fornecidos por uma empresa de adesivo de alto desempenho que permitem desenvolver soluções de sistemas de materiais para o setor automotivo de alta rigorosidade, localizada no interior de São de Paulo e atende a grande maioria das montadoras automotivas no Brasil e na América do Sul.

Os métodos e os materiais utilizados para verificar o desempenho do adesivo poliuretano serão descritos a seguir:

- Substrato de alumínio com 1,75 mm de espessura, 100 mm de comprimento e 25 mm de largura;
- Substratos sem tratamento superficial de e-coat utilizou tratamento mecânico, químico e primer transparente como promotor de aderência;
- Substrato com e-coat utilizou somente o tratamento químico, assim como a utilização do primer negro como promotor de aderência;
- Adesivo PU monocomponente para colagem do substrato de alumínio com e sem e-coat;
- Três corpos de provas para cada condição;
- Equipamentos de ensaios;
- Tempo de exposição;

A proposta de estudo foi a utilização do adesivo PU monocomponente, composto por ftalato de diisononila, negro de fumo, argila calcinada, ácido ftálico, poliéster e aditivos, na colagem do substrato de alumínio com e sem e-coat em três corpos de provas para cada condição, através da resistência ao cisalhamento conforme Figura 10.

Figura 10 - Fluxograma da junta adesiva e o tipo de ensaio em determinada hora



Fonte: Elaborado pelo autor

3.1 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

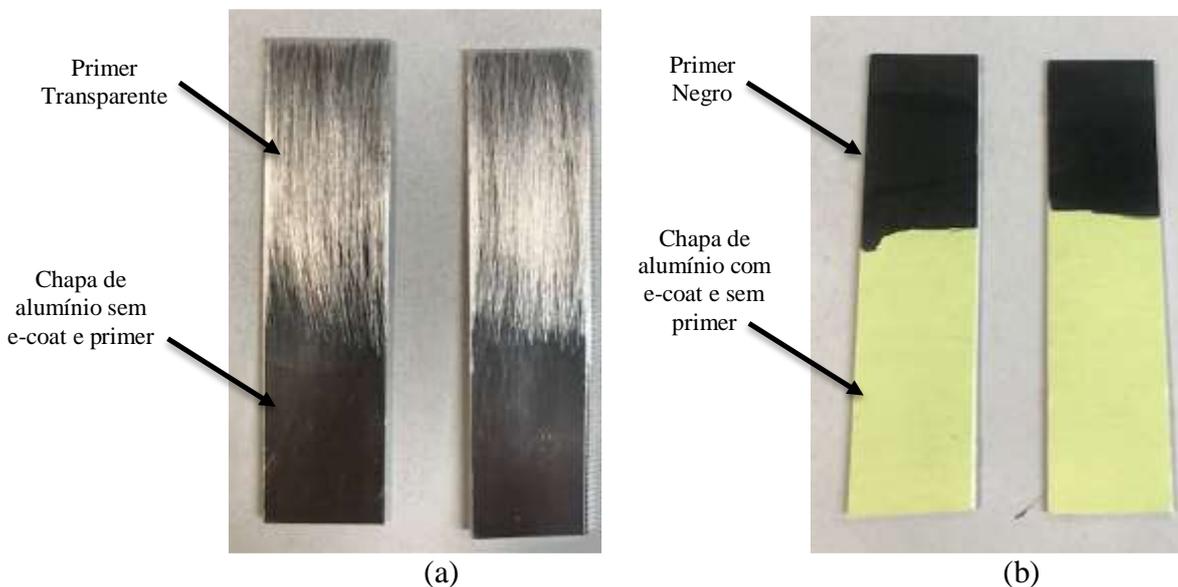
O sistema de aplicação é estudado antes da colagem do substrato e o adesivo.

O substrato de alumínio sem e-coat deve receber o tratamento mecânico (lixamento com lixa 100), depois o tratamento químico (pano úmido com heptano) para realização da limpeza e em seguida aplicar o primer transparente com uma espuma redonda e aguardar o tempo de secagem de 30 minutos na temperatura ambiente de 24°C com 50% de umidade relativa do ar.

O substrato de alumínio com e-coat deve receber o tratamento químico (pano úmido com álcool isopropílico) para realização da limpeza e em seguida aplicar o primer negro com uma espuma redonda e aguardar o tempo de secagem de 3 minutos na temperatura ambiente de 24°C com 50% de umidade relativa do ar em uma sala climatizada.

Após a aplicação dos primers no substrato foi realizado uma inspeção visual para verificar as imperfeições como: presença de grumos, uniformidade, bolhas ou estrias, conforme Figura 11.

Figura 11: Substrato e primer utilizado



(a) Chapa de alumínio sem e-coat e com primer transparente

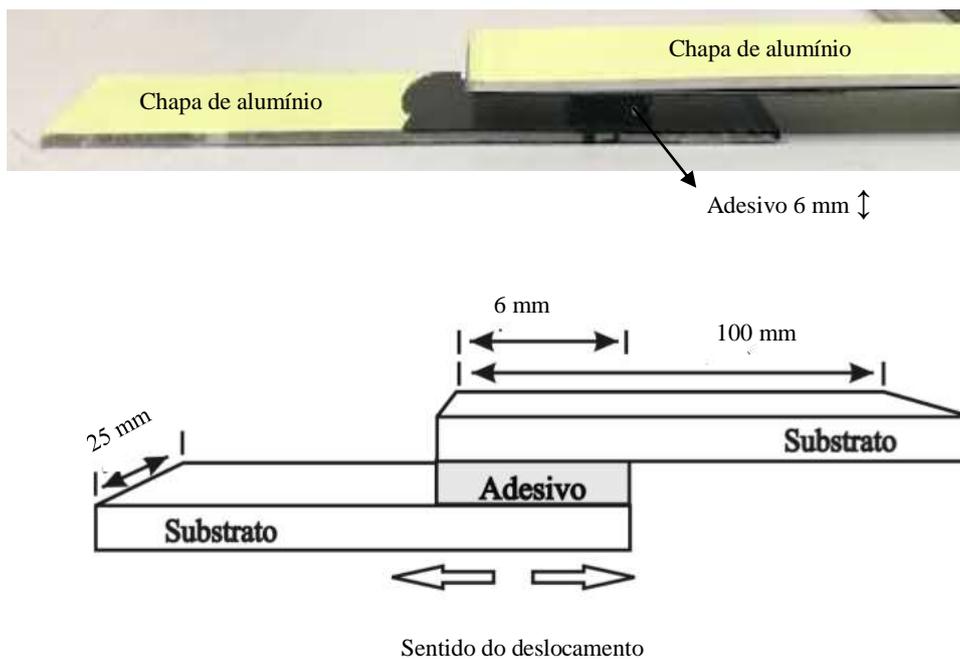
(b) Chapa de alumínio com e-coat e com primer negro

Fonte: Elaborado pelo autor

3.2 PREPARAÇÃO DA JUNTA ADESIVA

Antes de proceder a aplicação do adesivo PU monocomponente, certifica-se que a superfície do substrato esteja seca, sem resíduo de solvente ou de poeira, passando um pano limpo e com o auxílio de uma pistola pneumática (bico retangular 6 mm de largura e 8 mm de altura) e pressão 550 kPa, o adesivo deve ser aplicado sobre o substrato, respeitando o tempo mínimo de secagem do primer e que a superfície esteja isenta de contaminantes. O tempo em aberto foi menor que 1 minuto, 1,5 grama do adesivo, altura de 6 mm e pressão de 110 kPa, após a colagem ambos foram expostos as condições de contorno há 168 horas à 23^oC e 50% UR, 336 horas à 40^oC 100% UR e 1000 horas 100% UR à 40^oC 100% UR, conforme Figura 12.

Figura 12: Corpo de prova para ensaio de cisalhamento



Fonte: Elaborado pelo autor

3.3 ACONDICIONAMENTO DOS CORPOS DE PROVAS

Os três corpos de provas foram preparados com o adesivo poliuretano e submetidas a diversos condicionamentos, visando à determinação das juntas adesivas sob diferentes condições de contorno como: umidade relativa do ar, tempo de exposição, ao calor excessivo e a junta adesiva em diferentes substratos. A umidade relativa do ar foi analisada com 50% previamente controlado em laboratório e 100% em câmara úmida, o tempo exposição foi

realizado em quatro níveis: 168 horas a temperatura ambiente 23⁰C `a 50% UR, 336 horas em câmara úmida 40⁰C `a 100% UR, 336 horas na estufa de aquecimento à 90⁰C e 1000 horas para nevoa salina (Salt spray), conforme Figura 13, 14 e 15.

Figura 13 - Câmara úmida



Fonte: Quini, 2011

Figura 14 - Câmara de névoa salina, modelo EQ. 40 SS Super



Fonte: Quini, 2011

Figura 15 - Estufa de aquecimento

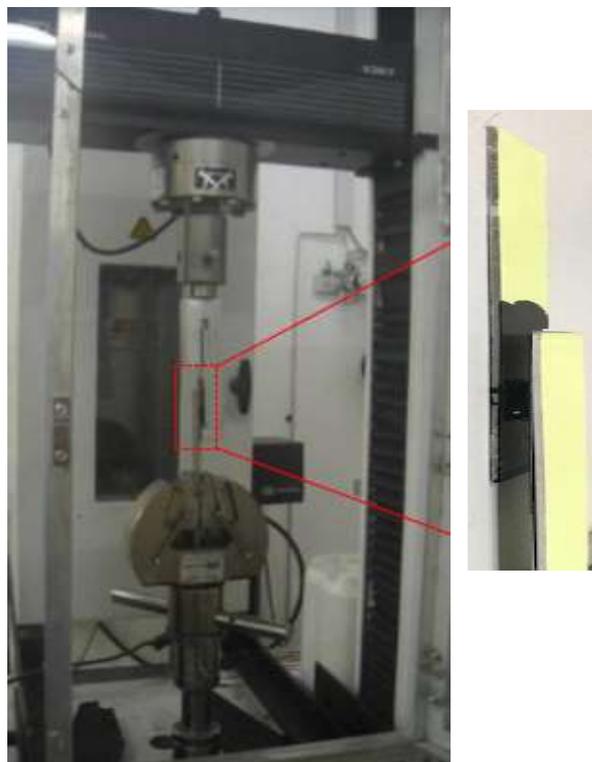


Fonte: Quini, 2011

3.4 RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO

Após a retirada dos corpos de prova do acondicionamento, eles devem estar com uma temperatura em média de 25⁰C à 50% UR para realizar os testes de cisalhamento. As juntas adesivas são realizadas de acordo com a norma de ensaio de resistência ao cisalhamento, utilizou o equipamento universal de ensaios da marca Instron, modelo 3367 com velocidade de 127 mm. min⁻¹ para verificar a separação completa do substrato juntamente com o valor da força máxima, conforme a Figura 29, em diferentes substratos como: 1 – Chapa de alumínio sem e-coat e com primer transparente; 2 – Chapa de alumínio com e-coat e com primer negro. Após a força aplicada na área de colagem, foi verificado a resistência da junta, também foi possível verificar de forma visual e a classificação do tipo de rompimento. O cálculo de resistência ao cisalhamento utiliza a formula $R = F/A$, força máxima na ruptura e área de colagem, sendo expresso em kgf.cm⁻² ou MPa, conforme Figura 16.

Figura 16 - Equipamento Instron para o ensaio de resistência ao cisalhamento



Fonte: Elaborado pelo autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A avaliação do sistema adesivo e substratos iniciou pela caracterização mecânica e suas propriedades individuais, assim como o comportamento da aderência do adesivo sobre os substratos de alumínio com e sem e-coat, logo após o acondicionamento dos corpos de provas serem submetidos à alta e baixa temperatura, umidade relativa do ar e salt spray ou névoa salina, por meio da resistência ao cisalhamento, conforme a tabela 1 e 2.

Na tabela 1 apresenta a média dos resultados obtidos dos ensaios da resistência de cisalhamento das amostras dos substratos de alumínio sem e-coat com as seguintes colunas: Condições, Processo de pré-colagem, Resultados em MPa, Modo de falha e a Figura do teste realizado.

Tabela 1: Resultado da resistência de cisalhamento com chapa de alumínio sem e-coat

Condições	Processo pré-colagem	Resultados (Mpa)	Modo de falha	Figura
Cura inicial 168 h 23°C / 50% UR	Lixamento, limpeza com heptano, primer transparente e adesivo	5,4	100% CF-PU	
Estufa 336 h / 90°C	Lixamento, limpeza com heptano, primer transparente e adesivo	5,8	100% CF-PU	
Umidade 336h 40°C / 100% UR	Lixamento, limpeza com heptano, primer transparente e adesivo	5,9	100% CF-PU	

Salt Spray 1000 h	Lixamento, limpeza com heptano, primer transparente e adesivo	6,5	100% CF-PU	
----------------------	--	-----	------------	---

Na primeira coluna as condições ou acondicionamentos dos corpos de provas foram submetidos a uma determinada temperatura alta ou baixa com umidade relativa do ar, a segunda coluna o processo de pré-colagem é a forma que foi preparado os corpos de provas do alumínio como o lixamento, limpeza com solvente e a aplicação do primer e o adesivo, terceira coluna é o resultado obtido no teste de resistência ao cisalhamento medidos em MPa, quarta coluna apresenta o modo de falha coesiva, adesiva ou do substrato que é determinado pela diferença de forças, ou seja, a falha ocorrerá primeiro sobre a menor força expressa em porcentagem, quanto maior o valor melhor a sua eficiência e por último a coluna da figura que mostra a falha ocorrida.

O corpo de prova por cura inicial foi ensaiado para avaliação da resistência ao cisalhamento após 168 h, 23^oC e 50% UR e obteve o resultado 5,4 MPa e com modo de falha 100% coesiva, demonstrando que força adesiva, foi gerada através de uma ótima interação entre o adesivo e o substrato.

O segundo corpo de prova foi submetido à exposição de 336 horas em uma estufa aquecida à 90^oC e o resultado obtido foi de 5,8 MPa, com modo de falha 100% coesiva. Diante dos resultados sabe-se que os materiais poliméricos apresentam restrições quando são submetidos a altas temperaturas, mas que nesse processo o adesivo suportou com eficiência, estabelecendo uma capacidade máxima da junta sob diferentes temperaturas e esforços mecânicos.

O terceiro corpo de prova foi submetido a umidade relativa do ar com exposição há 336 horas, 40^oC e 100% UR e o resultado obtido foi de 5,9 MPa, com modo de falha 100% coesiva. Sabe-se que a umidade relativa do ar pode iniciar um processo de hidrólise e degradação dos materiais poliméricos, por este motivo foi realizado o teste em combinação de umidade e uma dada temperatura para prever futuras ocorrências e o que notou nos resultados obtidos foi que a temperatura exerceu pouca influência sobre o adesivo.

O último corpo de prova foi submetido à exposição de 1000 horas em salt spray ou névoa salina e o resultado obtido foi de 6,5 MPa, com falha 100% coesiva. Para condições mais críticas e severas como degradações, corrosões, resistência e de forma a reduzir a vida

útil dos materiais utiliza-se o método de salt spray e nesse contexto os resultados obtidos mostrou que a junta adesiva foi eficiente podendo ser utilizada para veículos em regiões litorâneas.

Na tabela 2 apresenta a média dos resultados obtidos da resistência de cisalhamento das amostras dos substratos de alumínio com e-coat.

Tabela 2: Resultado da resistência de cisalhamento com chapa de alumínio com e-coat

Condições	Processo pré-colagem	Resultados (Mpa)	Modo de falha	Figura
Cura inicial 168 h 23°C / 50% UR	Lixamento, limpeza com heptano, primer transparente e adesivo	6.4	100% CF-PU	
Estufa 336 h / 90°C	Lixamento, limpeza com heptano, primer transparente e adesivo	5.5	100% CF-PU	
Umidade 336h 40°C / 100% UR	Lixamento, limpeza com heptano, primer transparente e adesivo	6.4	100% CF-PU	
Salt Spray 1000 h	Lixamento, limpeza com heptano, primer transparente e adesivo	5.4	100% CF-PU	

No corpo de prova por cura inicial foi ensaiado para avaliação da resistência ao cisalhamento após 168 h, 23^oC e 50% UR e obteve o resultado 6,4 MPa e com modo de falha 100% coesiva, demonstrando que força adesiva, foi gerada através de uma ótima interação entre o adesivo e o substrato.

O segundo corpo de prova foi submetido à exposição de 336 horas em uma estufa aquecida à 90⁰C e o resultado obtido foi de 5,5 MPa, com modo de falha 100% coesiva. O resultado na tabela 1 foi abaixo de outros resultados, mas em comparativo com a tabela 1 os valores estão muito próximos.

O terceiro corpo de prova foi submetido a umidade relativa do ar com exposição há 336 horas, 40⁰C e 100% UR e o resultado obtido foi de 6,4 MPa, com modo de falha 100% coesiva. Nota-se que a camada de e-coat em combinação de umidade e uma dada temperatura exerceu pouca influência sobre o adesivo e o substrato, aumentando o resultado da resistência ao cisalhamento em relação a tabela 1.

O último corpo de prova foi submetido a exposição de 1000 horas em salt spray ou névoa salina e o resultado obtido foi de 5,4 MPa, com falha 100% coesiva. Os resultados obtidos mostraram que a junta adesiva foi eficiente, porém mais baixo em relação aos resultados da tabela 1, devido a corrosão do substrato.

O adesivo poliuretano monocomponente, quando exposto a umidade relativa do ar, apresentam variações importantes como por exemplo: se um junta adesiva estiver exposta a 70% UR a um período de tempo menor que 72 horas, a resistência de cisalhamento será elevado em um curto espaço de tempo, devido a formação de segmentos rígidos do tipo poliuréia entre o adesivo e o substrato, porém ocorre um decréscimo na ruptura tonando mais quebradiço, mas se a mesma junta adesiva for exposta a 50% UR o mesmo levará um período maior para ter uma boa resistência de cisalhamento, esse comportamento é explicado pela cinética da cura do adesivo sob exposição de diferentes UR. Mas quando o adesivo exposto por um período entre 72 horas e 96 horas à 70% UR, ocorre um favorecimento da cura superficial, como uma camada protetora do adesivo chamada de pele, dificultando a entrada de água, a cura do adesivo é de fora para dentro com taxa de milímetro por dia ou por hora. Os fatores que mais influenciam o adesivo é o tempo de exposição e a umidade (FLORES, 2015). Existem outros fatores que pode influenciar nos resultados da resistência de cisalhamento como o a baixa umidade relativa do ar e também a quantidade de adesivo aplicado (excesso) que pode gerar microbolhas de CO₂, resultando em espaços vazios e afetando as propriedades mecânicas, considerando que a matéria prima utilizada na fabricação do adesivo como os catalisadores podem afetar a liberação de CO₂ durante a reação de grupo NCO e H₂O (QUINI, 2011).

A interação entre o adesivo e o substrato foi muito bem sucedida, pois os resultados obtidos apresentarem o rompimento do adesivo, ou seja, a força coesiva foi menor que a do substrato, evidenciado a boa escolha de adesivo para o substrato e os valores de resistência de

cisalhamento podem ser previamente determinados pelo fabricante do produto, nesse processo foi estipulado o mínimo de 2,5 MPa, logo então os resultados estão dentro dos parâmetros de aplicação, pois a média da resistência de cisalhamento entre as duas tabelas foi de 5.9 MPa (média aproximada de 60 kgf/cm²). Outro dado importante é que o teste de estufa à 90^o C não alterou a forças de resistências de cisalhamento do adesivo, mas um ponto a ser tratado com muito cuidado são as evidências de oxidações na chapa de alumínio com e sem e-coat.

5 CONCLUSÃO

O trabalho realizado do adesivo poliuretano no processo de colagem no substrato de alumínio foi muito satisfatório, demonstrou que a escolha do adesivo juntamente com o substrato apresentou um desempenho substancial em diferentes condições e que a relação entre a molhabilidade e adesão estão ligados ao angulo da superfície de contato do substrato que são medidas pela resistência ao cisalhamento, no qual apresentou modo de falha coesiva em todos os corpos de provas, também foi possível verificar as vantagens do adesivo como: distribuição uniforme de tensão, resistente a água e a solvente depois da cura, resistência mecânica, redução de peso, maior absorção de impactos e vibrações nas carrocerias, ruídos, menor custo, não necessita de equipamentos específicos para mistura dos componentes, maior alongamento em relação ao PU bicomponente ou de base epóxi e acrílica, fácil aplicabilidade, boa adesividade e coesão e o poder de união em diferentes substratos, tornando adequado para o uso de colagem de peças automotivas presente neste trabalho.

O desenvolvimento deste trabalho presenciou métodos inovadores para grandes montadoras automotivas de veículos e encarroçadoras, oferecendo redução de peso, ganho de resistência mecânica, custo, melhorias nos processos industriais na redução de tempo de preparação e na redução contaminantes (poeira).

O estudo é de grande relevância para área acadêmica, possibilitou a quebra de paradigma referente aos adesivos poliuretanos monocomponente e suas interações químicas e o comportamento mecânico em relação ao adesivo.

As maiores dificuldades encontradas no presente estudo, foi em relação a disponibilidade de materiais e equipamentos, impossibilitando a realização de novos ensaios. reológicos, de tração, descascamento, compressão, torção e as análises termogravimétricas.

Para trabalhos futuros devem levar em consideração os materiais vencidos que não podem ser mais revalidados, novos testes de adesivos poliuretano sem a utilização de primer, novos ensaios reológicos, de tração, descascamento, compressão, torção e as análises termogravimétricas.

REFERÊNCIAS

- ADDERLEY, C. S. Adhesive bonding. **Mat.Design.**, v.9, n.5, p.287-293, 1988.
- AGGER; R.T. Survey of polyurethane adhesive, **International Journal of Adhesive and Adhesive**, v. 4, p. 151-152, 1984.
- BALDAN, A. Review Adhesively bonded joints in metallic alloys, polymers, and composite materials: Mechanical and environmental durability performance, **Journal of Materials Science**, v. 39, p.4729-4797, 2004.
- BIEKERMAN, J.J. **The science of adhesive joints**, s. ed., New York, Academic Press, 1961.
- CONTRAN – Conselho Nacional de Trânsito. **Resolução nº 311**. Disponível em <http://www.denatran.gov.br>, acesso em 27/08/2021.
- COSTA, Wanderlei da. **Comportamento das forças de adesão selante de silicone e do mastic butílico sob o efeito da radiação ionizante**. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 2012
- DALMOLIN, C.; GONÇALVES, F.F.; PACHEKOSKI, W. M. Avaliação da remoção da camada primer num processo de pintura automotiva, efeitos econômicos e impactos ambientais, *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v. 15, p. 3045-3054, 2013.
- EDWARDS, B.H. Polyurethane Structural Adhesives, HARTSHORN, S.R. Ed. In: **Structural Adhesives – Chemistry and Technology**. New York: Plenum Press, 1986, cap. 4, p. 18.
- EDWARDS, K.L. A brief insite into the selection and use of engineering adhesives for preliminary joint design. **Mat. Design.**, n.19, p.121-123, 1998.
- FLEISCHMANN, W., GARNICH, F., LENNOX, A., MAYER, W., COCCO, J., FORGACH, A.D., HEATON, J.J., McNICKLE, J.A., NOLAN, D.A., O'REILLY, C., PERKINS, J.G. **Loctite worldwide design handbook**. Rocky Hill: Loctite North America, Connecticut, USA, p. 463, 1997.
- FLORES, Camila Campos. **Propriedades reológicas e resistência ao cisalhamento de juntas adesivas preparadas com adesivo poliuretano monocomponente para aplicações automotivas**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), São José dos Campos, 2015.
- JEANNE, Letícia da Silva Marques. **Desenvolvimento de adesivos Nanocompósitos de Poliuretano à Base de Óleo de Mamona**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2009.
- HART-SMITH, L.J. A peel-type durability test coupon to assess interfaces in bonded, co-bonded, and co-cured composite structures. **International Journal of Adhesion and Adhesive**, v. 19, p. 181-191, 1999.

KINLOCH, A.J. **Adhesion, and adhesives – Science and Technology**. Chapman and Hall, 1987, p.460.

KINLOCH, A.J.; LITTLE, M.S.G., WATTS, J.F. The role of interphase ends the environmental failure of adhesive joints. **ACTA MATER.**, v. 48, p.4543-4553, 2000.

MALUCELLI, G.; PRIOLLA, A.; FERRERO, F.; QUAGLIA, A.; FRIGIONE, M.; CARFAGNA, C. Polyurethane resin-based adhesives: curing reaction and properties of cured systems. **International Journal of Adhesion and Adhesive**. v. 25, p. 87-91, 2005.

PAPADAKIS, L.; VASSILIOU, V.; MENICOU, M.; CHIEL, M.; DILGER, K. Adhesive Bonding on Painted Car Bodies in Automotive Production Lines: Alternatives and Cost Analysis. **Proceedings of the World Congress on Engineering**, V.II, London, 2012.

PARKER, B.M. Adhesive bonding of fiber-reinforced composites. **Int.J. Adhesion and Adhesives**, v.14, n.2, p.137-143, 1994.

QUINI, J. G.: **Adesivos estruturais uretânicos aplicados a combinação de compósitos, plásticos e metais**. Tese (Doutor em Tecnologia Nuclear-Materiais), Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2011.

SEGURA, D.M.; NURSE, A.D.; McCOURT, PHELPS, R.; SEGURA, A. Chemistry of Polyurethane Adhesives and Sealants. In: COGNARD, P. Ed. **Adhesives and Sealants. Basic Concepts and High-Tech Bonding**. Versailles: Elsevier, cap. 3, p. 101-162, 2005.

ROSENBERG, S.A.; YAO, H.; BOVE, T.; MAURIK, A.V.; TSCHAN, H.P.; BLANK, N. **Polyurethane adhesive for windshield applications**. US Patent, 8.512.506 B2, 2013.

SCHMATLOCH, S.; MILLS, R.J.; STEINER, R.; ZUEGER, E. **Method of preparing glass and ceramic enamels on glass for adhesive bonding**. US 20090260742 A1, 2009.

THELEN, E. **La unión adhesiva**. In: SKEIST, I. (Ed.) Manual de adhesivos. México: Compañía Editorial Continental. México, p. 43-56, 1966.

VILAR, W.D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. 3ª Ed., Vilar Consultoria, Rio de Janeiro, 2002.