

UNIVERSIDADE FEEVALE

LEANDRO BLUME

**AVALIAÇÃO DE PIGMENTOS BASE POLIOL
EM SOLADOS DE POLIURETANO**

Novo Hamburgo

2012

LEANDRO BLUME

**AVALIAÇÃO DE PIGMENTOS BASE POLIOL
EM SOLADOS DE POLIURETANO**

Trabalho de Conclusão do Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Industrial Química pela Universidade FEEVALE.

Professora Orientadora: Dr^a Viviane de Lima

**Novo Hamburgo
2012**

LEANDRO BLUME

Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Industrial Química, com título “**Avaliação de pigmentos base poliol em solados de poliuretano**”, submetido ao corpo docente da Universidade Feevale, como requisito para obtenção do Grau de Bacharel em Engenharia Industrial Química.

Aprovado por:

Prof^a. Dr^a. VIVIANE DE LIMA
Professora Orientadora - Universidade Feevale Universidade Feevale

Prof. Dr. FABRICIO CELSO
Banca Examinadora - Universidade Feevale Universidade Feevale

Prof^a. Dr^a. VANUSCA DALOSTO JAHNO
Banca Examinadora - Universidade Feevale Universidade Feevale

Sr. FABIANO KAFER
Banca Examinadora – Grupo Herval

Novo Hamburgo, 25 de Junho de 2012

Agradecimentos

"A cada vitória o reconhecimento devido ao meu Deus, pois só Ele é digno de toda honra, glória e louvor"

Senhor, obrigada pelo conclusão de mais essa etapa.

À minha família, pelo amor e apoio de sempre. Meus pais, meus irmãos, e minha namorada, que me deram forças pra trilhar este caminho e me aturaram nos momentos de "stress" e "chatice".

A todos os meus amigos queridos, de perto e de longe, a minha eterna gratidão.

Aos meus colegas de trabalho , pela oportunidade e conhecimentos adquiridos.

A minha orientadora Dr^a Viviane de Lima, muito obrigado pelo conhecimento, pelo apoio, e por estar sempre disposta a ajudar a qualquer hora.

A todos que já falei, agradeço por acreditarem no meu potencial, na minha profissão e nas minhas ideias.

Sem vocês nada disso seria possível.

RESUMO

A restrição ao uso de produtos que contenham ftalatos vem crescendo significativamente, principalmente na Europa, mas esta tendência tende a se tornar global. Para tanto é necessário que as empresas se adaptem a esta mudança e apresentem alternativas ao uso deste produto. Nos pigmentos utilizados na fabricação de solados de poliuretano têm-se como alternativa ao ftalatos o uso de óleo vegetal, e de forma bem menos difundida, o uso de pigmentos base polioli poliéster. Neste sentido verificou-se uma boa oportunidade para estudar os efeitos proporcionados pela utilização dos pigmentos base polioli poliéster em relação aos pigmentos base óleo vegetal.

Neste trabalho foram estudadas formulações com ambos os tipos de pigmentos em dois sistemas isocianato/polioli (Duro e Macio) e em diferentes faixas de densidade. Foram realizadas análises mecânicas, térmicas e de infravermelho (IV). Os resultados das análises mecânicas demonstraram que os materiais produzidos com pigmento base polioli não apresentaram mudanças significativas em relação aos materiais produzidos com pigmentos base óleo vegetal, apresentando um desempenho inferior em alguns dos testes realizados, situação esta possivelmente co-relacionada a razão isocianato/ polioli proporcionada pela adição do polioli contido no pigmento base polioli. A partir das análises térmicas e de Espectroscopia de IV, pode-se observar que os materiais produzidos com ambos os pigmentos apresentaram comportamentos similares, não apresentando variações em relação ao que está previsto na literatura. A partir dos resultados deste trabalho, verifica-se que o sistema base polioli do pigmento apresentou resultados similares ao base óleo vegetal qualificando-o assim para ajustes na formulação e novos testes, necessários para uma análise definitiva quanto a viabilidade da substituição do produto atualmente em uso.

Palavras-chave: PU (poliuretano), Polioli, Solados, Pigmentos

ABSTRACT

The restriction on the use of products containing phthalates has been growing significantly, especially in Europe, and this inclination is disposed to become global. This requires companies to adapt to this change and provide alternatives for using this product. For pigments used in the production of polyurethane shoe soles there is an alternative to the use of phthalates, the vegetable oil and a much less widespread use of pigments based on polyester polyol. In this regard there has been an opportunity to study the effects provided by the use of pigments based on polyester polyol in relation to the vegetable oil based pigments.

There were studied formulations with both kinds of pigments in two systems isocyanate / polyol (hard and soft segments), and different density ranges. Was realized mechanical, thermal and infrared analyses. The results of mechanical analysis showed that producing of materials with pigment polyol based doesn't show significant changes in relation to materials produced with vegetable oil based, showing a lower performance in some tests, a situation possibly co-related to the ratio isocyanate / polyol provided by the addition of polyol contained in the pigment polyol based. From the thermal analysis and IR spectroscopy, is possible to detect that the material produced with both pigments show similar behavior, with no significant variations related to what is provided in the literature. From the results of this work, it appears that the system polyol based show similar results to the vegetable oil base, it thus becomes qualified for adjustments in the formulation and new tests, necessary for a definitive analysis regarding viability of replacing the product currently used.

Key Words: PU (Polyurethane). Polyol. Soles. Pigments

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da reação de formação do poliuretano.	15
Figura 2 – Representação da Estrutura Molecular do Polioliol Poliéster.	17
Figura 3 – Representação da Estrutura química do Difenilmetano Diisocianato.	18
Figura 4 – Injetoras de solados de PU tipo carrossel.	22
Figura 5 – Modelos de solados utilizados nos ensaios.	26
Figura 6 – Placas para testes mecânicos.	26
Figura 7 – Durômetro Bareiss – Shore A.	30
Figura 8 – Pontos de medida da dureza Shore A.	30
Figura 9 – Medidas do corpo de prova.	31
Figura 10 – Preparação dos corpos de prova.	32
Figura 11 – Máquina universal de ensaios.	32
Figura 12 – Medidas do corpo de prova.	33
Figura 13 – Valores de Dureza Shore A determinados no material Duro.	39
Figura 14 – Valores de Dureza Shore A determinados no material Macio.	40
Figura 15 – Resultados do Ensaio de Tensão de Ruptura.	41
Figura 16 – Resultados do Ensaio de Alongamento.	42
Figura 17 – Resultados do Ensaio de Resistência ao Rasgo.	43
Figura 18 – Gráficos da análise de TGA.	45
Figura 19 – Espectros de IV: D-OV-0,40 Material Duro - Pigmento base Óleo Vegetal - Densidade 0,40 g/cm ³ ; D-POLIOL-0,40 Material Duro-Pigmento base Polioliol - Densidade 0,40 g/cm ³ ; M-OV-0,45 Material Macio - Pigmento base Óleo Vegetal - Densidade 0,45 g/cm ³ ; M-POLIOL-0,45 Material Macio-Pigmento base Polioliol - Densidade 0,45 g/cm ³ ;	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades típicas de polióis poliésteres (VILAR, 2004).....	17
Tabela 2 – Lista de Amostras de Solados de PU.....	27
Tabela 3 – Resultados da avaliação da Densidade.....	38
Tabela 4 – Resultados da análise de Dureza Shore A.....	39
Tabela 5 – Resultados da análise de Tensão de Ruptura.....	40
Tabela 6 – Resultados da análise de Alongamento de Ruptura.....	41
Tabela 7 – Resultados da análise de Resistência ao Rasgamento.....	42
Tabela 8 – Resultado das análises de TGA.....	44
Tabela 9 – Temperaturas de Transição Vítreas (T_g).	45

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	11
OBJETIVOS	13
OBJETIVO GERAL	13
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
1 REFERENCIAL TEÓRICO	14
1.1 POLIURETANOS	14
1.2 POLIÓIS	16
1.3 ISOCIANATOS	17
1.4 ADITIVOS	18
1.4.1 Corantes e Pigmentos	18
1.4.1.1 Pigmentos Orgânicos	19
1.4.1.2 Pigmentos Inorgânicos	20
1.4.2 Processo de Dispersão de Pigmentos	20
1.4.3 Substâncias Restritas	21
1.5 PROCESSO PRODUTIVO DE SOLADOS DE POLIURETANO	21
2 MATERIAIS E MÉTODOS	25
2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	25
2.1.1 Tipos de material	25
2.1.2 Pigmentos	27
2.1.3 Densidade	27
2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	28
2.2.1 Ensaio Mecânicos	29
2.2.1.1 Determinação de Densidade de Solados de PU	29
2.2.1.2 Determinação da Dureza Shore A	29
2.2.1.3 Determinação da Tensão e do Alongamento na Ruptura	31
2.2.1.4 Determinação da Resistência ao Rasgamento	33
2.2.2 Análise Térmica	34
2.2.2.1 Análise Termogravimétrica - TGA	35
2.2.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC	35
2.2.3 Espectroscopia no Infravermelho - IV	36
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37

3.1 ENSAIOS MECÂNICOS	37
3.1.1 Determinação de Densidade de Solados de PU	37
3.1.2 Determinação da Dureza Shore A.....	38
3.1.3 Determinação da Tensão e do Alongamento na Ruptura	40
3.1.4 Determinação da Resistência ao Rasgamento	42
3.2 ANÁLISE TÉRMICA.....	43
3.2.1 Análise Termogravimétrica - TGA	44
3.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC	45
3.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO - IV	46
3.4 PERSPECTIVAS FINANCEIRAS	47
CONCLUSÕES	49
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
ANEXOS	55

INTRODUÇÃO

Os poliuretanos são uma classe de materiais de grande versatilidade, estando presente em nosso dia a dia e nas mais variadas aplicações: na construção civil, indústria automobilística, indústria moveleira, vestuário, na fabricação de calçados, peças técnicas em geral, entre outras tantas aplicações.

Na região do Vale do Rio dos Sinos sua utilização é bastante diversificada, mas devido à concentração do polo calçadista nesta região a utilização do poliuretano para a fabricação de solados é bastante significativa, mesmo após a crise do setor, vivida no início dos anos 2000. Neste período, os fabricantes que antes tinham o mercado externo como fonte de receita, tiveram que buscar no mercado interno uma forma de manterem seus negócios. Apesar disto, algumas empresas ainda conseguiram sobreviver e manter-se no segmento de exportações, principalmente com o mercado europeu. Esta situação obrigou aos fabricantes a cada vez mais permanecerem cuidadosos aos requisitos do mercado internacional, e um dos pontos fundamentais no que diz respeito ao alinhamento as práticas internacionais é quanto à não utilização de certas substâncias restritas. A fabricação de calçados com solados de poliuretano também se viu obrigada a se adequar as normas europeias, e uma das situações onde houve forte atuação foi quanto à restrição do uso de ftalatos, matéria prima utilizada na fabricação dos pigmentos que servem para colorir os solados fabricados em poliuretano.

Esta nova necessidade fez com que houvesse novos desenvolvimentos objetivando a fabricação de pigmentos livres de ftalatos. Algumas alternativas de pigmentos compostos de óleo vegetal e livres de ftalatos foram apresentadas e já estão em uso, atendendo assim a legislação europeia, porém a busca por materiais que melhorem as propriedades dos solados de poliuretano é permanente.

Uma alternativa apresentada neste setor é a de pigmentos fabricados com base polioliol, que no caso do poliuretano também constitui uma das matérias primas para sua fabricação. A utilização deste tipo de produto ainda não está bem difundida no Brasil, mas acredita-se que este fator possa contribuir para a melhoria das propriedades dos solados.

O presente estudo, que foi desenvolvido em uma empresa que fabrica injetados de poliuretano, situada na região do Vale dos Sinos, no Rio Grande do Sul,

trata da utilização de um pigmento fabricado com base poliol frente ao pigmento fabricado a partir de óleo vegetal, atualmente em uso.

Finalmente será realizada a verificação das perspectivas financeiras da utilização do pigmento base poliol em comparação ao de base óleo vegetal.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Avaliar a utilização de pigmentos base polioli em solados de poliuretano.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Comparar o resultado obtido na injeção de solados de poliuretano utilizando-se de pigmentos produzidos através de bases distintas;

Verificar se a substituição do pigmento base óleo vegetal pelo pigmento base polioli altera as propriedades mecânicas dos solados de poliuretano;

Avaliar prós e contras da utilização do pigmento base polioli em relação ao base óleo vegetal;

Avaliar possibilidade de efetivar o pigmento base polioli como material alternativo ao pigmento base óleo vegetal, atualmente utilizado;

Analisar a homogeneidade do produto final;

Avaliar as perspectivas financeiras da utilização desta nova matéria prima.

1 REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 POLIURETANOS

Os poliuretanos (PU's) são uma classe de materiais de grande versatilidade e variada gama de aplicações. Obtido a partir de diferentes combinações de componentes básicos, é um material de elevado peso molecular, que pode se apresentar como sólido ou expandido, flexível, semirrígido ou rígido (ABIQUIM, 2012).

A reação de poliadição dos diisocianatos com glicóis, obtida por Otto Bayer e colaboradores da Ferbenindustri, em 1937 na Alemanha, caracterizam a descoberta do PU. Já em 1940, patentes da DuPont, descrevem o uso de produtos obtidos pela reação de poliisocianatos com vários glicóis, resinas alquídicas, poliamidas, poliésteres, diaminas e poliésteramidas. Em 1946 houve uma forte retomada do crescimento da indústria do PU que havia sido interrompido devido a II Guerra Mundial. Em 1950, avanços na produção de elastômeros de poliuretano foram anunciados pela Bayer e, em 1952, foi anunciada a instalação da primeira fábrica de espuma flexível na Alemanha, e entre os anos de 1952 e 1954, diversos sistemas poliéter/poliisocianato foram desenvolvidos. Neste período também houve melhorias nas propriedades elastoméricas dos PU, fato este devido a disponibilidade comercial do tolueno diisocianato (TDI) (DZIERZA, 1978; CHATTOPADHYAY, 2007; SUBRAMANI, 2007; NETO, 2010).

A partir dos anos de 1960 a utilização do PU se difundiu rapidamente entre os diversos setores da economia mundial. Ainda nos anos de 1960 sua principal utilização era verificada através do emprego de espumas rígidas como isolante térmico e já na década posterior as espumas semi-flexíveis e semi-rígidas revestidas com material termoplástico tiveram utilização bastante difundida na indústria automobilística. A tecnologia de Moldagem por Injeção e Reação (RIM) teve início na década de 80, encontrando grande aceitação na fabricação de peças externas automotivas recebendo então grande importância comercial. Entre os anos de 1990 e 2001 a aplicação do PU difunde-se ainda mais, com fabricação de cateteres de uso médico e na fabricação de rodas, inicialmente para bicicletas e depois para automóveis (DZIERZA, 1978; SUBRAMANI, 2007; NETO, 2010).

Por meio de técnicas sintéticas apropriadas consegue-se obter uma ampla quantidade de materiais, que apresentam também grande variedade de propriedades físicas e químicas possibilitando uma diversidade de aplicações, entre elas, na indústria moveleira, construção civil, indústria automobilística, em refrigeração – cadeia do frio, indústria calçadista, no desenvolvimento de materiais esportivos, na área da saúde, entre outras. Esta vasta possibilidade de aplicações é explicada pelo fato dos poliuretanos serem materiais de alto desempenho, cujas propriedades permitem a fabricação de materiais de durezas e tenacidade combinadas com flexibilidade à baixa temperatura e excelente resistência química, a solventes, à abrasão e à hidrólise, além de possuir resistência também ao ataque de fungos (DODGE, 2003; VILAR, 2004; MONDAL, 2006; SUBRAMANI, 2007; ABIQUIM, 2012).

Estima-se que em 2010 o mercado dos PU's, tenha atingido um consumo mundial da ordem de 16 milhões de toneladas, ocupando a sexta posição, com cerca de 5% do mercado dos polímeros mais vendidos no mundo comprovando ser um dos produtos mais versáteis usados na indústria (POLIURETANOS, 2012).

Os PU's são obtidos a partir de reação química de policondensação de um isocianato (di ou polifuncional) com um polioli (polímeros de diversas funções com grupos hidroxila terminais) e outros reagentes como: agentes de cura ou extensores de cadeia, contendo dois ou mais grupos reativos; catalisadores; agentes de expansão; surfactantes; cargas; etc. Basicamente a reação de obtenção de poliuretano é apresentada na Figura 1 (MIRANDA, 2007).

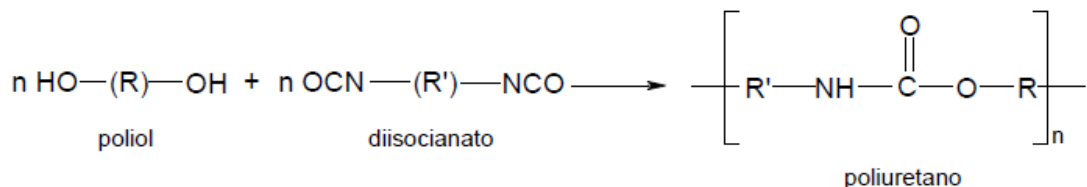


Figura 1 – Representação da reação de formação do poliuretano.

Fonte: LIMA, 2007

A grande variedade de poliuretanos existentes, que permite obter uma infinita variedade de compostos com diferentes propriedades químicas e físicas, está diretamente relacionada com os reagentes utilizados em sua síntese. A flexibilidade apresentada pelas diferentes classes de polióis que juntamente com o grupamento

diisocianato que formam o grupo uretano, permitem a escolha do tipo de polioli e isocianato mais adequado para fabricação de um produto que atenda a aplicação desejada. Os compostos contendo hidroxilas podem variar quanto ao peso molecular, natureza química e funcionalidade. Os isocianatos podem ser aromáticos, alifáticos, ciclo-alifáticos ou policíclicos (DODGE, 2003; LIMA, 2007; ABIQIM, 2012).

Os poliuretanos podem se apresentar tanto na forma de um termoplástico, termofixo, elastômero ou fibra, na forma expandida ou não, dependendo da estrutura química e da funcionalidade dos reagentes empregados na formulação do polímero (KIPPER, 2008). Os PU's são copolímeros em blocos, constituídos por fases rígidas e flexíveis. A reação entre o diisocianato e os extensores de cadeia forma a fase rígida, enquanto que o polioli é responsável pela fase flexível (PACHECO, 2006).

1.2 POLIÓIS

O termo polioli é a abreviatura para álcoois polifuncionais. As características mais importantes desta classe de materiais são a funcionalidade e a massa molecular. A funcionalidade pode variar de 1,8 a 4,0 e a massa molar dos polióis pode variar entre 200 e 10.000 g/mol, dependendo da aplicação. As principais classes de polióis são os poliéteres, poliésteres e polióis modificados (SILVA, 2008). Outros tipos de polióis, tais como policarbonatos, policaprolactonas e poliaminas podem ser usados na síntese de uretanos, quando se requerem propriedades específicas características destes materiais reagentes (LIMA, 2007).

A estrutura molecular do polioli usado na síntese dos poliuretanos irá influenciar em propriedades como flexibilidade e dureza, além de algumas características de processamento. Polióis de alta funcionalidade promovem a formação de ligações cruzadas, o que confere aos materiais finais propriedades como rigidez, dureza e resistência química. Polióis alifáticos acrílicos conferem aos materiais boa estabilidade à luz, enquanto grupos aromáticos apresentam desvantagem neste sentido, porém boa resistência química (OLIVEIRA, 2008).

Os polióis poliésteres (Figura 2), utilizados na fabricação dos solados normalmente, são fabricados pela reação de policondensação de um diácido com excesso de um dioli (VILAR, 2004).

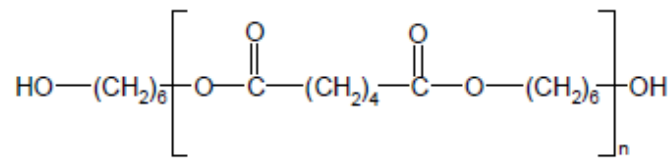


Figura 2 – Representação da Estrutura Molecular do Polioli Poliéster.

Fonte: LIMA, 2007

Devido à polaridade do grupo carbonila, os poliésteres apresentam forças intermoleculares mais intensas, conferindo assim aos produtos finais propriedades como resistência à ruptura e ao impacto, resistência a solventes e ácidos, e também estabilidade à luz. (BILLMEYER, 1984). Algumas das propriedades dos polióis poliésteres em diferentes tipos de aplicações são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades típicas de polióis poliésteres (VILAR, 2004).

Aplicação	Espuma flexível	Espuma semirrígida	Espuma rígida	Solados	Elastômeros
Composição	ácido adípico, dietileno glicol, trimetilol propano	ácido adípico, ácido ftálico, 1,2-propileno glicol, glicerina	ácido adípico, ácido ftálico, ácido oleico, trimetilol propano	ácido adípico, etileno glicol, dietileno glicol	ácido adípico, etileno glicol, 1,4-butano diol
Peso molecular	2400	1000	930	2000	2000
Nº de OH (mg KOH/g)	57 - 63	205 - 221	350 - 390	52 - 62	52 - 58
Teor de OH (meq/g)	1,1	3,8	6,6	1,1	1,0
Funcionalidade média	2,7	3,8	6,2	2,1	2,0
Viscosidade a 75°C(mPa.s)	950 - 1100	570 - 750	1300 - 1550	500 - 700	500 - 600
Nº. de acidez (max)	1,5	2,8	1,0	0,4	1,0
Densidade a 75°C(g/cm)	1,15	1,15	1,1	1,15	1,17

1.3 ISOCIANATOS

Altamente reativos e podendo se apresentar na forma líquida ou sólida, os isocianatos são capazes de criar vários produtos quimicamente diferentes quando combinados com substâncias funcionais como álcool (-OH) e amina (-NH) (OLIVEIRA, 2008). Os isocianatos apresentam ao menos dois grupos NCO por molécula e estes são os responsáveis pela reação com compostos que possuam átomos de hidrogênio ativo, como os polióis, a água, os extensores de cadeia, etc (VILAR, 2004).

Dentre os isocianatos usados comercialmente, utiliza-se o difenilmetano diisocianato (MDI) (Figura 3) para a fabricação de solados de PU. O MDI é um sólido branco ou amarelado, com ponto de fusão na temperatura aproximada de 38 °C.

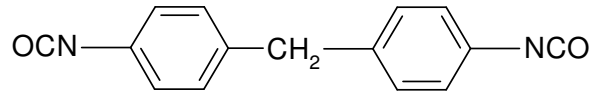


Figura 3 – Representação da Estrutura química do Difenilmetano Diisocianato.

Fonte: OLIVEIRA, 2008

1.4 ADITIVOS

Os aditivos ou agentes auxiliares atuam no controle da velocidade de reação e das características do produto final. A adição de catalisadores influencia ou controla a velocidade das reações, podendo ainda ser utilizados agentes antienvelhecimento, estabilizantes, extensores de cadeia, surfactantes, plastificantes, corantes e pigmentos, desmoldantes, entre outros (VILAR, 2012). Como a análise dos resultados proporcionados pela utilização de dois tipos distintos de pigmentos são o objeto de estudo deste trabalho, somente esta classe de aditivos será aprofundada na sequência.

1.4.1 Corantes e Pigmentos

Os elementos e substâncias que proporcionam coloração aos materiais e objetos são divididos, de acordo com a estrutura química, em corantes inorgânicos e orgânicos. A designação pigmento ou corante se dá em função de como o corante se comporta em um meio específico. Portanto a distinção entre pigmento e corante não é rígida e uma única substância pode ser tanto um pigmento quanto um corante ao mesmo tempo (NETZSCH, 2012).

Os corantes ou anilinas são produtos de natureza orgânica ou inorgânica, completamente solúveis em seu meio, este, normalmente água ou solventes orgânicos, que conferem cor, mas não conferem opacidade (poder de cobertura) à tinta, ou seja, propiciam a formação de um filme colorido e transparente. Eles são

usados, por exemplo, na coloração de têxteis (tinturas têxteis), plásticos e fibras plásticas e como substâncias cromofotográficas em tecnologia de alimentos, a exemplo do beta caroteno, utilizado em refrigerantes (CARMO, 2007; NETZSCH, 2012).

Pigmentos são produtos constituídos de partículas sólidas que são insolúveis em seu meio e, portanto devem ser finamente dispersos em um agente espessante. Quando dispersos, conferem cor e opacidade (poder de cobertura). Em alguns casos tem função anticorrosiva, podendo ser orgânicos e inorgânicos (CARMO, 2007; NETZSCH, 2012).

A coloração dos solados de PU pode ser realizada através do recobrimento camada externa das peças produzidas com tinta, ou através da coloração da mistura reagente. Esta última é realizada utilizando-se pastas, feitas com polióis ou plastificantes, e pigmentos orgânicos ou inorgânicos que é adicionada à formulação utilizada. Os PU's baseados em isocianatos aromáticos, como anteriormente comentado, tendem a amarelar sob exposição à luz do dia. Assim, para esconder falhas no revestimento de artigos de PU causadas pela radiação UV, pode ser utilizada pigmentação com negro de fumo ou absorvedores de radiação UV (VILAR, 2004).

1.4.1.1 Pigmentos Orgânicos

Os pigmentos orgânicos apresentam estruturas mais complexas que os inorgânicos, são obtidos através de sínteses orgânicas complexas e apresentam tamanho de partículas muito pequeno. Contêm grupos cromóforos, ou seja, que tem a capacidade de absorver radiação em um determinado comprimento de onda determinando sua cor. Os pigmentos do grupo AZO, caracterizado pela ligação (R'-N=N-R") constitui o maior grupo de pigmentos orgânicos e são os mais utilizados pela indústria de tintas. Fazem parte deste grupo as ftalocianinas e dioxazinas (CARMO, 2007).

1.4.1.2 Pigmentos Inorgânicos

Em geral, são espécies químicas mais estáveis que estruturas orgânicas, o que lhes confere maior resistência a raios ultravioletas. Como exemplo, tem-se o negro de fumo, o óxido férrico, o óxido de cromo e o dióxido de titânio (TiO_2). Este último introduzido na indústria de tintas em 1920 e que é até hoje, o principal pigmento branco usado na fabricação de tintas (CARMO, 2007).

O negro de fumo, substância presente nos pigmentos que serão utilizados neste estudo, apesar de ser composto exclusivamente por carbono, também é considerado um pigmento inorgânico de grande destaque. Devido as suas excelentes características, dentre os pigmentos de coloração preta é mais usado, tanto na combinação com outros pigmentos, como pérolas e alumínio, quanto a sua utilização não combinada (puro). Pode ser obtido através da pirólise¹ ou combustão incompleta de materiais que contenham derivados de carbono (CARMO, 2007).

1.4.2 Processo de Dispersão de Pigmentos

O processo de dispersão de pigmentos inicia pelo processo de moagem, cuja finalidade é desaglomerar os grumos de pigmentos, transformando-os em micropartículas estáveis e homogêneas e assim provocar a sua dispersão na resina dissolvida (AZEVEDO, 2012).

Caso a fase líquida e o pigmento sejam imiscíveis, poderá haver floculação, causando a sedimentação, mudança de cor e brilho, além de alterações na viscosidade. Para impedir a floculação, esta dispersão deve ser estabilizada por agentes dispersantes, caso contrário, às partículas do pigmento atrairão uma à outra reconstituindo o aglomerado do pigmento, reduzindo a força e o brilho da cor (LANKEM, 2012).

¹ Ruptura da estrutura molecular pela ação do calor.

1.4.3 Substâncias Restritas

Presente no grupo dos ftalatos o Di Octil Ftalato (DOP), é um plastificante muito utilizado na fabricação de plásticos derivados de policloreto de vinila (PVC), proporcionando a estes, maior flexibilidade e maleabilidade. Sua utilização como meio de dispersão dos pigmentos utilizados na fabricação de solados também é bastante difundida (SÁ, 2011; PHTALATES, 2012).

Após estudos em roedores que demonstraram potencial carcinogênico e mutagênico de alguns ftalatos, restrições de uso destes para algumas aplicações foram determinadas. Para o IARC (*International Agency for Research on Cancer*), órgão científico ligado à Organização Mundial da Saúde, o DOP não pertence a este grupo, porém é crescente a restrição de uso desta substância como plastificante para polímeros e elastômeros no Mundo todo (MADALENO, 2009).

Observa-se que na União Europeia é cada vez maior a preocupação com produtos que contenham ftalatos. Os níveis aceitáveis deste tipo de substância determinados pela legislação europeia são cada vez menores e estendem-se desde a fabricação quanto à importação. Desta forma, a busca por plastificantes alternativos aos ftalatos no mercado mundial é crescente. O uso de plastificantes de origem vegetal tem sido efetivo, porém alternativas como a do uso de poliol como base para dispersão de pigmentos utilizados na fabricação de solados também têm sido estudadas (MADALENO, 2009).

1.5 PROCESSO PRODUTIVO DE SOLADOS DE POLIURETANO

O processo de moldagem por injeção e reação, sigla inglesa R.I.M., é um método de fabricação de artigos moldados a partir de componentes líquidos. Neste processo uma mistura de dois ou mais reagentes líquidos é injetada em um molde para formar um PU sólido. Os materiais fluem no molde preenchendo os vazios e reproduzindo a forma do molde. As pressões internas dos moldes atingem de 700 a 1400 kPa (VILAR, 2004).

No processo produtivo de solados de PU, os componentes do sistema são dosados e misturados em equipamentos, que operam sob baixa pressão e

posteriormente vertidos em moldes abertos, ou injetados em moldes fechados. A moldagem em moldes abertos é usada principalmente para produção de solados unitários, que são posteriormente afixados à parte superior do calçado, com um adesivo de PU. Este processo é também recomendado para a produção de calçados de formatos complexos. As máquinas injetoras (Figura 4), normalmente são do tipo carrossel e permitem a moldagem de solados de uma ou duas densidades (VILAR, 2004).



Figura 4 – Injetoras de solados de PU tipo carrossel.

Fonte: Do autor.

Na empresa onde este estudo foi realizado o processo RIM é usado para a fabricação de solados e diversas outras peças de poliuretano. As propriedades deste material que estimulam a sua utilização para este fim são a resistência à abrasão, à flexão e ao rasgo, a elasticidade e a flexibilidade mesmo em temperaturas baixas. A dureza e a densidade podem ser variadas dentro de uma faixa relativamente ampla, de acordo com as especificações desejadas. Podem ser produzidos calçados de baixo peso, como consequência da baixa densidade do solado. Os solados de PU são utilizados em calçados esportivos, sapatos masculinos de boa qualidade,

sapatos femininos de moda, entressolas, calçados de segurança, palmilhas especiais, etc.

Os estágios do processo RIM são:

a) Pré-condicionamento dos dois componentes líquidos, isto é, aquecimento e estabilização, sendo realizado em estufas de ar circulante, com aquecimento a vapor, a uma temperatura de 100°C por aproximadamente 12 horas e a estabilização em estufas semelhantes, porém nesta fase adota-se a temperatura de 45 à 60°C para o polioliol e 40 à 48°C para o isocianato, por no mínimo 8 horas até o momento de utilização na produção;

b) Formulação do componente polioliol, onde são adicionados os aditivos que darão as propriedades desejadas ao produto final. A mistura do polioliol deve ser realizada por 50 minutos sob agitação moderada que permita o movimento da massa por inteiro dentro do tambor. A etapa da mistura é importante devido aos glicóis, apresentarem densidade menor e serem pouco solúveis na resina poliéster, separando-se facilmente;

c) Carregamento dos componentes líquidos na máquina e acerto da relação de trabalho, ou seja, dosagem dos componentes nas proporções desejadas, conforme especificação do fornecedor do material.

d) Verificação das principais propriedades da mistura, como o tempo de creme², densidade livre³ e afundamento⁴. Estes testes são extremamente necessários para evitar problemas como rechupamento, quebra, contração ou expansão excessiva e problemas no visual do solado injetado.

e) Aplicação de desmoldante nas matrizes de solados;

f) Mistura das quantidades dosadas dos componentes em uma cabeça misturadora auto-limpante, para formar a mistura reagente;

g) Injeção da mistura reagente num molde preparado e condicionado termicamente, através de entrada desenhada para prevenir turbulência e evitar retenção de ar;

h) Um período de 150 a 210 segundos, dependendo do tipo de material e/ou tamanho do solado, para permitir a polimerização da mistura reagente e cura suficiente, para permitir a desmoldagem;

² O tempo de creme consiste no tempo necessário para que a reação entre os materiais inicie

³ A densidade livre consiste na verificação da densidade que o material atinge quando em crescimento livre

⁴ O afundamento é realizado com a aplicação de uma massa sobre um bolo (injeção em copo com crescimento livre) e verificação de quanto este afunda.

i) Desmoldagem da peça acabada, com o auxílio de ganchos e alicates especiais;

j) Refilagem, que é a retirada da rebarba utilizando-se máquinas apropriadas;

k) Desengraxe, que é a retirada do desmoldante, realizado por intermédio de máquinas que possuem um tambor rotativo onde são lavados os solados, e um destilador para a reciclagem do solvente (percloroetileno);

l) Acabamento, se necessário.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram avaliadas as propriedades obtidas em solados de poliuretano injetados por meio do sistema RIM, utilizando dois sistemas isocianato/poliol⁵, apenas variando nos pigmentos utilizados nestes. Destes pigmentos, um possui sua base em óleo vegetal e outro em polioli poliéster.

Para a realização deste estudo utilizou-se análises mecânicas e químicas. Finalmente foram analisadas as perspectivas financeiras referentes ao uso do pigmento base polioli.

2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para execução dos testes, realizou-se a injeção das amostras de solados de poliuretano, sendo utilizados dois modelos distintos destes, produzidos sob as mesmas condições de processamento, variando o tipo de material, o pigmento e a densidade.

2.1.1 Tipos de material

Os solados utilizados para os testes foram produzidos com dois sistemas isocianato/polioli distintos, sendo um deles denominados internamente como Duro e o outro como Macio. O primeiro, sendo um material mais rígido com dureza entre 80 a 90 SHORE A, característicos para produtos que necessitam maior resistência a deformação/ compressão, sem solicitação de flexionamento. O segundo possui dureza na faixa de 60 e 70 SHORE A, sendo característico para produtos onde o conforto e necessidade de flexionamento estão presentes, porém, devido a possibilidade de comercialização do produto resultante para regiões frias, este material não pode perder suas propriedades de flexionamento quando submetido a

⁵ Os sistemas para injeção de solados de poliuretano são compostos de uma combinação de Polioli e Isocianato fornecida diretamente dos fabricantes de acordo com as propriedades desejadas. Para fabricação de solados o Isocianato utilizado é o MDI.

baixas temperaturas.

Os modelos de solados selecionados levaram em consideração o tipo de material, sendo escolhidos dois modelos que são injetados comercialmente nos materiais acima citados. Na Figura 5 são apresentados os modelos utilizados nos testes com a identificação do tipo de material no qual cada um foi produzido.



Figura 5 – Modelos de solados utilizados nos ensaios.

Fonte: Do autor.

Para complementar os testes de comparação também foram injetadas placas lisas de 150 x 280 x 10 mm e 140 x 250 x 5 mm (Figura 6) utilizadas para obter os corpos de prova que foram utilizados nos ensaios comparativos de tração e alongamento e ruptura. Para cada tipo de material foram injetadas duas amostras de cada tipo de pigmento, utilizando-se a densidade padrão de comercialização dos solados utilizados para os demais testes.



Figura 6 – Placas para testes mecânicos.

Fonte: Do autor.

2.1.2 Pigmentos

Cada um dos tipos de solados anteriormente referidos foi injetado com os dois tipos de pigmentos, sendo o pigmento com base óleo vegetal e outro pigmento com base poliol. A concentração de pigmento utilizada foi a mesma utilizada no processo produtivo convencional, que corresponde a 2,5% sobre a massa total do solado em ambos os casos.

2.1.3 Densidade

Como um dos objetivos deste estudo é observar e comparar o comportamento dos solados injetados com os diferentes tipos de pigmento, mediante a variação das densidades destes, tomou-se como base a densidade padrão com que os modelos escolhidos são normalmente injetados para comercialização e gradativamente baixou-se esta até a densidade onde as características da matriz não são mais copiadas⁶.

As densidades usadas em escala de produção comercial são, 0,40 g/cm³ para o modelo injetado no material Duro e de 0,45 g/cm³ para o modelo injetado com o material Macio. A sequência de injeções é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Lista de Amostras de Solados de PU.

Material PIGMENTO	continua	
	Duro DENSIDADE (g/cm ³)	Macio DENSIDADE (g/cm ³)
Base Óleo Vegetal	0,40	0,45
Base Óleo Vegetal	0,38	0,43
Base Óleo Vegetal	0,36	0,41
Base Óleo Vegetal	0,34	0,39
Base Óleo Vegetal	0,32	0,37
Base Óleo Vegetal	0,30	0,35
Base Óleo Vegetal	0,28	0,33

⁶ O termo copiadas refere-se a condição do material injetado assumir as características (desenho) do molde no qual o mesmo foi injetado.

Tabela 2 - Lista de Amostras de Solados de PU.

Material PIGMENTO	conclusão	
	Duro DENSIDADE (g/cm ³)	Macio DENSIDADE (g/cm ³)
Base Polioli	0,40	0,45
Base Polioli	0,38	0,43
Base Polioli	0,36	0,41
Base Polioli	0,34	0,39
Base Polioli	0,32	0,37
Base Polioli	0,30	0,35
Base Polioli	0,28	0,33

2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A avaliação das propriedades mecânicas é uma das práticas comuns na indústria de solados de poliuretano. Entre os ensaios utilizados para atestar a qualidade dos solados de poliuretano estão os ensaios de densidade, dureza, flexão, envelhecimento por hidrólise, aderência e desbotamento do filme de tinta, entre outros.

Neste trabalho avaliou-se inicialmente a densidade e, em relação a esta, a variação da dureza proporcionada por cada uma das combinações de pigmento, tipo de material e densidade.

Para efeitos de comparação também se realizou os ensaios para determinar a Tensão e o Alongamento na Ruptura e a Resistência ao Rasgamento, cujos métodos estarão sendo apresentados juntamente com os métodos para determinação da Densidade e da Dureza Shore A para solados de poliuretano na sequência do trabalho.

2.2.1 Ensaaios Mecânicos

2.2.1.1 Determinação de Densidade de Solados de PU

Os testes para determinação da densidade dos solados de poliuretano foram baseados no método interno da empresa, baseado na norma NBR 14737:2001 (ABNT, 2001).

O objetivo deste ensaio é a determinação da densidade dos solados injetados para verificar se os mesmos atingiram a densidade teórica, para assim, realizar o restante das análises comparativas.

Para determinar a densidade de cada solado, foi realizada a verificação da massa dos mesmos através de pesagem direta, realizada em balança semi-analítica. O volume dos solados já estava pré-definido e sendo determinado através do Princípio de Arquimedes. O resultado desta análise é expresso em g/cm^3 .

2.2.1.2 Determinação da Dureza Shore A

A determinação da dureza Shore A foi realizada conforme método interno da empresa, baseado na NBR 14454:2007 (ABNT, 2007).

A dureza dos solados de poliuretano foi determinada através de medição direta nos mesmos, realizada com Durômetro SHORE A, da marca Bareiss, com escala graduada de 0 a 100 Shore A (Figura 7). Para realização dos ensaios aguardou-se o período de 72 horas após a injeção e observou-se o tempo mínimo de ambientação das amostras que é 24 horas a temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 5 \%$.

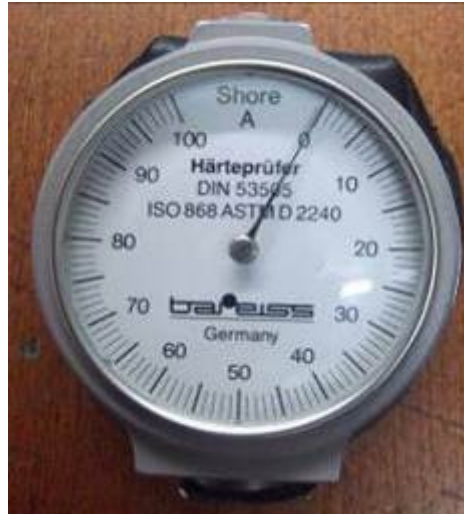


Figura 7 – Durômetro Bareiss – Shore A.

Fonte: Do autor.

A dureza foi obtida através da leitura direta no durômetro após este ser pressionado contra o solado em análise. Neste momento a agulha do durômetro penetra o solado de acordo com a resistência oferecida pelo mesmo, transmitindo através de uma mola calibrada o resultado da medição para a escala graduada.

Como existem variações de dureza dentro de uma mesma amostra de solado, convencionou-se um ponto de medição para cada modelo de solado, permitindo assim a análise comparativa. Os pontos de medição de dureza definidos são apresentados na Figura 8.



Figura 8 – Pontos de medida da dureza Shore A.

Fonte: Do autor.

Na determinação dos pontos de medição de dureza levaram-se em consideração duas situações, a primeira, referente ao material Duro, onde se

determinou um ponto onde o solado já esta na fase final de expansão, e a segunda no material Macio, onde o ponto escolhido levou em consideração o formato do solado neste local que, por apresentar-se mais plano, minimiza a possibilidade de variações nas medições ocasionadas por uso incorreto do Durômetro.

2.2.1.3 Determinação da Tensão e do Alongamento na Ruptura

A determinação da Tensão e do Alongamento na Ruptura foi realizada com base no método interno definido pela empresa, cuja finalidade é a realização deste ensaio em Espumas de Poliuretano, uma vez que estes testes não são realizados normalmente para solados de poliuretano. Porém tal situação não prejudica o ensaio, pois os resultados somente serão utilizados para comparar materiais em estudo entre si.

Este teste tem por objetivo determinar o efeito da aplicação de uma força tensora nas amostras realizando a comparação entre as mesmas. Os resultados obtidos por este método são expressos como “tensão de ruptura” e “alongamento de ruptura”.

A preparação dos corpos de prova foi realizada com auxílio de um “cunho” de aço, com dimensões conforme Figura 9, e um Balancim o qual promove a força necessária para o corte das placas.

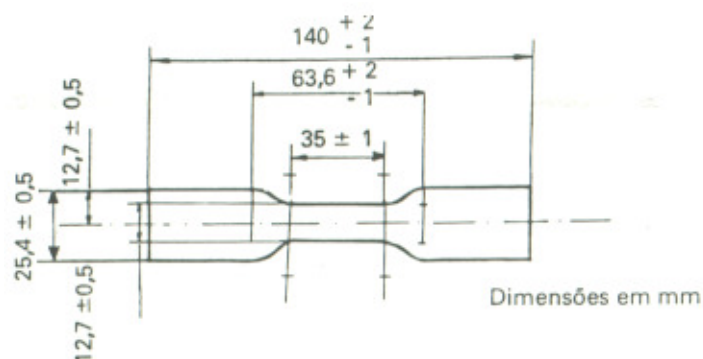


Figura 9 – Medidas do corpo de prova.

Fonte: Do autor.

De cada uma das placas injetadas foram retirados cinco corpos de prova para realização do ensaio (Figura 10).



Figura 10 – Preparação dos corpos de prova.

Fonte: Do autor.

Utilizou-se para este ensaio a máquina universal de ensaios (Figura 11) da marca Emic, provida de dinamômetro capaz de registrar a força aplicada com precisão de $\pm 1\%$. A velocidade de afastamento das garras utilizada foi de 500 ± 2 mm/min, o curso das garras foi definido para permitir o afastamento mínimo de 40 cm, e o dispositivo de medida do alongamento utilizado permite a leitura com aproximação de ± 1 mm.

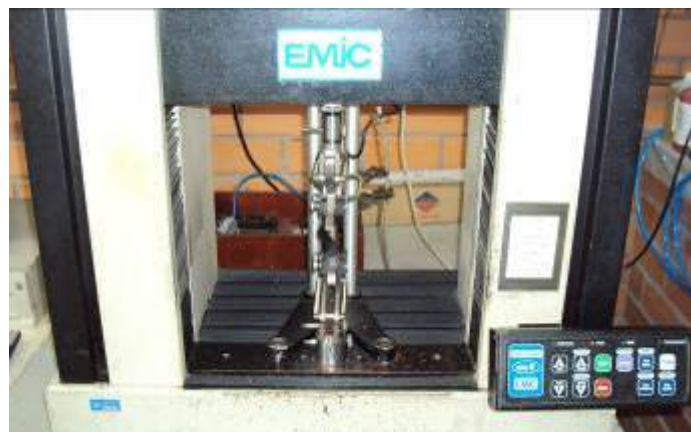


Figura 11 – Máquina universal de ensaios.

Fonte: Do autor.

Para a realização dos testes determinou-se a espessura dos corpos de prova de cada material, obtidos a partir das placas de PU injetado e estes valores foram informados no programa que auxilia na realização das análises.

A tensão de ruptura é expressa em kPa, sendo o resultado do ensaio a

média aritmética das cinco determinações efetuadas.

O alongamento de ruptura, que é expresso em %, corresponde ao resultado do ensaio, compreendendo a média aritmética das cinco determinações.

2.2.1.4 Determinação da Resistência ao Rasgamento

A determinação da Resistência ao Rasgamento foi realizada de acordo com o método interno definido pela empresa, cuja finalidade é a realização deste ensaio em Espumas de Poliuretano, uma vez que estes testes não são realizados normalmente para solados de poliuretano, porém tal situação não prejudica o ensaio, pois os resultados somente serão utilizados para comparar materiais com características similares.

O teste, que tem por objetivo determinar a resistência ao rasgamento, consiste em sujeitar um determinado corpo-de-prova a uma força tensora. O quociente obtido entre a força tensora e a espessura do corpo-de-prova é expresso como “resistência ao rasgamento” em N/m.

A obtenção dos corpos de prova foi realizada com auxílio de um “cunho” de aço, com dimensões conforme Figura 12, e um Balancim o qual promove a força necessária para o corte das placas.

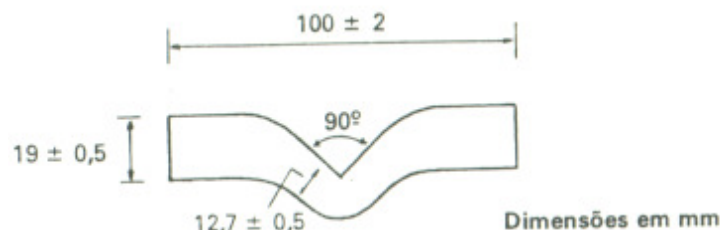


Figura 12 – Medidas do corpo de prova.

Fonte: Do autor.

De cada uma das placas injetadas foram retirados cinco corpos de prova para realização do ensaio.

Para execução dos testes utilizou-se uma máquina universal de ensaios (Figura 11) da marca Emic, provida de dinamômetro capaz de indicar ou registrar a

força aplicada com precisão de $\pm 1\%$. A velocidade de afastamento das garras utilizada foi de 50 ± 2 cm/min. O curso das garras foi parametrizado de forma a permitir o afastamento mínimo de 40 cm e o dispositivo de medida do alongamento utilizado permite a leitura com aproximação de ± 1 mm.

Após a preparação da máquina de ensaios realizou-se a medição da espessura dos cinco corpos de prova de cada material obtido através das placas de PU injetado.

Posteriormente os corpos de prova foram presos pelas extremidades às garras da máquina, tomando cuidado para ajustá-lo simetricamente, de modo que a tensão fosse distribuída uniformemente em qualquer seção transversal.

A determinação da resistência ao rasgamento do corpo de prova foi obtida posteriormente através do acionamento da máquina de ensaio, sendo que para cada tipo de material foram realizadas cinco análises.

A resistência ao rasgamento, expressa em N/m, é calculada através da fórmula 1, sendo que o resultado é a média aritmética das cinco determinações.

$$RR = f / e \quad (1)$$

onde RR é a resistência ao rasgamento, f é a força de rasgamento e e a espessura média dos corpos-de-prova.

2.2.2 Análise Térmica

Além dos ensaios mecânicos também foram realizadas análises para comparar o comportamento térmico apresentado pelos solados produzidos com os dois tipos de pigmentos distintos.

Para a análise térmica das amostras foi realizada a Análise Termogravimétrica – TGA e a Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC. Os métodos aplicados para realização destas análises são relatados na sequencia do trabalho.

2.2.2.1 Análise Termogravimétrica - TGA

A avaliação da variação da massa com o aumento da foi realizada na Central Analítica da Universidade Feevale, utilizando o Thermogravimetric Analyzer TGA-50 da marca Shimadzu. Foi estipulada uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, com temperatura final em 1000°C. A taxa de nitrogênio empregada foi de 50 mL/min e o material do porta amostra foi a platina.

Para realização desta análise foram utilizadas um conjunto de oito amostras, sendo elas compostas de quatro amostras do material denominado Duro e outras quatro do material Macio. Para cada um dos tipos de material foram tomadas amostras da maior e da menor densidade injetadas com os dois tipos de pigmentos.

2.2.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC

Com a finalidade de verificar a variação da temperatura de transição vítrea (T_g) realizou-se a análise da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Neste estudo, a determinação da T_g foi realizada no Laboratório de Caracterização de materiais da Faculdade de Química da PUC-RS, sendo empregando o aparelho de DSC do fabricante TA Instruments, modelo Q20. As análises foram realizadas a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/ minuto. O ciclo térmico foi da temperatura ambiente até 200°C, sendo o resfriamento até -90°C e o aquecimento até 200°C, utilizando o porta amostras de alumínio.

Para realização desta análise foram utilizadas quatro amostras, sendo duas do material Duro e duas do material Macio. As amostras do material Duro foram injetadas em densidade 0,40 g/cm³ e nos pigmentos base poliol e base óleo vegetal. As amostras do material Macio foram injetadas em densidade 0,45 g/cm³ e também nos dois tipos de pigmento avaliados neste estudo.

2.2.3 Espectroscopia no Infravermelho - IV

Com a finalidade de analisar a composição química dos materiais em estudo foi realizada a espectroscopia no infravermelho.

As amostras foram caracterizadas por IV no Laboratório Analítico de Insumos Farmacêuticos (LAIF) da Faculdade de Farmácia da PUC-RS, sendo empregando o equipamento de FT-IR do fabricante Perkin Elmer, modelo Spectrum 100. As análises foram realizadas com acessório de UATR (Universal Total Reflectance Sampling Accessory).

Para realização desta análise foram utilizadas quatro amostras, sendo duas do material Duro e duas do material Macio. As amostras do material Duro foram injetadas em densidade $0,40 \text{ g/cm}^3$ e nos pigmentos base poliol e base óleo vegetal. As amostras do material Macio foram injetadas em densidade $0,45 \text{ g/cm}^3$ e também nos dois tipos de pigmento avaliados neste estudo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os sistemas de poliuretanos utilizados para fabricação de solados permitem combinações que oferecem propriedades distintas aos solados. Estas propriedades são desejadas para atender as mais diversas formas de construção do calçado, e também para suportar as condições climáticas dos mercados a que estes produtos serão destinados. Neste sentido, na sequência do trabalho, serão apresentados os resultados obtidos a partir do estudo comparativo realizado para avaliar algumas das propriedades apresentadas para os dois tipos de materiais fabricados com os dois distintos tipos de pigmentos.

3.1 ENSAIOS MECÂNICOS

Os resultados dos ensaios mecânicos realizados para verificar se existe interferência do tipo de pigmento nas propriedades dos materiais produzidos são apresentados a seguir.

3.1.1 Determinação de Densidade de Solados de PU

Para que o solado atinja as características desejadas no que se refere a copiar perfeitamente o desenho do molde e atender as demais propriedades como dureza e resistência, é necessário que este apresente uma densidade determinada. Além disto, esta propriedade também pode ser utilizada como controle de qualidade para verificar alterações físicas ou químicas em uma amostra.

Os resultados encontrados na determinação da densidade não são adequados para avaliar o desempenho dos pigmentos testados, mas para comprovar que não houve problemas na injeção das amostras, uma vez que este processo é manual, podendo oscilar em função do operador ou mesmo da máquina.

A Tabela 3 apresenta os resultados de densidade encontrados, estes expressos considerando a média do par de solados.

Tabela 3 – Resultados da avaliação da Densidade.

Material PIGMENTO	Macio		Duro	
	DENSIDADE TEÓRICA (g/cm ³)	DENSIDADE REAL (g/cm ³)	DENSIDADE TEÓRICA (g/cm ³)	DENSIDADE REAL (g/cm ³)
Base Óleo Vegetal	0,45	0,450	0,40	0,406
Base Óleo Vegetal	0,43	0,428	0,38	0,381
Base Óleo Vegetal	0,41	0,403	0,36	0,362
Base Óleo Vegetal	0,39	0,388	0,34	0,341
Base Óleo Vegetal	0,37	0,371	0,32	0,325
Base Óleo Vegetal	0,35	0,354	0,30	0,299
Base Óleo Vegetal	0,33	0,332	0,28	0,283
Base Polioliol	0,45	0,444	0,40	0,398
Base Polioliol	0,43	0,429	0,38	0,379
Base Polioliol	0,41	0,406	0,36	0,364
Base Polioliol	0,39	0,387	0,34	0,342
Base Polioliol	0,37	0,372	0,32	0,323
Base Polioliol	0,35	0,357	0,30	0,306
Base Polioliol	0,33	0,334	0,28	0,285

Os resultados apresentados demonstram que as variações entre a densidade teórica e a densidade real são baixas e encontram-se dentro dos parâmetros aceitáveis deste processo, demonstrando que não houve nenhuma anomalia durante o processo de injeção e que todas as amostras poderão ser utilizadas para os ensaios posteriores.

3.1.2 Determinação da Dureza Shore A

As determinações de dureza SHORE A verificadas para cada combinação de densidade, tipo de pigmento e tipo de material nos quais os solados foram produzidos são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados da análise de Dureza Shore A.

Material PIGMENTO	Macio		Duro	
	DENSIDADE REAL (g/cm ³)	DUREZA (Shore A)	DENSIDADE REAL (g/cm ³)	DUREZA (Shore A)
Base Óleo Vegetal	0,450	77,5	0,406	96,0
Base Óleo Vegetal	0,428	76,0	0,381	95,5
Base Óleo Vegetal	0,403	72,5	0,362	94,0
Base Óleo Vegetal	0,388	67,0	0,341	89,0
Base Óleo Vegetal	0,371	65,0	0,325	85,5
Base Óleo Vegetal	0,354	60,5	0,299	81,5
Base Óleo Vegetal	0,332	55,5	0,283	80,5
Base Polioli	0,444	76,0	0,398	96,5
Base Polioli	0,429	73,0	0,379	96,0
Base Polioli	0,406	70,0	0,364	95,0
Base Polioli	0,387	67,0	0,342	94,0
Base Polioli	0,372	65,0	0,323	89,5
Base Polioli	0,357	61,0	0,306	87,5
Base Polioli	0,334	57,5	0,285	85,0

Baseado nestes resultados verifica-se que em relação à dureza, as amostras injetadas apresentaram comportamentos distintos de acordo com o tipo de material.

No material Duro, a variação da dureza Shore A em função da diminuição da densidade, apresentada na Figura 13, apresentou um comportamento de queda linear, com valores um pouco superiores em todas as densidades dos solados produzidos com pigmento base polioli.

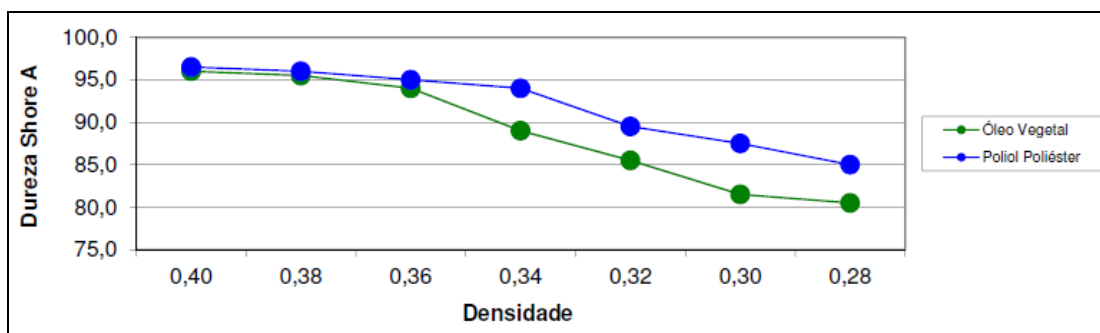


Figura 13 – Valores de Dureza Shore A determinados no material Duro.

No material Macio, o comportamento apresentado pelos solados injetados em material Duro não se repetiu. A variação da dureza Shore A em função da diminuição da densidade, apresentada na Figura 14, apresentou um comportamento de queda linear, porém os valores apresentados pelos solados produzidos com pigmento base óleo vegetal apresentaram valores um pouco superiores para densidades mais altas e, conforme a densidade diminuía esta tendência diminuiu, de forma que na faixa intermediária os valores foram muito próximos. Nas densidades menores os solados produzidos com pigmento base polioliol apresentaram-se com dureza um pouco superior.

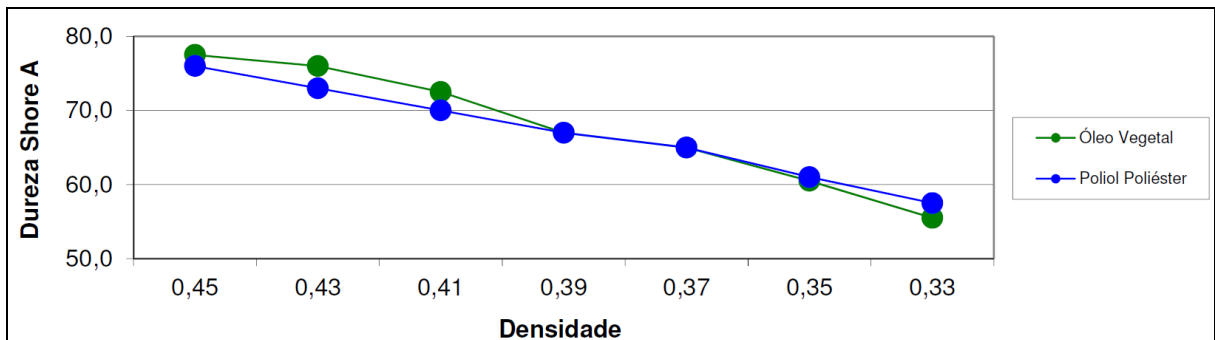


Figura 14 – Valores de Dureza Shore A determinados no material Macio

3.1.3 Determinação da Tensão e do Alongamento na Ruptura

Os resultados para Tensão de Ruptura para cada um dos conjuntos de corpos de prova testados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados da análise de Tensão de Ruptura.

Material	Pigmento	Densidade (g/cm ³)	Espessura (mm)	Tensão (kPa)
Macio	Óleo Vegetal	0,45	5	6821
Macio	Polioliol	0,45	5	6334
Macio	Óleo Vegetal	0,45	10	5520
Macio	Polioliol	0,45	10	5174
Duro	Óleo Vegetal	0,40	5	7036
Duro	Polioliol	0,40	5	6903
Duro	Óleo Vegetal	0,40	10	5166
Duro	Polioliol	0,40	10	5433

Com base nestes resultados foi possível realizar a comparação entre materiais com os dois tipos de pigmentos, sendo que cada uma das combinações testadas é apresentada em forma comparativa na Figura 15.

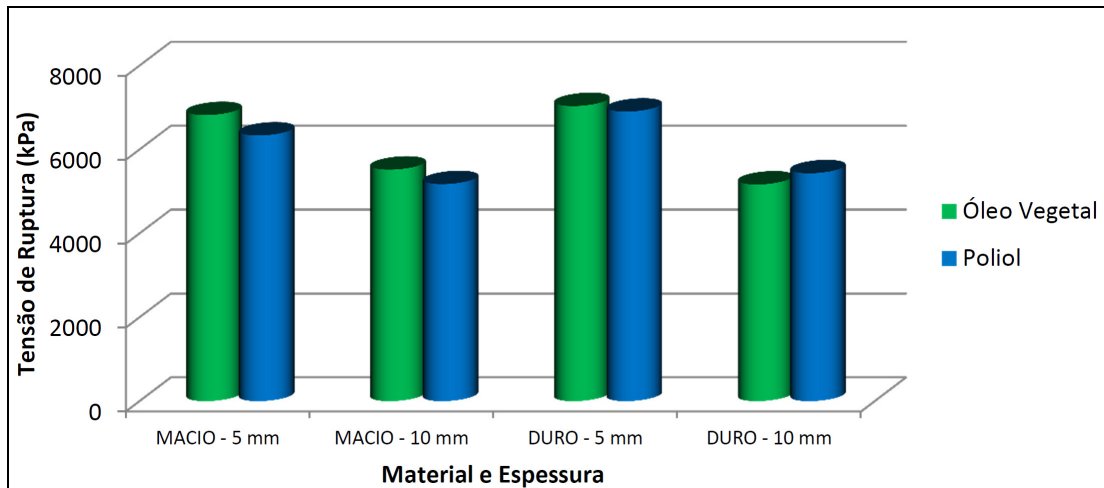


Figura 15 – Resultados do Ensaio de Tensão de Ruptura.

Estes resultados demonstram que os materiais produzidos com o pigmento base óleo vegetal apresentaram valores relativamente mais altos para a tensão de ruptura na maioria das combinações, exceto para os corpos de prova de 10 mm, injetadas em material Duro, onde o resultado de tensão de ruptura foi maior para a amostra injetada com pigmentos base poliol.

Os resultados para o Alongamento na Ruptura realizados somente para os corpos de prova injetados com material Macio são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados da análise de Alongamento de Ruptura.

Material	Pigmento	Densidade (g/cm ³)	Espessura (mm)	Alongamento de Ruptura %
Macio	Óleo Vegetal	0,45	5	353,56
Macio	Poliol	0,45	5	355,34
Macio	Óleo Vegetal	0,45	10	266,24
Macio	Poliol	0,45	10	327,38

Estes resultados demonstram que o material produzido com pigmento base poliol apresentou um alongamento relativamente superior ao material produzido com pigmento base óleo vegetal, o que pode ser verificado através da Figura 16.

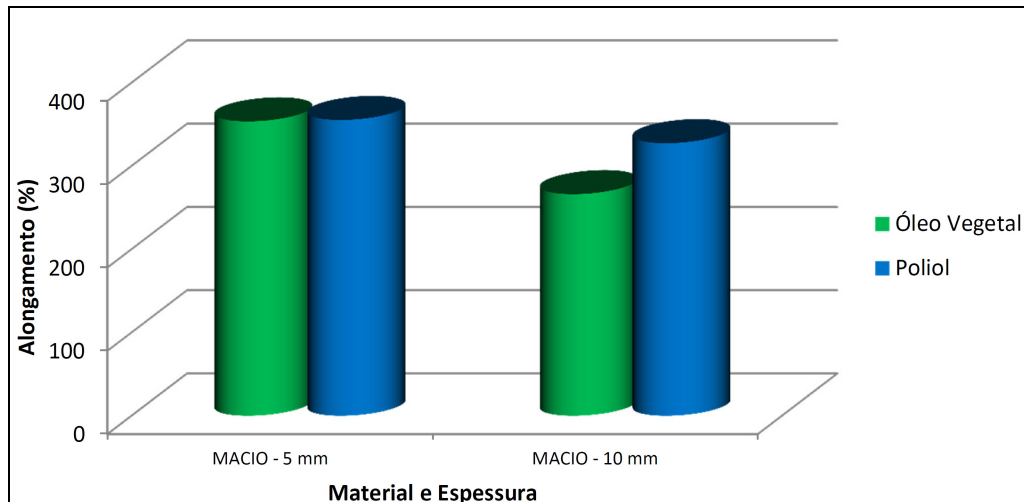


Figura 16 – Resultados do Ensaio de Alongamento.

Este tipo de comportamento pode ser explicado pelo fato de que os materiais produzidos com pigmento base poliol, por não terem sofrido ajuste na relação de trabalho, levando em consideração o poliol presente no pigmento, apresentam um pequeno excesso de poliol em sua formulação o que pode ter contribuído para diminuir as propriedades de tensão e alongamento e assim apresentar valores ligeiramente menores em relação aos materiais produzidos com pigmento base óleo vegetal, onde a proporção isocianato/poliol está estequiometricamente adequada.

3.1.4 Determinação da Resistência ao Rasgamento

Os resultados de Resistência ao Rasgamento para cada um dos conjuntos de corpos de prova testados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados da análise de Resistência ao Rasgamento.

Material	Pigmento	Densidade (g/cm ³)	Espessura (mm)	Rasgamento (N)
Macio	Óleo Vegetal	0,45	5	29007
Macio	Poliol	0,45	5	27763
Macio	Óleo Vegetal	0,45	10	23710
Macio	Poliol	0,45	10	26884

continua

Tabela 7 – Resultados da análise de Resistência ao Rasgamento.

Material	Pigmento	Densidade (g/cm ³)	Espessura (mm)	Rasgamento (N)
Duro	Óleo Vegetal	0,40	5	29500
Duro	Poliol	0,40	5	27453
Duro	Óleo Vegetal	0,40	10	25530
Duro	Poliol	0,40	10	22656

Com base nestes resultados foi possível realizar a comparação entre os materiais produzidos com os dois tipos de pigmentos, sendo que cada uma das combinações testadas é apresentada em forma comparativa na Figura 17.

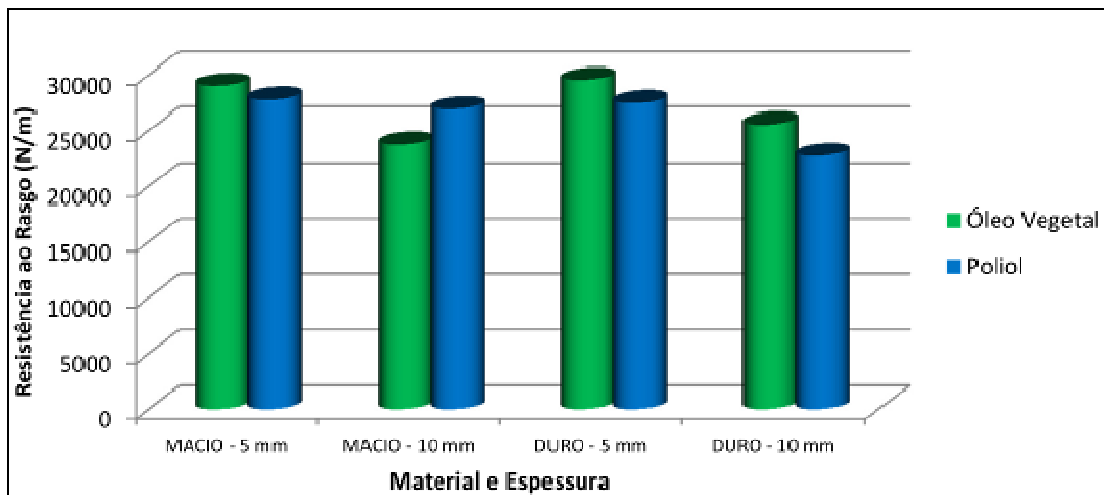


Figura 17 – Resultados do Ensaio de Resistência ao Rasgo.

Os resultados apresentados para resistência ao rasgo seguiram a mesma tendência dos resultados apresentados para a Tensão de Ruptura e Alongamento, com resultados maiores para os materiais produzidos com óleo vegetal, exceto nas amostras de material Macio de 10 mm, onde os resultados das amostras produzidas com pigmento base polioliol foram maiores.

3.2 ANÁLISE TÉRMICA

Os resultados da análise térmica realizada para verificar se existe

interferência do tipo de pigmento nas propriedades térmicas dos materiais produzidos são apresentados a seguir.

3.2.1 Análise Termogravimétrica - TGA

Os resultados da análise termogravimétrica são apresentados na Tabela 8, onde verifica-se os resultados relativos as temperaturas, inicial, final e média, a massa perdida e o percentual que esta massa representa.

Tabela 8 – Resultado das análises de TGA.

Material	Densidade (g/cm ³)	Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Média (°C)	Temperatura Final (°C)	Massa (g)	%
Duro Óleo Vegetal	0,28	289,38	375,16	434,31	- 3,39	- 89,93
Duro Polioliol	0,28	270,38	407,79	481,79	- 2,80	- 97,12
Duro Óleo Vegetal	0,40	311,44	377,92	462,14	- 4,04	- 98,97
Duro Polioliol	0,40	275,57	374,34	398,05	- 5,18	- 72,87
Macio Óleo Vegetal	0,33	328,66	380,54	441,89	- 5,13	- 90,66
Macio Polioliol	0,33	338,71	338,71	451,92	- 5,79	- 88,83
Macio Óleo Vegetal	0,45	332,80	386,09	444,78	- 5,12	- 90,98
Macio Polioliol	0,45	320,32	386,43	444,19	- 5,69	- 88,87

Com base nestes resultados é possível verificar que não existe variação significativa na resistência térmica entre os tipos de pigmentos, sendo esta variação mais perceptível entre os tipos de materiais, onde o material Macio apresentou uma temperatura inicial de degradação superior a temperatura apresentada pelo material Duro. Numa segunda avaliação verifica-se também que a temperatura final de degradação é inferior para os materiais Macios. As temperaturas observadas estão de acordo com a descrição da literatura, que indica que a faixa de degradação para poliuretanos está entre 210-310°C e cerca de 400°C (MONTEAVARO, 2005).

Os resultados obtidos e apresentados de forma comparativa na Figura 18, demonstram que todos os materiais testados apresentam o mesmo perfil de curva termogravimétrica, mostrando a homogeneidade do material, não sendo verificada a presença de outras etapas de degradação, ou seja a presença de outros materiais além do poliuretano.

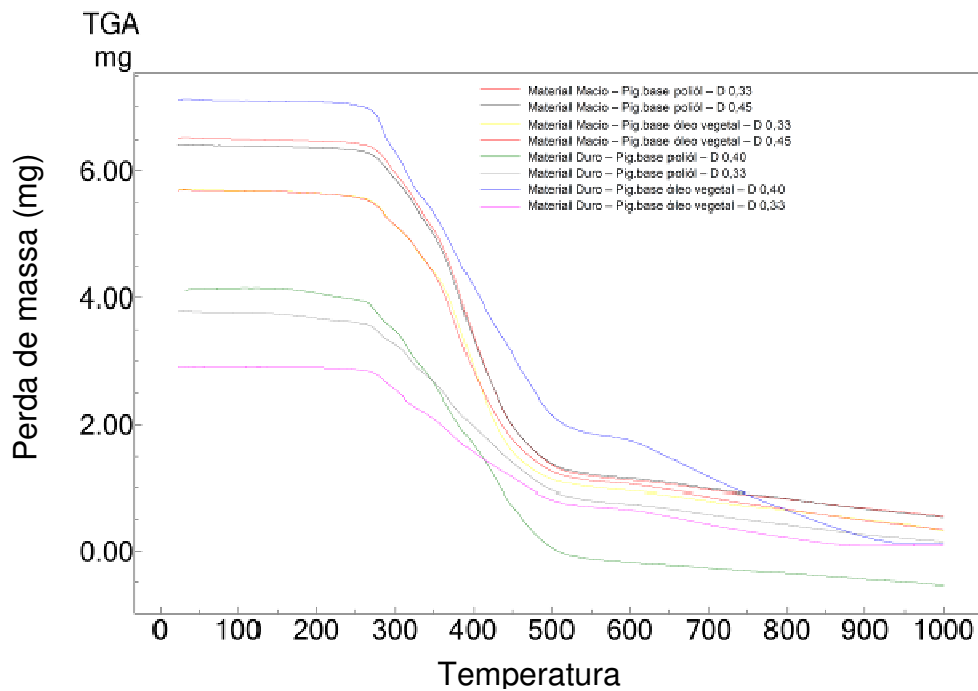


Figura 18 – Gráficos da análise de TGA.

Os gráficos complementares com resultados individuais de cada amostra são apresentados no Anexo A.

3.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC

Nas análises de DSC dos materiais em estudo não foram observados picos de fusão e cristalização, tendo somente sido determinada a temperatura de transição vítrea. Os valores de transição vítrea (T_g) determinados são apresentados na Tabela 9 e os gráficos destas análises podem ser verificados no Anexo B.

Tabela 9 – Temperaturas de Transição Vítrea (T_g).

T_g (°C)	Material	Pigmento	Densidade (g/cm ³)
12,03	Duro	Óleo Vegetal	0,40
17,46	Duro	Poliol	0,40
- 12,84	Macio	Óleo Vegetal	0,45
- 5,87	Macio	Poliol	0,45

Através da análise das temperaturas de transição vítrea obtidas na análise de DSC, é possível observar que as amostras produzidas com pigmentos base óleo vegetal possuem uma maior mobilidade de cadeia, pois a temperatura de transição vítrea é menor do que a das amostras produzidas com pigmento base polioliol. Desta forma a tendência é de que os materiais produzidos com o pigmento base polioliol apresentem problemas de flexão a baixas temperaturas mais rapidamente do que os que são fabricados com polioliol base óleo vegetal.

3.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO - IV

A análise comparativa dos espectros de infravermelho dos materiais avaliados nesse trabalho, apresentados na Figura 19, mostra que todos apresentam as mesmas características químicas, pois as bandas de cada composto são muito similares.

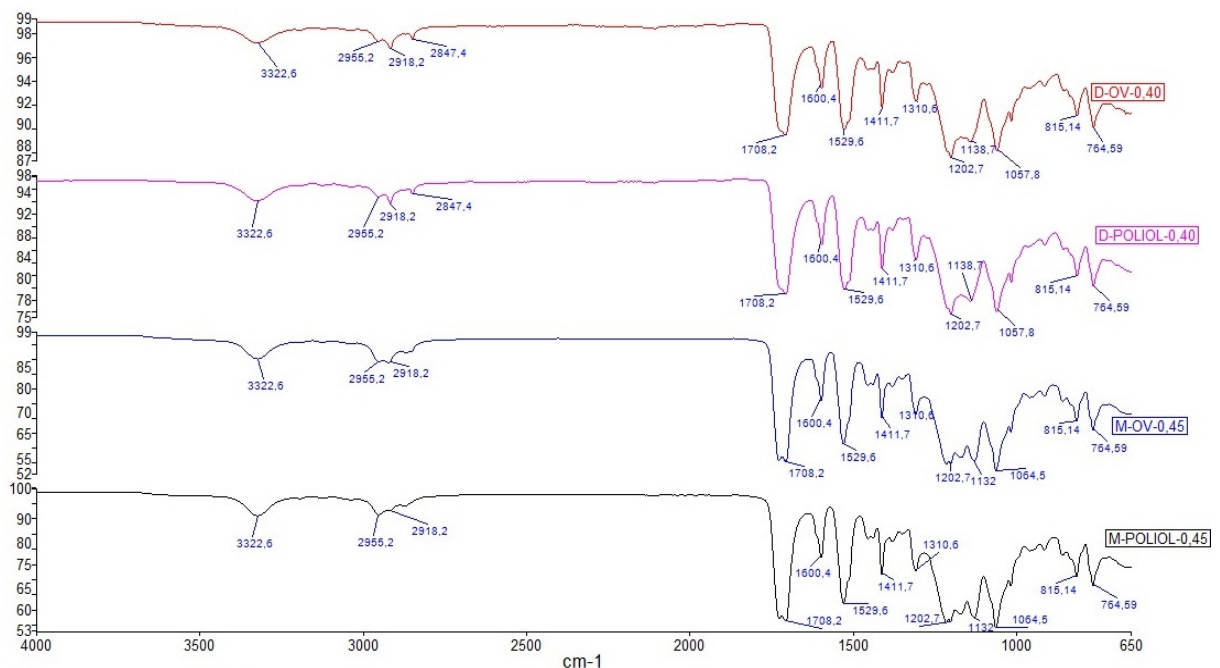


Figura 19 – Espectros de IV: D-OV-0,40 Material Duro - Pigmento base Óleo Vegetal - Densidade 0,40 g/cm³; D-POLIOL-0,40 Material Duro-Pigmento base Polioliol - Densidade 0,40 g/cm³; M-OV-0,45 Material Macio - Pigmento base Óleo Vegetal - Densidade 0,45 g/cm³; M-POLIOL-0,45 Material Macio-Pigmento base Polioliol - Densidade 0,45 g/cm³;

Nos espectros da Figura 19 não se observa banda na região de 2270 cm⁻¹, típica de grupo NCO de isocianato, indicando que não há presença deste no material

final. Podem ser observadas bandas características de poliuretano: NH de uretano em 3322 cm^{-1} , C=O de uretano em 1708 cm^{-1} , 1529 cm^{-1} de CN + NH, COO de éster aromático do MDI em 1310 e 1202 cm^{-1} , N—CO—O de uretano em 1057 cm^{-1} para os materiais Duros e 1064 cm^{-1} para os materiais Macios.

Os espectros individuais das análises de IV são apresentados no anexo C.

3.4 PERSPECTIVAS FINANCEIRAS

Além das análises realizadas para comparar as propriedades mecânicas e químicas dos produtos resultantes da utilização de pigmentos base poliol e base óleo vegetal, também foram observadas questões financeiramente relacionadas.

Em uma breve e superficial avaliação observou-se que o valor do pigmento base poliol é superior ao pigmento base óleo vegetal e desta forma sua utilização somente seria viável perante a diminuição de sua concentração, o que será sugerido para futuros estudos, ou a diminuição da densidade, o que proporcionaria a diminuição de outras matérias primas.

Co-relacionando os resultados apresentados pela determinação de dureza observou-se neste primeiros testes que a diminuição da densidade é possível sem que esta afete de forma significativa a dureza dos solados produzidos com o sistema isocianato/poliol Duro, o que viabilizaria financeiramente a utilização desta nova matéria-prima. Porém, pelo fato de que esta tendência não se repetiu para o sistema Macio esta afirmação torna-se prematura e observa-se a necessidade de intensificar os testes voltados a esta necessidade.

A seguir é apresentada uma projeção com os cálculos simulando a utilização dos dois tipos de pigmentos:

Custo do sistema de PU: R\$ 6,40/kg

Custo de pigmento base plastificante: R\$ 10,00/kg

Custo de pigmento base poliol: R\$ 20,00/kg

Volume da sola avaliada: $750\text{ cm}^3/\text{par}$

Densidade moldada com pigmento base plastificante: 0,40 g/cm³

Massa do par com densidade moldada 0,40 g/cm³: 300 g

Densidade moldada com pigmento base poliol: 0,38 g/cm³

Massa do par com densidade moldada 0,38 g/cm³: 285 g

Percentual de pigmento base plastificante: 3,5%

Percentual de pigmento base poliol: 2,5%

Custo de material de sola injetada com pigmento base plastificante:

Sistema de PU: 0,2895 kg x R\$ 6,40 = R\$ 1,8528

Pigmento: 0,0105 kg x R\$ 10,00 = R\$ 0,1050

Total: R\$ 1,9578/par

Custo de material de sola injetada com pigmento base poliol:

Sistema de PU: 0,278 kg x R\$ 6,40 = R\$ 1,7784

Pigmento: 0,007 kg x R\$ 20,00 = R\$ 0,1425

Total: R\$ 1,9209/par

Redução de custo estimada: 1,9%

CONCLUSÕES

Através dos ensaios mecânicos de determinação da dureza verificou-se que os materiais produzidos com pigmento base poliol, apresentaram melhores resultados quando utilizados no sistema isocianato/poliol Duro, onde mesmo com a diminuição da densidade, inicialmente a dureza se manteve e posteriormente em densidades mais baixas, estes apresentaram uma queda menos acentuada do que a apresentada pelos materiais injetados com pigmento base óleo vegetal. Para o sistema isocianato/poliol Macio o comportamento de ambos os materiais foi similar.

Nos ensaios mecânicos de determinação da tensão e do alongamento de ruptura e de resistência ao rasgo, na maioria dos testes, com algumas exceções, os materiais produzidos com pigmento a base de óleo vegetal apresentaram desempenho levemente superior aos produzidos com pigmento base poliol. Neste caso o desequilíbrio estequiométrico ocasionado pela adição do poliol contido no pigmento base poliol pode ter contribuído para este resultado.

As análises térmicas realizadas evidenciaram que os materiais resultantes da utilização dos dois tipos de pigmentos apresentaram resultados bastante similares, apresentando, na análise de TGA, o mesmo perfil de curva gravimétrica com apenas uma etapa de degradação, o que demonstra a homogeneidade dos materiais e a não existência de outros materiais além do poliuretano. Na verificação da temperatura de transição vítrea, por meio de DSC, observou-se uma pequena variação, sendo a perda de mobilidade das cadeias nos materiais produzidos com pigmento base poliol, onde a T_g apresentada por estes foi superior a dos materiais produzidos com pigmento base óleo vegetal.

Através da análise de IV observou-se que a reação para formação do poliuretano foi completa nos materiais produzidos com ambos os pigmentos, uma vez que não foi verificada a presença de NCO livre em nenhum dos materiais analisados.

Na análise das perspectivas financeiras observou-se que a utilização do pigmento base poliol pode se equivaler ao pigmento base óleo vegetal, porém para isto é necessário a adequação de algumas especificações como a densidade dos solados, mas esta situação somente seria possível a partir da confirmação de que as demais propriedades não fossem comprometidas com esta alteração.

Observou-se que a utilização de pigmento base polioliol não apresenta restrições de uso quanto a seu comportamento químico, não apresentando diferenciação em relação aos produtos obtidos com a utilização do pigmento base óleo vegetal. O ajuste da relação isocianato/polioliol é um fator que pode influenciar diretamente nos resultados dos ensaios mecânicos e que desta forma os ensaios realizados não são conclusivos para efetivar o pigmento base polioliol como material alternativo ao pigmento base óleo vegetal, mas observou-se que o desempenho do pigmento base polioliol não compromete nenhuma característica/ propriedade importante dos solados e que a única restrição para sua utilização seria o fator financeiro

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Na busca por resultados que permitam uma avaliação mais conclusiva sobre o estudo realizado, sugere-se a continuidade do mesmo e para tanto, alguns parâmetros que podem ser estudados são apresentados a seguir:

- repetir os testes já realizados levando em consideração o ajuste da relação isocianato/poliol para os produtos fabricados com pigmento base poliol, tendo em vista que o poliol presente no pigmento tende a alterar a relação de trabalho;

- realizar uma análise estatística sobre os valores apurados para os ensaios mecânicos proporcionando uma visão mais crítica sobre os mesmos, permitindo assim determinar se as diferenças apresentadas são significativas ou não;

- realizar a análise de MEV das amostras para comparar a estrutura morfológica dos materiais produzidos com os distintos tipos de pigmentos;

- realizar a análise financeira do impacto proporcionado pela utilização do pigmento base poliol nas formulações de solados de poliuretano

- aumentar a gama de ensaios mecânicos realizados para comparar outras propriedades, tais como resistência ao flexionamento, resistência ao flexionamento após hidrólise; aderência do filme de tinta, e outros direcionados especificamente para poliuretanos;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/poliuretanos/oqueepoli-.htm>>. Acesso em Março de 2012

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14454**: Construção inferior do calçado — Solas, solados e materiais afins — Determinação da dureza Shore A e D. Rio de Janeiro, 2007

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14737**: Construção inferior do calçado - Solas, solados e materiais afins - Determinação da densidade em corpos-de prova - Método hidrostático. Rio de Janeiro, 2001

AZEVEDO, Marcio; **Os velhos moinhos trocam as bolas pelos contínuos**. Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/revista/qd424/tintas1.htm>>. Acesso em Abril de 2012

BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. New York: John Wiley & Sons, 1984, 578 p.

CARMO, Claudinei C.; **Tintas: Material Paradidático**. 2007. Monografia para obtenção do grau de Licenciatura em Química, na Universidade Federal de Minas Gerais.

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

DODGE, J. In: **Synthetic Methods in Step-Growth Polymers**. Polyurethanes and polyureas. United States of America, 2003, p. 197-258.

DZIERZA, W. Mechanical properties of crosslinked polyurethanes. **Journal of applied polymer science**, v. 22, p. 1331-1342, 1978

KIPPER, Liane M.; CROSSETTI, Geraldo L.; BECKER, Roberto C. Estudo do aproveitamento do resíduo de espuma rígida de poliuretano no isolamento térmico de produtos de refrigeração – Na busca da manufatura sustentável. **XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção**. Rio de Janeiro, RJ, out. 2008.

LANKEN. Disponível em: <<http://www.lankem.eu/PT/Brochures/Dispersing%20Agents/Pigment%20Dispersion-PT.pdf>>. Acesso em Abril de 2012

LIMA, V.; **Estudo de catalisadores organometálicos na síntese de poliuretanos**. 2007. Dissertação para a obtenção do título de mestre em engenharia e tecnologia de materiais, na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

MADALENO, Emerson et al. **Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC**. *Polímeros*, vol.19, no.4, p. 263-270, 2009.

MIRANDA, Rossana M.; **Estudo do comportamento mecânico de um eco-compósito para aplicação como painéis divisores de ambientes**. 2007. Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na Universidade Federal do Pará.

MONDAL, S.; HU, J. L. Structural characterization and mass transfer properties of nonporous-segmented polyurethane membrane: Influence of the hidrofílico segment contend and soft segment melting temperature, **Journal of membrane science**, v. 276, p. 16-22, 2006.

MONTEAVARO, Luciane L. et al. **Thermal Stability of Soy-based Polyurethanes**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol 15, nº 2, p. 151-155, 2005.

NETO, Alvaro P. **Poliuretano – Espumas Flexíveis**. 1ª ed. São Paulo: CIP – Centro de Inteligência Purcom, 2010.

NETZSCH. Disponível em: <<http://www.netzsch-grinding.com/pt/industria-aplicacoes/pigmentos-tinturas.html>>. Acesso em Março de 2012

OLIVEIRA, Vitória M. S.; **Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretano**. 2008. Dissertação para a obtenção do título de mestre em engenharia e tecnologia de materiais, na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

PACHECO, M.F.M.; **Síntese e caracterização de elastômeros micromoleculares de poliuretanos**. 2006. Dissertação de Mestrado em Materiais, Universidade de Caxias do Sul – RS.

PHTALATES. Disponível em: <<http://www.phthalates.com>>. Acesso em: Maio de 2012

POLIURETANOS. Disponível em: <<http://www.poliuretanos.com.br>>. Acesso em Março de 2012

PRODANOV, Cleber C.; **Manual de metodologia científica**. 3. ed. Novo Hamburgo, RS: Feevale, 2006.

SÁ, Anabela; SANTOS, José; CONCEIÇÃO, Raquel; **Ftalatos – Phthalates, 2011**. Disponível em:<<https://sites.google.com/site/toxphthalates/referencias-bibliograficas>>. Acesso em Maio de 2011

SILVA, Claudia R.; **Estudo de catalisadores amínicos na síntese de flexíveis**. 2008. Trabalho de conclusão para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Industrial Química, na Universidade FEEVALE.

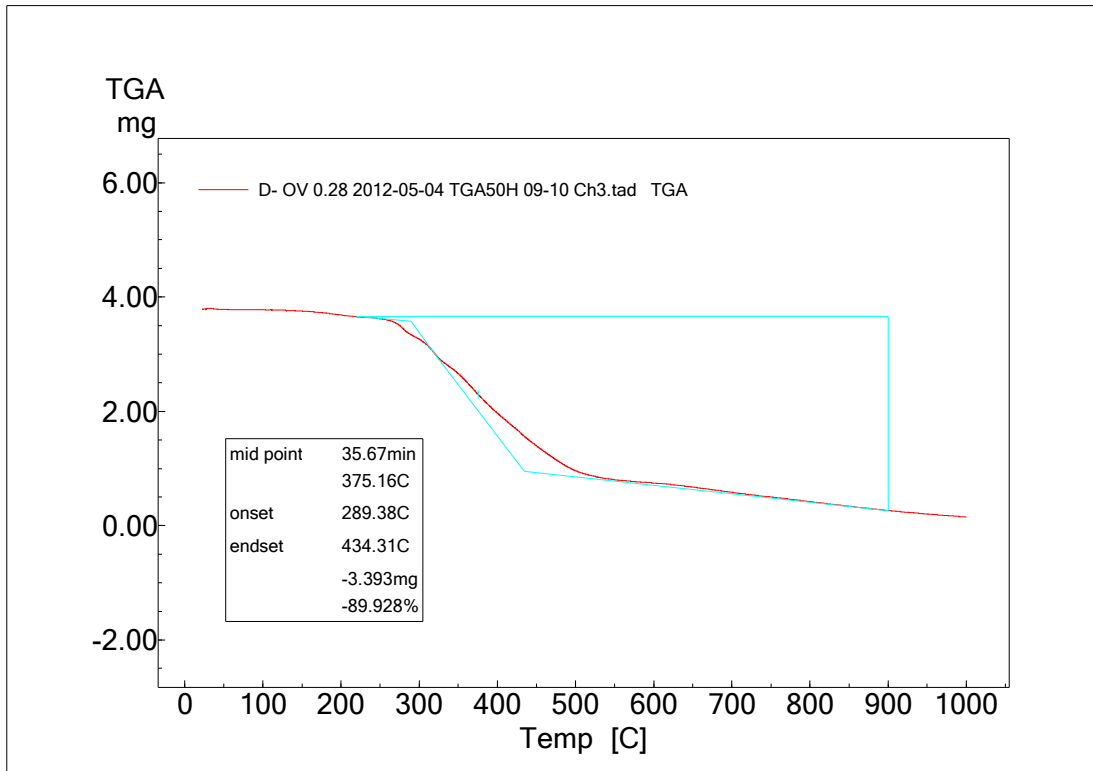
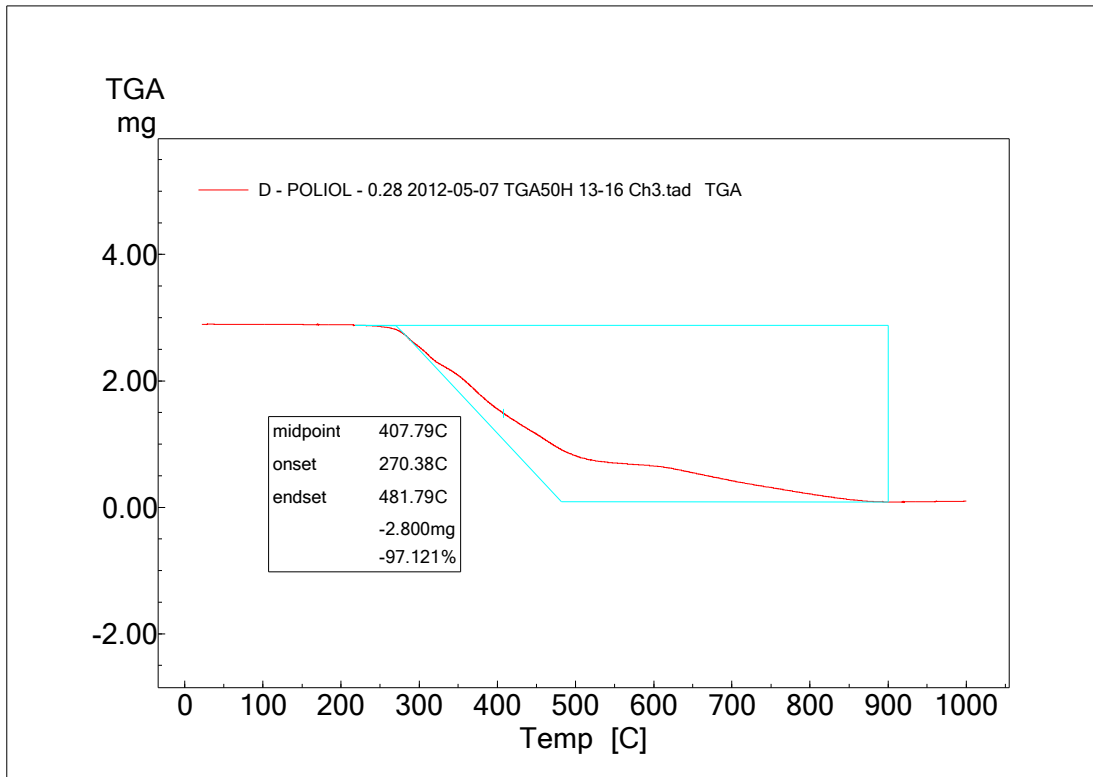
SILVERSTEIN, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1994, 387 p.

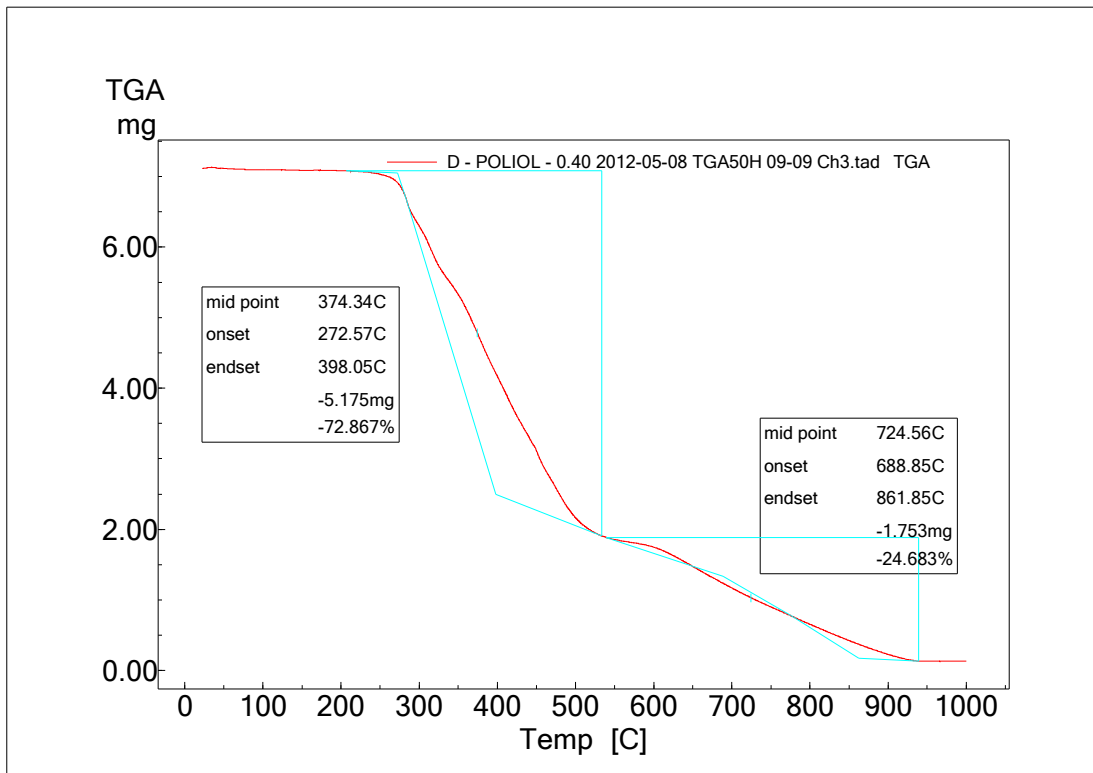
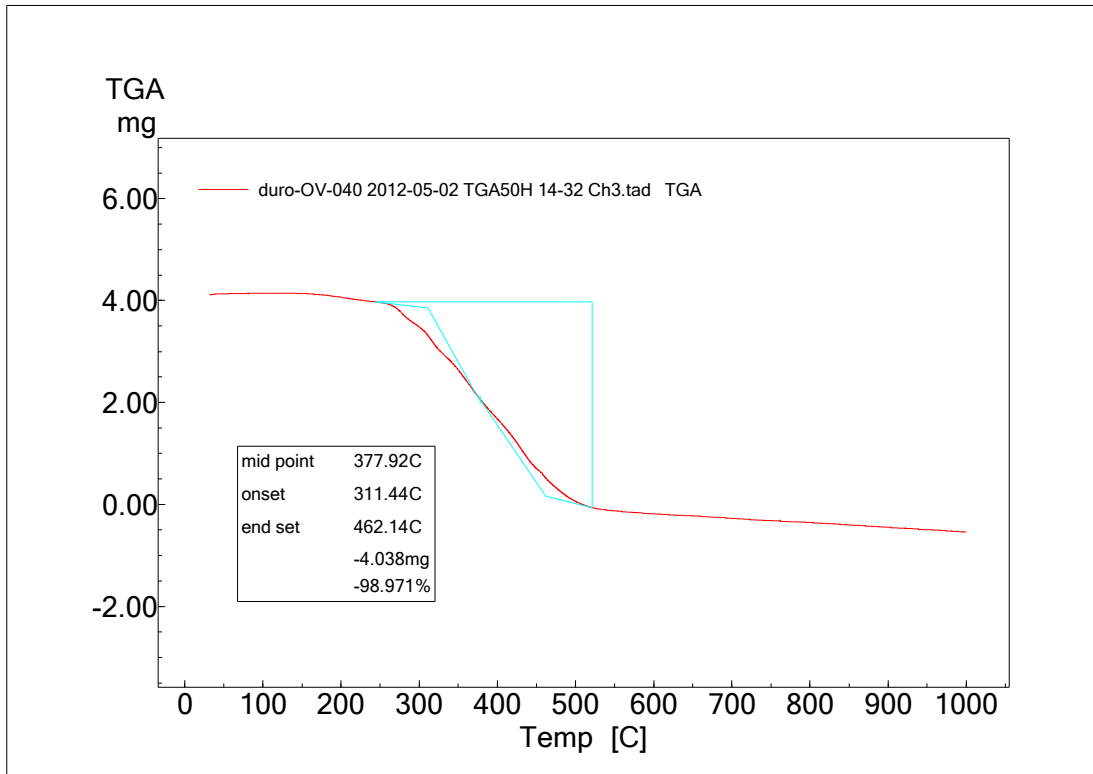
SUBRAMANI, Sankaraiah et al. Crosslinked aqueous dispersion of silylated poly(urethane-urea)/clay nanocomposites. **Composites Science and technology**, v. 67 p. 1561-1573, 2007.

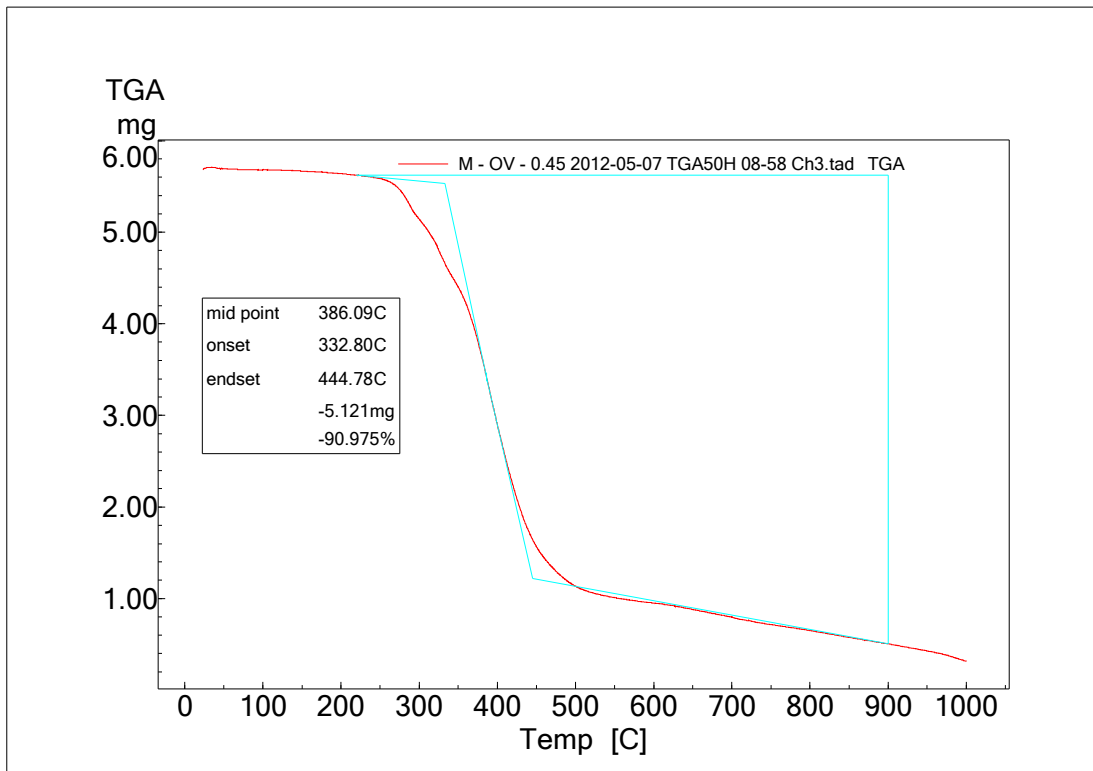
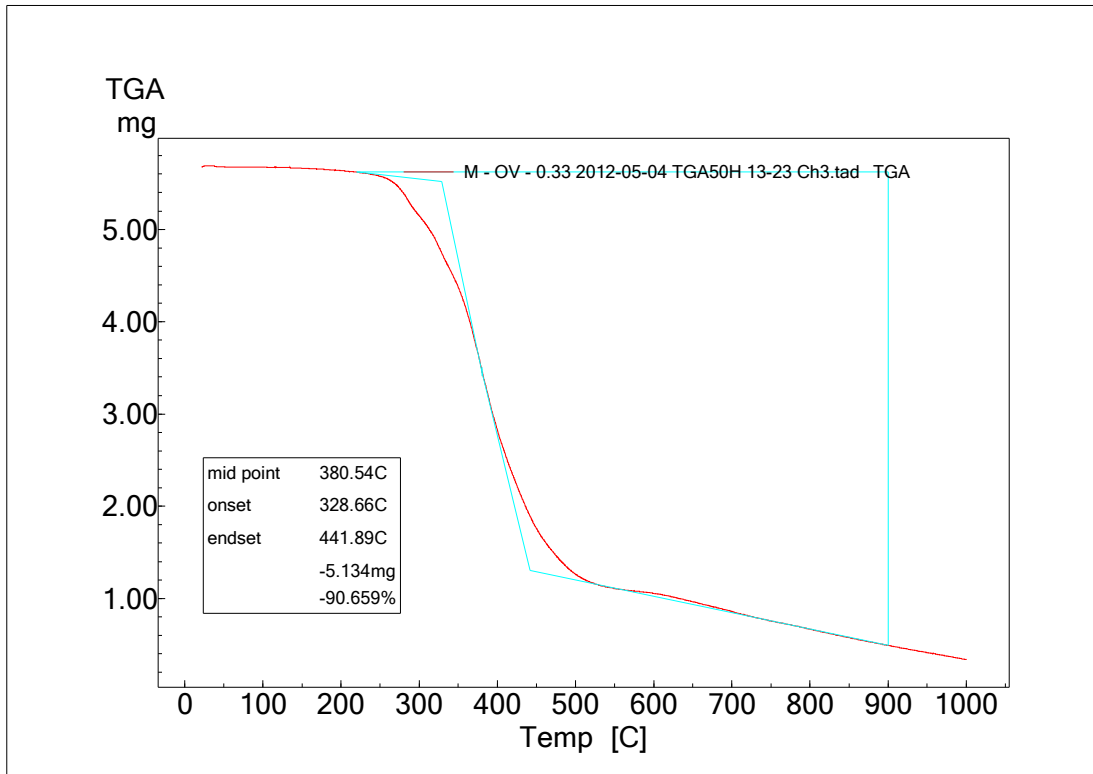
VILAR, Walter. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. 3^a ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004. 400 p.

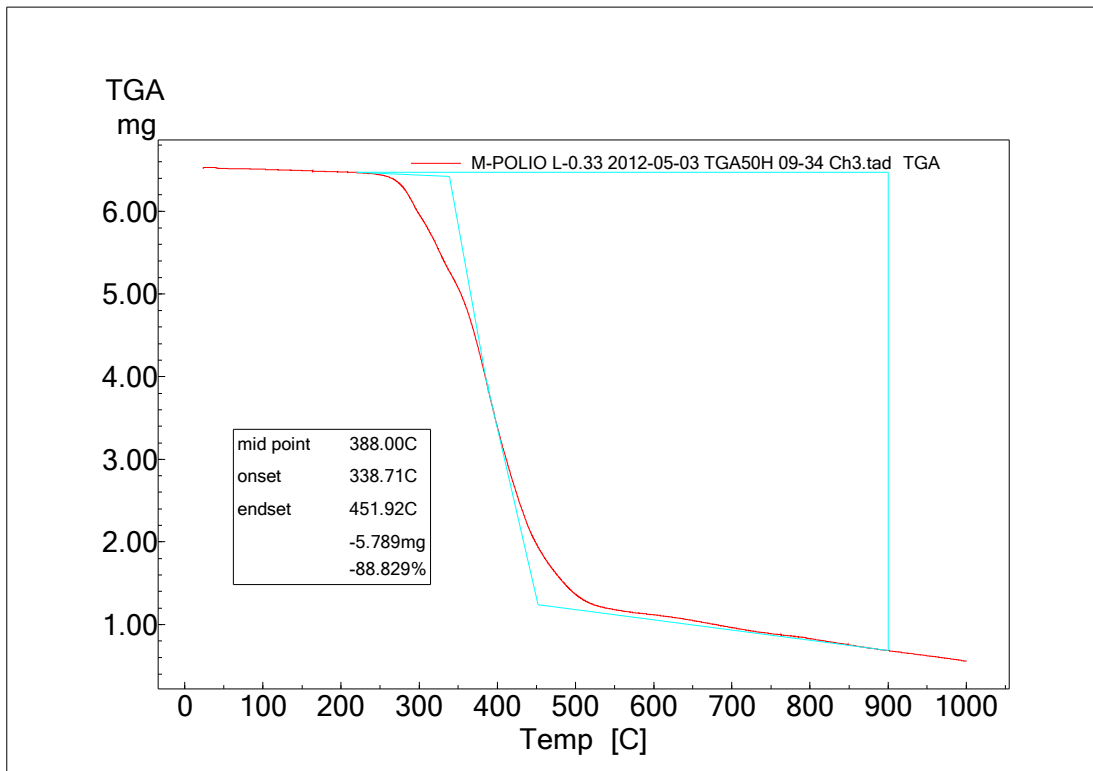
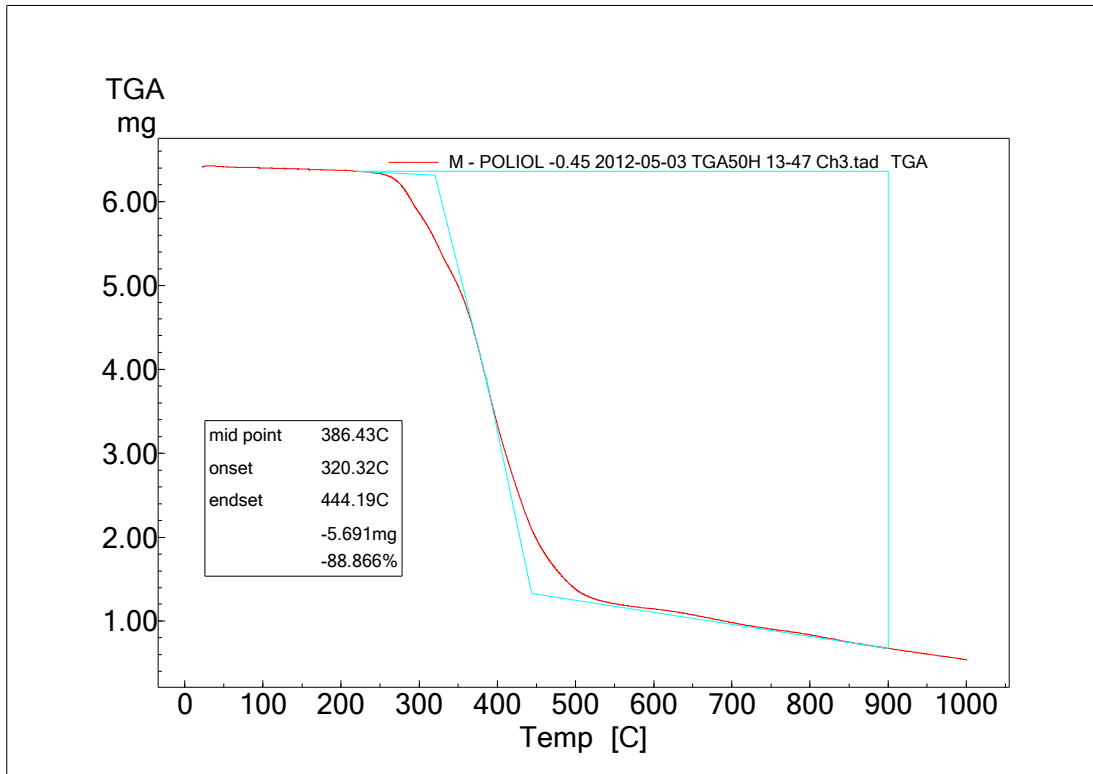
ANEXOS

ANEXO A – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA







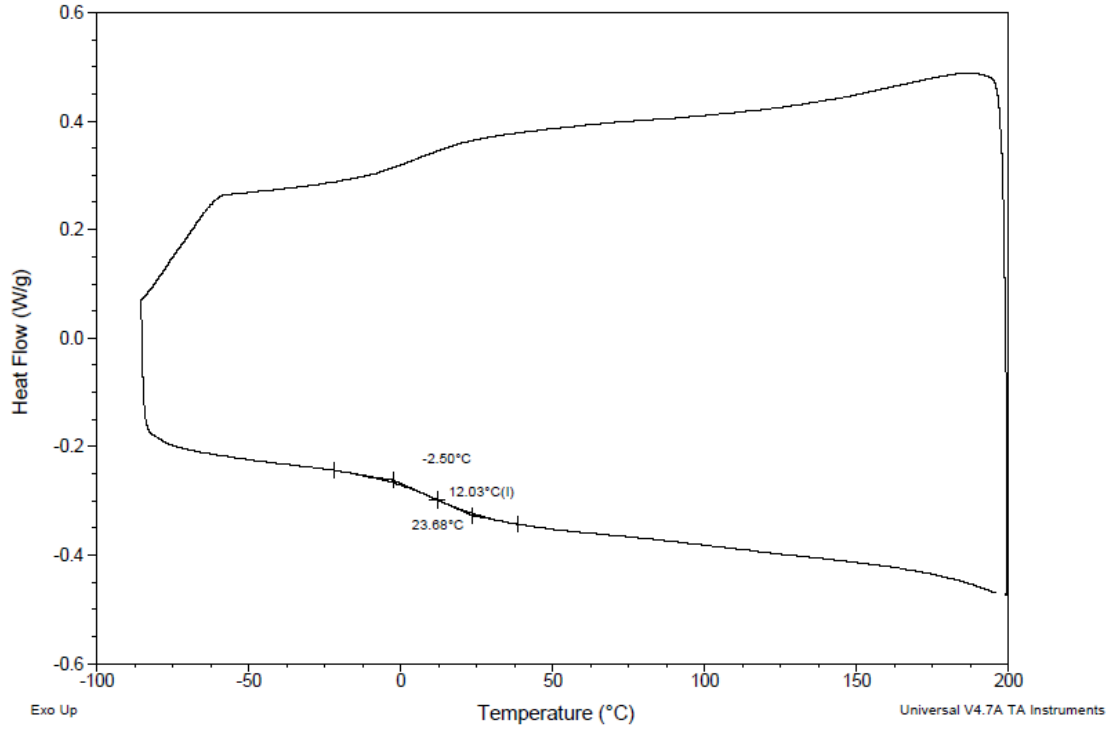


ANEXO B – ANÁLISE DSC

Sample: D-OV-040
Size: 4.0000 mg
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

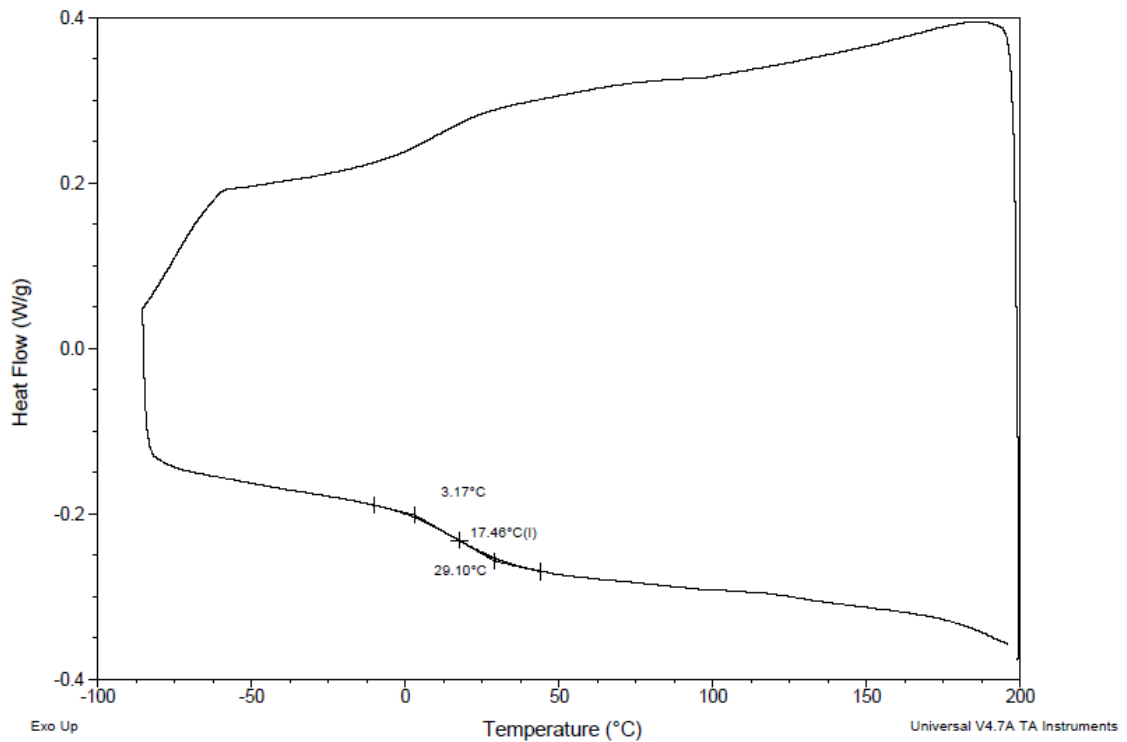
File: C:\...\TCCID-OV-040.001
Operator: Viviane
Run Date: 04-May-2012 14:17
Instrument: DSC Q20 V24.9 Build 121



Sample: D-POLIOL 040
Size: 5.8000 mg
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

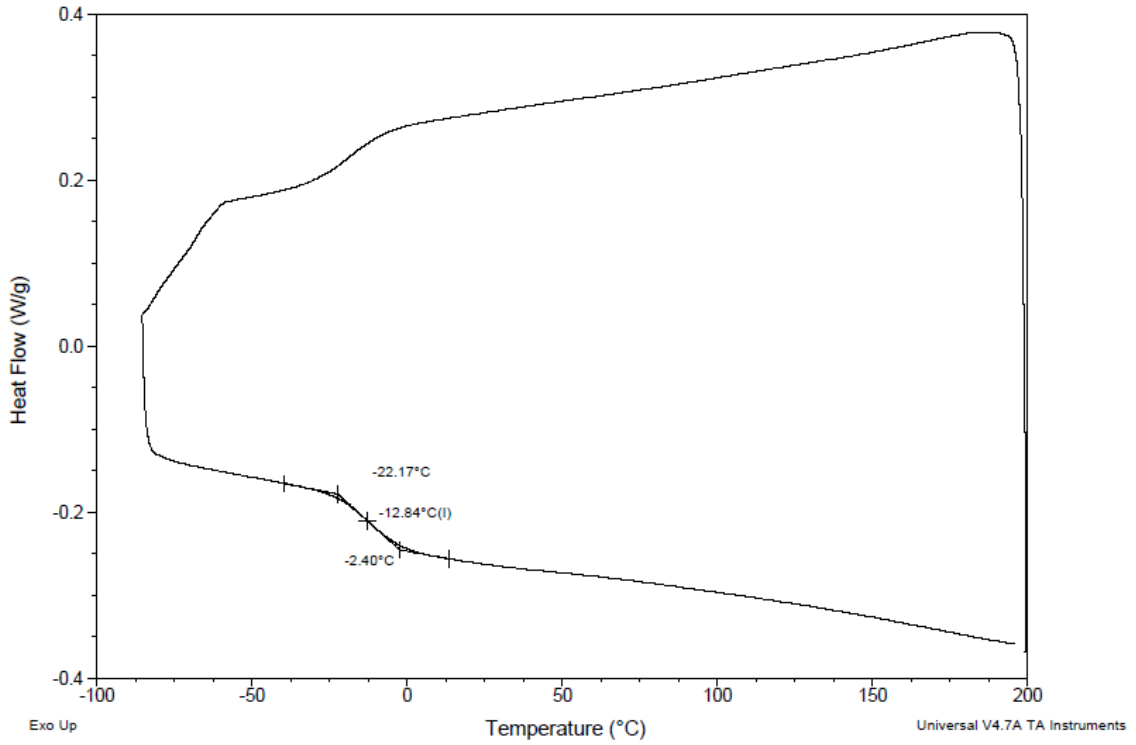
File: C:\...\TCCID-POLIOL-040.001
Operator: Viviane
Run Date: 04-May-2012 17:17
Instrument: DSC Q20 V24.9 Build 121



Sample: M-OV-045
Size: 7.0000 mg
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

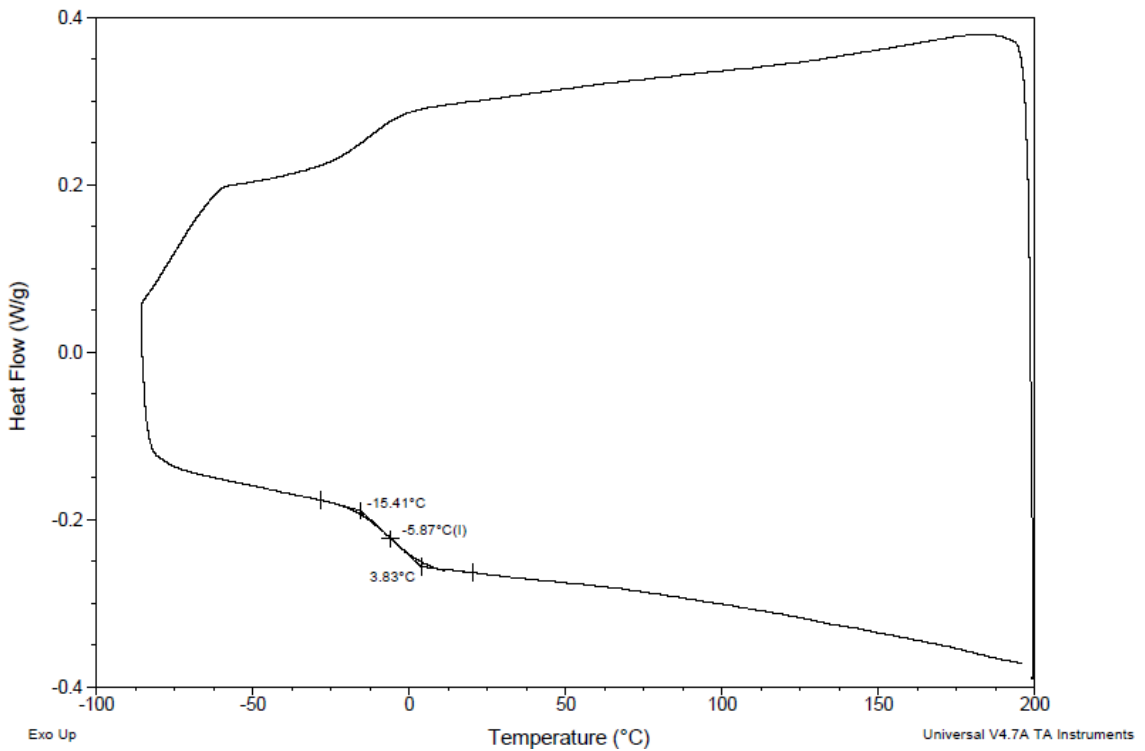
File: C:\...TCCIM-OV-045.001
Operator: Viviane
Run Date: 04-May-2012 15:53
Instrument: DSC Q20 V24.9 Build 121



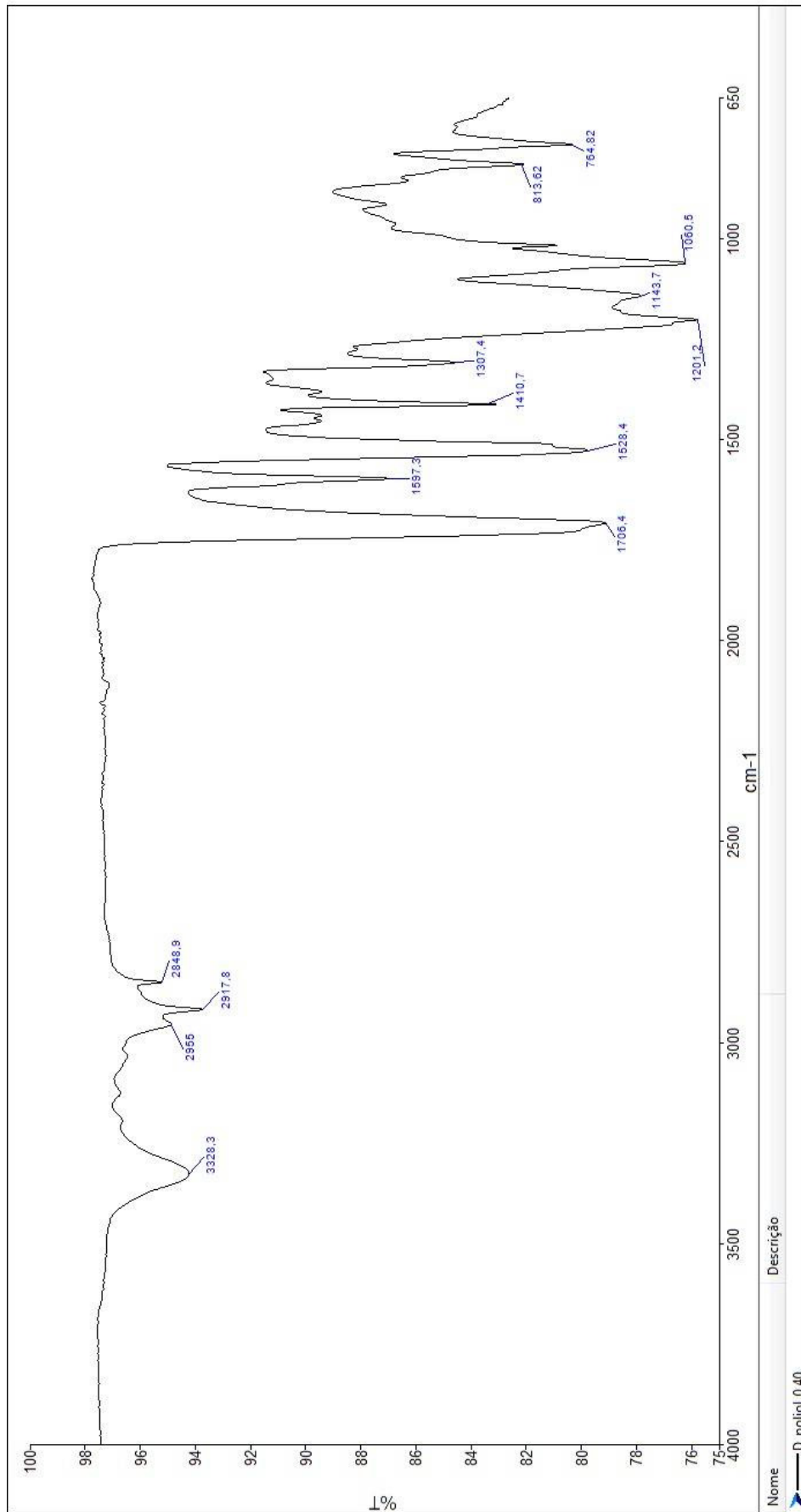
Sample: M-POLIOL 045
Size: 5.6000 mg
Method: Heat/Cool/Heat

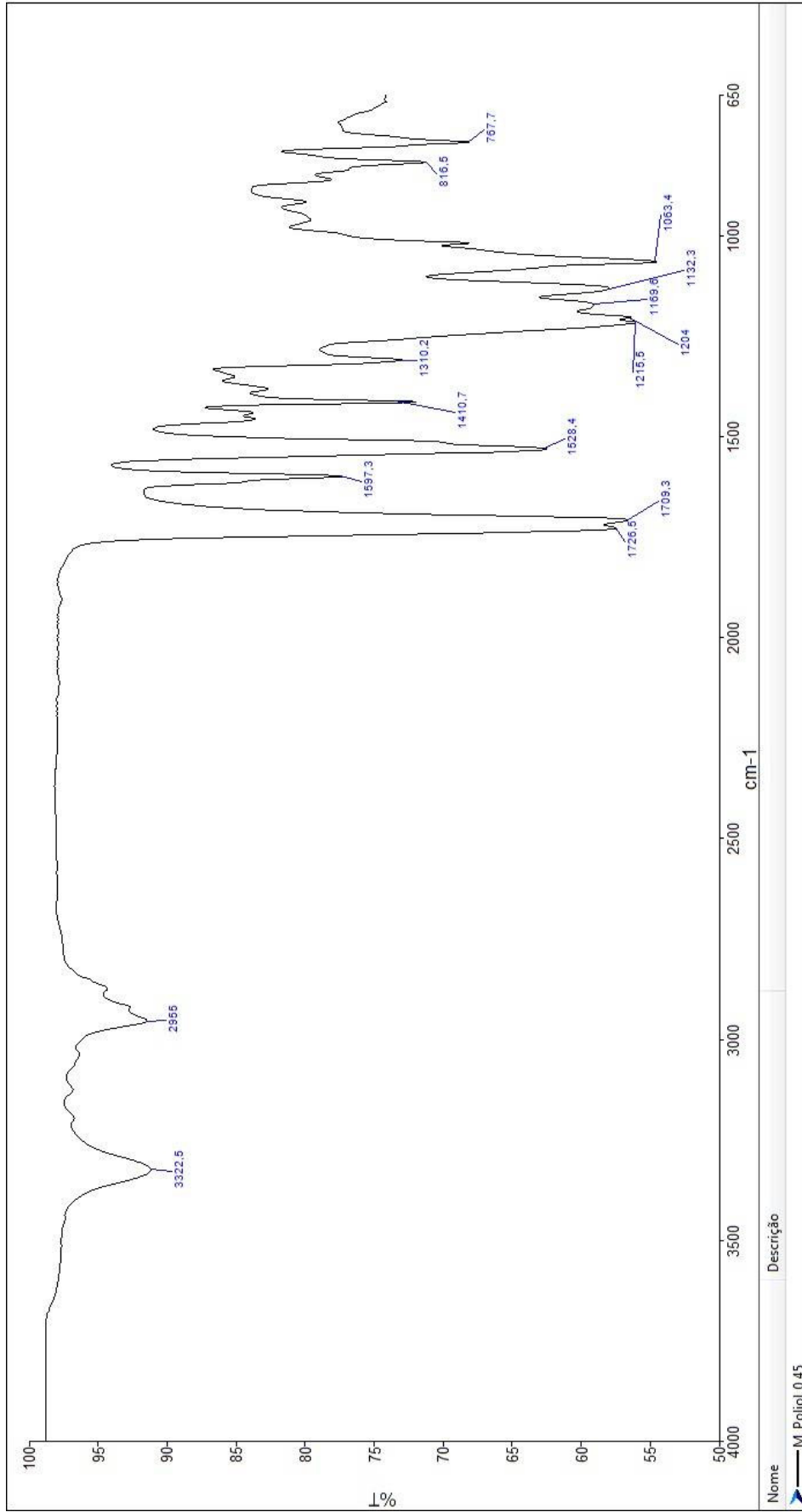
DSC

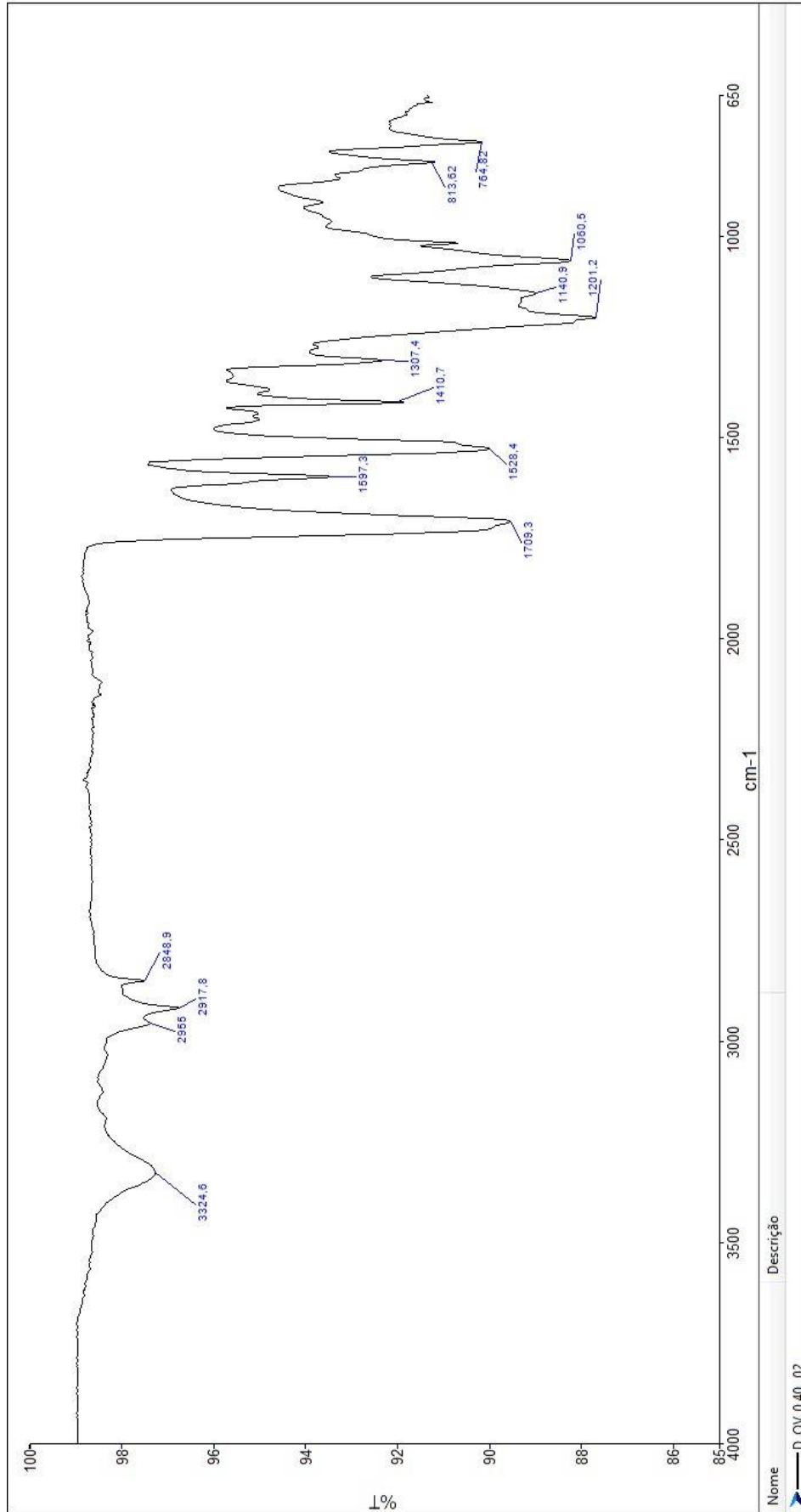
File: C:\...TCCIM-POLIOL-045.001
Operator: Viviane
Run Date: 04-May-2012 18:47
Instrument: DSC Q20 V24.9 Build 121



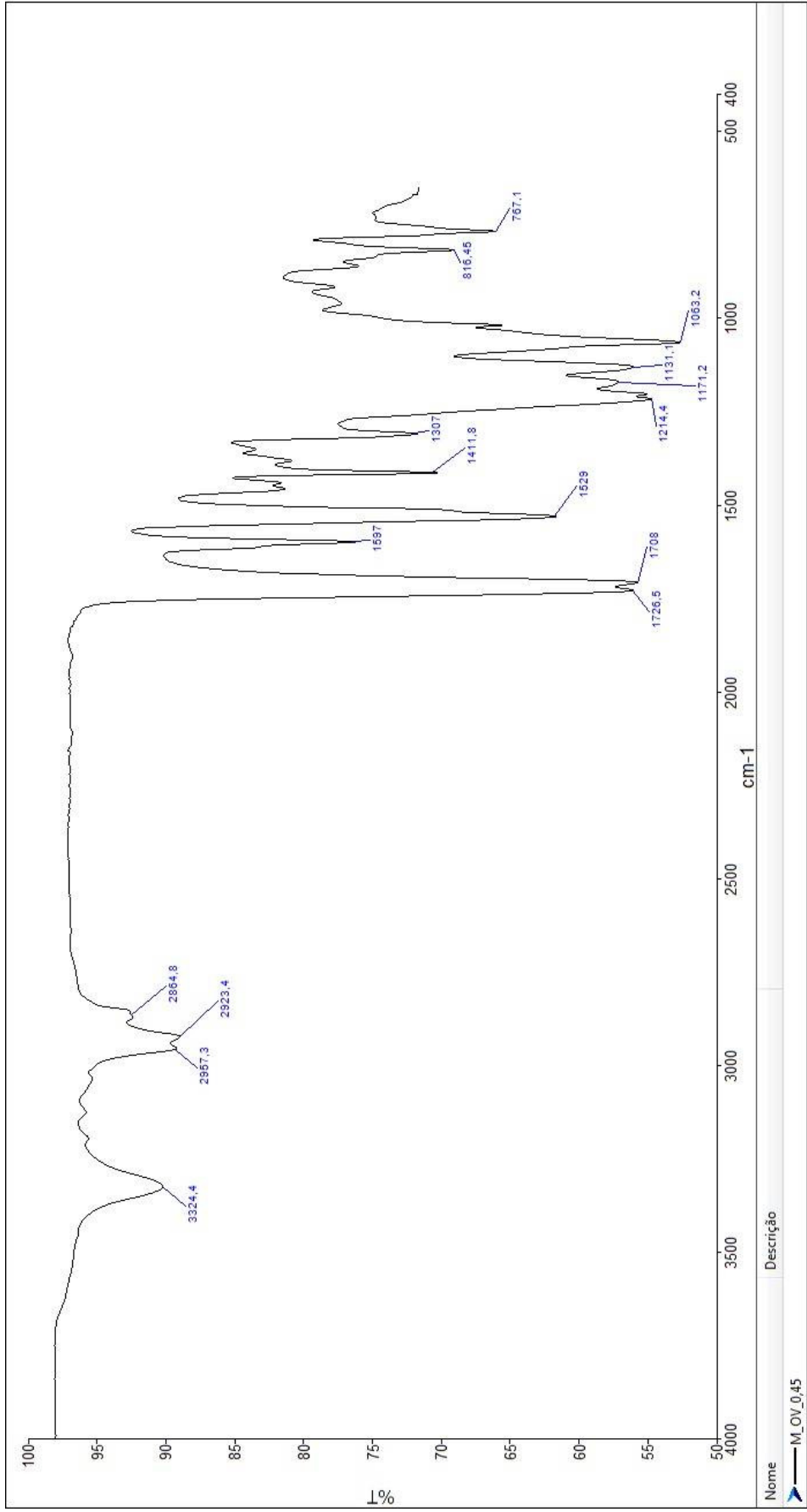
ANEXO C – ANÁLISE INFRAVERMELHO







Nome: D_OV_0,40_02
Descrição:



Nome Descrição

M_OV_0,45