



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PARAÍBA  
CAMPUS I  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

**JOÃO BAPTISTA**

**ESTUDO DA SOLUBILIDADE DE ESPUMAS DE POLIURETANO  
BASE PMDI CURADO EM UNIFORMES DE POLIVISCOSE E  
LUVAS DE MALHA TRICOTADA DE ALGODÃO**

**CAMPINA GRANDE – PB**

**2021**

**JOÃO BAPTISTA**

**ESTUDO DA SOLUBILIDADE DE ESPUMAS DE POLIURETANO  
BASE PMDI CURADO EM UNIFORMES DE POLIVISCOSE E  
LUVAS DE MALHA TRICOTADA DE ALGODÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)  
apresentado como exigência para obtenção  
do Título de Bacharel em Química Industrial  
da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB.

**ORIENTADORA: PROFA. DRA. MÁRCIA RAMOS LUIZ**  
**COORIENTADORA: PROFA. MSc. FERNANDA VIEIRA AMORIM**

**CAMPINA GRANDE – PB**

**2021**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

B222e Baptista, João.

Estudo da solubilidade de espumas de poliuretano base PMDI curado em uniformes de poliviscose e luvas de malha tricotada de algodão [manuscrito] / João Baptista. - 2021.

88 p.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.

"Orientação : Profa. Dra. Marcia Ramos Lulz, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

1. Espuma. 2. Removedor. 3. Solventes orgânicos. 4. Contaminantes. I. Título

21. ed. CDD 660

**JOÃO BAPTISTA**

**ESTUDO DA SOLUBILIDADE DE ESPUMAS DE POLIURETANO  
BASE PMDI CURADO EM UNIFORMES DE POLIVISCOSE E  
LUVAS DE MALHA TRICOTADA DE ALGODÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)  
apresentado como exigência para obtenção  
do Título de Bacharel em Química Industrial  
da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB.

Aprovado em: 19 / 03 / 2021.



---

Profa. Dra. Márcia Ramos Lutz (Orientadora)  
Universidade Estadual da Paraíba



---

Profa. Dra. Maria Roberta de Oliveira Pinto (Examinadora)  
Universidade Estadual da Paraíba



---

Profa. Dra. Patrícia Rodrigues Pê (Examinadora)  
Faculdade SABERES

## DEDICATÓRIA

*Este trabalho é todo dedicado...*

Primeiro a Deus e a minha família pelo apoio que sempre me deram durante toda a minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus por ter me mantido na trilha certa durante a minha trajetória acadêmica de graduação, até finalmente concluir este projeto de pesquisa com saúde e forças para chegar até o final.

Sou grato à minha família pelo apoio que sempre me deram durante toda a minha vida.

Aos meus pais, Pr. Matias Alves e Aurélia Alves, pois é graças ao esforço deles que hoje posso concluir meu curso.

As minhas queridas irmãs Ana Isabel e Elmy e o meu Irmão Yehezkiel, que tanto admiro, dedico o resultado do esforço realizado ao longo deste percurso.

Ao meu tio Pr. Evaristo de Oliveira, a quem me orientou a estudar fora do País desde o ensino médio.

A miss Julia Cecile Schediler, a quem me incentivou a estudar e sendo uma irmã exemplar para minha carreira acadêmica.

Ao Tio Horst Kroeger e Tia Myrta August Kroeger a quem me introduziram a espuma de poliuretano, na fábrica de Hogase espumas injetadas. Devo a eles a honra de desenvolver o removedor da espuma de poliuretano.

A Técnica de Laboratório Granplast Maria Goretti Ferreira Coutinho a colaborar com as amostras, utilizadas nas pesquisas.

A todos os meus amigos Timorenses a quem conviveram comigo durante a vida acadêmica no Brasil, especialmente na cidade de Campina Grande.

Aos meus colegas de curso, que assim como eu, encerram uma difícil etapa da vida acadêmica.

A quem colaborou diretamente comigo, a minha orientadora Profa Dra. Márcia Ramos Luiz, pela paciência, compreensão, dedicação e por me orientar durante esse tempo. Manifesto a minha sincera gratidão por ter escolhido uma ótima professora, a qual sem as suas dedicações e esforço eu não teria concluído este projeto.

A Coorientadora Profa MsC. Fernanda Vieirra Amorim pelo incentivo e pela dedicação do seu escasso tempo ao meu projeto de pesquisa.

A professor Rodrigo Jose de Oliveira do PCM-Lab Departamento de Quimica, UEPB, que permitiu espaço de Laboratório para testes de solubilidade e parâmetros de Físico-Química.

Aos professores e técnicos do curso de Química Industrial do Centro da Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba. Sou grato pelo apoio dos técnicos de almoxarifado, Gilson e Antonio, técnica Adna de LAPECA e ao professor, Antônio Nóbrega que sempre disposto a apoiar a pesquisa mesmo no meio da pandemia, querida professora Roberta e Professor Marcos do CERTIBIO – UFCG, a quem disponibiliza equipamentos para análise de caracterizações de amostras.

Quero agradecer aos colaboradores da pesquisa para terminar o projeto, Filipe, Klaidson, Klelton e Nichollas do Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste - CERTIBIO – UEMA UFCG é Mônica Sá e Maria Clara do Laboratório de Laboratórios de Compostos Híbridos interfaces e Colóides (CHICO) – UFPE, a quem colaborou a caracterizar as amostra.

Ao Governo da República Democrática de Timor Leste, encarregado do Ministério do Ensino Superior, Ciência e Cultura, pelo programa de fundo do Desenvolvimento do Capital Humano a providenciar a bolsa de Estudo para estudar no Brasil.

Agradeço as pessoas que diretamente ou indiretamente me apoiaram a concluir a pesquisa.

## RESUMO

A espuma de poliuretano é um tipo de polímero que impregna em qualquer superfície. Nas fibras de tecidos e luvas é difícil sua remoção com água e detergente comuns e para os tecidos contaminados com a espuma de poliuretano utilizados na indústria, geralmente, são descartados por não poderem ser reutilizados. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um removedor para espuma flexível de poliuretano curado impregnado nas roupas dos funcionários de uma fábrica de espumas injetadas. Para isso, foram realizados experimentos para simular o que ocorre nas indústrias e com isso, foram produzidas espumas de poliuretano variando a proporção de polioliol e isocianato. As propriedades físico-químicas da espuma foram caracterizadas com a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Difrátômetro de Raios X (DRX) e Análise Termogravimétrica-Termogravimetria Derivada (TGA – DTG). O parâmetro de solubilidade de Hansen foi utilizado para calcular as interações intermoleculares de poliuretano-solvente. Foram desenvolvidas quatro formulações para remoção da espuma curada de poliuretano. O estudo de solubilidade da espuma de poliuretano foi testada com vários solventes orgânicos, bem como mistura de solventes. As espumas produzidas no laboratório mostram que quanto menor a concentração de isocianato mais flexível a espuma, que foi confirmado com a FTIR e com a análise de TGA – DTG a deformação da espuma aconteceu na temperatura máxima de 387°C e foi verificado que o grau cristalino, tamanho cristalito e a porosidade aumenta com o aumento da concentração de polioliol. Foi verificado que a mistura entre solventes potencializa sua eficiência na remoção. Dentre as quatro formulações apresentadas todas foram consideradas ótimas para remover espuma de poliuretano curado nas fibras, sendo que as formulações 1 e 2 foram as melhores. Com isso, esta pesquisa foi de suma importância, pois foram demonstrados resultados satisfatória, sem a deformação dos tecidos e luvas e nem solubilização dos pigmentos.

**Palavras-chave:** Espuma. Removedor. Solventes Orgânicos. Contaminação.

## ABSTRACT

Polyurethane foam is a type of polymer that impregnates any surface. In the fibers of fabrics and gloves it is difficult to remove them with water and common detergent and for fabrics contaminated with polyurethane foam used in industry, they are usually discarded because they cannot be reused. The objective of this work was to develop a remover for flexible cured polyurethane foam impregnated in the clothes of the employees of an injected foam factory. For that, experiments were carried out to simulate what happens in the industries and, with that, polyurethane foams were produced, varying the proportion of polyol and isocyanate. The physical-chemical properties of the foam were characterized with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscope (SEM), X-Ray Diffractometer (DRX) and Thermogravimetric Analysis-Derivative Thermogravimetry (TGA-DTG). Hansen's solubility parameter was used to calculate the intermolecular interactions of polyurethane-solvent. Four formulations have been developed to remove cured polyurethane foam. The solubility study of the polyurethane foam was tested with several organic solvents, as well as a mixture of solvents. The foams produced in the laboratory show that the lower the concentration of isocyanate, the more flexible the foam, which was confirmed with FTIR and with the analysis of TGA-DTG the deformation of the foam occurred at the maximum temperature of 387 ° C and it was verified that the degree crystalline, crystalline size and porosity increases with increasing polyol concentration. It was found that the mixture between solvents enhances its efficiency in removal. Among the four formulations presented, all were considered excellent for removing cured polyurethane foam in the fibers, with formulations 1 and 2 being the best. With this, this research was of paramount importance, since satisfactory results were demonstrated, without the deformation of the fabrics and gloves and neither the solubilization of the pigments.

**Keyword:** Foam. Remover. Organic Solvents. Contamination.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Esquema do processo contínuo. ....	18
<b>Figura 2</b> – Injetora de alta pressão Processo Descontínua ou Batelada. ....	22
<b>Figura 3</b> – Reação de formação de PPG 's. ....	25
<b>Figura 4</b> – Reação de Obtenção do MDI. ....	27
<b>Figura 5</b> – Estrutura química de PMDI. ....	28
<b>Figura 6</b> – Distância entre o Solvente e o centro da esfera do polímero. ....	38
<b>Figura 7</b> – Esfera de Solubilidade de Hansen ....	39
<b>Figura 8</b> – Agitador mecânico KIKA, Labortechnik RW.20n. ....	45
<b>Figura 9</b> – Processo de formação de Poliuretano.....	46
<b>Figura 10</b> – Aparato experimental para o teste de solubilidade.....	49
<b>Figura 11</b> – Amostras contaminadas de luvas e tecidos com polioli; isocianato PMDI e espuma.....	52
<b>Figura 12</b> – Formação da espuma de poliuretano. ....	57
<b>Figura 13</b> – Dimensões das amostras de espumas cortadas de poliuretano. .	58
<b>Figura 14</b> – Identificação de Polioli e Isocianato PMDI com FTIR.....	59
<b>Figura 15</b> – FTIR-ATR da espuma de poliuretano, a 25°C.....	62
<b>Figura 16</b> - Reação de PMDI com Copolímero de polietileno glicol-polipropileno glicol e formação de ligação uretânica. ....	63
<b>Figura 17</b> – Tamanho de poros das espumas. ....	64
<b>Figura 18</b> – A estrutura morfológica das espumas flexíveis de poliuretano.....	65
<b>Figura 19</b> – DRX das Espumas Flexíveis de Poliuretano. ....	66
<b>Figura 20</b> – Tamanho de Cristalito e Grau de Cristalino da espuma de Poliuretano determinada por DRX.....	67
<b>Figura 21</b> – Curvas TGA e DTG para espuma flexível de Poliuretano sob atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	69
<b>Figura 22</b> – Manchas Residuais de Polioli e Isocianato em Luvas e Tecidos. .	73
<b>Figura 23</b> – Manchas de espuma de Poliuretano. ....	75

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Tipos de espumas flexíveis de PU a base éter. ....	19
<b>Tabela 2</b> – Funcionalidades e aplicações de MDI.....	29
<b>Tabela 3</b> – Formulações de Removedor para a Espuma Poliuretano Curado.	50
<b>Tabela 4</b> - Propriedades das interações Intermoleculares de Poliuretano - Solventes.....	51
<b>Tabela 5</b> - Densidade da espuma PU base MDI e Densidade das ligações cruzadas.....	58
<b>Tabela 6</b> – Perda de Massa para cada fases ocorridas.....	70
<b>Tabela 7</b> – Dados experimentais para teoria de Teoria de Flory-Huggins e Flory Rehner da misturas polímero- única solvente, com agitação a velocidade de 50% a 25°C durante a 1 hora. ....	71
<b>Tabela 8</b> – Dados experimental para teoria de Teoria de Flory-Huggins e Flory Rehner da misturas polímero-mistura solvente,com agitação a velocidade de 50% a 25°C durante a 1 hora. ....	71
<b>Tabela 9</b> – Eficiência média do Removedor de polioliol e isocianato PMDI. ....	73
<b>Tabela 10</b> – Eficiência média do Removedor de espuma.....	74
<b>Tabela 11</b> – Dados experimentais da Densidade e Viscosidade dos Removedores a temperatura de 28°C.....	78

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
1.1. Objetivo .....	14
1.1.1. Objetivo Geral .....	14
1.1.2. Objetivos Específicos .....	14
<b>2. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>15</b>
2.1. História de Poliuretano .....	15
2.2. Espuma Flexível de Poliuretano .....	16
2.2.1. Processo Produtivo da Espuma Flexível de Poliuretano. ....	18
2.2.2. Processo Contínuo da Espuma Flexível de Poliuretano .....	18
2.2.3. Processo Descontínuo da Espuma Flexível de Poliuretano. ....	20
2.3. Síntese da Espuma Flexível de Poliuretano .....	23
2.3.1. Polioliol .....	23
2.3.2. Isocianato .....	26
2.3.3. Desmoldantes .....	30
2.3.4. Catalizadores .....	30
2.3.5. Agentes da Expansão .....	31
2.3.6. Surfactantes .....	32
2.4. Solubilidade de Polímeros .....	32
2.4.1. Fatores que Influenciam na Solubilidade .....	33
2.4.2. Solubilidade da Espuma Poliuretano Base PMDI .....	35
2.4.3. Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand .....	36
2.4.4. Parâmetro de Solubilidade de Hansen .....	37
2.4.5. Teoria de Flory-Huggins .....	40
2.5. Tecidos .....	41
2.6. Removedor da Espuma de PU .....	43
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	<b>44</b>
3.1. Local de Pesquisa .....	44
3.2. Materiais Reagentes e Solventes .....	44
3.2.1. Matéria Prima .....	44
3.2.2. Solventes Utilizados .....	45
3.3. Fabricação da Espuma de Poliuretano .....	45
3.4. Métodos de Caracterização .....	46
3.4.1. Determinação dos Grupos Funcionais com Espectroscopia de FTIR .....	46

3.4.2. Determinação de Porosidade das Espumas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
3.4.3. Determinação do Tamanho do Cristalito e Grau de Cristalino com DRX.....	47
3.4.4. Análise Térmica com TGA – DTG da Espuma .....	49
3.5. Teste de Solubilidade da Espuma Poliuretano base PMDI.....	49
3.6. Formulação do Removedor .....	50
3.7. Amostra de Tecidos e Teste de Remoção .....	52
3.8. Visualização das Manchas por Microscopia Digital.....	53
3.9. Parâmetros Físico-Químicos dos Removedores.....	53
3.9.1. Determinação de pH dos Removedores.....	53
3.9.2. Determinação da Viscosidade dos Removedores.....	54
3.9.3. Determinação da Densidade dos Removedores .....	55
3.9.4. Análise Sensorial dos Removedores .....	56
3.10. Tratamento de Dados.....	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	57
4.1. Fabricação da Espuma de Poliuretano .....	57
4.2. Caracterização das Amostras .....	59
4.2.1. Determinação dos Grupos Funcionais com Espectroscopia de FTIR .....	59
4.2.2. Tamanho do Cristalito e Grau de Cristalização com DRX .....	65
4.2.3. Análise Térmica com TGA-DTG da Espuma .....	68
4.3. Solubilidade da Espuma Poliuretano base PMDI .....	70
4.4. Eficiência do Removedor .....	72
4.5. Parâmetros Físico-Químicos dos Removedores.....	77
4.5.2. Viscosidade dos Removedores.....	77
4.5.3. Determinação da Densidade dos Removedores.....	78
4.5.4. Análise Sensorial dos Removedores.....	78
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	79
6. SUGESTÕES FUTURAS .....	80
REFERÊNCIAS.....	81

## 1. INTRODUÇÃO

A espuma de poliuretano (PU) é um tipo de polímero que está entre uma das classes mais importantes de polímeros especiais. O termo poliuretano leva a uma grande confusão, mais por conveniência do que por precisão, porque não são derivados da polimerização de um monômero de metano, nem são polímeros contendo principalmente grupos de uretano ( $\text{NHCOOR}_n$ ) (PRISCARIU, 2011).

De acordo com o mesmo autor, incluem-se aqueles polímeros contendo uma pluralidade de grupos de uretano no esqueleto molecular, independentemente da composição química do restante da cadeia. E podem-se conter, além das ligações de uretano, grupos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, ésteres, éteres, amidas, uréia e isocianurato.

Esses polímeros são também chamados de uretanos e usados para formar uma ampla gama de produtos, incluindo revestimentos e adesivos de elastômeros, de espumas flexíveis e rígidas. As características são controladas pela estrutura molecular e incluem graus de estrutura celular de densidade de flexibilidade / rigidez (espumada ou sólida), características de processamento de hidrofiliabilidade ou hidrofobicidade e propriedades de uso final (SZYCHER, 2013).

A espuma de PU é um tipo de elastômero que apresenta diversas aplicações para fins mobiliários no mundo contemporâneo. Estes se popularizaram como uma excelente solução para as diferentes necessidades da indústria moveleira, de colchões, travesseiros, de almofadas e poltronas. No entanto, as aplicações da espuma flexível de poliuretano se estendem a uma diversidade de produtos e segmentos de mercado.

Uma das principais vantagens das espumas flexíveis está em seu ótimo acolchoamento, elasticidade, conforto, facilidade de corte, além de possuir uma considerável resistência a fadiga e ao rasgamento. Esse tipo de polímero apresenta as estruturas microcelulares, onde são produzidas bolhas de gases formadas durante a mistura no processo de polimerização e esse processo ocorre na mistura, nucleação e processo de expansão (UNIVAR, 2021).

Com vários privilégios apresentados da espuma de poliuretano para melhorar qualidade de vida, o processo de manuseio da sua fabricação causa alguns efeitos nocivos a saúde dos trabalhadores, onde segundo a pesquisa feita pela Nofer Institute of Occupational Medicine Poland descobriu que a espuma de poliuretano da base TDI (Diisocianato de tolueno) ou de PMDI (Metileno difenil diisocianato) polimérico pode causar alergia, irritação e inchaço na pele dos trabalhadores ou indivíduos que têm contato com a espuma no processo de aplicação em moldes ou em outras aplicações (LIU; WISNEWSKI, 2013).

Ainda mais TDI é mais tóxico do que PMDI, devido a sua maior pressão de vapor, todavia se o PMDI for aquecido, poderá atingir a mesma pressão de vapor do TDI na temperatura ambiente tornando-se então tóxico igual ao TDI. Em outros estudos indicam que PMDI possui potencial para sensibilizar o sistema imunológico e causar asma ( KIEĆ-ŚWIERCZYŃSKA, et al., 2014).

Além dos efeitos à saúde, causados pelo isocianato, outro problema que existe no processo produtivo da maioria das empresas que trabalha com a espuma de poliuretano de alto e/ou baixo pressão de injeção sofre em relação a contaminação dos uniformes, como luvas, botas, camisas, calças, entre outros.

A espuma leva aproximadamente 8 minutos para ser curado e após esse tempo é difícil de lavar com detergentes comuns e sem removedor para retirar os contaminantes. Com isso a despesa com uniformes dos trabalhadores é alto e dependendo da demanda nas produções, pode haver troca de uniformes semanalmente, o que afeta tanto ao meio ambiente e o custo do investimento, bem como podem influenciar no rendimento da empresa.

Baseando nesses problemas propostos e de fato no mercado de poliuretano, ainda não foi desenvolvido um removedor de poliuretano que pode ser utilizado para remover espumas secas nos uniformes e isso é preocupante para a saúde e higiene dos indivíduos, que mantém contato com a espuma de poliuretano diariamente. O presente trabalho busca desenvolver um removedor de baixo custo para suprir a necessidade das indústrias, diminuir o risco de contaminar o meio ambiente, diminuir a despesa em uniformes e aumentar o rendimento da empresa.

## **1.1. Objetivo**

### **1.1.1. Objetivo Geral**

Desenvolver um removedor para espuma flexível de poliuretano curado impregnado nas roupas dos funcionários de uma fábrica de espumas injetadas.

### **1.1.2. Objetivos Específicos**

- Estudar as propriedades das espumas secas curadas e conhecer os tipos de ligação química correspondentes.
- Preparar espumas de poliuretano base PMDI.
- Caracterizar espumas poliuretano com FTIR, DRX, TGA e MEV.
- Selecionar e avaliar os possíveis solventes para remover as espumas secas curadas nos tecidos sem prejuízo ao tecido.
- Formular um produto removedor.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1. História de Poliuretano

A química dos poliuretanos teve seu início em 1937, a descoberta da reação de poliadição dos diisocianatos com glicóis, feita pelo Dr. Otto Bayer e colaboradores, lançaram as sementes da indústria dos poliuretanos, mas já foi estudada em 1849 pelos Wurtz e Hofmann reportaram pela primeira vez a relação entre um isocianato e um composto hidroxílico. A partir de 1950, a Du Pont e a Monsanto iniciaram a produção comercial de diisocianatos e em três anos depois anunciaram a comercialização de um poliuretano espumado baseado em pré- polímero (UNIVAR, 2021).

No fim da década de 50, surgiram poliuretanos mais macios, elásticos e flexíveis com a introdução dos polióis poliéteres substituindo os polióis poliésteres, que resultam produtos mais rígidos com uma estrutura tridimensional emaranhada (SZYCHER, 2013).

As primeiras espumas comerciais de poliuretano foram fabricadas em 1951, utilizando polióis poliésteres. Posteriormente utilizou-se poliol poliéter sendo comercializadas em 1958, com as formulações de catalisadores à base de estanho aminas terciária e silicones especiais como estabilizadores. A partir da década de 1960 registrou-se o uso de clorofluorcarbonos (CFC) como agentes de expansão de espumas rígidas, empregadas em todo mundo como isolante térmico (RIBEIRO, 2010).

Em 1964, surgiram as espumas de alta resiliência (HR), curadas a frio, utilizando uma mistura de TDI e MDI polimérico que reagia com polióis poliéteres de alta reatividade terminados com hidroxilas primárias. Nesta mesma época surgiram espumas semirígidas com propriedades específicas de amortecimento, utilizando MDI polimérico. Na década de 70 foram comercializadas as espumas flexíveis produzidas com ar para aplicação à base de carpetes. Nos anos 80 surgiram as espumas feitas com polióis poliéteres copoliméricos com estireno e acrilonitrila (VILAR, 2005).

Na década de 90 até atualmente a preocupação com o meio ambiente fez com que os CFCs utilizados como agentes de expansão na produção de espumas fossem ignorados por agredirem a camada de ozônio. Sendo assim,

novas substâncias começaram a ser testadas para não agredirem o meio ambiente como, por exemplo, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) ou ciclopentano (LIMA, 2011).

## **2.2. Espuma Flexível de Poliuretano**

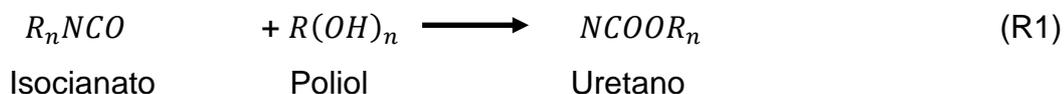
A espuma flexível de poliuretano é um produto constituído da reação química entre dois elementos, isocianato e poliálcool. Sendo possível produzir uma ampla faixa de densidade e com os mais variados graus de dureza, resultando, na prática, em produtos totalmente distintos ou em um mesmo item com características diferentes, conforme o perfil do cliente ou o público que se pretende atingir. As espumas possuem células abertas, permeáveis ao ar, reversíveis à deformação e podem ser produzidas numa grande faixa de propriedades, incluindo maciez, firmeza e resiliência (PURCOM, 2019).

A espuma apresenta peso, alto conforto, excelente acolchoamento, boa elasticidade, boa resistência ao rasgamento, ótima resistência à fadiga, facilidade de corte e excelente conformação. Estas características que se traduzem em vantagens para os produtos são exploradas, numa crescente, por diferentes indústrias, seja no Brasil ou no mundo. Especialmente no comparativo ao látex natural, a espuma flexível de PU é mais resistente à degradação, prolongando assim a vida útil dos produtos em aplicações, tais como colchões, móveis, travesseiros, almofadas, componentes automotivos, componentes para calçados, brinquedos, vestuário, artigos de limpeza, higiene pessoal, construção civil e embalagens (FLEXÍVELPU, 2019).

É possível obter variações de produtos pela combinação de diferentes tipos de matérias-primas como polióis, isocianatos, aditivos e centenas de formulações desenvolvidas para atender as necessidades de diversos segmentos de mercado. Com o advento das espumas flexíveis, os poliuretanos se popularizaram nos segmentos de colchões, estofados e assentos automotivos, enquanto que os semirígidos encontraram aplicação na indústria automotiva na forma de apoiadores de braço; painéis; para choques e os micro celulares na indústria calçadista bem como os rígidos em aplicações para isolamento térmico e como painéis na construção civil. Além dessas finalidades,

os poliuretanos sólidos encontraram larga aplicação como elastômeros, tintas e revestimentos, adesivos, selantes e impermeabilizantes, encapsulamento elétrico, fibras entre outras (RIBEIRO, 2010).

Esses produtos antes de serem feitos, no seu manuseio de mistura de matéria prima e seus aditivos no processamento, houve a reação de poliadição. Os quais são produzidos pela reação de um isocianato (di ou polifuncional) com um polioliol e outros reagentes, como: agentes de cura ou extensores de cadeia, contendo dois ou mais grupos reativos; catalisadores; agentes de expansão; surfactantes; cargas e aditivos, como podem ser verificados a partir da reação de poliadição entre um isocianato e um polioliol para formação de poliuretano, conforme a Reação (R1).



**Fonte:** Szycher, 2013.

A natureza química, bem como a funcionalidade dos reagentes, deve ser escolhida de acordo com as propriedades finais desejadas. Isso proporciona a obtenção de materiais com diversas propriedades físicas e químicas, e faz com que os poliuretanos ocupem posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho, na tabela 1, mostra tipos de espumas flexíveis de base eter (PACHECO, 2006).

As espumas flexíveis de poliuretano são produzidas de duas formas: estoque de placa e moldado. Na produção de estoque de placas, grandes placas são feitas em derramamentos longos e contínuos que podem levar aproximadamente uma hora para completar a cura, as dimensões variam de acordo com o uso final pretendido e normalmente vão de 11 a 26 m de largura e até 2m de altura e por fim, cortados na forma desejada após um período de cura nas condições ambientais (VILAR, 2005).

Enquanto as espumas moldadas são feitas quando um grande número de peças relativamente pequenas são necessárias, quando inserções como fios ou tecido são necessárias, ao produzir configurações complicadas, ao fazer produtos compostos reduzem as perdas de material e os custos de mão de obra, e quando uma superfície de pele pode ser necessária (SZYCHER, 2013).

### 2.2.1. Processo Produtivo da Espuma Flexível de Poliuretano.

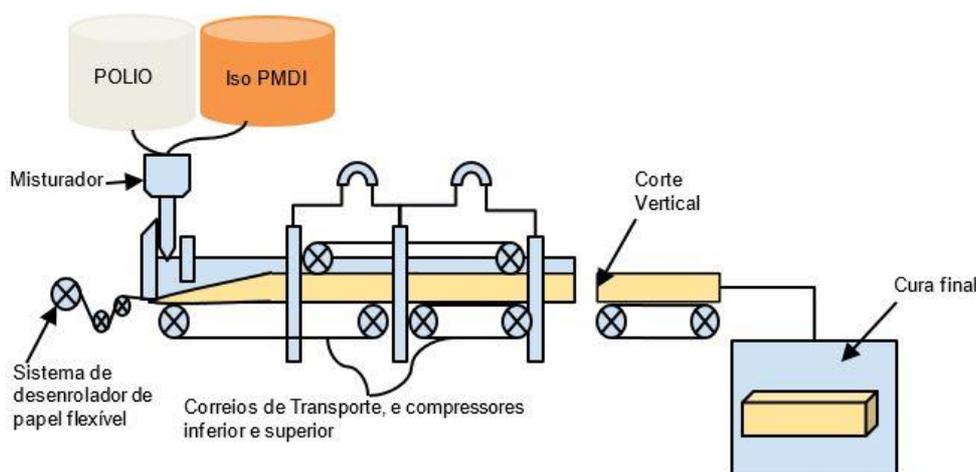
Normalmente, são fabricados em grande escala em plantas especialmente projetadas. As matérias primas podem ser pesadas e misturadas com a utilização de equipamentos simples ou sofisticados. Dependendo do poliol empregado, podem ser espumas de poliéter ou poliéster, e com relação às propriedades elásticas podem ser classificadas como: convencionais, de alta resiliência, semiflexíveis, e de pele integral, como descrito na Tabela 1.

O processo produtivo na fabricação de espumas apresenta dois processos distintos como processo contínuo (estoque de placa) e descontínuo (moldado).

### 2.2.2. Processo Contínuo da Espuma Flexível de Poliuretano

Na Figura 1 apresenta o esquema do processo contínuo, onde é aplicada geralmente na forma de bloco, sendo este considerado o mais antigo, porém ainda é utilizado por ser mais versátil e permitir a produção de espumas de poliéter ou poliéster, com densidades desde 14 a 120 kg/m<sup>3</sup>. A produção contínua de blocos de espuma flexível consiste em armazenagem e condicionamento térmico das matérias-primas; medição e mistura; formação do bloco; cura; acabamento e corte (SZYCHER, 2013).

**Figura 1** – Esquema do processo contínuo.



**Fonte:** Elaborado pelo Autor, 2021.

**Tabela 1** – Tipos de espumas flexíveis de PU a base éter.

<b>Tipo</b>	<b>Convencional</b>	<b>Alta Resiliência (HR)</b>	<b>Semiflexível</b>	<b>Pele Integral</b>
Descrição	Colchões e estofados. D = 14-50 kg/m <sup>3</sup>	Alto suporte de carga. D = 25-60 kg/m <sup>3</sup> , mais macia do que a convencional. Mais macia do que a convencional de mesma densidade	HR com menor flexibilidade. D = 40-80 kg/m <sup>3</sup>	Semiflexível, com pele do próprio PU D = 100-700 kg/m <sup>3</sup>
Poliol	Trióis, PM 3000-4000  OH = 40-56 mg KOH/g	Trióis (PM 4500-6000, 70% de OH primárias)  no OH = 28-38 mg KOH/g, mais agente ligação cruzada ou polioli polimérico	Como HR	Trióis (PM 4500-6000) 70% de OH primárias. mais agente de ligação cruzada diol/triol
Isocianato	TDI	TDI/MDI cru, TDI cru, TDI modificado, MDI Modificado, TDI Puro MDI modificado, TDI puro	MDI cru	MDI cru ou MDI líquido puro
Agente de Expansão	Água/ Agente de expansão auxiliar	Água/ agente de expansão auxiliar	Água/ agente de expansão auxiliar	Água/ agente auxiliar de expansão
Catalisador	Aminas / octoato de estanho	Aminas Aminas/octoato de estanho	Aminas	Aminas
Surfactante	Silicone	Nenhum ou silicone fraco ou silicone especial	Nenhum	Nenhum
Comentários	Bloco e moldadas (curada a quente) (curada a quente)	Bloco e moldadas (curadas a frio)	Moldada/revestida com ABS/PVC.	Moldada, componentes de carro, descansa braços, volantes.

**Fonte:** adaptado de Vilar (2005).

Como pode ser verificado na Figura 1, nesse processo, a matéria prima é bombeada para tanques diários onde acontece a mistura, isso acontece no sistema fechado, onde não há trocas de pressão e temperatura, ou seja, os parâmetros são constantes, antes da injeção. No processo de injeção pode-se ajustar a pressão e a temperatura para determinado produto com suas características específicas. No processo contínuo a massa alimentar é constante e a esteira de transporte ajuda no processo de cura, onde o processo de fabricação, geralmente, apresenta a forma de bloco e cortes baseando-se para fins determinados em espumas (VILAR, 2005).

Segundo Aderaldo (2018), existem diversos processos para a fabricação contínua de blocos dos diferentes tipos de espumas flexíveis, cada qual tendo suas vantagens e diferenças quanto à conversão e eficiência. Sendo as espumas de poliéter de grau mobília produzidas mais eficazmente em máquinas Maxfoam ou Vertifoam. As espumas de poliéter de grau técnico são mais bem produzidas por derramamento em máquinas Maxfoam ou Convencionais. As espumas de poliéster de grau *standard* são fabricadas mais eficazmente nas máquinas convencionais.

O mesmo autor ainda comenta que as espumas de poliéster de grau técnico e automobilístico são mais bem fabricadas por derramamento em máquinas convencionais. Finalmente, uma combinação das tecnologias Maxfoam e Convencional, na máquina do tipo última permite a produção de toda a gama de espumas de poliéter e de poliéster.

### **2.2.3. Processo Descontínuo da Espuma Flexível de Poliuretano.**

O processo descontínuo é um processo em batelada onde a espuma é fabricada individualmente, sendo os mais recomendados quando a escala de produção não é muito grande e pode ser considerada simples e econômica. O processo apresenta como vantagens baixo custo de capital; produção de pequenas quantidades de diferentes formas de espumas; fábricas pequenas empregando mão-de-obra pouco especializada; fabricação de blocos retangulares e cilíndricos e as desvantagens como menor produção que os processos contínuos; perdas que podem chegar à 20% devido à pele grossa;

estrutura celular de menor qualidade; variação das propriedades ao longo do bloco e menor repetibilidade nas propriedades dos blocos.

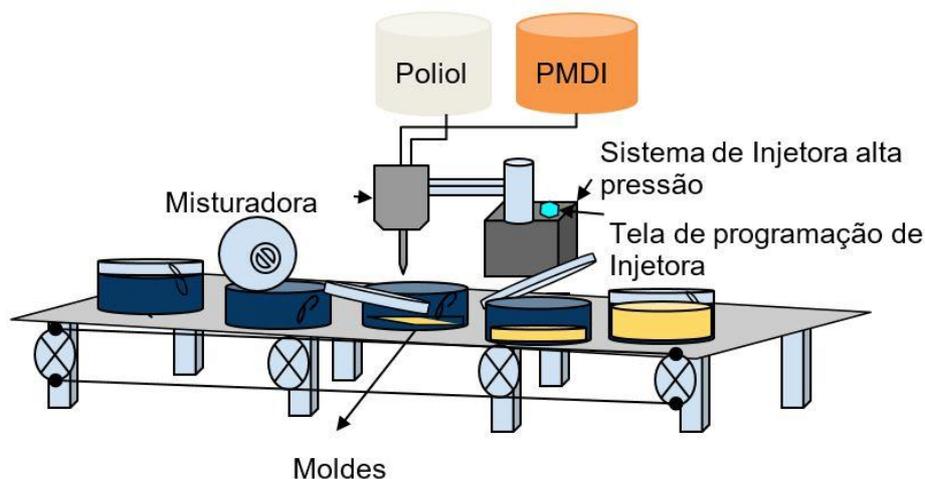
Segundo Szycher (2013), a espuma flexível moldada é utilizada na máquina injetora de alta pressão como processo descontínuo, pois o processo de injeção vai seguir a programação da quantidade necessária de vazão mássica para injeção. Além de melhorar o sistema de transporte pode ser contínua como carrossel ou pode ser reto mas o processo em si é descontínuo. Nesse processo, seguem alguns estágios da fabricação como seguintes passos:

- Pré-condicionamento dos dois componentes líquidos, isto é, ajuste da temperatura, remoção do ar ou gás dissolvido e ajuste do nível do gás nucleante (dimetilpolisiloxanos modificados com polieter), ou seja, as bolhas de ar que foram introduzidas no processo da mistura de ingredientes da espuma.
- Dosagem dos componentes nas proporções desejadas através de bombas dosadoras.
- Mistura, das quantidades dosadas dos componentes, em uma cabeça misturadora para formar a mistura reagente.
- Distribuição ou injeção da mistura reagente num molde preparado e condicionado termicamente, através de entrada desenhada para prevenir turbulência e evitar a retenção de ar.
- Um período de tempo para permitir a polimerização da mistura reagente e cura suficientemente para permitir a desmoldagem.
- Desmoldagem da peça acabada e acabamento se necessário.

Na Figura 2, está apresentado o processo batelada de moldagem da espuma injetada.

O processo descontínuo ou batelada segue o princípio de moldagem por injeção e reação (RIM), pois é uma técnica que exige uma reação de cura a ocorrer dentro do molde. O processo acontece quando a mistura é então injetada no molde sob alta pressão, usando um misturador e é permitido repousar-se no molde o tempo suficiente para ele se expandir e curar. A temperatura interna do molde deve estar controlada dependendo do tamanho do molde e a temperatura do ambiente, mas em geral deve estar entre 40 a 60°C e a pressão interna do molde são de ordem 700 a 1400kPa (VILAR, 2005).

**Figura 2** – Injetora de alta pressão Processo Descontínua ou Batelada.



**Fonte:** Elaborado pelo Autor, 2020.

Os poliésteres apresentam baixa viscosidade, no entanto podem ser processadas no equipamento de injetora RIM de alta pressão, onde a matéria prima são misturadas na cabeça da misturadora com a pressão de 200 atm, e injetadas no moldes, o processo de dosagem de polioliol e isocianato são homologadas por reticulação, por um período de 5 a 10s sob alta pressão, desde as bombas atravessando o pistão e de volta aos tanques, esse processo os reagentes e aditivos, utilizados nos sistemas desempenham seu papel, promovendo a estabilidade da mistura reagente e o balanço adequado entre as diferentes reações e assegura a temperatura e pressão correta antes de injetar nos moldes (PURCOM, 2019).

Por Moldagem, Injeção e Reação (RIM) a estrutura de uma espuma flexível de PU é o resultado de várias reações químicas simultâneas, segundo Javni et al. (2011):

- Formação de uretano através do isocianato e reação do grupo hidroxila.
- Formação de ureia e dióxido de carbono a partir da água e reação de isocianato. O dióxido de carbono atua como um agente de expansão que afeta o tamanho da células da espuma.

O processo de formação de espuma pode ser dividido em várias etapas, segundo o mesmo autor:

- a) Mistura de monômeros e nucleação da bolha.
- b) Aumento da espuma líquida.
- c) Separação de fases que leva a aumento rápido do módulo.
- d) Abertura da célula.
- e) Formação de matriz de espuma.

De acordo com Câmara (2015), o processo de nucleação por RIM é seguida pelo crescimento das bolhas tanto pela difusão do gás carbônico formado nas reações de polimerização, quanto pela difusão dos agentes de expansão auxiliares volatizando pelo calor desprendido pelas reações exotérmicas. Quando as células começam a crescer, devido à difusão de gases, elas têm um formato esférico. Com isso, conforme o crescimento continua, essas células se chocam e passam a apresentar um formato poliédrico. No estágio final ocorre à estabilização das bolhas, e formando a superfície da espuma integralmente uniformes.

### **2.3. Síntese da Espuma Flexível de Poliuretano**

Basicamente, síntese da espuma flexível injetada de poliuretano é a mistura de polioliol, isocianato e os aditivos como catalisadores, agente de expansão, surfactantes e desmoldantes.

#### **2.3.1. Polioliol**

O termo polioliol abrange uma grande variedade de compostos contendo grupos hidroxilas, capazes de reagir com os isocianatos para formar os poliuretanos (PUs). Os compostos com duas ou mais funções de álcool são referidos como glicóis e polióis, normalmente, os polióis que dão origem às espumas flexíveis e elastômeros possuem peso molecular entre 1000 e 6000 e funcionalidade entre 1,8 e 3,0. e de cadeia curta ( $250 < 1000$ ) e alta funcionalidade (3 a 12) produzem cadeias rígidas com alto teor de ligações cruzadas e são usados nas espumas rígidas e nas tintas de alto desempenho. Os polióis mais utilizadas no mercado de poliuretano são poliéster e poliéter. (SZYCHER, 2013).

Os polióis de poliéter são a classe de polímeros formados a partir da

reação exotérmica de óxido de etileno (oxirano), óxido de 1,2-propileno (metiloxirano) ou óxido de 1,2-butileno (etiloxirano). Outros materiais podem ser considerados (epicloridrina), mas esses monômeros são o maior volume desta classe e os mais usados na química de poliuretano (VILAR, 2005).

Entre os poliéter polióis mais importantes no elastômero de PU são, politetrametileno éter glicol (PTMEG), polipropileno óxido glicol. Os PTMEG's têm melhores propriedades mecânicas do que os fabricados com PPG's. Este fato pode ser atribuído pela funcionalidade e pela ausência do impedimento estérico, resultando em elevadas propriedades como tensão de ruptura, abrasão e resistência ao rasgo (SZYCHER, 2013; VILAR, 2005).

Segundo Ionescu (2005), o PTMEG é um sólido branco ceroso que se funde em um líquido transparente, incolor e viscoso próximo à temperatura ambiente. Ele se dissolve facilmente em álcoois, ésteres, cetonas, hidrocarbonetos aromáticos e cloretos de hidrocarbonetos e não se dissolve em água ou hidrocarbonetos graxos.

Existe variedade de polioliol na composição dos tipos de poliuretano no mercado, no caso da espuma flexível injetada na sua formulação foram introduzidos vários tipos de polieteres, pois o tipo de polioliol define as propriedades físicas da espuma final. Em um componente de espuma, com resiliência embutida, exigirá alguma rigidez da rede de polímero para que a rigidez geral seja transmitida à espuma, no entanto polieter é o tipo de polímero que é formado de uma reação química entre anéis de aziridina. Normalmente são fornecidos na forma de pastas em diferentes viscosidades (VILAR, 2005).

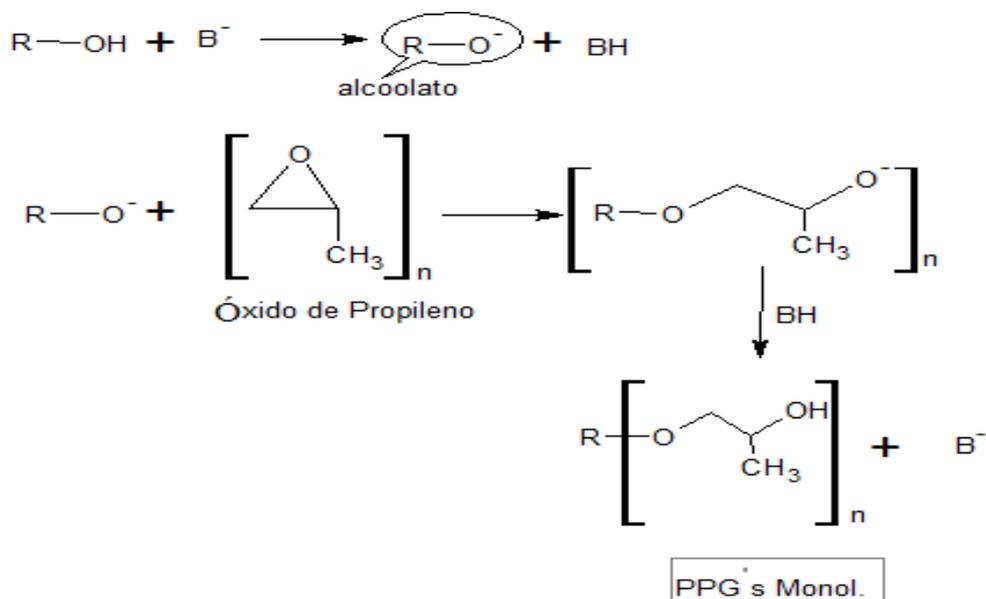
Este não libera subprodutos voláteis explicando a sua excelente estabilidade dimensional. Sendo este o primeiro elastômero desenvolvido diretamente com a função de material de moldagem, os outros foram adaptados de aplicações industriais (BRILHANTE, 2008).

As resinas de poliéter, conhecidas como polióis, são polímeros hidroxil funcionais, geralmente, feitos a partir da reação de óxido de propileno (PO) e/ou óxido de etileno (EO) com um iniciador. A funcionalidade do iniciador pode variar de 2 para 1 diol a 8 para 1 polioliol rígido. Óxido de propileno ou óxido de etileno é adicionado ao iniciador até um peso molecular pré-determinado e a configuração de alcóxido é alcançada. Os polióis hidroxil funcionais são reagidos com

aromáticos ou diisocianatos alifáticos para criar poliuretano, produtos como espumas, elastômeros, selantes ou adesivos (BASF, 2020).

Além disso, o relacionado éter cíclico, Tetrahidrofurano (THF) é outro bloco de construção importante para a síntese de poliéter. As reações seguintes demonstram a etapa de obtenção de polipropileno glicol (PPG) por polimerização aniônica onde o álcool reagem normalmente com uma solução aquosa de hidróxido de potássio para formar alcoolato e então com a água abre o anel de óxido de propileno para que haja a reação com alcoolato e o resultante do ataque nucleofílico ao átomo carbono menos impedido do anel e forma PPG's. A Figura 3 representa a formação de PPG 's (HEATH; COOPER, 2013).

**Figura 3** – Reação de formação de PPG 's.



**Fonte:** Adaptado de Vilar, 2005.

Os poliéteróis PPG são comumente usados na fabricação de PUs, especialmente espumas flexíveis, proporcionando boa resiliência e estabilidade hidrolítica, e são a base do PU mais barato. Sistemas RIM embora tenham estabilidade térmica limitada. PEG os poliéteróis são menos comumente usados em sistemas poliméricos, devido à sua alta absorção de água e uma tendência a induzir endurecimento devido à cristalização em PU (HEATH, 2017).

E acordo com o mesmo autor, devido à sua afinidade com a água, os poliéteróis de PEG são usados para produzir espumas de PU com alta absorção

de água. PPGs trifuncionais são sintetizados, por exemplo, usando glicerol e propileno óxido, e são usados para aumentar a resiliência de espumas flexíveis.

### 2.3.2. Isocianato

Isocianato ( $-N=C=O$ ) é um composto orgânico, com grupo funcional de átomos de Nitrogênio, Carbono e Oxigênio), sendo altamente reativo a grupos com Hidrogênio livre no sistema (HEATH, 2017).

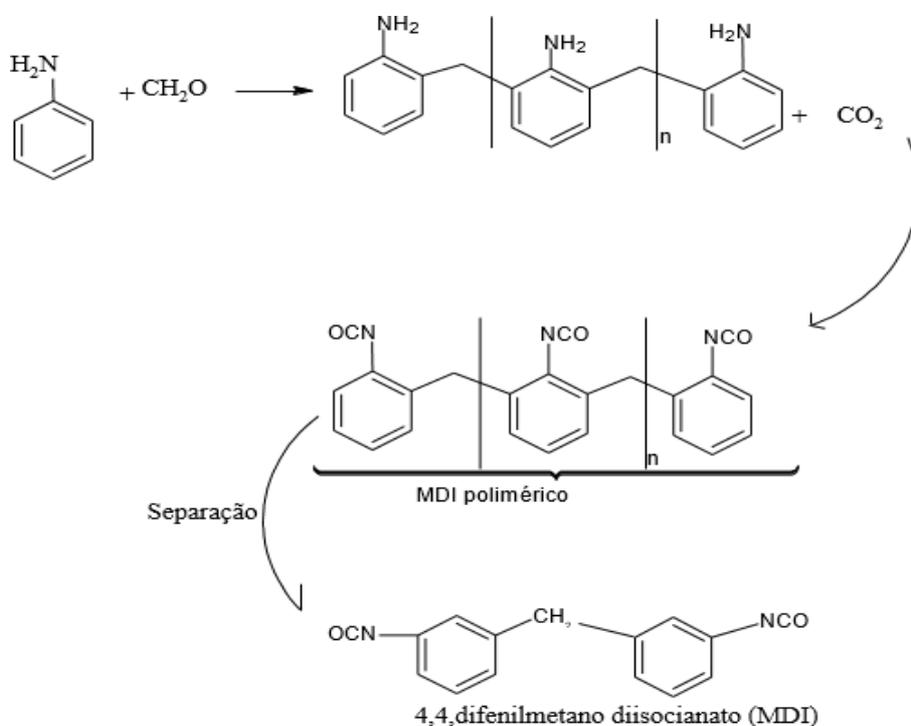
Segundo BASF (2019), isocianato é altamente higroscópico, devendo ser mantido longe de umidade, visto sua característica de reatividade com a água, Isocianatos reagem com álcoois gerando uretanos, na reação de isocianato apresentando sua função de rigidez do material, enquanto polioliol apresenta sua flexibilidade. No entanto, isocianato apresenta vários tipos comerciais que são utilizadas, como:

- TDI ( $C_9H_6O_2N_2$ ) - 2,4tolueno diisocianato ou 2,6tolueno diisocianato.
- MDI ( $C_{15}H_{10}O_2N_2$ ) - 4,4difenilmetano diisocianato; 2,4difenilmetano diisocianato ou 2,2difenilmetano diisocianato.
- PMDI (Polimetileno polifenil diisocianato) ou MDI polimérico.
- HDI ( $C_8H_{12}O_2N_2$ ) - hexametileno diisocianato.
- IPDI ( $C_{12}H_{18}O_2N_2$ ) - isoforona diisocianato.
- HMDI ( $C_{15}H_{22}O_2N_2$ ) - 4,4 dicitlohexilmetano diisocianato.
- NDI ( $C_{12}H_6O_2N_2$ ) - naftaleno 1,5 diisocianato.
- TPMTI ( $C_{22}H_{13}O_3N_3$ ) - trifenilmetano 4,4,4 triisocianato.
- PDI ( $C_8H_4O_2N_2$ ) - 1,4 Fenileno diisocianato

Esses tipos de isocianatos têm a mesma finalidade para reação de poliuretano, mas no caso de espumas flexíveis injetadas são introduzidas a base de isocianato do tipo TDI e MDI. Entre as duas, o mais produzido no mercado de poliuretano contemporâneo é o MDI, pois sua composição é mais complexa do que a do TDI e permite um significativo grau de liberdade aos químicos no sentido de modificarem e aperfeiçoarem diferentes tipos para atender as especificações desejadas para o PU (VILAR, 2005).

MDI apresenta-se puro e modificado variando da sua funcionalidade, onde dependendo funcionalidade apresenta suas particularidades. O desenvolvimento de MDI para melhorar o TDI, onde a sua volatilização causa problemas de saúde aos manuseadores tanto na fábrica quanto na formulação do TDI, o processo de obtenção do MDI, ocorre por reação de condensação da anilina com formaldeído, catalisada pelo ácido clorídrico, formando uma mistura de difenilmetano de anilinas (MDAs) contendo diferentes isômeros com dois ou mais anéis aromáticos. Posteriormente, é feita a fosgenação das MDAs formando o MDI cru está descrito com a seguinte reação (SEKIZAWA; GREENBERG, 2000). Para obtenção do MDI ocorre na Figura 4.

**Figura 4** – Reação de Obtenção do MDI.



**Fonte:** Adaptado de Vilar 2005.

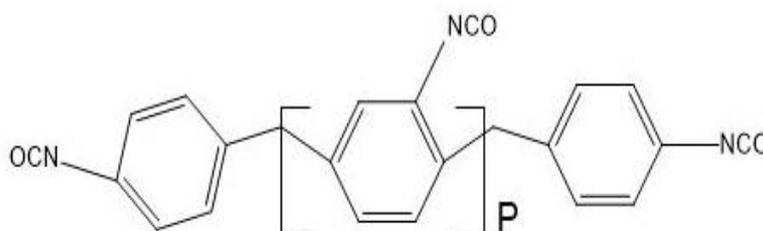
MDI puro contém a massa molecular de 250,36 g/mol e possui mais quantidade de ligação de Carbono do que o TDI, pois só tem nove ligações de carbono e MDI possui quinze ligações carbônicas,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$  e sua temperatura de fusão aproximadamente de  $34\text{ }^\circ\text{C}$ , a pressão do vapor  $5 \cdot 10^{-6}$  mmHg em temperatura ambiente de forma sólido cristalino branco a  $20^\circ\text{C}$ , insolúveis em água, mas reage com água e produz  $\text{CO}_2$ . Este é o material

purificado e destilado para serem o PMDI (ALLPORT et al., 2003).

O PMDI é um líquido marrom, estável em uma ampla faixa de temperaturas. Ele contém uma mistura de isocianatos poliaromáticos incluindo 2 anéis (MMDI), 3 anéis e espécies de maior peso molecular. À medida que a quantidade de 3 anéis e moléculas maiores aumentar o peso das espécies, a funcionalidade e a viscosidade do PMDI também aumentarão (HEATH, 2019).

Os produtos PMDI têm uma densidade de aproximadamente 1,23 g/cm<sup>3</sup> a 25°C e o peso NCO aproximadamente 31% e a massa molar de 340 g/mol, sendo este um produto líquido viscoso. PMDI começa a se decompor em temperaturas acima de 230°C com a evolução de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). A 25°C, tem uma pressão de vapor baixa de 10<sup>-5</sup> mbar (7,5.10<sup>-6</sup>mmHg). PMDI é considerado como tendo um risco de inflamabilidade baixo devido ao seu alto ponto de fulgor de mais de 200°C (BASF, 2019). A Figura 5 apresenta a estrutura química de PMDI.

**Figura 5** – Estrutura química de PMDI.



**Fonte:** BASF (2020).

Os MDIs poliméricos ou crus são frações destiladas de produtos de reação, com funcionalidade 2 a 5 e são líquido à temperatura ambiente. Os líquidos, comerciais, às vezes confusamente também chamados de MDI puro são eutéticos misturas de MDI puro e produtos derivados da reação do excesso de MDI puro com um diol como 1,4-butanodiol ou o dímero de policarbodiimida de MDI essas misturas normalmente têm pontos de fusão entre 10°C a 25°C, funcionalidade de 2 (HEATH, 2017).

A Tabela 2 apresenta as aplicações do MDI e MDI puro na produção da espuma de poliuretano.

**Tabela 2** – Funcionalidades e aplicações de MDI.

<b>Funcionalidade</b>	<b>Descrição</b>	<b>Aplicações</b>
2,0	MDI puro	Prepolímeros, adesivos flexíveis, fibras têxteis, elastômeros termoplásticos, solados, elastômeros de alto desempenho, revestimento de couro, selantes, etc.
2,0 – 2,1	MDI puro modificado, MDI com alto teor de Prepolímero de MDI puro	Elastômeros moldados por vazamento, RIM, elastômeros, revestimentos e adesivos flexíveis, espumas microcelulares, etc.
2,1 – 2,5	Poliisocianatos líquidos de baixa funcionalidade, mistura de isômeros, misturas com MDI cru	Espumas flexíveis, semirígidas em peças automotivas para absorção de impacto, pisos esportivos, elastômeros moldados por vazamento, encapsulamento elétrico, etc.
2,7 – 2,8	MDI polimérico de baixa viscosidade	Espumas rígidas, espumas para isolamento térmico, aglomerante de raspas de madeira e em fundição, adesivos rígidos, pisos, etc.
> 2,9	MDI polimérico de alta viscosidade	Espumas rígidas de PU e poliisocianurato, espumas resistentes ao fogo para construção, etc.

**Fonte:** Adaptado de Vilar, 2005.

A funcionalidade para cada polímero ou monômero é definida como

número de sítios de ligação, ou seja, local onde ocorre ligação química. É necessário que a molécula tenha pelo menos bifuncionalidade, senão não há propagação da cadeia polimérica (CLEMISTON, 2008).

### **2.3.3. Desmoldantes**

Os desmoldantes possuem como principais funções remover as peças dos moldes, determinar o acabamento, favorecer a pintura e facilitar a limpeza do molde. No entanto para a escolha do melhor desmoldante é importante o conhecimento básico do sistema de PU, do tipo de material do molde, natureza e geometria da superfície. A adesão à superfície do molde decresce com o aumento da reatividade e da densidade da espuma, devido ao menor tempo de contato com o componente isocianato (VILAR, 2005).

Os tipos de desmoldantes para produção de PU desmoldante podem ser a base da água, de bases solventes, do tipo pastas, do uso interno, do uso externo, revestimento do molde, entre todos. O mais utilizado é do uso interno, pois podem ser aplicados por diferentes técnicas, devendo ser incompatíveis com os materiais processados. Além disso, eles devem ter uma baixa tensão superficial para permitir a formação de filmes poliméricos contínuos, homogêneos e delgados, com baixa energia superficial. Estes filmes não devem ter nenhum grupo reativo e devem ser quimicamente inertes, porém alguns grupos polares são necessários para se alcançar a eficiência desejada, mas não é única solução (DUTTA, 2018).

### **2.3.4. Catalizadores**

Catalizadores são indispensáveis na reação química da espuma. Segundo Vilar (2005), na ausência de catalisadores, o grupo isocianato reage lentamente com álcoois, água e ele próprio. A escolha do catalisador para a manufatura dos PU's é normalmente dirigida para a obtenção de um perfil adequado entre as diversas reações que podem ocorrer durante os processos de fabricação. Os catalisadores são empregados na fabricação dos PU's celulares (espumas flexíveis, semiflexíveis, semirígidas, espumas rígidas, e

elastômeros microcelulares) e nos PU's sólidos (elastômeros, revestimentos, selantes, adesivos, etc).

Os catalisadores apresentam seletividade quando diferentes reações químicas ocorrem ao mesmo tempo como no caso dos PU's. As aminas terciárias são usadas na catálise da reação do isocianato com o polioliol formando o PU, e na catálise da reação de expansão, do isocianato com a água, formando poliuréia e gás carbônico. Os catalisadores organo metálicos são principalmente empregados na catálise da reação de polimerização do isocianato com o polioliol. Sais de metais alcalinos de ácidos carboxílicos, fenóis e derivados simétricos de triazinas são utilizados para catalisar a reação de polimerização de isocianatos e formação de isocianuratos (JÚNIOR et al., 2019).

As propriedades finais dos PU's são dependentes das ligações uretano, uréia, alofanato, biureto, isocianurato, etc., ao longo da cadeia polimérica. Por sua vez, estas ligações são dependentes do tipo e concentração do catalisador ou mistura de catalisadores empregados. Isto significa que os catalisadores exercem considerável influência nas propriedades finais dos PU's, devido ao fato destas propriedades estarem relacionadas à composição do esqueleto macromolecular, que é dependente do encadeamento das matérias-primas (SZYCHER, 2013).

Segundo a pesquisa desenvolvida por Junior et al. (2019) no âmbito de usar os tipos de catalisadores de amino terciários como TEDA, BDE, DMCHA e TEDA em ácido carboxílico para avaliar o tempo de reatividade, densidade aparente, força de identificação e resiliência, concluindo que os resultados obtidos utilizando TEDA estiveram dentro do que se espera para uma espuma, enquanto que utilizando BDE e DMCHA não estiveram dentro dos padrões.

### **2.3.5. Agentes da Expansão**

Os sistemas mais utilizados para a expansão de polímeros são os que envolvem a dispersão de um gás em um polímero em fase líquida, seguida da estabilização do expandido resultante, sem agente da expansão dificulta o processo de nucleação (FRISCH; KLEMPNER, 1991).

Muitos experimentos com espumas de PUs mostram a grande dificuldade da geração de bolhas. Por exemplo, quando o pré-polímero de PU é

desgaseificado/desumidificado a vácuo, a expansão gera somente bolhas muito grandes, que colapsam e em seguida produzem bolhas muito pequenas. Adicionando-se ar ou agente nucleante ao pré-polímero, as espumas expandem normalmente. Assim, o pré-polímero pode ser expandido com sucesso porque ele contém quantidade suficiente de microbolhas de ar, não sendo necessário a nucleação de novas bolhas (PACHECO, 2006).

As bolhas de ar dispersas de aproximadamente 10-100 $\mu$ m de diâmetro dão origem às células. PUs celulares são fabricados pelo uso de agentes de expansão para formar bolhas de gás na reação de polimerização. Espumas de PU flexíveis são geralmente produzidas usando dióxido de carbono onde a reação entre a água, proveniente da reação de polimerização, e os isocianatos libera CO<sub>2</sub>, que causa a expansão do PU (JÚNIOR et al., 2019).

### **2.3.6. Surfactantes**

Os surfactantes são particularmente úteis na fabricação de expandidos, pois ajudam a controlar o tamanho das células através da estabilização das bolhas de gás formadas durante a nucleação, além de estabilizar a célula expandida através da redução da concentração de tensões nas paredes. Na fabricação de espumas flexíveis, os surfactantes também ajudam no controle da quantidade de abertura das células e aumentam a possibilidade de controlar o colapso do expandido (PACHECO, 2006).

O surfactante utilizado na espuma flexível de poliuretano onde a maioria é utilizada surfactantes organosiloxano à base de silicone, poldimetil siloxano(PDMS) e o polifenil metilsiloxano (PFMS) (VILAR, 2005).

## **2.4. Solubilidade de Polímeros**

A dissolução de polímeros em solventes é uma importante área de estudo, pois possui várias aplicações na ciência e engenharia dos polímeros, sendo empregada industrialmente na reciclagem dos diversos plásticos, com o intuito de diminuir o desperdício e descarte dos mesmos no meio ambiente, além de ser amplamente empregada na administração de fármacos, na ciência de membranas e na fabricação de semicondutores (MILLER-CHOU;

KOENING, 2002).

A dissolução de materiais não poliméricos é diferente dos polímeros, porque eles se dissolvem instantaneamente e o processo de dissolução é, geralmente, controlado pela resistência de transferência de massa externa através de uma camada de líquido adjacente à interface sólido-líquido. No entanto, a situação é bastante diversa para os polímeros. A dissolução de um polímero em um solvente envolve dois processos de transporte, a difusão do solvente e o desemaranhamento da cadeia, ou seja, primeiro, as moléculas de solvente se difundem lentamente no polímero para produzir um gel e, em seguida, as interações polímero-solvente fazem com que o gel se desintegre gradualmente (STUART, 2002).

Os parâmetros de solubilidade são empregados como ferramentas de previsão da compatibilidade entre polímeros e solventes, ou seja, através destes parâmetros é possível indicar quais solventes possuem potencial para solubilizar certo polímero. Dessa forma, polímeros se dissolvem em solventes cujos parâmetros de solubilidade não diferam grandemente de seus próprios. A solubilização de um polímero em um solvente segue a energia livre de mistura, dada pela Equação (1) (PAZZINI, 2015).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Onde:

$\Delta G$ : variação da Energia Livre de Gibbs (Joule)

$\Delta H$ : variação de entalpia no sistema (Joule)

T: Temperatura do sistema. (Kelvin)

$\Delta S$ : variação de entropia no sistema (Joule/Kelvin)

A variação da Energia Livre de Gibbs deve ser negativa e a variação de entalpia ( $\Delta H$ ) a menor possível para que a dissolução ocorra (PAZZINI, 2015).

#### **2.4.1. Fatores que Influenciam na Solubilidade**

Existem fatores que influenciam a solubilidade dos polímeros que são a estrutura, composição e conformação do polímero; polidispersidade e peso molecular; e os solventes e aditivos.

#### 2.4.1.1. Estrutura, composição e conformação do polímero

A solubilidade de um polímero depende de sua estrutura, composição e conformação. Enquanto que a estrutura química de certos polímeros contribui para o mesmo apresentar todas as camadas de superfície já mencionadas, outros possuem uma cadeia, na qual a camada gelificada não está presente. Isso ocorre, pois mesmo se utilizando as mesmas condições experimentais e o mesmo solvente, cada polímero apresenta um comportamento distinto no que se refere à transferência de massa e quantidade de movimento (PAZZINI, 2015).

Segundo Miller-Chou e Koenig (2002), resumem a estrutura das camadas superficiais dos polímeros, onde durante a dissolução do polímero puro para o solvente puro como segue: a camada de infiltração, a camada sólida dilatada, a camada de gel e a camada líquida.

De acordo com os mesmos autores, a camada de infiltração é a primeira camada adjacente ao polímero puro. Um polímero no estado vítreo contém volume livre na forma de uma série de canais e orifícios de dimensões moleculares e as primeiras moléculas de solvente penetrantes preenchem esses espaços vazios e iniciam o processo de difusão sem qualquer necessidade de criar novos buracos. A próxima camada é a camada sólida inchada, onde o sistema polímero-solvente que se acumula nesta camada ainda está no estado vítreo. Em seguida, a camada sólida dilatada é seguida pela camada de gel, que contém material polimérico dilatado em um estado semelhante a borracha e uma camada líquida, que envolve cada sólido em um líquido que flui respectivamente.

#### 2.4.1.2. Polidispersidade e Peso Molecular

A polidispersidade diz-se de peso molecular não-homogêneo num sistema de polímero, pois podem ser homopolímeros ou copolímeros, isso influencia diretamente na massa molecular do polímero, no entanto o aumento da massa molecular a enegida cadeia também aumenta, e dificultando a solubilização, em outras palavras o peso molecular está inversamente proporcional a sua dissolução do polímero.

Segundo Pazzini (2015), quanto maior a polidispersidade em um polímero acareta em um maior poder de solubilização em determinadas solventes cuja parametros de solubilidade aproximadamente igual, enquanto em outro trabalho

desenvolvida por Padila (2017), as amostras polidispersas dissolvem mais rápido do que amostras monodispersas, no entanto, são fatores que devem ser revisadas experimentalmente.

#### 2.4.1.3. Solventes e Aditivos

Os tipos de solventes contidos nos polímeros e os aditivos como cargas para melhorar as propriedades mecânicas e físicas da espuma afetam diretamente na solubilização do polímeros, baseando nos princípios químicos, onde “semelhante dissolve semelhantes” dependendo das polaridades, densidades e interações intermoleculares entre outros parâmetros físico-químicos, polímeros e solventes.

#### 2.4.2. Solubilidade da Espuma Poliuretano Base PMDI

Na área industrial, o poliuretano é conhecido por sua excelente resistência a uma ampla variedade de solventes orgânicos. O mais interessante é o fato de que, após a exposição a líquidos orgânicos, este incha; quando removido e secado, este retorna à sua forma original, pois podem conter plastificantes que podem ser lixiviados pelo líquido, resultando em encolhimento permanente

Segundo Aithal et al. (1990), os solventes orgânicos em poliuretanos são dependentes da natureza de quaisquer grupos químicos presentes. Álcoois, ácidos, cetonas e ésteres, geralmente, tendem a causar inchaço e às vezes degradação; hidrocarbonetos alifáticos e ésteres têm efeitos moderados; os hidrocarbonetos aromáticos são mais reativos e promovem o inchaço à temperatura ambiente, muitas vezes levando a uma quebra gradual da membrana em altas temperaturas cerca de 50°C. A resistência ao rasgo é reduzida para cerca de 25% dos seus valores iniciais após 6 meses de imersão em clorofórmio à temperatura ambiente. O cloreto de metileno causa uma degradação ainda mais rápida, enquanto tetracloreto de carbono e tricloroetileno são relativamente inertes, embora o inchaço ocorra.

### 2.4.3. Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand

O parâmetro de solubilidade de Hildebrand é definido em 1916 pelo químico de Joel Henry Hildebrand, onde a variação de entalpia de determinada solução está relacionada a parâmetro da solubilidade de polímero e solvente, matematicamente, pela Equação (2).

$$\Delta H = \varphi_1 \varphi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2)$$

Onde:

$\Delta H$ : Variação da entalpia(J/K)

$\varphi_1$ : fração volumétrica polímero e solvente

$\delta$ : parâmetro de solubilidade em de Hildebrand(MPa)<sup>1/2</sup>.

\*os índices 1 e 2 indicam, respectivamente, polímero e solvente.

Com isso, a variação de entalpia  $\Delta H$  seja pequena, a diferença entre os parâmetros de solubilidade do polímero e do solvente, deve ser em módulo, a menor possível, significando semelhança química e estrutural entre ambos, possibilitando, dessa forma, a solubilização, a partir da equação doi definido a como a raiz quadrada da densidade de energia coesiva, de acordo com Hansen (2007) que pode ser verificada pela Equação (3).

$$\delta = (E/V)^{1/2} \quad (3)$$

Onde:

$\delta$ : parâmetro de solubilidade de Hildebrand. (MPa)<sup>1/2</sup>

V: volume molar do solvente puro (L)

E: medida da energia de vaporização (MPa)<sup>1/2</sup>

A termodinâmica requer que a energia livre da mistura seja zero ou negativa para que o processo de solução ocorra espontaneamente. A mudança de energia livre para o processo de solução, no entanto, de acordo com Hansen (2007), pode ser verificada pela Equação (4).

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M \quad (4)$$

Onde:

$\Delta G^M$ : energia livre da mistura (Joule)

$\Delta H^M$ : calor da mistura (Joule)

T: temperatura absoluta (Kelvin)

$\Delta S^M$ : mudança de entropia no processo de mistura (J/K)

#### 2.4.4. Parâmetro de Solubilidade de Hansen

A ideia proposta pelo Hildebrand foi desenvolvida por Charles M. Hansen, em 1967, considerou quaisquer tipos de interação molecular, cristalinidade e ligações cruzadas, no entanto, na sua tese incluiu se os tipos de interações moleculares em parâmetros da solubilidade como forças de dispersão ( $\delta_d$ ), forças de pontes de hidrogênio ( $\delta_h$ ) e forças dipolo-dipolo ( $\delta_p$ ) (SZYCHER, 2013; HANSEN, 2007).

De acordo com os mesmos autores, as forças dispersivas também chamadas de não-polares, são criadas devido ao campo eletromagnético formado pelos elétrons que se movimentam ao redor do núcleo dos átomos, atraindo-os entre si, enquanto que nas demais forças estão relacionadas às ligações.

Segundo Barton (1991), nas forças do tipo dipolo dipolo, muito comuns nos polímeros em geral, as interações ocorrem mediante a polarização das ligações e nas ligações de ponte de hidrogênio, tais polarizações são formadas especificamente por ligações entre hidrogênio e átomos altamente negativos, como flúor, oxigênio e nitrogênio. Baseando-se nos três componentes de interações moleculares, Hansen Propõe três componentes da energia coesiva, dada pela Equação (5).

$$E = E_d + E_p + E_h \quad (5)$$

Onde:

$E_d$ : Energia Dispersiva(MPa)<sup>1/2</sup>

$E_p$ : Energia da ligação Polar-Polar(MPa)<sup>1/2</sup>

$E_h$ : Energia da ligação Hidrogênio (MPa)<sup>1/2</sup>

Através de relações chega-se a Equação (6).

$$\delta_{d,p,h}^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (6)$$

Onde:

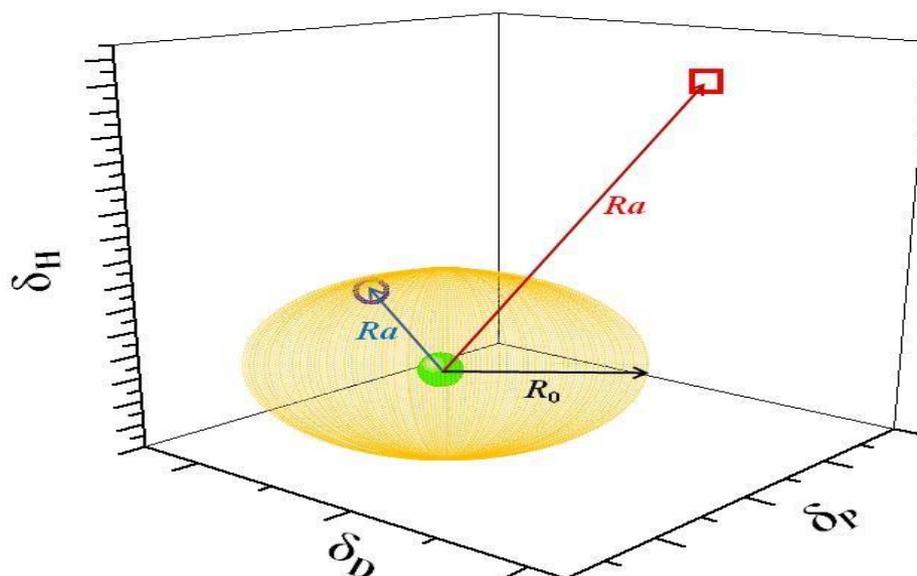
$\delta_d^2$ : Força da dispersão

$\delta_p^2$ : Força de dipolo-dipolo

$\delta_h^2$  : forças de ligações de Hidrogênio

Onde cada termo representa um vetor ortogonal, no qual seu somatório é dado pelo cálculo da diagonal do paralelepípedo (HANSEN, 2007). A Figura 6 apresenta a distância entre o solvente e o centro da esfera do polímero.

**Figura 6** – Distância entre o Solvente e o centro da esfera do polímero.



Fonte: Batista (2010).

O raio  $R_0$  é estabelecido de modo que apenas os solventes que solubilizam o polímero ficam localizados dentro da esfera. Portanto, uma forma prática para verificar se o solvente se encontra dentro da esfera de solubilidade é calcular a distância entre as coordenadas do solvente e do polímero (BATISTA, 2010).

Enquanto o raio  $R_a$  é definido como raio de interação do polímero e delimita a fronteira no qual um solvente é considerado um bom solvente, em outras palavras, um dado solvente necessita que a distância de seu parâmetro de solubilidade  $R_a$ , seja menor que o raio  $R_0$  do polímero pois, se o valor calculado de  $R_a$  for menor que o raio  $R_0$  da esfera, significa que o solvente está localizado dentro da esfera; por outro lado, se for maior, o solvente está fora da esfera. O valor de  $R_a$  pode ser calculado pela Equação (7), de acordo com Pazzini (2015) e Miller-Chou; Batista (2010).

$$R_a^2 = 4(\delta_{d,2} - \delta_{d,1})^2 + (\delta_{p,2} - \delta_{p,1})^2 + (\delta_{h,2} - \delta_{h,1})^2 \quad (7)$$

Onde:

$\delta_{d,2}$ ,  $\delta_{p,2}$  e  $\delta_{h,2}$  correspondem aos parâmetros de solubilidade do polímero.

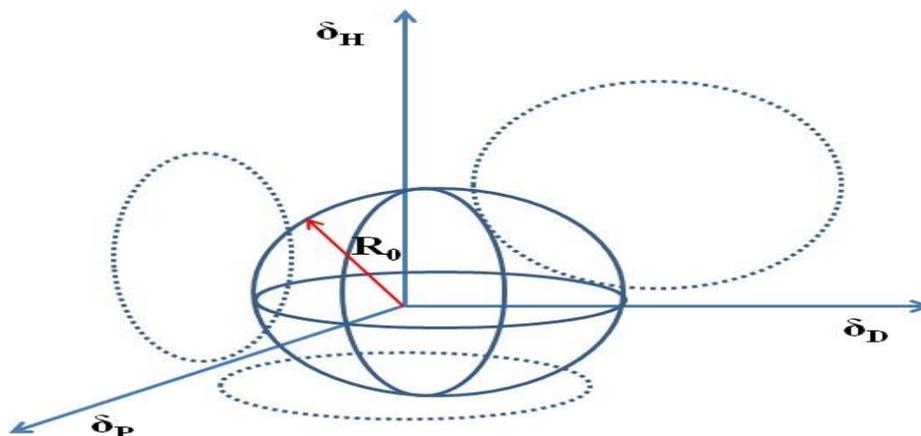
$\delta_{d,1}$ ,  $\delta_{p,1}$  e  $\delta_{h,1}$  aos parâmetros do solvente

fator 4 é adotado por corretamente representar dados experimentais.

valor de  $R_a$  é a distância entre o solvente e o centro da esfera

A Figura 7 apresenta a esfera de solubilidade de Hansen.

**Figura 7** – Esfera de Solubilidade de Hansen



Fonte: Gharagheizi (2006), Adaptado por Batista (2010).

Com o valor obtido com a equação 7 determinação do  $R_a$  para polímero-solvente, determina o RED (diferença da Energia Relativa) e o resultado obtido justifica para determinado solvente é mais solúvel que outro para a solubilização do polímero. No entanto, se o RED for igual a 0 não há diferença energética entre solvente e soluto. Se o RED for menor que 1,0 existe alta afinidade e, conseqüentemente, alta solubilidade. Para valores superiores a 1,0 a afinidade é baixa e a solubilidade também. Valor próximo de 1,0 indica que o solvente é localizado perto da interface da esfera de solubilidade e este tipo de solvente irá melhorar a precisão dos resultados e definir as diferenças de solubilidade entre os fluidos de teste (HANSEN,2007; BARTON,1990).

#### 2.4.5. Teoria de Flory-Huggins

A teoria das soluções de Flory-Huggins é um modelo matemático da termodinâmica de soluções poliméricas que leva em consideração a grande diferença de tamanhos moleculares ao adaptar a expressão usual para a entropia da mistura. O resultado é uma equação para a mudança de energia livre de Gibbs para misturar um polímero com um solvente (SANTOS et al., 2000).

De acordo Barton (1990), a teoria de Flory-Huggins é derivada de Flory-Rehner que se origina da combinação da teoria para misturas polímero-solvente com a teoria da mecânica estatística para a variação da energia livre provocada pelo inchamento. A Equação (8) resultante, relaciona o inchamento com a densidade de ligações cruzadas em sistemas onde estas se movem simultaneamente e com a mesma velocidade de deformação, durante o inchamento da amostra.

$$v = \rho / Mc \quad (8)$$

Onde:

$v$  : densidade de ligações cruzadas que corresponde ao número de cadeias efetivas por unidade de volume ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

$\rho$  : densidade do polímero ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

$Mc$  : peso molecular médio entre pontos de entrecruzamento.

No entanto, para saber o coeficiente de inchamento no equilíbrio polímero-solvente  $Q$  é determinada com a Equação (9) de acordo com Santos et al. (2000).

$$Q = (m - m_o) / m_o \cdot \rho \quad (9)$$

onde:

$Q$  = coeficiente de inchamento no equilíbrio ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )

$m_o$ : é a massa do polímero seco (g)

$m$ : a massa do polímero inchado (g)

$\rho$ : a densidade do solvente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

A partir do coeficiente de inchamento é necessário conhecer de interação polímero-solvente,  $X$  é estudada por Orwoll (1977) é definido como componente entrópico polímero-solvente ( $X^s$ ) e entálpico ( $X^h$ ), é dada como parâmetro da energia livre de Gibbs, a equação adaptado por Senna (2013), define como:

$$X = X^h + X^s \quad (10)$$

Sendo:

$$X^h = (\delta_1 - \delta_2)^2 / R \cdot T \quad (11)$$

Onde

$\delta_1$ : energia coesiva de solvente ( $\text{MPa})^{1/2}$

$\delta_2$ : energia coesiva de polímero ( $\text{MPa})^{1/2}$

$R$ : constante dos gases a de  $8,314 \text{ L} \cdot \text{kPa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$T$ : temperatura absoluta de  $293,15\text{K}$

$X^s$ : variação de entropia de polímero poliuretano solvente encontrado na literatura o valor constante  $0,34$ .

## 2.5. Tecidos

Têxteis são materiais flexíveis constituídos pelo entrelace de fibras naturais ou artificiais, formando tramas que recebem a denominação comum de tecido. Desde o surgimento dos primeiros assentamentos humanos até os dias atuais, os materiais têxteis estão presentes em diversas ocasiões cotidianas, tais

como vestuário e decoração, além de aplicações técnicas, tais como filtros e ataduras (SOBREIRA, 2019).

É comum agruparem-se as propriedades das fibras em três classes, designadamente, em propriedades morfológicas e geométricas, propriedades físicas e propriedades químicas. Classificadas quanto à sua origem, podem ser naturais ou químicas segundo Guimarães (2014).

- Fibras naturais: podem ser de origem vegetal, (semente, caule, folha e fruto), animal (derme ou secreção) ou mineral (asbesto).
- Fibras químicas: classificam-se em regeneradas (viscose, modal e liocel), modificadas (acetato), sintéticas (poliamida ou náilon, poliéster, polipropileno, acrílico e poliuretano) e inorgânicas (fibra de vidro, carbono, entre outros).

Os tecidos são utilizados todos os dias desde antiguidade, para fins específicos como uniformes para fábrica exige adequação com ambiente de trabalho, temperatura e tipo de trabalho, os mais utilizadas como uniformes são poliviscose, tactel e a helança (ANDRADE, 2011). Nesse estudo foi estudado o tecido utilizado na fábrica de espuma injetada HOGASE que é hoje transformada em Playwood que utiliza camisa da marca Poliviscose e Luvas (Malha Tricotada de Algodão).

A meia malha poliviscose é desenvolvida com fio sintético. Apresenta uma composição de 67% poliéster e 33% de viscose, proporcionando um produto leve, confortável, versátil, macio que não amarrota, rápida secagem e preço acessível (JOTA, 2021).

Enquanto a Luva Malha Tricotada de Algodão é a mistura de algodão e poliéster apresenta a resistência a abrasão, corte por lâmina e ao rasgamento, é feito com punho com elástico, pigmentos antiderrapantes na palma e na face palmar dos dedos.

Tanto Poliviscose e luva de malha tricotada apresentam poliéster na sua composição, pois a fibra de poliéster apresenta propriedades como resistência aos compostos alcalinos fracos a alta temperatura, soluções ácidos fracos e fortes a temperatura ambiente a menos de ácido sulfúrico PA podem desintegrar as fibras e todos os solventes orgânicos menos a mistura de fenol e triclorometano podem dissolver as fibras de poliéster (BENDAK, 1991).

## 2.6. Removedor da Espuma de PU

Removedor é definido como agente de limpeza que é utilizado para retirar as manchas, ou algumas impurezas em particular nos tecidos, superfícies sólidas ou qualquer aplicação, geralmente, são líquidos e são imprescindíveis nas formulações de sabões e detergentes.

Sabões e detergentes são removedores para contaminantes orgânicos, pois são espécies químicas que contêm grandes grupos hidrocarbônicos, os grupos hidrofóbicos e um ou mais grupos hidrofílicos, que interagem, respectivamente, com a gordura e a água. Os sabões e detergentes possuem a capacidade de formar emulsões no processo de limpeza, que são constituídas de íons dos mesmos capazes de envolver a sujeira, formando assim a micela, solúvel em água (OLIVEIRA, 2006).

Pacheco (2010) estudou os líquidos iônicos para remoção dos vernizes de pinturas, utilizando os compostos que contêm cátions como imidazólio, amônio e fosfônio, sendo aqueles que possuem cation amônio e fosfônio imiscíveis em água, concluindo que os líquidos iônicos demonstraram todos tem a potencialidades para remoção dos vernizes.

Em outro estudo desenvolvida por Oliveira (2012) utilizou solventes para a sua remoção impurezas nas superfícies metálicas como hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, hidrocarbonetos clorados por cetonas, alcoóis e fenóis, com a eficiência de aproximadamente 90%.

Para removedor de espumas de poliuretano, existem vários produtos lançados no mercado, mas não tem publicações sobre determinadas produtos, mas ao contrário existem muitos estudos de adsorção utilizando a espuma de poliuretano impregnada com cargas como argilas, compósitos como adsorventes para remoção contaminantes orgânicas, óleos e corantes entre outras contaminantes, como Amorim (2016; 2019) e Accioly (2008).

### **3. METODOLOGIA**

#### **3.1. Local de Pesquisa**

Este projeto foi desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental e Laboratório de Físico-Química de Materiais do Departamento de Química, ambos do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, na cidade de Campina Grande.

Bem como foram desenvolvidas análises nos Laboratórios de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CERTBIO, na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

E nos Laboratórios de Compostos Híbridos interfaces e Colóides (CHICO) e Laboratório de análises de combustíveis, ambos da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE.

#### **3.2. Materiais Reagentes e Solventes**

##### **3.2.1. Matéria Prima**

A matéria prima utilizada nos experimentos foram cedidas pela empresa Granplast, que está instalada no município de Abreu e Lima, na região metropolitana do Recife. O material cedido:

- Polioli FLEXX M2689-TB200, utilizado para síntese da espuma de poliuretano.
- Isocianato FLEXX, ISO 1336-TB250, utilizado para síntese da espuma de poliuretano.
- Luvas (Luva Malha Tricotada de Algodão CA 31917)
- Camisa (Tecido em Poliviscose, com 65% de poliéster e 35% de viscose) contaminadas com espuma de PU.

### 3.2.2. Solventes Utilizados

Foram testados vários solventes orgânicos nos experimentos, utilizando principalmente os que estavam disponíveis no almoxarifado. Os solventes foram codificados com letras alfabéticas.

### 3.3. Fabricação da Espuma de Poliuretano

Foram preparadas espumas de poliuretano sintetizadas pelo método “*one-shot*” sob homogeneização em um agitador mecânico KIKA Labortechnik RW.20n (Figura 8), a uma velocidade de agitação 2 equivale 400rpm a 60Hz, com o tempo variando de 10 a 15 segundos, em temperatura ambiente de  $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

**Figura 8** – Agitador mecânico KIKA, Labortechnik RW.20n.

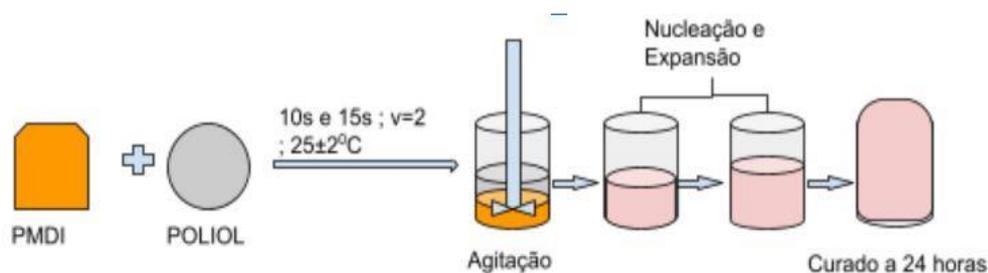


**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2020.

As espumas foram formatadas em copos descartáveis de plástico polipropileno (moldes) e nomeadas como: PU1A, PU1B, PU2A, PU2B, PU3A e PU3B.

No processo de agitação (Figura 9) ocorreu a reação de nucleação, onde foi aferido a temperatura de reação em torno de  $45^{\circ}\text{C}$ , onde as partículas pequenas se juntam e iniciam a fase de expansão, com a formação de poros.

**Figura 9** – Processo de formação de Poliuretano



**Fonte:** Adaptado de Amorim (2019).

Após sua síntese foram armazenados em local arejado por 24 horas para sua cura. Após esse período retirou-se as espumas dos moldes e cortou-se a parte superior, inferior e extremidades para serem caracterizadas (PACHECO, 2006; AMORIM, 2019).

Salienta-se que as amostras foram confeccionadas em sistema aberto, sem compressão, sem aquecimento no molde, onde foi feita em plástico descartável de polipropileno, diferentemente das fábricas, onde o molde deve estar com a temperatura em torno de 50-60°C.

### 3.4. Métodos de Caracterização

As espumas foram submetidas às análises de Espectroscopia de FTIR para identificação dos grupos funcionais; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para determinação de porosidade; DRX para determinar o tamanho do cristalito e grau de cristalino da espuma, TGA para analisar a deformação da espuma e identificar para cada eventos ocorridos durante o processo de deformação.

#### 3.4.1. Determinação dos Grupos Funcionais com Espectroscopia de FTIR

As amostras foram analisadas compactadas com pastilha de KBr, pelo espectrofotômetro da marca PerkinElmer – Spectrum 400 FT – IR, FT – NIR spectrometer. As amostras de polioliol e isocianato, bem como as espumas foram analisadas na faixa de 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  a uma Resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  com 32

varreduras, tendo como base da literatura a variação de comprimento de onda de Poliéter. O objetivo dessa análise qualitativa é para identificar a composição de copolímeros e misturas (ANANTAWARASKUL et al., 2005).

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CERTBIO – UFCG – UAEMA, e no Laboratório de Combustíveis (LAC) do Departamento de Engenharia Química (DQE), UFPE.

#### **3.4.2. Determinação de Porosidade das Espumas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A morfologia da espuma foi analisada pelo microscópio MIRA 3 TESCAN comparando a microestrutura da espuma e avaliando a porosidade. As amostras com  $\cong 1\text{cm}^3$  foram metalizadas com uma fina película de ouro e fixadas em um suporte com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face.

As imagens foram obtidas através de elétrons secundários e retroespalhamento da luz com uma tensão de aceleração de 10 kV. As imagens foram tratadas com *software* Fiji ImageJ, onde foram cortadas apenas imagens de retroespalhamento da luz e ajustado ao limite de 220-255 e o tipo de 8 bits, com a escala milimétrica. Em seguida, o software deu como resposta a determinação do tamanho da porosidade. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Composto Híbridos, Interfaces e Colóides (CHICO), Departamento de Química Fundamental (DQF) na UFPE.

#### **3.4.3. Determinação do Tamanho do Cristalito e Grau de Cristalino com DRX**

A difração SHIMADZU – XRD – 7000 X ray Diffractometer foi usada para estudar as distâncias interplanares (espaçamento d) nas amostras cristalinas da espuma. Os padrões de difração de raios-X foram coletados com o comprimento de onda de 1,5418740 Å (Cu K $\alpha$ ) radiação, 50 kV, 100 mA e equipado com um monocromador de grafite.

A coleta de dados foi registrada no intervalo de  $2\theta = 5\text{--}60^\circ$  com uma etapa

de 0,02° e 2 segundos / passo. Os espaçamentos correspondentes aos picos grandes, nas respectivas curvas foram calculadas a partir da equação de Bragg, de acordo com a Equação (12).

$$\lambda = 2(d\text{-espaçamento})\text{sen}\theta \quad (12)$$

Onde:

$2\theta$  = ângulo de espalhamento de raios-X.

D = espaço de um ponto para outro

O Módulo de Ajuste de Pico (MAP) foi operado por meio de uma interface e uma função Gaussiana foi usada como um função de ajuste para picos simétricos. Em seguida, o gráfico foi suavizado com o método adjacente - média a 15 pontos, para melhor visualização dos picos. Prosseguindo criou-se base de linha e determinar a porcentagem amorfa e cristalina (Equação 13) obtida a partir de razões de área de pico com *OriginPro 2021* e calcular o tamanho do cristalito com a Equação (14) de Scherrer.

$$\text{Grau de cristalino (\%)} = \frac{\text{área de cristalino}}{\text{área total}} * 100 \quad (13)$$

$$\text{Tamanho do Cristalito } D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (14)$$

Onde:

K = constante de Scherrer.

$\lambda$  = comprimento de onda 1,5418740 Angstrom equivale a 0,15418740nm.

$\beta$  = FWHM em radianos

$\theta$  = radianos, divide por 2, onde a medida do equipamento é dada em  $2\theta$ .

O experimento foi realizado no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CERTBIO UFCG – UAEMA.

### 3.4.4. Análise Térmica com TGA – DTG da Espuma

A análise de TGA-DTG foi realizada em cadinho de alumina com amostra de espuma contendo a massa que variou de 2,468mg-3,634mg para cada amostra, usando Perkin Elmer Thermogravimetric analyser pyris 1 TGA, com *software* Pyris-Instrument Managing Software. O experimento foi realizado sob a atmosfera de N<sub>2</sub> (fluxo de 20mL / min) de 30°C a 700°C a 10°C / min de taxa de aquecimento (TROVATI et al., 2009).

O experimento foi realizado no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CERTBIO UFCG – UAEMA.

### 3.5. Teste de Solubilidade da Espuma Poliuretano base PMDI

O teste de solubilidade foi realizado baseando-se na tese de Hansen, onde a solubilidade de certos polímeros em solventes está relacionada diretamente com a interações intermoleculares entre polímero e os solventes. No entanto com base nisso foi selecionado, solventes orgânicos disponíveis que tem parâmetros de solubilidade aproximadamente igual ao poliuretano e efetuou-se o teste de solubilidade, na Tabela 3 apresenta a relação de parâmetros de poliuretano em solventes (HANSEN, 2007; ABBOTT, 2020).

Para a realização deste experimento, utilizou-se o esquema do aparato experimental representado na Figura 10.

**Figura 10** – Aparato experimental para o teste de solubilidade.



**Fonte:** PAZZINI, 2015.

Em cada tubo de ensaio de fundo plana foi colocada uma pequena porção de espuma, cerca 0,5 g em 5 ml de solvente. Deixou-se a massa polimérica em

contato com o solvente por um período de uma hora, sob agitação, com barra magnética no agitador magnético TE-0854 TECNAL, na velocidade aproximadamente 50 % na temperatura ambiente de  $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

Após decorrido este tempo, foi observado se houve inchamento, pesou-se a espuma inchada e determinou-se o grau de inchamento no equilíbrio, utilizando a Equação (9).

Santos et al. (2000), definiram a Equação (15), para determinar a porcentagem de absorção do solvente no equilíbrio.

$$S(\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (15)$$

Onde:

S = porcentagem de absorção no Equilíbrio(%).

$m_i$  = massa inicial do corpo de prova(g).

$m_f$  = massa final(g).

### 3.6. Formulação do Removedor

A formulação do removedor de espuma curada em tecidos e luvas foi estudada baseando-se em solventes que causam inchamento e solubilização da espuma PU. Foram testadas várias formulações, de acordo com o teste de solubilidade da espuma de poliuretano e quatro tipos de formulação de removedor foram selecionadas, apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3** – Formulações de Removedor para a Espuma Poliuretano Curado.

Formulação	Solventes	Concentração
F1	A; B; C; D	Todos PA
F2	A; B; C; D	Todos PA
F3	A; B; C; D	Todos PA
F4	A; B; C; D	Todos PA

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

**Tabela 4** - Propriedades das interações Intermoleculares de Poliuretano - Solventes.

	Solventes	Dens. (g/mL) a 20°C	Propriedades de interações intermoleculares de Poliuretano - Solventes									Obs.
			D	P	H	R <sub>0</sub>	R <sub>a</sub>	RED	Ro-Ra	δ	Id. RED	
			18,1	9,3	4,5	8				20,84		
1	A	0,791	15,5	10,4	7,0	5,9	0,73	2,1	19,94	1	Solvente Bom	
2	B	0,945	17,4	13,7	11,3	8,2	1,03	-0,2	24,86	0	Solvente Ruim	
3	C	0,901	15,8	5,3	7,2	6,7	0,83	1,3	18,15	1	Solvente Bom	
4	D	1,490	17,8	3,1	5,7	6,3	0,79	1,7	18,95	1		
5	E	0,890	16,8	5,7	8,0	5,7	0,71	2,3	19,46	1		
6	F	1,207	18,8	7,1	2,6	3,2	0,40	4,8	20,26	1		
7	G	1,326	17,0	7,3	7,1	3,9	0,49	4,1	19,82	1		
8	H	0,655	14,9	0	0	12,2	1,52	-4,2	14,90	0	Solvente Ruim	
9	I	1,118	16,6	12,0	19,0	15,1	1,88	-7,1	27,94	0		
10	J	0,834	15,9	3,3	11,9	10,5	1,31	-2,5	20,13	0		
11	K	0,793	14,7	12,3	22,3	19,3	2,41	-11,3	29,41	0		
12	L	0,789	15,8	8,8	19,4	15,6	1,95	-7,6	26,52	0		
13	M	0,713	14,5	2,9	4,6	9,6	1,20	-1,6	15,49	0		
14	O	1,114	17,0	11,0	26,0	21,7	2,71	-13,7	32,95	0		
15	P	0,862	18,0	1,4	2,0	8,3	1,04	-0,3	18,16	0		
16	Q	1,090	19,7	15,6	11,2	9,7	1,22	-1,7	27,51	0		

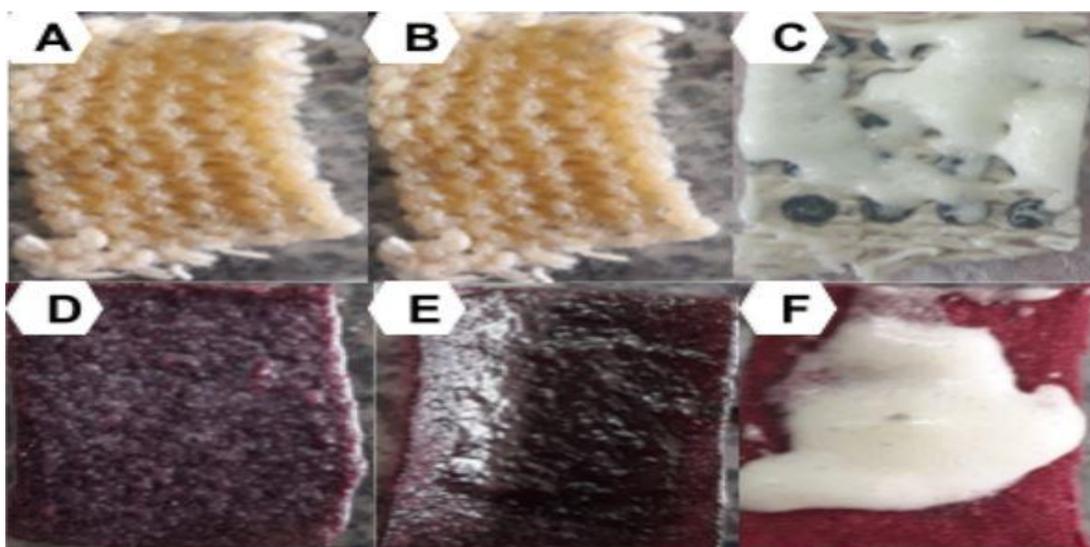
D: força de dispersão, P: força de dipolo-dipolo, H: força de ligação de hidrogênio, R<sub>0</sub>: raio da interação polímero solvente, RED(Diferença da energia Relativa), Dens: Densidade, Id. RED: Identificação do RED, R<sub>a</sub>: Distância de parâmetro de solubilidade Polímero Solvente; δ: Energia Coesiva(MPa)<sup>1/2</sup>

**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2021.

### 3.7. Amostra de Tecidos e Teste de Remoção

As contaminações nos tecidos e luvas (Figura 11) foram simuladas em laboratório para representar as amostras cedidas pela indústria e foram divididas em três tipos: a primeira é contaminação de polioli; a segunda é a contaminação de isocianato e por último é a contaminação da espuma. Os experimentos foram realizados em duplicata, devido a escassez de solventes.

**Figura 11** – Amostras contaminadas de luvas e tecidos com polioli; isocianato PMDI e espuma.



A) polioli impregnado na luva; B) PMDI impregnados na luva; C) Espuma Impregnado na luva; D); polioli impregnado no tecido; E) PMDI impregnados no tecido; F) Espuma Impregnado no tecido

**Fonte:** Elaborado por Autor, 2021.

Amostras de tecidos e luvas foram cortados em tamanho aproximadamente 4cm<sup>2</sup> para realizar o teste de remoção de PU aplicando a técnica clássica de análise gravimétrica. Pesaram-se as amostras antes e após impregnar com polioli, isocianato PMDI e espuma, de PU1; PU2, e PU3 e deixou-se a temperatura de ambiente, variando o tempo de contaminação de 1 hora, 24 horas e 48 horas de impregnação para avaliar se o tempo de contaminação da espuma no tecido dificulta a remoção.

Pode-se verificar a diferença de alterações nos tecidos e luvas, onde a contaminação com a amostra PU1 depois de 8 minutos começou a tornar a luva

e os tecidos inflexíveis, enquanto a PU2 apresentou-se como semiflexíveis e o PU3 não altera a flexibilidade do tecido e luvas, enquanto contaminação no tecido e luvas com isocianato PMDI aproximadamente 30 minutos formando tecido inflexíveis, ao contrário o polioliol continua inalterada a flexibilidade tanto tecido quanto a luva.

Depois de uma hora pesaram-se as amostras impregnadas, anotaram-se as massas e prepararam-se as soluções de removedores a 5mL. Colocaram-se as amostras impregnadas sob agitação por 30 minutos a 50% com barra magnética, pois o processo de remoção da contaminação quando sem agitação apenas acontece inchamento da espuma no meio do removedor, enquanto com agitação ajuda a deformação da espuma da impregnação da espuma no tecido e diminui o tempo da reação de degradação da espuma. Depois disso retiraram-se as amostras e utilizou uma escova para tentar remover as contaminações.

As amostras foram lavadas com sabão em pó (Marca, OMO Lavagem Perfeita Concentrado) a temperatura ambiente e foram colocadas na estufa para secar por aproximadamente 3 horas com a temperatura de 40°C e finalmente pesaram-se as amostras. Calculou-se a eficiência de remoção para todas as amostras testadas.

### **3.8. Visualização das Manchas por Microscopia Digital**

A microscopia digital USB 1600x Zoom HD foi introduzida nesse trabalho com o intuito de visualizar as manchas não removidas no tecido e avaliar a estrutura antes e depois de lavar com removedor. A Resolução de foco de 240x foi utilizada para registrar as imagens das amostras.

### **3.9. Parâmetros Físico-Químicos dos Removedores**

#### **3.9.1. Determinação de pH dos Removedores**

A determinação potenciométrica foi realizada, em duplicata, utilizando o aparelho Anself Medidor de PH digital Display LCD, o qual foi calibrado em soluções tampão de pH 4,0 e 7,0. As amostras foram medidas de forma pura. Foram preparados as soluções dos removedores e foram introduzidos os

sensores para verificar o pH de cada removedor.

### 3.9.2. Determinação da Viscosidade dos Removedores

Inicialmente, mediu-se a temperatura, com termômetro, da base do removedor (SOLVENTE D) e removedores formulados, antes de iniciar a medida com viscosímetro ostwald 3098 DAG Classe A, vidro especial tamanho 50mm, com o raio capilar é de 1 mm, comprimento de capilar 73,3 mm e h é de 35,2mm.

Em seguida, transferiram-se 20 mL de SOLVENTE D para o interior viscosímetro (limpo e seco) através do tubo de maior diâmetro, ocupando o reservatório A. Com o auxílio de um Pipetador Manual PI-PUMP 10mL, pelo tubo de menor diâmetro, deslocou-se o líquido do reservatório A até que o mesmo atingisse, aproximadamente, a metade do volume do reservatório C.

Desconectou-se a seringa do tubo, de modo a permitir o escoamento livre do líquido. Cronometrou-se o tempo percorrido para o menisco superior passar sucessivamente pelas duas marcas de calibração, m e n, no viscosímetro.

Efetou-se o mesmo procedimento com todos os removedores formulados, em triplicata, com intervalo de tempo de 5 minutos, cada experimento.

Para calcular a viscosidade dinâmica dos removedores aplicou-se a Equação (16) de Poiseuille.

$$\eta = \frac{\pi r^4 g h}{8 V l} \rho t \quad (16)$$

Onde:

$\eta$  = coeficiente de viscosidade (letra grega eta).

t = tempo gasto para o líquido fluir.

$\rho$  = densidade do líquido r.

l = raio e comprimento do capilar.

V = volume do reservatório superior.

h = diferença de altura das marcações nos reservatórios, onde o líquido fluirá.

g = aceleração da gravidade.

Para determinar a viscosidade cinemática foi utilizada a Equação (17), que resulta do quociente da viscosidade pela densidade.

$$\eta_{cin} = \frac{\eta_{din}}{\rho} \quad (17)$$

Onde:

$\eta_{cin}$  = viscosidade cinemática stoke (s).

$\eta_{din}$  = viscosidade dinâmica stoke (s).

Além disso, o viscosímetro de Ostwald, permite uma determinação simples do coeficiente de viscosidade a partir de uma substância padrão. Neste caso as medidas de viscosidade são realizadas por comparação entre o tempo na vazão do fluido de viscosidade conhecida de SOLVENTE D PA e o de um fluido de viscosidade desconhecida que são os removedores, que pode ser verificada pela Equação (18), segundo Villetti (2003).

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{desconhecido}}{\eta_{conhecido}} = \frac{\rho_{desc.t}}{\rho_{conh.t}} \quad (18)$$

Onde:

$\rho$  = densidade do fluido.

t = tempo de escoamento

A unidade de  $\eta_{rel}$  é adimensional.

O experimento foi realizado no Laboratório de Físico Químico de Materiais (PCM – Lab) Departamento de Química da UEPB.

### 3.9.3. Determinação da Densidade dos Removedores

Para realizar a determinação da densidade dos removedores foi utilizado um picnômetro 25 (mL), no qual foi pesado vazio e seco. Em seguida, encheu-se o picnômetro com água destilada, mediu-se a temperatura e pesou-se.

Com base nessa medida e usando a tabela de densidades da água em função da temperatura e determinou-se o volume do picnômetro. O volume foi

utilizado para o cálculo, depois disso, encheu-se esse picnômetro com a solução de removedor sem diluição, mediu-se a temperatura e pesou-se, garantindo que não há formação de bolhas no picnômetro. Repetiu-se o mesmo procedimento para todos os removedores.

Com os dados obtidos determinou-se a densidade dos removedores com a Equação (19), de acordo com César et al. (2004).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (19)$$

Onde:

$\rho$  = densidade (g/cm<sup>3</sup>)

m = massa (g)

V = volume (cm<sup>3</sup>)

O experimento foi realizado no Laboratório de Físico-Química de Materiais (PCM-Lab) do Departamento de Química da UEPB.

#### **3.9.4. Análise Sensorial dos Removedores**

O experimento foi realizado de forma qualitativa e subjetiva para descrever a cor, odor e avaliar ao toque das mãos.

#### **3.10. Tratamento de Dados**

Os dados analíticos foram tratados utilizando *software*: 1 - ChemSketch: para desenhar a reação e estrutura química; 2 - Originpro 2021 para estudantes: utilizada para tratamentos de dados de FTIR, TGA e DRX.7; 3 - BioRad KnowitAll (R) Information System: para análise qualitativa de FTIR; 4 - FIJI imageJ para análise das imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) determinar a porosidade da espuma.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

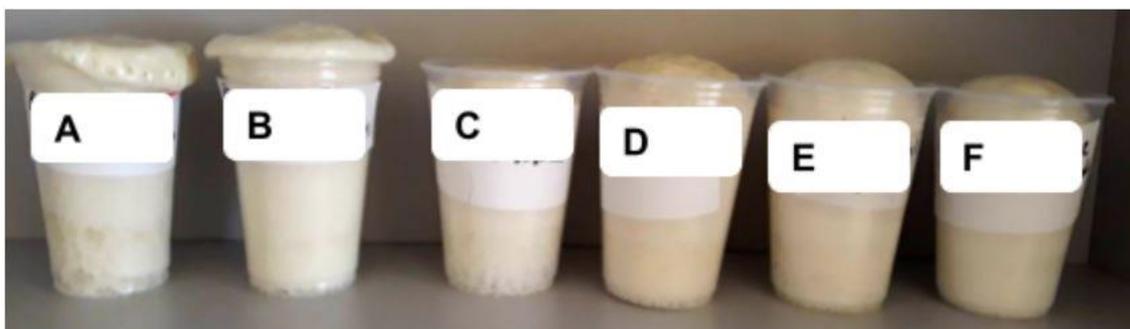
### 4.1. Fabricação da Espuma de Poliuretano

Foi verificado no processo de fabricação que as espumas trabalhadas com três proporções estudadas são completamente diferentes uma das outras:

- Amostra PU1A e PU1B: apresenta a estrutura rígida, inflexível, poros irregulares e cor um pouco amarelada.
- Amostra PU2A e PU2B: apresenta estrutura semirígida.
- Amostra PU3A e PU3B: apresenta estrutura flexível.

Na Figura 12 são apresentadas as espumas fabricadas e utilizadas nos experimentos.

**Figura 12** – Formação da espuma de poliuretano.



A) PU1A; B) PU1B; C) PU2A; D) PU2B; E) PU3A; F) PU3B.

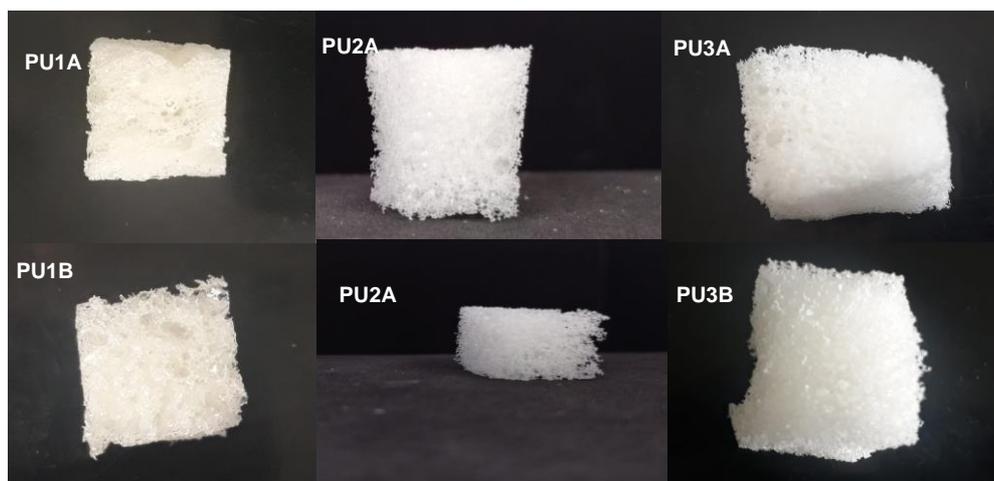
**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2020.

Para a formação da espuma de PU percorreu-se o tempo de 8 minutos, onde se inicia o processo de creme, que varia de 15 a 20 segundos, logo após ocorre o processo de reação de nucleação, com formando da ligação uretânica.

Na Figura 9 é apresentado todo o processo que leva em torno de 2 minutos e 25 segundos, depois desse tempo acontece o processo de pega, onde a estrutura formada da reação de nucleação, formando a cura da estrutura da espuma e sua rigidez dependendo da proporção da mistura.

Na Figura 13 são apresentadas as espumas cortadas nas extremidades, laterais, superior e inferior.

**Figura 13** – Dimensões das amostras de espumas cortadas de poliuretano.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Pode-se observar que a textura e coloração das espumas são diferentes de acordo com as proporções utilizadas, o que também pode ser verificado na Figura 12.

Determinou-se a densidade da espuma e a densidade cruzada da espuma de poliuretano base PMDI e seu resultado pode ser verificado na Tabela 5.

**Tabela 5** - Densidade da espuma PU base MDI e Densidade das ligações cruzadas.

AMOSTRAS	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade das Ligações Cruzadas (g/cm <sup>3</sup> )
PU1	1,350	4,04x10 <sup>-4</sup>
PU2	0,898	2,69x10 <sup>-5</sup>
PU3	0,833	2,49x10 <sup>-4</sup>

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

Pode-se observar que a amostra PU apresenta a densidade decrescente em relação as demais, acompanhando a ordem de PU1>PU2>PU3, isso influencia na densidade das ligações cruzadas e na equação de inchamento.

Santos et al. (2000) determinaram as densidades das ligações cruzadas para espuma de poliuretano variando-se o tipo de isocianato. Onde PDO possui  $3,73 \times 10^{-4} \text{g/cm}^3$ ; BDO é de  $3,325 \times 10^{-4} \text{g/cm}^3$ ; HDO  $3,24 \times 10^{-4} \text{g/cm}^3$  e DHPA,  $2,5 \times 10^{-4} \text{g/cm}^3$ . A densidade de ligação cruzada está diretamente ligada nas proporções ligadas a formação da espuma.

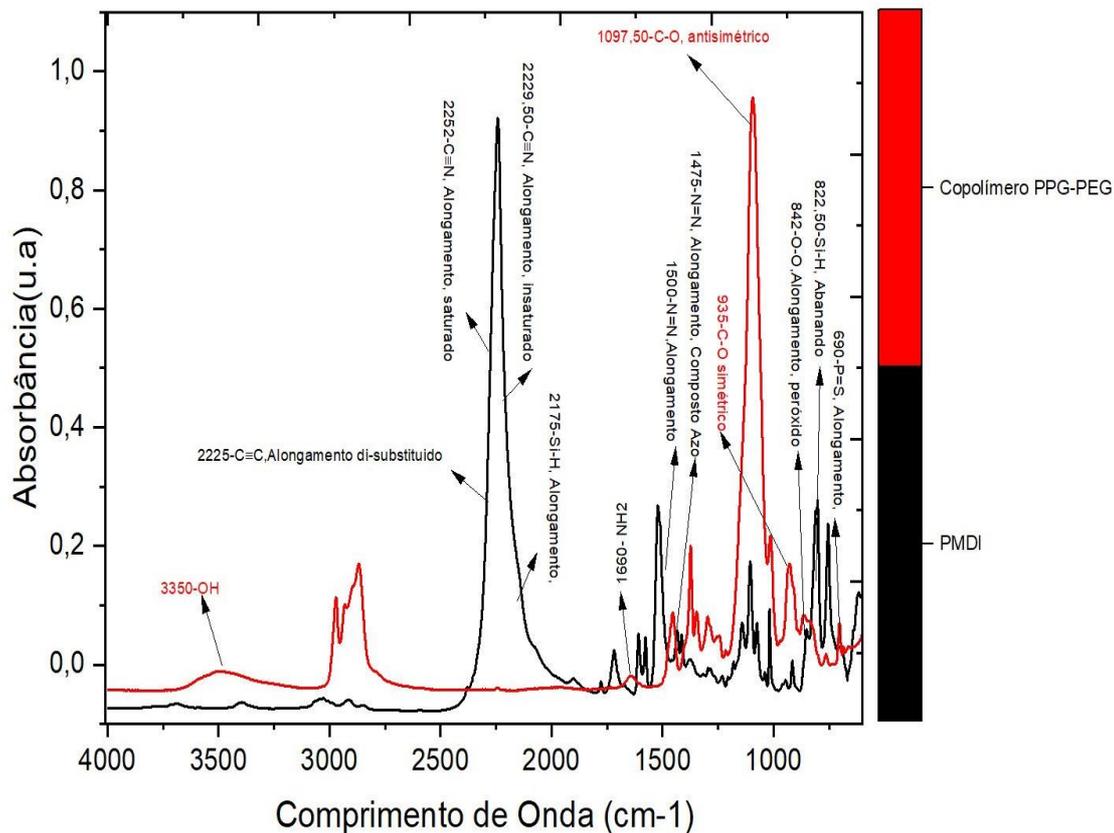
## 4.2. Caracterização das Amostras

### 4.2.1. Determinação dos Grupos Funcionais com Espectroscopia de FTIR

#### 4.2.1.1. Identificação dos Grupos Funcionais de poliol e isocianato PMDI com Espectroscopia de FTIR

Na Figura 14 é apresentado a identificação do poliol e isocianato PMDI.

Figura 14 – Identificação de Poliol e Isocianato PMDI com FTIR.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Pode-se verificar que com o FTIR conseguiu-se identificar, utilizando o software BioRad Knowitall, com base nas informações fornecidas que a base de isocianato é o PMDI, onde apresenta grupos nitrilos saturados, que contém a ligação de  $N=C=O$ , bem como apresenta a possibilidade de ressonância de transferência de elétrons nessa ligação e pode formar  $N\equiv C$  e apresenta o comprimento de onda de  $2260-2240\text{ cm}^{-1}$  como a maior intensidade.

A intensidade média se identifica como grupo de composto azeotrópico,  $N=N$  com o comprimento de onda de  $1475\text{ cm}^{-1}$ ; Si-H (silicone) com alongamento de  $2175\text{ cm}^{-1}$  e vibrando com o comprimento de  $822,5\text{ nm}$ ; Amina a  $1660\text{ cm}^{-1}$  e a ligação peróxido O-O foi identificado com o comprimento de onda de  $842\text{ cm}^{-1}$  e o composto de fósforo com o comprimento de onda de P=S (fosfato) a  $690\text{ cm}^{-1}$ .

A presença de composto de silicone na formulação de PMDI atua como agente de estabilização da reação de polioliol e isocianato PMDI, enquanto que o composto de fosfato atua como agente de antichamas.

Chao e Wang (2000) salientaram que a espuma de poliuretano flexível apresenta uma superfície sensível para pegar fogo, com o aumento de temperatura quando aquecido por uma chama ou uma fonte de calor radiante devido a sua baixa densidade, baixa capacidade térmica e baixa condutividade de calor, que é um aspecto desfavorável na consideração da segurança contra incêndios, no entanto foi adicionada o composto de fósforo para diminuir esses tipos de acidentes com chamas.

Com base na análise de FTIR, isocianato de PMDI foi identificado com a massa molar média ( $M_n$ ) de, aproximadamente,  $340\text{ g/mol}$  e o peso equivalente de NCO de 31,5%; a fórmula molecular  $[C_6H_3(NCO)CH_2]_n$ , a viscosidade de, 40-55 cPs foi identificado baseando na database de ATR-IR - Sigma-Aldrich Library of ATR-IR Spectra - Wiley com HQI de 94,23%.

Em relação ao polioliol, pode-se verificar que os tipos de copolímeros de polipropileno glicol PPG's; polietileno glicol PEG'es (Sinônimo de 2-(2-hidroxietoxi)-1-propanol), com a proporção de peso de 0,85 de PPG e 0,15 de PEG, apresenta grupos funcionais OH  $3350\text{ cm}^{-1}$ ; C-O, anti-simétrico  $1097,50\text{ cm}^{-1}$ ; C-O simétrico  $935\text{ cm}^{-1}$  e o grupo de amina  $NH_3$  a  $1660\text{ cm}^{-1}$  como catalisador principal da reação de polimerização da espuma de poliuretano. E foi

identificada também a massa molar média (Mn) do polioliol é de 3000 g/mol, com base de dados de ATR-IR - Sigma-Aldrich Library of ATR-IR Spectra - Wiley com HQI de 96,32%.

Segundo a Vilar (2005), a reatividade dos PPG's, depende do teor de hidroxilas primárias, onde os PPG's reativos, com 90% de hidroxilas primárias, são empregados nos sistemas, como das espumas moldadas de poliuretano preparadas a frio. Os PPG 's obtidos somente com óxido de propileno (PO) possuem 95% de hidroxilas secundárias menos reativas e para a obtenção de hidroxilas primárias, mais reativas, na etapa final da polimerização se faz a reação com o Oxido de etileno (OE).

De acordo com o mesmo autor, os copolímeros PO/EO levam a obtenção de espumas flexíveis mais macias, devido à maior solubilidade da água na massa reagente, que diminui a existência de fases heterogêneas, onde ocorre reação da água com o isocianato PMDI, formando as macrofases rígidas de poliureia, normalmente o bloco de EO representa menos de 20% da cadeia polimérica.

Com base na massa molar média de polioliol é indispensável calcular o número de hidroxilas, onde é definido como o valor da quantidade de grupos hidroxílicos disponíveis para a reação com isocianato PMDI's. Pode ser expresso em miligramas de hidróxido de potássio equivalente para um grama da amostra (mg KOH / g de amostra), de acordo com a Equação (20) de Ionescu (2005).

$$Mn = \frac{f \cdot 56100}{OH} \longleftrightarrow \% OH = \frac{f \cdot 17}{Mn} \times 33 \quad (20)$$

Onde:

OH = número de hidroxila de oligo-polioliol em mg KOH/g.

Mn = peso molecular médio numérico (g/ mol).

f = funcionalidade, o número de grupos OH/mol.

56.100 = peso equivalente de KOH, em miligramas.

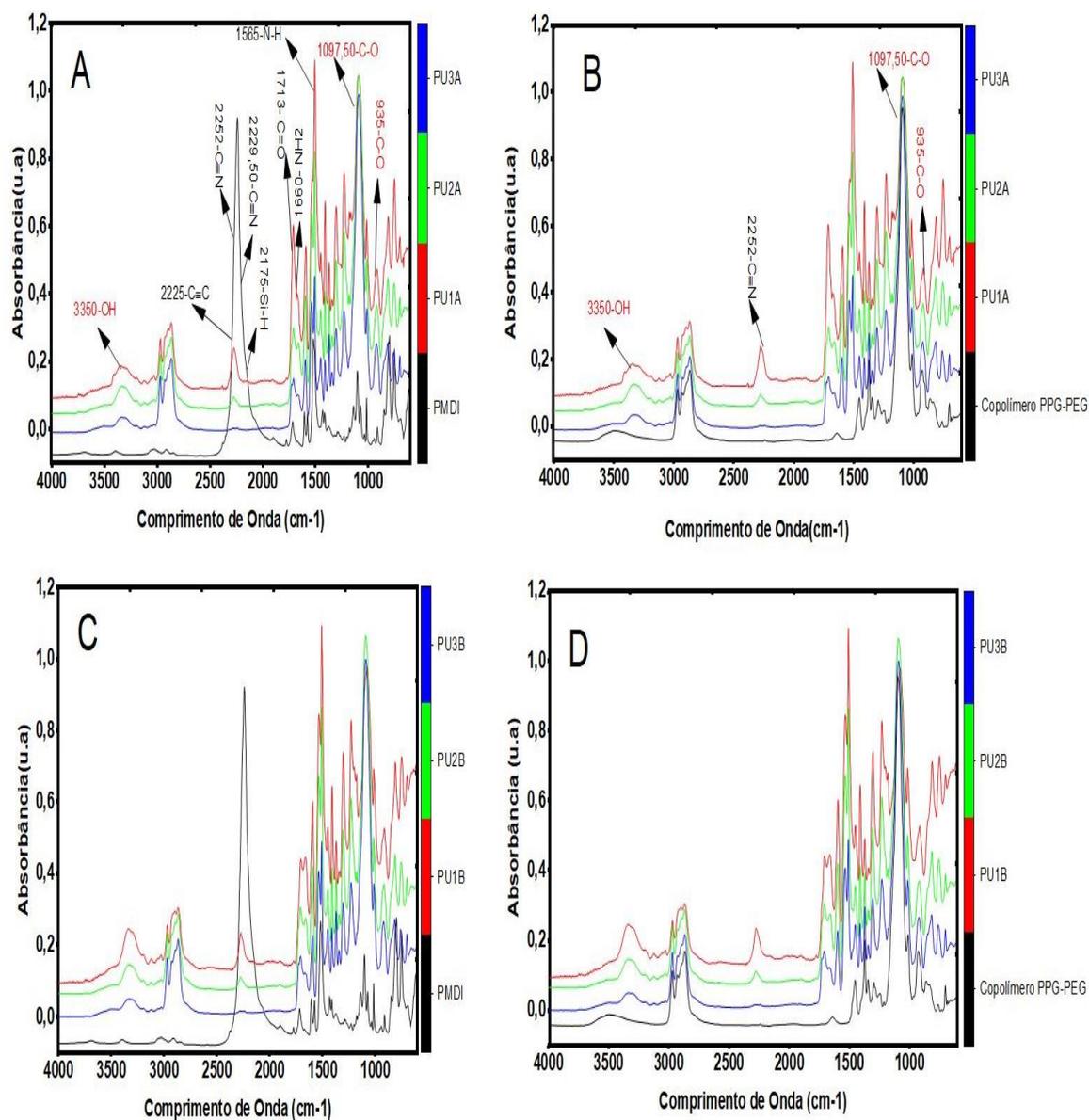
17 é a massa atômica de OH em 17g/grupo de OH.

f é a funcionalidade é calculada na literatura baseando na massa molar 2,1, portanto, com esse dados obtido o número de hidroxila livre de 39,278% de OH presente no polioliol.

#### 4.2.1.2. Identificação dos Grupos Funcionais nas espumas com Espectroscopia de FTIR

Na Figura 15 é apresentado o resultado da identificação dos grupos funcionais nas espumas.

**Figura 15** – FTIR-ATR da espuma de poliuretano, a 25°C.



A) Consumo de PMDI em 10 Segundos. B) Consumo de Polioli em 10 segundos. C) Consumo de PMDI em 15 Segundos. D) Consumo de Polioli em 15 Segundos.

**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2020.

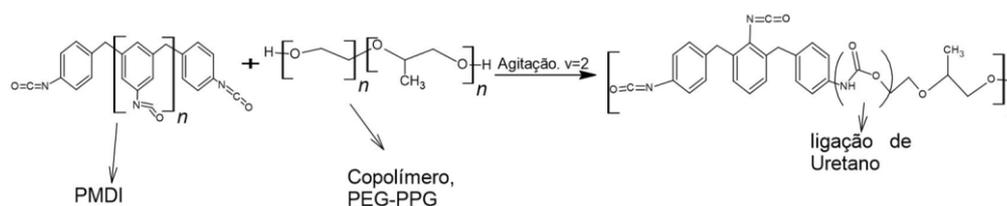
Pode-se observar que foi possível realizar a identificação da composição da espuma com FTIR, fornecendo assim as informações

necessárias para compreender o processo de formação da espuma de poliuretano variando a proporção volumétrica e a variação do tempo da reação.

Com isso, percebe-se que PMDI é consumido com o tempo de reação e quanto menor a proporção, o grupo funcional do PMDI-NCO é consumido pelo polioliol completamente. Observa-se também que a proporção de PU3A e PU3B foram consumidos completamente.

Na Figura 16, mostra que PMDI tem 3 grupos funcionais livres para a reação, no entanto quanto maior a quantidade de polioliol mais chance de reagir completamente com polioliol e enquanto PU1A e PU1B, a proporção de polioliol e PMDI é igual e ainda há excesso de grupos reativos de PMDI. Enquanto PU2A e PU2B, mostra ainda que há excesso de PMDI. Portanto o excesso de PMDI determina a rigidez do material, pois quanto maior a concentração de PMDI mais rígida a espuma e quanto menor a concentração mais flexível a espuma.

**Figura 16** - Reação de PMDI com Copolímero de polietileno glicol-polipropileno glicol e formação de ligação uretânica.



**Fonte:** Adaptado do Vilar, 2005.

A reação demonstra claramente, onde o grupo de hidroxila (OH), reage com carbonila e a quebra da ligação dupla de N=C. Os elétrons são transferidos para N, onde no final é ligado ao H, formando a ligação uretânica, observando que o PMDI tem 3 grupos reativos disponíveis para acontecer a reação. No entanto, com FTIR, pode-se observar o processo de reação e PMDI sendo consumido pelo polioliol e dependendo da proporção e o tempo da reação.

Suleman et al. (2014), caracterizaram a espuma flexível de poliuretano da base de MDI, identificaram alguns picos formados no processo de reação, sendo eles os picos em 1523,76 e 1419,61  $\text{cm}^{-1}$ , que mostra compostos nitro aromáticos com a ligação específica N-O como na estrutura do grupo cianato MDI ou TDI está ligada ao anel aromático e pico em 1301,95  $\text{cm}^{-1}$ .

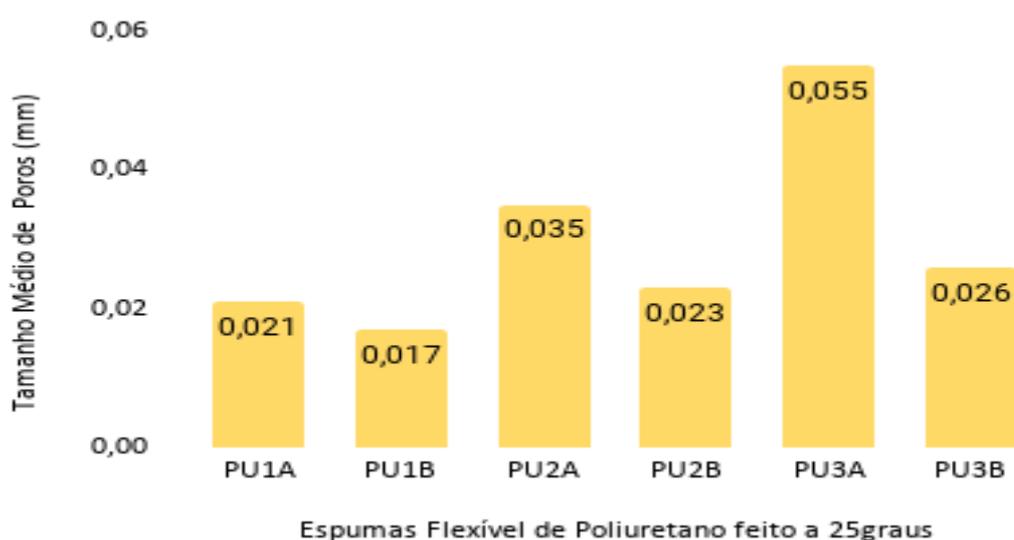
e 1224,80  $\text{cm}^{-1}$  indica éteres C-O devido à presença de poliéter poliol.

Cole et al. (1987) caracterizaram a espuma flexível de poliuretano para identificação dos resíduos do isocianato não reagido na mistura entre poliol e isocianato com a proporção de 48,6 a 100,0, sendo confirmado com FTIR através do uso da banda de alongamento NCO a  $2270\text{cm}^{-1}$ . A razão NCO/CH foi medida em 2,75. Nenhuma absorção foi observada em a região de  $1700\text{cm}^{-1}$ , indicando que os dois componentes não reagiram significativamente para formar um uretano.

#### 4.2.1. Determinação de Porosidade das espumas com a Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 17 é apresentado o resultado porosidade das espumas, onde pode-se verificar o tamanho dos poros da espuma, onde durante os experimentos foi percebido que quando aumenta o tempo de agitação, diminui o tamanho da porosidade de material e a medida que diminui a proporção diminui a porosidade.

**Figura 17** – Tamanho de poros das espumas.

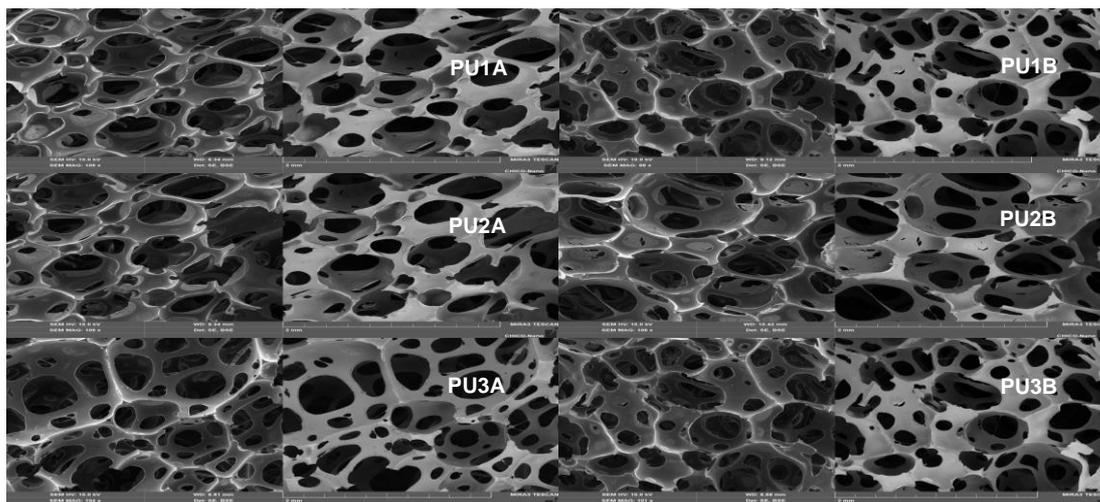


**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2020.

Na Figura 18 apresenta a diferença da porosidade e a morfologia baseando-se nas proporções determinadas para espumas flexíveis.

A escala da imagem 2mm e a magnitude aproximadamente 100x e a potência de 10KeV. Pode-se observar as formas geométricas da porosidade da espuma, onde a maioria se apresenta como esfera, além disso foram observados fraturas nas espumas causadas durante o processo de nucleação.

**Figura 18** – A estrutura morfológica das espumas flexíveis de poliuretano.



**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2020.

Dantas et al. (2016) caracterizaram uma espuma de poliuretano à base de óleo de mamona com fibras de palmeira, onde determinaram que aumentando o teor de fibras na espuma PU, ocorreu a diminuição do tamanho dos poros, porém aumentou a quantidade de poros.

Macedo et al. (2013) caracterizaram uma espuma de poliuretano a base de óleo de mamona com pó de madeira, com isocianato PMDI de TDI obtendo a abertura das células acentuadamente, assim a adição de pó de madeira colabora para um aparecimento maior quantidade de poros e diminui o tamanho dos poros.

#### 4.2.2. Tamanho do Cristalito e Grau de Cristalização com DRX

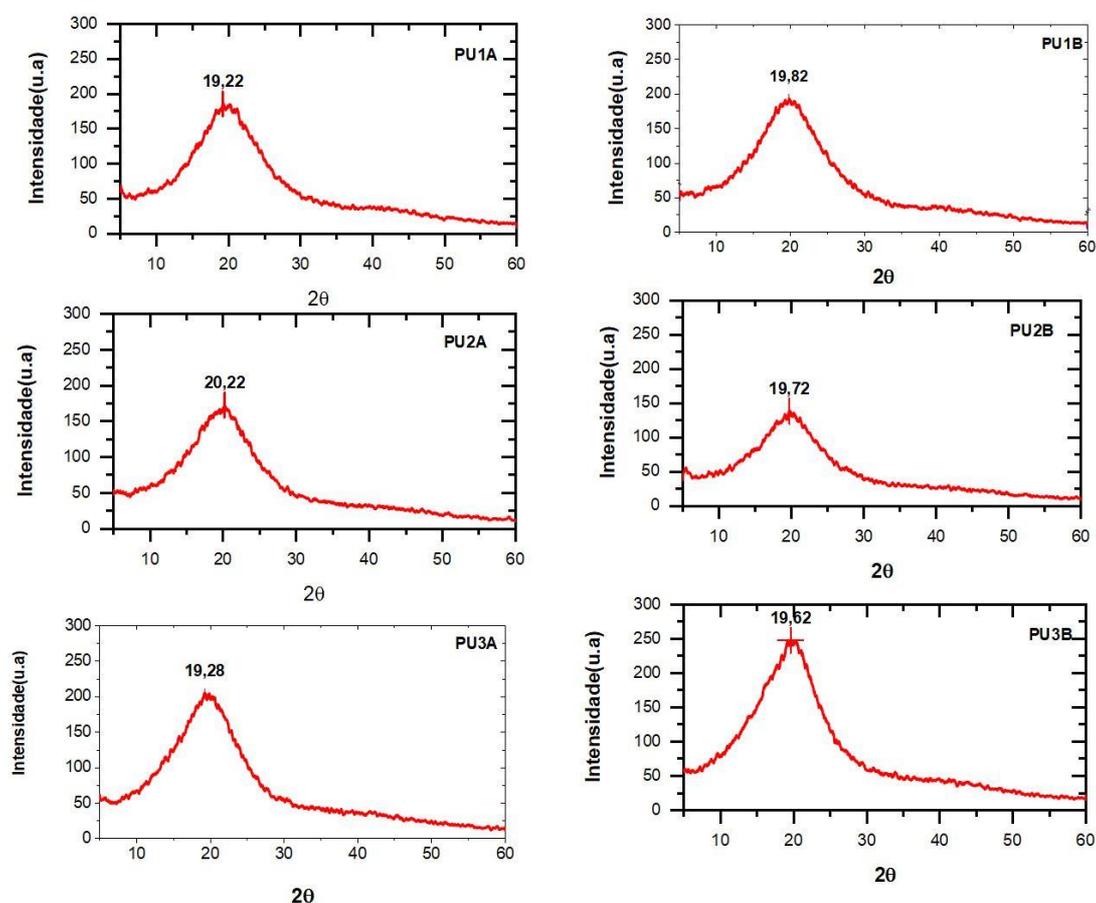
Na Figura 19 são apresentados os difratogramas de raio X da espuma flexível de poliuretano produzidos no laboratório com o molde a temperatura de ambiente.

Segundo Júnior e Canevarolo (2006) descreveram os fatores que influenciam no grau de cristalinidade do polímero, onde a cristalinidade de uma

dada massa polimérica é influenciada, principalmente, por três tipos de fatores: os estruturais, a presença de uma segunda molécula (ou fase) e as condições de processamento.

Segundo os mesmos autores, em todos os casos, quando a influência é no sentido de aumentar a ordem ou regularidade espacial da molécula e facilitar o empacotamento, tem-se um favorecimento para a formação de cristalitos e conseqüentemente a cristalinidade que apresenta sem adição de nenhum compostos inorgânicos, para melhorar a propriedade mecânica ou físico químico da espuma.

**Figura 19** – DRX das Espumas Flexíveis de Poliuretano.

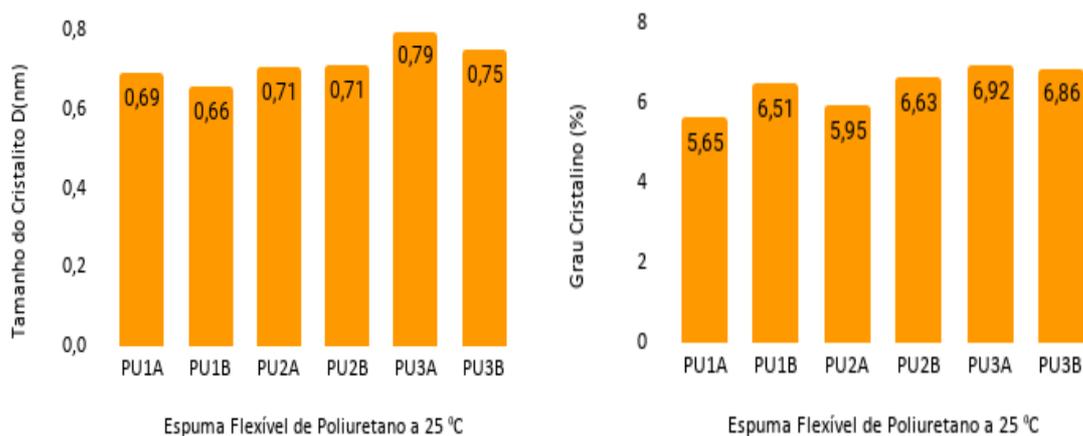


**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2021.

De acordo com o gráfico, pode-se observar o deslocamento do pico extremamente pequeno, por causa da diferença na proporção entre polioli e isocianato no sistema. O tempo de agitação na reação, onde  $2\theta$  para as espumas de  $19,22^\circ$ ;  $19,82^\circ$ ;  $20,22^\circ$ ;  $19,72^\circ$ ;  $19,28^\circ$  e  $19,62^\circ$ , respectivamente e a

intensidade varia de 192, 194, 154, 152, 216 e 218, respectivamente. No entanto, na Figura 20 são apresentados os graus de cristalinidade das espumas de poliuretano realizadas na temperatura ambiente com moldes sem aquecimento.

**Figura 20** – Tamanho de Cristalito e Grau de Cristalino da espuma de Poliuretano determinada por DRX.



**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2021.

O tamanho do cristalito e o grau de cristalinidade determinada com as Equações (13) e (14) necessitariam ser comparadas com as espumas fabricadas em escala industrial e laboratorial para examinar os parâmetros e os fatores que afetam no grau de cristalinidade e tamanho de cristalito.

Baseando-se na análise qualitativa, a espuma de poliuretano estudada apresenta polietilenoglicol amorfos e cristalino na sua composição, além de ser copolímero com polipropileno glicol sendo iniciador da reação de copolimerização de polioli. Esse resultado está corroborando com a Figura 14 que identifica com FTIR o Polioli e Isocianato mostra a presença de aproximadamente 15% da presença de polietilenoglicol como iniciador.

Trovati et al. (2009) caracterizaram resinas PU à base de óleo de mamona com a proporção de 1:1; 1:1.5 e 1: 2,5 com isocianato MDI com DRX e provou que o PU rígido tem 37% de cristalinidade, enquanto o PU semirígido e macio são menos cristalinos, com 29 e 24% de cristalinidade, respectivamente, onde há formação do pico localizado em  $11^\circ$  a  $2\theta$ , na medida que diminui a concentração de MDI há desaparecimento de determinado pico.

Segundo De Paoli (2008), o polímero não apresenta somente amorfos ou cristalina, mas ele apresenta ambos e os dois, com a co-existência de cadeias dobradas e cadeias que saem do cristal, indo para a fase amorfa e ao retornarem ao cristal o fazem em posições mais afastadas, no entanto assim formam a polimerização.

#### **4.2.3. Análise Térmica com TGA-DTG da Espuma**

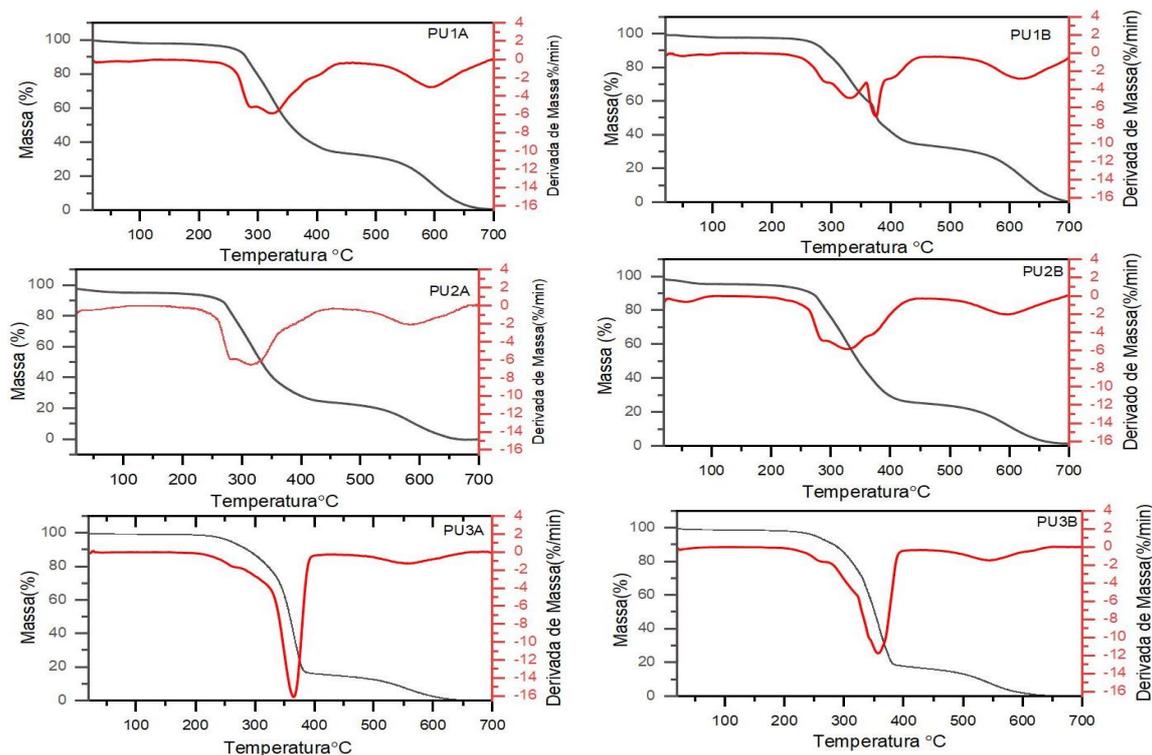
As espumas de poliuretano foram analisadas com TGA-DTG com o intuito de identificar os eventos ocorridos durante a decomposição, onde cada fase indica a formação dos decompostos a partir de determinada temperatura.

Durante o processo de decomposição térmica, a curva de análise termogravimétrica (TGA), que registra a variação do peso da amostra com o tempo de aquecimento ou temperatura de aquecimento é obtido. Simultaneamente, apresenta a curva de termogravimetria derivada de massa (DTG) que mostra a taxa de perda de peso da amostra em função do tempo ou a temperatura. Os picos (máximos ou mínimos) correspondem aos pontos de inflexão na curva TG (PAU et al., 2020).

Na Figura 21 pode-se observar que os eventos ocorridos durante o processo de decomposição da espuma de poliuretano, onde todas as espumas apresentam as três fases de deformação.

Com base nas etapas descritas, pode-se compreender melhor a perda de massa durante o processo de decomposição da espuma pura de poliuretano a base PMDI. A Tabela 6 apresenta a perda de massa para cada fase ocorrida.

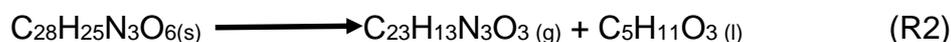
**Figura 21** – Curvas TGA e DTG para espuma flexível de Poliuretano sob atmosfera de N<sub>2</sub>.



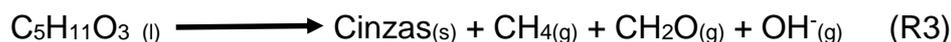
**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2020.

Kramer et al. (2010) descobriram que a espuma de poliuretano durante o processo de deformação apresenta dois mecanismos de duas etapas dominantes em ambientes de nitrogênio, que é denominada pirólise. De acordo com a Tabela 6 pode-se observar as fases que ocorrem corroborando com Kramer et al. (2010):

- Etapa (1): Espuma PU → Poliol regenerado + Isocianatos gasosos
  - Fase 1: ocorre na faixa de temperatura entre 20°C e 252°C apresenta a deformação dos grupos de aditivos como grupo de composto de fosfato que é utilizada como agente de anti-chamas, H<sub>2</sub>O e compostos de silicone.
  - Fase 2: ocorre na faixa de temperatura entre 252°C e 522°C, apresenta a deformação do grupo da ligação uretânica, onde o grupo rígido da espuma volatiliza até a temperatura máxima de de 387°C, como demonstrado na Reação (R2):



- Etapa (2): Polioli regenerado  $\rightarrow$  Carvão + Espécies OH + H<sub>2</sub>CO + CH<sub>4</sub>.
  - Fase 3: ocorre a deformação do grupo de polioli na faixa de temperatura entre 522°C e 692°C, onde acontece a deformação do grupo de copolímero de PPG-PEG como na Reação 3:



**Tabela 6** – Perda de Massa para cada fases ocorridas.

Amostra	Eventos Ocorridos Durante a Deformação da Espuma 20-700°C							
	▲T (°C)	Fase 1 (%)	▲T (°C)	Fase 2 (%)	▲T (°C)	Fase 3 (%)	Perda Massa (%)	Resíduo (%)
PU1A	20-	3,81	252-	67,73	522-	27,96	99,50	0,50
PU1B	252	3,82	522	75,77	692	29,42	99,01	0,99
PU2A		5,53		69,81		23,17	98,61	1,39
PU2B		5,16		69,57		23,14	97,87	2,13
PU3A		3,25		80,46		15,67	99,38	0,62
PU3B		2,30		78,87		17,94	99,11	0,89

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021.

### 4.3. Solubilidade da Espuma Poliuretano base PMDI

Foi testada a solubilidade da espuma em duas vertentes, uma com o solvente único e outra misturas de solventes para testar o poder de solubilidade em relação a espuma de poliuretano. Foram vários experimentos com vários solventes e buscou-se os que tinham disponibilidade nos laboratórios e descartados os que apresentam RED $\geq$ 1.

Com isso, foram testadas as solubilidades de polioli e isocianato. Onde o polioli, isocianato e espuma foram dissolvidos em solventes orgânicos.

Utilizou-se a Tabela 3 para conferir as propriedades das interações intermoleculares dos poliuretano e solventes. E calcularam-se as solubilidades da espuma de poliuretano nos solventes bons determinadas pelo teoria de Teoria de Flory-Huggins e HSP.

A Tabela 7 apresenta as dados experimental para teoria de Teoria de

Flory-Huggins e Flory Rehner da misturas polímero-única solvente.

**Tabela 7** – Dados experimentais para teoria de Teoria de Flory-Huggins e Flory Rehner da misturas polímero-única solvente, com agitação a velocidade de 50% a 25°C durante a 1 hora.

Solventes	$\delta$ Sol. (MPa) <sup>1/2</sup>	Média de S%	Qmédia (cm <sup>3</sup> /g)	Qmáx Média (cm <sup>3</sup> /g)	Vr	Parâmetro de Interação Polímero Solvente X
A	19,94	205,386	0,989	4,101	0,444	0,340
C	18,15	187,475	1,029	5,492	0,467	0,343
D	18,95	196,286	3,980	6,363	0,272	0,341
E	19,46	206,519	1,301	5,104	0,406	0,341
F	20,26	852,983	1,299	4,500	0,482	0,340
G	19,82	200,237	1,965	6,277	0,403	0,340

$\delta$ : Parâmetro de Solubilidade de Solvente; Qméd: grau de inchamento; Qmáx: Coeficiente de inchamento máximo; Vr: Volume relativa (Volume Seco/Volume Inchada); S%= porcentagem de absorção em equilíbrio.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

**Tabela 8** – Dados experimental para teoria de Teoria de Flory-Huggins e Flory Rehner da misturas polímero-mistura solvente, com agitação a velocidade de 50% a 25°C durante a 1 hora.

Amostra	Mistura de bons solventes					
	Mistura de Solventes	% S	Qmédia	Q max	Vr Média	Parâmetro Pol-Sol. X
PU1A	A + B + C + D	361,89	3,55	7,18	0,217	0,341
PU1B	A + B + C + D	350,66	3,44	8,63	0,222	
PU2A	A + B + C + D	381,19	3,74	8,38	0,208	
PU2B	A + B + C + D	411,81	4,05	7,92	0,195	
PU3A	A + B + C + D	485,53	4,77	9,15	0,171	
PU3B	A + B + C + D	556,40	5,47	9,93	0,152	

Qméd: grau de inchamento; Qmáx: Coeficiente de inchamento máximo,; Vr: Volume relativa (Volume Seco/Volume Inchada), S % = a porcentagem de absorção em equilíbrio.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Pode-se observar que o resultado da solubilidade é determinado pela Equação (15). Percebe-se que com a mistura dos solventes bons houve um aumento considerável da porcentagem da absorção no equilíbrio e conseqüentemente aumentou-se o parâmetro da interação polímero-solvente, o volume relativo e quociente do inchamento no equilíbrio.

Segundo Senna (2013), a teoria de Flory-Rehner relaciona a densidade de ligações cruzadas com o inchamento (%S), pois quanto menor a densidade de ligações cruzadas, maior será a absorção no equilíbrio. Isso ocorre devido ao afastamento das cadeias poliméricas. Quanto menor for a quantidade de ligações cruzadas em uma rede polimérica, mais as cadeias poliméricas poderão afastar-se uma das outras. Conseqüentemente, a quantidade de solvente entre as cadeias poliméricas será maior.

Com essa afirmação, a Tabela 5 apresenta a diminuição da densidade da ligação cruzada da espuma em relação a proporção, onde na medida que diminui a densidade da ligação cruzada, aumenta a porcentagem de absorção no equilíbrio.

Santos et al. (2000) determinaram o coeficiente de inchamento máximo e o parâmetro de interação de polímero-solventes (X) para espuma de poliuretano, variando os tipos de isocianatos, onde  $Q_{\text{máx}}$  para PDO possui  $3,39\text{cm}^3/\text{g}$ ; BDO é de  $3,16\text{cm}^3/\text{g}$ ; HDO é  $3,16\text{cm}^3/\text{g}$  e DHPA é  $4,30\text{cm}^3/\text{g}$ , enquanto o parâmetro de interação de polímero-solvente X para PDO é 0,3400; BDO 0,3400; HDO 0,340 e DHPA 0,344.

#### **4.4. Eficiência do Removedor**

A Tabela 9 apresenta a eficiência média do removedor formulado para retirar as manchas contaminadas por polioliol e isocianato PMDI, o resultado da melhor formulação determinad com a ordem  $F2 > F3 > F1 > F4$ .

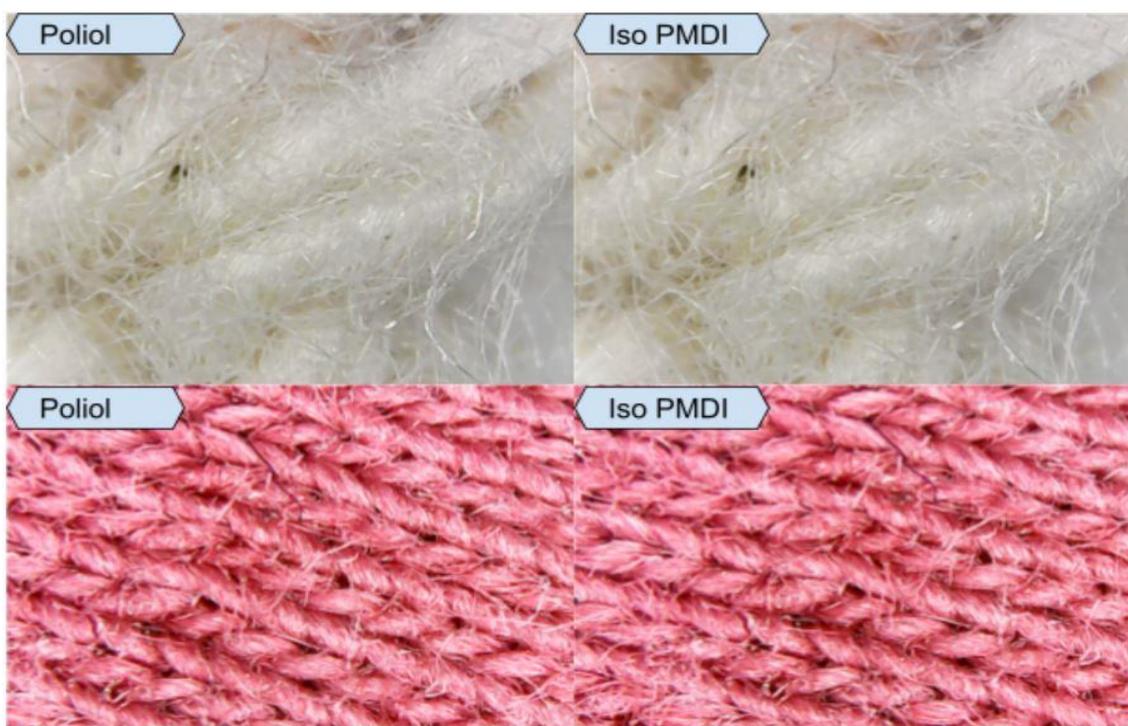
**Tabela 9** – Eficiência média do Removedor de polioliol e isocianato PMDI.

Formulação	POLIOL (%)		ISOCIANATO (%)		Média (%)
	Luva	Tecido	Luva	Tecido	
F1	99,25	99,62	92,18	98,92	97,49
F2	98,91	99,49	99,20	99,58	99,30
F3	98,91	99,53	94,29	98,60	97,83
F4	99,06	94,77	98,52	96,07	97,11

**Fonte** : Elaborado por Autor, 2021.

A eficiência do removedor para contaminação do isocianato e polioliol nas luvas e tecidos até 48 horas podem ser removidos, pois baseados no teste de solubilidade, isocianato e polioliol foram solubilizados nos solventes formuladas.

A Figura 22 apresenta as manchas de polioliol e isocianato em Microscopia digital a Magnitude de 240X. Pode-se visualizar as imagens das fibras bem nítidas e apresentam a estrutura do tecido e das luvas flexíveis e sem deformação da estrutura do tecido.

**Figura 22** – Manchas Residuais de Polioliol e Isocianato em Luvas e Tecidos.

**Fonte:** Elaborado por Autor. 2021

A Tabela 10 apresenta a eficiência média do removedor formulado para retirar as manchas contaminadas por espumas.

A mancha residual no tecido para a formulação F1 foi de 9,59%; para a F2 foi de 11,71%; para a F3 foi de 16,21% e para a F4 foi de 12,8%, com esse resultado a melhor formulação determinada foi na ordem F1>F2>F4>F3.

**Tabela 10** – Eficiência média do Removedor de espuma.

Formulação do removedor	PU1 (%)		PU2 (%)		PU3 (%)		Média (%)
	Luva	Tecido	Luva	Tecido	Luva	Tecido	Luva +Tecido
F1	88,52	93,47	79,88	97,20	91,73	91,63	90,41
F2	76,15	92,03	95,35	78,27	99,24	88,68	88,29
F3	87,91	82,42	83,14	83,15	84,79	81,31	83,79
F4	78,55	92,06	90,62	86,73	91,36	83,88	87,20

**Fonte:** Elaborado por Autor, 2021.

As amostras de PU1 apresentaram mais manchas de espuma por conterem quantidade volumétrica de PMDI proporcionalmente igual ao de polioliol. Isso pode ser explicado porque o isocianato PMDI é higroscópico e quanto mais tempo de contato com a umidade mais rígido o tecido ficará.

As amostras PU2 apresentaram manchas residuais e os tecidos ficaram um pouco rígidas, porém mais flexíveis em relação a PU1.

As amostras PU3, apresentaram quantidade de polioliol maior e, mesmo assim, deixou o tecido permanecendo flexível, apesar de contaminada ainda com espumas.

A Figura 23 apresenta as manchas de espuma de Poliuretano tirada com a microscopia digital a 240X.

Pode-se observar que a remoção da espuma seca nas luvas e nos tecidos não ocorreu completamente, pois ainda contêm resíduos. A mistura de polioliol e isocianato formam a ligação uretânica no meio das fibras e grudem.

**Figura 23** – Manchas de espuma de Poliuretano.



**Fonte:** Elaborado por Autor. 2021.

Dentre as quatro formulações apresentadas todas são capazes de remover tanto polioli e isocianato, quanto a espuma de poliuretano base PMDI. A ordem de melhor entre as quatro formulações são F1 e F2 melhores que F3 e F4, pois a concentrações destes últimos dissolvem um pouco o pigmento nos tecidos.

Younga et al. (2015) investigaram as propriedades físico-químicas dos removedores a base de fenol para remoção de revestimentos de poliuretano. Concluíram que o fenol é a principal fonte de degradação do polímero em misturas de decapagem de tintas de cloreto de metileno/fenol.

Não há disponíveis artigos publicados na literatura sobre removedores para espuma de poliuretano não curado ou curado, que visa complementar o trabalho desenvolvido, mas existem alguns produtos de removedores da espuma PU disponíveis no mercado, atualmente, formuladas para aplicação como removedor da espuma de poliuretano como os seguintes fabricantes:

- Penosil (2021): desenvolve o produto removedor de base de solvente orgânico de acetona e propelente de dimetil eter, usado para a remoção de espuma de construção não curada de roupas e ferramentas; remoção da espuma não curada, além disso desenvolvem removedor para espuma

curada em superfícies sólidas, com solvente Gama-butirolactona com o tempo da reação 5 a 10 minutos.

- Selena (2021): desenvolve formulação para remover espuma não curada com a marca tytan profissional para aplicação em válvulas de pistola de espuma PU. O limpador é excelente para desengorduramento de superfícies metálicas antes da aplicação de silicones e poliuretano. O limpador tem um efeito destrutivo sobre o poliestireno, PVC e alguns outros plásticos. Enquanto a espuma curada mostra altíssima eficiência. Este limpa espuma de poliuretano curada. É ideal para limpar a maioria dos tipos de superfícies: PVC, madeira, pedra, azulejos, concreto, epóxi, aço, estofados, roupas, roupas de trabalho, mãos, etc., ação muito rápida sem interferir com a estrutura da superfície.
- TEDGAR-PUR (2021): é um limpador revolucionário projetado para remover espuma de poliuretano curada e seca de todos os tipos de superfícies: PVC, madeira, pedra, azulejos, concreto, epóxido, aço, estofados, roupas, pistola aplicadora de poliuretano adequadamente, roupas de trabalho, mãos, etc, mas não é eficiente em remover totalmente a espuma curada nas roupas.
- Soudal (2021): desenvolveu formulação para remover espuma PU, remove facilmente todos os resíduos de espuma PU curada em superfícies não porosas, como plásticos, metais, PVC, em 30 minutos o tempo mínimo e o máximo de 2 horas.

Salientando ainda que a formulação desenvolvida neste trabalho é viável para produção da escala industrial a serem comercializadas com a finalidade de remover o polioli e isocianato e a espuma curada, no mercado de poliuretano, pois além da sua composição feita com solventes orgânicos voláteis a temperatura ambiente e a concentração não ultrapassou o limite determinado pela legislação vigente e a portaria que polícia federal controle e monitora.

Segundo a Portaria N° 240, de 12 de Março de 2019, art 58.º, I,II determinou que:

I - a solução à base de solventes orgânicos cuja concentração total das substâncias químicas controladas não ultrapasse 60% (sessenta por cento), exceto cloreto de etila;

II - solução à base de solventes orgânicos, fabricada para uso como removedor de esmalte de unhas, cuja concentração total da substância química controlada não ultrapasse 60% (sessenta por cento), contenha corante e seja destinada ao varejo em embalagem de até quinhentos mililitros.

Caso esses solventes entre em contato com a água há a possibilidade de serem removidas com o processo de adsorção, pois segundo Amorim (2019) a espuma formulado com biocompósito de poliuretano a base de óleo de mamona. Os compostos orgânicos, dentre eles: clorofórmio, acetato de etila e diclorometano podem ser adsorvidos e o resultado da eficiência de remoção foram na ordem crescente onde clorofórmio > acetato de etila > diclorometano. Onde o clorofórmio foi determinado com a eficiência da cinética de adsorção aproximadamente 3257,8%.

#### **4.5. Parâmetros Físico-Químicos dos Removedores**

Os parâmetros físico-químicos dos removedores foram determinados pelo PH, viscosidades e densidade.

##### **4.5.1. pH dos Removedores**

Todas as formulações foram analisadas para verificar o pH e em todas permaneceu inalterado em 6,6, categorizadas como ácido fraco.

##### **4.5.2. Viscosidade dos Removedores**

A viscosidade é a propriedade dos fluidos que corresponde ao transporte microscópico de quantidade de movimento por difusão molecular, ou seja, quanto maior a viscosidade de um fluido, menor será a velocidade com que ele se movimentará. Pode ser definida como a resistência de um fluido ao fluxo, ou a uma alteração da forma. Na Tabela 11 são apresentados os dados experimentais de densidade e viscosidade dos removedores.

**Tabela 11** – Dados experimentais da Densidade e Viscosidade dos Removedores a temperatura de 28°C

<b>Tipo de Removedor</b>	<b>Tempo de Escoamento (s)</b>	<b><math>\rho</math>(g/mL)</b>	<b><math>\eta_{relativa}</math></b>	<b><math>\eta_{Cinematica}</math> a (cSt)</b>	<b><math>\eta_{Dinamica}</math> (cP)</b>
F1	158	1,164	1,143	0,609	0,709
F2	156	1,160	1,124	0,602	0,698
F3	164	1,165	1,188	0,632	0,737
F4	188	1,178	1,376	0,725	0,854

Fonte: Elaborado por Autor, 2021.

O removedor apresenta a viscosidade menor do que 1,0. Não foram encontrados revisões da literatura abordando a espuma de poliuretano.

#### 4.5.3. Determinação da Densidade dos Removedores

A densidade é uma propriedade específica de cada material que serve para identificar uma substância. Na Tabela 11 são apresentados os resultados de densidade de cada um dos removedores formulados. Ao realizar um comparativo com solventes conhecidos como água, estes se tornam mais densos do que a água e mais solúveis em água por força de polaridade, exceto acetato de etila menos solúvel em água.

#### 4.5.4. Análise Sensorial dos Removedores

Os removedores apresentam características visuais de mesma coloração e odor, sendo estes transparentes e inodoros. Ao avaliar ao toque das mãos percebeu-se uma aparente sensação de congelamento nas mãos, sendo percebido por outros colaboradores. O que é mais importante é que estes removedores não são corrosivos e nem apresentam danos à pele e em instantes desaparecem, pois todos são solventes voláteis.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse estudo foi comprovado que os solventes orgânicos considerados bons demonstram afinidade com a espuma de poliuretano base PMDI na temperatura ambiente, o que favorece o inchamento, diminui a tensão superficial entre fibras e as espumas, o que facilita o processo de remoção.

As proporções de polioliol e isocianato PMDI influenciam diretamente nas propriedades das espumas secas curadas nas fibras, onde verificou-se que a proporção de 1:1 se tornou rígido; 1:2 semirígido e a 1:3 espuma flexível. Essas características de flexibilidade influenciam as contaminações dos tecidos poliviscose e luvas antes e depois da remoção.

Quanto menor a concentração de isocianato de PMDI mais flexíveis tornam-se a espuma, sendo confirmados com FTIR, onde Isocianato foi consumido completamente por polioliol e isso influencia no grau de cristalização, tamanho de cristalito, porosidade e as fases ocorridos na deformação.

Dentre as quatro formulações apresentadas todas foram consideradas ótimas para remover espuma de poliuretano curado nas fibras, sendo que as formulações 1 e 2 foram as melhores.

Com isso esta pesquisa foi de suma importância, pois foram demonstrados resultados satisfatórios, sem a deformação dos tecidos e luvas e nem solubilização dos pigmentos.

## 6. SUGESTÕES FUTURAS

Deve-se analisar outras formulações agregando as já propostas, com o intuito de melhorar a eficiência de remoção da espuma de poliuretano curado impregnado nas fibras com o objetivo de chegar a 100% de remoção.

Realizar testes de remoção para vários tipos de tecidos. E desenvolver o removedor formulado para serem utilizados como um produto detergente de base solventes orgânicos.

Repetir os experimentos em escala industrial.

Caracterizar a espuma feita em fábrica e comparar o grau de cristalização e porosidade entre escala industrial e escala laboratorial.

## REFERÊNCIAS

ABBOTT, Steven, Solubility Science: Principles and Practice (2017). TCNF Ltd, Ipswich, UK and Visiting Professor, University of Leeds, UK.

ACCIOLY, Maíla G.. Adsorção do corante luganil azul por espuma de poliuretano (2008) , Monografia apresentada à Comissão do Trabalho de Formatura do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental do Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Unesp, Campus de Rio Claro (SP).

ADERALDO, Maria B. B. Influência de Catalisador Amínico Trietilenodiamina 33% nas Propriedades de Blocos de Espumas de Poliuretano em uma Indústria de Bojos. (2018). Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química. Fortaleza, Ceará.

AITHAL, U. S.; AMINABHAVI, T. M.; BALUNDGI R. H. SHUKLA S. S. Interaction of Organic Solvents with Polyurethane (1990) Journal of Macromolecular Science, Part C. Polymer Review.

ALLPORT, D. C.; GILBERT, D. S.; OUTTERSIDE, S. M.; MDI and TDI: Safety Health and Environment: A Source Book and Practical Guide (2003), John Wiley & Sons Ltd. The atrium, Southern Gate Chichester West Sussex PO198SQ England.

AMORIM, Fernanda Vieira. Biocompósitos de Poliuretano a Base de Óleo de Mamona (*Ricinus Communis*) Contendo Resíduos Agroindustriais para Adsorção de Compostos Orgânicos (2019). Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais para obtenção de Grau de Mestre em Ciência de Materiais na Universidade Federal de Pernambuco.

ANANTAWARASKUL, S.; SOARES J. B. P.; WOOD-ADAMS P. M.. Advances in Polymer Science: Polymer analysis. Polymet Theory (2005). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany.

ANDRADE, Raquel R.; Diretrizes Projetuais para o Desenvolvimento de Uniformes Escolares (2011), Dissertação apresentada ao Programa de

PósGraduação em Design da Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Arquitetura, Artes e Comunicação, Campus de Bauru, Mestrado em Design – Área de Concentração: lanejamento do Produto.

BARTON, Alan F. M.. CRC Handbook of Polymer- Liquid interaction parameters and solubility parameters (1990), Second Edition, CRC press. Associate Professor of Chemistry Murdoch University, Perth, Western Australia

BARTON, Alan F. M.. CRC Handbook of Solubility parameters and Other Cohesion Parameters (1991), Second Edition, CRC press. Associate Professor of Chemistry Murdoch University, Perth, Western Australia.

BASF, MDI Handbook North America (2019).

BATISTA, Mateus M. Determinação dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen de Ésteres Graxos Etílicos (2010). Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, Campinas, São Paulo.

BENDAK A.; EL-MARASAFI, S. M.. Effects of Chemical Modifications on Polyester Fibres (1991), Journal of Islamic Academy of Sciences. 4:4, 275-284, 1991 Textile Research Division, National Research Center, Dokki, Cairo, Egypt

BRASIL, Diário Oficial da União, Portaria Nº 240, de 12 de março de 2019.

BRILHANTE, Ana M. F.. Re-Formulation and Cost Optimisation of One Component PU Foams (2008), Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnico de Lisboa.

CÂMARA, J. R. L.. Obtenção e caracterização de compósito a base de poliuretano de mamona e rejeito de telha visando aplicação como isolante térmico. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia de Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

CHAO, Christopher Y. H.; WANG, Jing H.. Comparison of the Thermal Decomposition Behavior of a Non-Fire Retarded and a Fire Retarded Flexible Polyurethane Foam with Phosphorus and Brominated Additives (2000), Department of Mechanical Engineering The Hong Kong University of Science

and Technology Clear Water Bay, Hong Kong.

CLEMISTON, Ian.. Castable polyurethane elastomer (2008) CRC Press, Taylor & Francis Group Editor.

COLE, K. C.; VAN Gheluwe, P.; HÉBRARD, M. J.; LEROUX, J.; Flexible polyurethane foam. I. FTIR analysis of residual isocyanate (1987) Journal of Applied Polymer Science, 34.

DANTAS, I. R.; CIPRIANO, J. P.; COSTA, I. L. M.; MULINARI, D. R.. Sorção De Óleo Diesel A Partir De Compósito De Poluretano Reforçado Com Fibras Da Palmeira.(2016) ,22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, RN.

DE PAOLI, Marco-Aurélio. Degradação e Estabilização de Polímeros (2008), Editada por João Carlos de Andrade, 2ª versão on-line (revisada)

DUTTA, Aastha S.. 2-Polyurethane foam chemistry (2018), Maharastra institute of Technolgy, Aurangabad, India.

FLEXÍVELPU, Tecnologias em Poliuretano para o mercado automotivo (2019), Disponível em: <https://flexivelpu.com.br/blog/lancamento-espuma-flexivel-moldada-de-3a-geracao-tecnologia-para-pecas-automotivas/>. Acesso em Março, 2021.

FRISCH, K. C.; KLEMPNER, D.. Handbook of Polymeric Foams and Foam

GHARAGHEIZI, F.; SATTARI, M. e ANGAJI, M. T. Effect of Calculation Method on Values of Hansen Solubility Parameters of Polymers (2006). Polym. Bull. Vol. 57.

GUIMARÃES, Barbara M. G.. Estudo das Características Físico-Químicas de Fibras Têxteis Vegetais de Espécies de *Malvaceae* (2014). Dissertação de Mestrado, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de mestre em ciências de programa de pós-graduação em Têxtil e Moda.

HANSEN, Charles, M. Hansen Solubility Parameters, User 's Handbook (2007) Segunda Edição.

HEATH, Daniel, E.; COOPER, S.L.; Polyurethanes (2013) Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine Edition: 3rd Publisher: Elsevier Editors: BD Ratner, AS Hoffman, FJ Schoen, JE Lemons.

HEATH, Richard. Chapter 28 – Isocyanate-Based Polymers: Polyurethanes, Polyureas, Polyisocyanurates, and their Copolymers (2017), Brydson's Plastics Materials.

IONESCU, Mihail. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes (2005), Rapra Technology Limited Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK.

JOTA, Flávio. AsModa, Qualidade e Criatividade (2021). Está disponível em: <http://www.asmoda.com.br/malhas.htm>. Acesso em Março de 2021.

JÚNIOR, A. B. B.; VICENTE, A. A.; SANTOS, Daniela; NARDOTO, Elton; BEZERRA, F. G.. Uso de Diferentes Catalisadores na Síntese de Poliuretanos para Espumas Flexíveis (2019), publicado em Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração.

JÚNIOR, Sebastião; CANEVAROLO, V.. Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros (2006) 2a Edição Revisada e Ampliada, ArtLiber Editora, São Paulo, Brasil.

KIEĆ-ŚWIERCZYŃSKA, Marta; MACHURA, D. S.; ŚWIERCZYŃSKA-MACHURA D.; CHOMICZEWSKA-SKÓRA D.; NOWAKOWSKA-ŚWIRTA E. Kręcis B. Occupational Allergic and Irritant Contact Dermatitis in Workers Exposed to Polyurethane Foam (2014), Nofer Institute of Occupational Medicine, Łódź, Poland.

KRAMER, R. H.; ZAMMARANO, M.; LINTERIS, G. T.; GEDDE, U. W.; GILMAN, J. W. Heat release and structural collapse of flexible polyurethane foam (2010), Polym. Degrad. Stab. 95 1115–1122, School of Chemical Science and Engineering, Fibre and Polymer Technology, Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden b BFRL, NIST, Gaithersburg, MD 20899, USA.

LIMA, Ana Cláudia. Produção de espuma flexível de poliuretano (2011) Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis.

LIU, Jian; WISNEWSKI, A.V, Molecular Determinants of Humoral Immune specificity For the Occupational allergen, Methylene Diphenyl diisocyanate (2013), Department of Internal Medicine, Yale University School of Medicine, New Haven, CT, United States.

MACEDO, V.; BARROS, A.R.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J.. Efeito da Adição de Pó de Madeira nas Propriedades Físicas e Mecânicas de Espumas Flexíveis de Poliuretano (2013) Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – Universidade de Caxias do Sul.

MILLER-CHOU, Beth A.; KOENING, Jack L.. A Review of Polymer Dissolution (2002) Cleveland, USA.

OLIVEIRA, Ana Maria Cardoso de. A Química no Ensino Médio e a Contextualização: A Fabricação dos Sabões e Detergentes como Tema Gerador de Ensino Aprendizagem (2006), Dissertação (Mestrado em Ensino de Ciências Naturais e Matemática) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

OLIVEIRA, Antônio Roberto de.. Corrosão e Tratamento de Superfície. Belém IFPA, Santa Maria, UFSM, 2012.

Orwoll, R. A. The Polymer-Solvent Interaction ParameterX (1977). Rubber Chemistry and Technology.

PACHECO, Maria F.. Remoção de Vernizes de Pinturas Utilizando Líquidos Iônicos (2010), Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Conservação e Restauro.

PACHECO. Marcos F. M.. Síntese e Caracterização de Elastômeros Microcelulares de Poliuretano (2006) Dissertação de mestrado. Universidade de Caxias do Sul.

PADILA, Giovania S.; GIACON, Virginia, M.; BARTOLI, Julio R.; Effects of Solvents On Morphology of PMMA films Fabricated by Spin-Coating (2017), Polimeros.

PAU, D. S. W.; FLEISCHMANN, C. M.; DELICHATSIOS, M. A.; Thermal decomposition of flexible polyurethane foams in air (2020) Fire Safety Journal.

university of Canterbury, Private Bag 4800, Christchurch, 8140, Canterbury, New Zealand; Northeastern University, 360 Huntington Avenue, Boston, MA, 02115, USA

PAZZINI, Caio Eller. Estudo de Solubilidade do Poliestireno (PS) e da Policaprolactona (PCL) em Diferentes Solventes Orgânicos (2015), Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

PENOSIL. Premium Foam Cleaner for uncured PU-foam (2021). Disponível em: <https://penosil.com/product/premium-foam-cleaner/>. Acesso em Março 2021.

JAVNI, Ivan; SONG, Kevin; LIN, Jie; PETROVIC, Zoran S.. Structure and Properties of Flexible Polyurethane Foams with Nano- and Micro-Fillers (2011), Journal of polymer.

PRISCARIU, Cristina. Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects (2011), polymer science, Springer-Verlag Wien.

PURCOM. Casa de Sistemas em Poliuretano (2021). Disponível: <https://www.purcom.com.br/casa-de-sistemas-em-poliuretano>. Acesso em: Março de 2021.

RIBEIRO. Elen Cristina Carlos. Reciclagem Química de Espuma de Poliuretano (2010). Dissertação de Mestrado Universidade de Campinas. Unicamp.

SANTOS, Eder. M; AGUIAR. Marcelo.; OLIVEIRA, Maria, A. F. C.; ZA, Sonia F.. Determinação do Parâmetro de Solubilidade de Poliuretanos de PBLH (2000) LABPOL, Laboratório de Polímeros Sintéticos, Departamento de Química, UFPR, Curitiba Paraná.

SEKIZAWA, J.; GREENBERG, M.M.; Diphenylmethane Diisocyanate (MDI), (2000), National Institute of Sciences, Japan, Publicado por World Health Organization (WHO).

SELENA. REMOVEDOR PARA ESPUMAS DE PU CURADA TYTAN (2021). Disponível em: <https://www.selena.com/en/brands-and-products/#produkty>, Acesso em Março de 2021.

SENN, Andre M.. Estudo da Densidade de Ligações Cruzadas em Géis Superabsorventes Obtidos do Acetato de Celulose (2013), Departamento de Ciências dos Materiais, UFSCar.

SOBREIRA, Maria A. S.. O Estudo de Têxteis no Brasil: Uma Pesquisa Bibliométrica na Base de Dados Scielo (2019), *dobras*, volume 12, número 25.

SOULDAL, PU Remover (2021). Disponível em:  
<https://www.soudal.co.uk/pro/products/cleaners-sprays-and-primers/cleaners/pu-remover>. Acesso em Março de 2021.

STUART, Barbara H.. Polymer analysis (2002), University of Technology, Sydney Australia.

SULEMAN, Shoaib.; KHAN, S. M.; JAMIL, Tahir; ALEEM, Waqa; SHAFIQ, Muhammad; GULL, Nafisa; Synthesis and Characterization of Flexible and Rigid Polyurethane Foam (2014) Department of Chemical Engineering, Universiti Teknologi PETRONAS, Tronoh Perak, Malaysia *Asian Journal of Applied Sciences*.

SZYCHER, Michael. Szycher'S Handbook of Polyurethanes (2013) Second Edition CRC Press Taylor & Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, USA. Technology (1991). Hanser Publishers, New York.

TEDGAR-PU. Cured Expanding Foam Remover, Special Cleaners for cured and un cured PU | PUR Foam and ISO – Isocyanate (2021). Disponível em:  
<https://www.tedgar.net/index.php/en/>. Acesso em Março de 2021.

TROVATI, Graziela; SANCHES, Edgar, AP.; NETO, Salvador C.; MASCARENHAS Yvonne P. CHIERICE, Gilberto O., Characterization of Polyurethane Resins by FTIR, TGA, and XRD (2009) Institute of Chemistry of São Carlos (IQSC), University of São Paulo (USP), São Carlos, SP, Brazil.

UNIVAR. Poliuretano: Guia Técnico de Sistemas de Poliuretano (2021).

VILAR, Walter. Química é Tecnologia dos Poliuretanos (2005), Terceira Edição Rio Janeiro, Brasil

VILLETTI, Marcos A. Determinação do coeficiente de viscosidade pelo viscosímetro de Ostwald (2003) Plano Experimental, Departamento de Física, Centro de Ciências Naturais e Exatas da Universidade Federal de Santa Maria

YOUNGA, Christopher N. CLAYTONA, Clive R., WYNNE James H.,  
YESINOWSKI, James P. DANIELS, Grants, C.. Physicochemical investigation  
of chemical paint removers. II: Role and mechanism of phenol in the removal of  
polyurethane (2015), Department of Materials Science and Engineering, Stony  
Brook University, Stony Brook, NY 11794, United States.