

Roberta Karoline Morais Ferreira

**DESENVOLVIMENTO DE RESINA POLIURETÂNICA PARA
APLICAÇÃO FLEXOGRÁFICA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Cíntia Marangoni

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor por meio do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Ferreira, Roberta Karoline Morais
Desenvolvimento de resina poliuretânica para aplicação flexográfica / Roberta Karoline Morais Ferreira ; orientador, Ricardo Antonio Francisco Machado; coorientadora, Cíntia Marangoni - SC, 2017.
95 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. poliuretano termoplástico. 3. ampliação de escala. 4. flexografia. 5. embalagens. I. Machado, Ricardo Antonio Francisco . II. Marangoni, Cíntia. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Dedico este trabalho aos meus amados pais, Edineis e José Roberto. Ao meu irmão, Marcos, a minha família e ao meu namorado e amigo, Felipe.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer e dedicar este trabalho aos meus pais. Graças a todo o apoio que me deram para seguir neste caminho que decidi trilhar, foi possível realiza-lo. A vocês, dedico toda e qualquer conquista, e agradeço por todos os esforços que fizeram para que eu pudesse realizar meus sonhos profissionais. Vocês são incríveis!

Ao meu irmão, Marcos, agradeço por ter se tornado um estudioso. Estou imensamente orgulhosa pela tua formatura, obrigada por isso. A todos da família, que sempre torceram e de alguma forma apoiaram meus passos. Minhas vizinhas, Creusa e Valdete, agradeço por todas as ligações. Elas me deram forças pra aguentar a saudade que sinto diariamente. Meus avôs, Armando e João, e tios, Johnny e Flor, obrigada por torcerem tanto para que tudo desse certo.

Agradeço à Luiza Adriana e Ubirajara, por todo o incentivo, pelas conversas agradáveis, e pelas várias horas de atenção que me foram dadas nos momentos de desespero. Desejo que nossos pequenos, Otto e Ana Luíza, também sigam os bons conselhos que me deram sempre. Muito obrigada!

Ao meu namorado Felipe, pela paciência, por todas as demonstrações de carinho e cuidados que me foram dados todo esse tempo. Agradeço à companhia nas ocasiões em que precisei estar no laboratório durante a noite e finais de semana, os ensinamentos, e todo o apoio que me deu para que esta dissertação pudesse ser melhor.

Ao Rafael que sempre esteve comigo na realização das sínteses, ensinando o que sabe e se empenhando para que tivéssemos um bom resultado. À Letícia por toda ajuda dada para a realização do trabalho. Sou grata pela oportunidade de realizar este estudo, pelas viagens à Criciúma, pela jornada realizada. Aos meninos do grupo, que sempre ajudaram nas caracterizações, e a todos os colegas do laboratório que de alguma forma ajudaram em algum momento.

Ao meu orientador e amigo, Ricardo, por sempre fazer o possível para que não me faltasse nada para o desenvolvimento deste trabalho e por toda ajuda dada em ocasiões que precisei de apoio, inclusive por todas as orientações via Skype. À minha co-orientadora, Cíntia, agradeço toda a presteza, atenção e apoio recebido todas as vezes em que precisei de alguma forma. Espero poder continuar trabalhando com vocês! Muito obrigada!

Agradeço à Aline, que mesmo em tão pouco tempo de convivência, sempre se dispôs a me ajudar e sempre se mostrou uma boa

amiga. Ao Valmir, que foi meu professor, orientador, e é um grande amigo, obrigada por sempre me apoiar e ajudar. À Julia, por não ter medido esforços para me ajudar na compreensão de resultados, obrigada por todo o apoio, espero que tenhas uma carreira de sucesso. Aos meus amigos, Marcelo e Thuany, por todos os momentos de alegria e riso durante este tempo, pelo apoio nas horas difíceis, pelo carinho.

Agradeço também, à empresa Anjo Química, e toda a equipe que sempre se dispôs a auxiliar no que fosse necessário, principalmente o Filipe e a Monique, que me ajudaram muito na reta final. Aos meus grandes amigos, Luiz Filipe, Geovanna e Thaís, pelas conversas, e todos os encontros que tivemos quando estive em Goiânia, tudo isso me deu ânimo para enfrentar os momentos difíceis onde pensei em desistir. Sinto saudades de vocês. Às minhas amigas Paula e Jessyca, que mesmo estando tão longe sempre estiveram presentes, apoiando e conversando comigo, torcendo pelo sucesso do trabalho. A Amanda (*in memoriam*), que mesmo não estando aqui, está no meu coração e é lembrada constantemente pela grande amiga que foi.

A todos, o meu muito obrigada!

“Você está fazendo o teu possível ou o teu melhor? Não é o melhor do mundo. É o teu melhor na condição que você tem enquanto não tem condições melhores para fazer melhor ainda”...

(Mário Sergio Cortella).

RESUMO

No presente trabalho, foram sintetizados diferentes poliuretanos termoplásticos (TPUs) via polimerização em etapas, na qual ocorreu a pré-reação de um difenilmetileno diisocianato (MDI) e um polioli poliéter, o qual foi chamado de Polioli #2 em presença de um catalisador organometálico. Para a realização da etapa de extensão, foram empregados diferentes extensores de cadeia e solventes, visando avaliar e obter o melhor TPU para aplicação flexográfica, onde estas resinas são utilizadas no preparo de tintas cujo uso é amplo na produção de embalagens alimentícias. Os produtos obtidos foram caracterizados por meio de análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR), cromatografia de permeação em gel (GPC), diferentes testes de viscosidade (Brookfield, Gardner), densidade, e testes de reologia. Análises de GPC confirmaram a obtenção de massas molares dentro do esperado para TPUs. Os resultados dos testes de comportamento reológico de fluido proporcionaram um melhor entendimento das propriedades das resinas produzidas, possibilitando a realização da ampliação de escala para um reator com capacidade volumétrica de 2 litros. Além disso, foram avaliados os efeitos de temperatura e tempo de reação para definição das melhores condições operacionais. Para verificação do tempo de reação foram realizadas análises no infravermelho para visualização do consumo de grupos NCO, e titulometria com *n*-butilamina. Os efeitos da temperatura foram avaliados por DSC e possibilitaram o conhecimento a temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros, além de confirmar que as matérias-primas empregadas aumentaram a estabilidade térmica da parte flexível das cadeias poliméricas, não havendo ocorrência de temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente. As amostras sintetizadas a 80 °C apresentaram os melhores resultados de resistência química e mecânica, confirmados pelos testes de aplicação onde, quatro resinas de TPU possibilitaram a obtenção de tintas que apresentaram resistência química e mecânica superior à resistência da tinta padrão produzida industrialmente, a qual foi utilizada como comparativo, indicando potencial para uso.

Palavras chave: poliuretano termoplástico, ampliação de escala, flexografia.

ABSTRACT

In the present work, different thermoplastic polyurethanes (TPUs) were synthesized via step polymerization in which the pre-reaction of a diphenylmethylene diisocyanate (MDI) and a polyether polyol was carried out, called Polyol #2 in the presence of an organometallic catalyst. In order to perform the extension step, different chain extenders and solvents were used to evaluate and obtain the best TPU for flexographic application, where these resins are used in the preparation of paints which is widely used in the production of food packaging. The products obtained were characterized by means of infrared spectroscopy (FTIR), gel permeation chromatography (GPC), different viscosity tests (Brookfield, Gardner), density, and rheology tests. GPC analyzes confirmed the obtaining of molar masses as expected for TPUs. The results of the tests of rheological behavior of the fluid provided a better understanding of the properties of the resins produced, allowing the realization of scale-up for a reactor with volumetric capacity of 2 liters. In addition, the effects of temperature and reaction time were evaluated to determine the best operating conditions. To verify the reaction time, infrared analyzes were performed to visualize the consumption of NCO groups and titrations with n-butylamine. The effects of the temperature were evaluated by DSC and allowed to know the glass-transition temperature (T_g) of the polymers, confirming that the raw materials employed increased the thermal stability of the flexible part of the polymer chains with no occurrence of glass transition temperature below the room temperature. The products synthesized at 80 °C presented the best results of chemical and mechanical resistance, confirmed by the application tests where four TPU resins allowed to obtain paints that presented chemical and mechanical resistance superior than one industrially produced standard paint, which was used as comparative, indicating potential for use.

Keywords: thermoplastic polyurethane, scale-up, flexography.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Poliuretano genérico.....	21
Figura 2 - Consumo de elastômeros de PU.....	23
Figura 3 - Processo de impressão flexográfica.....	24
Figura 4 - Reação entre um isocianato e um diol formando uretano (a) e reação de entre isocianato e diamina formando ureia (b).....	26
Figura 5 - Reação de obtenção de pre-polímero e extensão de cadeia.....	28
Figura 6 - Mecanismo básico da reação de obtenção de um poliuretano.....	29
Figura 7 - Isocianatos mais utilizados na fabricação de poliuretanos.....	29
Figura 8 - Catalisadores para reações entre isocianatos e compostos contendo hidrogênios ativos.....	31
Figura 9 - Esquema da geometria em reatores agitados.....	35
Figura 10 - Tipos de agitadores.....	35
Figura 11 - Padrão de escoamento gerado pelo movimento de agitadores do tipo pás inclinadas.....	36
Figura 12 - Relação entre potência total transferida e distância entre impelidores para dois agitadores do tipo pás inclinadas (45°) (adaptado de PAUL, ATIEMO-OBENG, KRESTA, 2004).....	37
Figura 13- Reação de formação de poliuretano em uma etapa.....	42
Figura 14 - Etapa de pré-polimerização de poliuretano.....	43
Figura 15 - Etapa de extensão de cadeia de poliuretano.....	43
Figura 16 - Esquema do conjunto experimental utilizado nas reações.....	44
Figura 17 - Espectro de infravermelho de um pré-polímero obtido após 2 horas de reação.....	54
Figura 18 - Espectros de infravermelho dos TPUs obtidos após 4 horas de reação nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.....	55
Figura 19 - Comparativo de resistência à H ₂ O das tintas preparadas com as resinas produzidas neste trabalho, em comparação com uma tinta produzida industrialmente.....	56
Figura 20 - Comparativo de resistência à H ₂ O e leite, das tintas preparadas com as resinas produzidas neste trabalho, em comparação com uma tinta produzida industrialmente.....	56
Figura 21 - Termograma de DSC dos polímeros testados a 70, 80 e 90 °C.....	58
Figura 22 - Teste de transparência das tintas preparadas com as resinas produzidas neste estudo, em comparação com a tinta padrão.....	61
Figura 23- Teste de transparência das tintas preparadas com as resinas produzidas com diferentes extensores de cadeia, em comparação com a transparência da tinta padrão.....	63
Figura 24 - Teste de resistência à H ₂ O das tintas preparadas com as resinas obtidas utilizando diferentes extensores de cadeia, em comparação com a resistência à H ₂ O da tinta padrão.....	63

Figura 25 - Teste de resistência à H ₂ O e leite das tintas preparadas com as resinas obtidas utilizando diferentes extensores de cadeia, em comparação com a resistência à H ₂ O e leite da tinta padrão.	64
Figura 26 - Teste de transparência da tinta preparada com a resina desenvolvida na formulação A em comparação com a transparência da tinta padrão.....	65
Figura 27 - Teste de resistência à adesão (a) e abrasão/fricção (b) das tintas preparadas com a resina obtida na formulação A em comparação com a resistência da tinta padrão.	66
Figura 28 - Teste de resistência à H ₂ O (a) e H ₂ O + leite (b).	66
Figura 29 - Espectro de RMN de ¹ H expandido da formulação C.	68
Figura 30 - Espectro de infravermelho das formulações B e C.	69
Figura 31- Teste de transparência da tinta preparada com as resinas das formulações B e C em comparação com a tinta padrão.	70
Figura 32 - Teste de brilho das tintas preparadas com as resinas das formulações B e C em comparação com o brilho da tinta padrão.	71
Figura 33 - Teste de resistência à fricção das tintas produzidas com as resinas das formulações B e C, em comparação com a tinta padrão.	71
Figura 34 - Testes de resistência à blocagem das tintas preparadas com as resinas das formulações B e C em comparação com a resistência à blocagem da tinta padrão.	72
Figura 35 - Teste de resistência à H ₂ O das tintas preparadas com as resinas produzidas nas formulações B e C em comparação com a resistência à H ₂ O da tinta padrão.	72
Figura 36 - Teste de resistência à H ₂ O e leite das tintas preparadas com as resinas produzidas nas formulações B e C em comparação com a resistência à H ₂ O e leite da tinta padrão.	73
Figura 37 - Teste de transparência da tinta preparada com a resina obtida com a formulação D, em comparação com a transparência da tinta padrão.	74
Figura 38 - Testes de resistência à adesão (a)/ abrasão (b) e fricção (c) das tintas produzidas com as resinas obtidas na formulação D em comparação com a tinta padrão.	74
Figura 39- Testes de resistência à H ₂ O (a) e à H ₂ O e leite (b) da tinta produzida com a resina obtida na formulação D, em comparação com a resistência da tinta padrão.	75
Figura 40- Curva de viscosidade a 80 °C das formulações C e D. Somente ida.....	76
Figura 41 – Relação da tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento para formulações C e D.....	77
Figura 42 - Viscosidade pela taxa de cisalhamento aplicada nas formulações C e D. Ida e volta.	78
Figura 43 – Esquema ilustrativo do reator utilizado no aumento de escala.	80

Figura 44 - Teste de transparência das tintas preparadas com as resinas obtidas nas formulações C e D em comparação com a transparência da tinta padrão.....	83
Figura 45 - Teste de resistência à fricção das tintas preparadas com as resinas obtidas nas formulações C e D em comparação com a resistência da tinta padrão.....	83
Figura 46 - Teste de resistência à H ₂ O (a) e à H ₂ O e leite (b) das tintas produzidas com as resinas obtidas nas formulações C e D em comparação com a resistência da tinta padrão.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reatividade relativa de diferentes classes de catalisadores.	32
Tabela 2 - Reagentes utilizados no estudo.	41
Tabela 3 - Dimensões do reator.	44
Tabela 4 - Massas molares obtidas nos diferentes testes.	60
Tabela 5 - Diferentes extensores de cadeia e massa molar do PU formado	62
Tabela 6 - Descrição da formulação A.....	65
Tabela 7 – Definição das formulações B e C.	67
Tabela 8 - Descrição da formulação D.....	73
Tabela 9 - Valores de densidade e viscosidade das formulações C e D.	76
Tabela 10 - Dimensões relativas dos reatores utilizados.	79
Tabela 11 - Dimensões físicas do reator utilizado no aumento de escala. ..	79
Tabela 12 - Determinação do Número de Reynolds em escala 1 para as reações C e D.	80
Tabela 13- Determinação da potência transferida ao líquido.	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Espectroscopia de Refletância Total Atenuada (<i>Attenuated Total Reflectance</i>)
BDO	1,4-butanodiol
DABCO	1,4-díazo –biciclo- [2,2,2]-octano
DBTDL	Dibutil dilaurato de estanho (IV)
DSC	Análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GPC	Cromatografia por Permeação em Gel (<i>Gel Permeation Chromatography</i>)
HCl	Ácido clorídrico
L/D	Razão entre comprimento e diâmetro
MDI	Diisocianato de 4, 4'-difenilmetano
N ₂	Nitrogênio
NCO	Grupo funcional isocianato
NCO/OH	Razão isocianato por hidroxila
NH ₂	Grupo funcional amina
OH	Grupo funcional hidroxila
PEG 400	Polietileno glicol 400
PU	Poliuretano
RPM	Rotações por minuto
TDI	Diisocianato de tolueno
T _g	Temperatura de transição vítrea
THF	Tetrahidrofurano
TPU	Poliuretano Termoplástico

LISTA DE SÍMBOLOS

N_{Re}	Número de Reynolds
N	Frequência de agitação
D	Diâmetro do impelidor
ρ	Densidade
μ	Viscosidade
K	Índice de consistência do fluido
n	Índice de comportamento do fluido
K_s	Constante de proporcionalidade
$Pa.s$	Pascal.segundo
D/T	Diâmetro do agitador por diâmetro do tanque
N_p	Número de potência
P	Potência transmitida na agitação
P/V	Potência transferida por unidade de volume
V	Volume de líquido
T	Diâmetro do reator
H	Altura da coluna líquida
C	Distância do agitador até o fundo do reator
δ	Deslocamento químico
T	Tensão de cisalhamento
\dot{Y}	Taxa de cisalhamento
rpm	Rotação por minuto
C/D	Distância entre fundo do tanque e o agitador inferior
Re_{TL}	Número de Reynolds modificado
K_p	Constante de proporcionalidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	OBJETIVO DO TRABALHO	18
1.1.1	Objetivos Específicos.....	18
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.1	POLIURETANOS	21
2.1.1	Poliuretanos termoplásticos (TPUs) e aplicação em tintas de impressão flexográfica	22
2.2	SÍNTESE DE POLIURETANOS	26
2.2.1	Método de uma etapa	27
2.2.2	Método de duas etapas	27
2.3	MATÉRIAS PRIMAS	28
2.3.1	Isocianatos	28
2.3.2	Polióis.....	30
2.3.3	Catalisadores	31
2.3.5	Extensores de cadeia	32
2.4	AGITAÇÃO E MISTURA	32
2.4.1	Transferência de potência.....	36
2.5	AMPLIAÇÃO DE ESCALA	37
2.5.1	Constância da potência por unidade de volume de líquido	38
2.6	CONCLUSÕES PARCIAIS	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1	REAGENTES	41
3.2	REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO	42
3.2.1	PU em uma etapa.....	42
3.2.2	PU em duas etapas.....	42
3.3	ESQUEMA OPERACIONAL	43
3.4	CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS.....	44
3.4.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	45
3.4.2	Titulometria com n-dibutilamina.....	45
3.4.3	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	45
3.4.4	Viscosidade da resina TPU.....	46
3.4.5	Densidade.....	46
3.4.6	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	46
3.4.7	Reologia	47
3.4.8	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	47
3.5	CARACTERIZAÇÕES RELACIONADAS À APLICAÇÃO DAS RESINAS NO PREPARO DE TINTAS FLEXOGRÁFICAS.....	47
3.5.1	Aspectos da Resina.....	48

3.5.1.1	<i>Teor de umidade</i>	48
3.5.2	Aspectos do Verniz	48
3.5.2.1	<i>Aspecto visual</i>	48
3.5.3	Aspectos da Tinta.....	48
3.5.3.1	<i>Resistência à blocagem</i>	48
3.5.3.2	<i>Brilho da tinta</i>	48
3.5.3.3	<i>Testes de resistência à H₂O e Leite</i>	49
3.5.4	Resistência mecânica.....	49
3.5.4.1	<i>Adesão</i>	49
3.5.4.2	<i>Abrasão</i>	49
3.5.4.3	<i>Fricção</i>	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1	MATÉRIAS PRIMAS PARA O PRÉ-POLÍMERO.....	51
4.2	MATÉRIAS PRIMAS PARA A EXTENSÃO DE CADEIA ...	51
4.2.1	Solventes para as sínteses.....	52
4.3	DEFINIÇÃO DO MÉTODO DE SÍNTESE.....	52
4.3.1	Método de uma etapa	52
4.3.2	Método de duas etapas	52
4.4	TEMPO E TEMPERATURA DE REAÇÃO	53
4.5	AGITAÇÃO.....	59
4.6	EFEITO DO CATALISADOR NA MASSA MOLAR DOS PU _s	60
4.7	EFEITO DE DIFERENTES EXTENSORES DE CADEIA NA MASSA MOLAR.....	61
4.8	PROPRIEDADES REOLÓGICAS	76
4.9	AMPLIAÇÃO DE ESCALA	79
4.9.1	Testes de aplicação dos polímeros obtidos na ampliação de escala.....	82
5	CONCLUSÃO	85
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
	REFERÊNCIAS	89

1 INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PUs), representam uma classe de polímeros cujo uso é amplo em áreas médicas, automotiva e industrial. São encontrados em diversos produtos como móveis, revestimentos, materiais de construção e fibras (HOWARD, 2002). PUs tem grande aplicação industrial devido à sua versatilidade (FIORIO, 2011). Podem ser classificados em termoplásticos e termorrígidos (KUMAR, 2002; VALÉRIO, 2013), devido ao fato de apresentem cadeias poliméricas lineares ou com ligações cruzadas, respectivamente (SÁNCHEZ-ADSUAR; PASTOR-BLAS; MARTIN-MARTINEZ,1997). Os poliuretanos termoplásticos (TPUS), são os pioneiros na classe de elastômeros termoplásticos (TPEs) (LOPES, 2010), são conhecidos por possuírem cadeias lineares e elasticidade, assim como boa resistência à abrasão, tração e flexibilidade a baixas temperaturas (FIORIO; 2011). São utilizados em aplicações que vão desde produção de adesivos e fibras até emprego na composição de tintas e vernizes em diversas indústrias químicas (LOPES, 2010).

No mercado mundial o Brasil está entre os cinco maiores produtores de tinta (QUEIROZ; HÉKIS E QUEIROZ, 2010). O mercado de tintas para flexografia atingiu em 2015 cerca de 1,7 bilhão de reais, de acordo com a Associação Brasileira das Indústrias de Tintas de Impressão (ABITIM, 2015). A flexografia é o mais importante processo utilizado para impressão de embalagens de alimentos (GARBELOTTO, 2007; BAUTISTA *et al.*, 2017), assim, o crescimento do mercado de embalagens implica diretamente em um aumento na produção de tintas flexográficas, tornando imprescindível que estas tintas apresentem alta qualidade (ABITIM, 2015).

Os TPUS empregados na produção de tintas para flexografia, comumente apresentam resistência química ou mecânica insuficiente para a aplicação, devido ao tipo de matéria-prima empregada no processo de obtenção, sendo que uma variação na composição influencia sua morfologia (BARRATT *et al.*, 2003; VILAR, 2004; CAMPANI, *et al.*, 2009; JAYAKUMAR; NANJUDAN; PRABAHARAN, 2006). Assim, a utilização de matérias-primas com propriedades físico-químicas distintas, como polióis do tipo éter e éster conjuntamente, vem sendo largamente utilizados para solucionar tal problema, visando conferir às resinas tanto resistência química quanto mecânica (OERTEL, 1985; PINTO, 2007).

A melhoria nestas propriedades é capaz de sanar ou reduzir significativamente alguns problemas práticos enfrentados industrialmente, como por exemplo, o desprendimento de tinta da superfície de embalagens ou migração e contato com o alimento (ANVISA, 2017). Estas propriedades recebem grande atenção devido ao fato de as resinas conferirem as características mais importantes relacionadas à resistência da tinta (FAZENDA, 1996). É necessário ainda que sua viscosidade seja mantida numa faixa adequada, pois, à medida que o solvente evapora a viscosidade aumenta dificultando a transferência da tinta para a embalagem (GOULART, 2013).

Além do uso de mistura de extensores para melhoria das propriedades mecânicas, estudos com alguns óleos vegetais vem despertando interesse, por serem matérias-primas amplamente disponíveis em regiões tropicais e apresentam baixo custo comparado aos extensores de cadeia comumente empregados nas sínteses de TPUs (VILAR, 2008; CERCHIARI, 2013). Neste trabalho foram desenvolvidas resinas de poliuretano termoplástico com potencial de utilização na produção de tintas para flexografia e produção de embalagens alimentícias.

1.1 OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho foi obter resinas poliuretânicas pelo método de polimerização em etapas com posterior ampliação de escala, de modo que estes polímeros estivessem aptos à utilização industrial no segmento de flexografia.

1.1.1 Objetivos Específicos

- a- Selecionar as matérias-primas mais adequadas para a produção dos poliuretanos termoplásticos, a partir dos menores custos e das propriedades físico-químicas necessárias para a aplicação.
- b- Realizar sínteses em uma e duas etapas para comparar qual a melhor metodologia de síntese.
- c- Determinar experimentalmente as melhores condições operacionais em escala laboratorial e na ampliação de escala.
- d- Analisar o efeito da presença de catalisador nas massas molares dos produtos.
- e- Avaliar o efeito de diferentes agentes extensores de cadeia no processo de síntese do poliuretano, bem como nas massas molares.

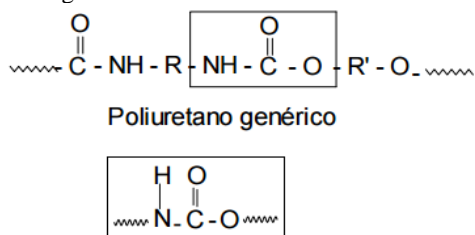
- f- Obter condições adequadas para a realização de síntese em escala industrial, visando manter boa qualidade e reduzir custos de operação.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLIURETANOS

Em 1937, Otto Bayer e colaboradores, na patente alemã número 728981, apresentaram a possibilidade de produção de poliuretanos pela polimerização de diisocianatos e polióis (BAYER, 1937; KLOSS, 2007). Um poliuretano (PU) é definido como o produto resultante da reação de polimerização entre um isocianato e um composto hidroxilado, sendo que ambos podem ser bi ou polifuncionais, a estrutura característica da ligação uretana é apresentada na Figura 1 (AGNELLI, 1983; JAYAKUMAR; NANJUDAN; PRABAHARAN, 2006).

Figura 1 - Poliuretano genérico.



Fonte: Adaptado de Kloss (2007).

Poliuretanos apresentam grupos uretanos distribuídos de forma não regular, e esta característica os difere de outros polímeros (BRESOLIN, 2014). Representam uma classe de polímeros cujo uso é amplo em áreas médicas, automotiva e industrial. São encontrados em diversos produtos como móveis, revestimentos, materiais de construção, fibras (HOWARD, 2002).

Podem ser também classificados em termoplásticos, termorrígidos, elastômeros, e na forma de espumas rígidas, semirrígidas e flexíveis, tintas, adesivos, selantes e revestimentos (KUMAR, 2002; VALÉRIO, 2013). Além de serem suscintamente representados em sua forma geral por dois componentes básicos: polioli poliéster ou polioli poliéter (fonte de hidroxila (OH)), e diisocianato (fonte de NCO). Em alguns casos necessita-se utilizar extensores de cadeia (CAMPANI, *et al.*, 2009; RANDALL e LEE, 2002 apud VALÉRIO, 2013; BRESOLIN, 2014).

Possuem configuração linear ou com ligações cruzadas, formando produtos macios e flexíveis ou rígidos e insolúveis. A variação na estrutura também significa uma variação nas propriedades finais do produto. Portanto, a obtenção de materiais com propriedades específicas, depende de uma escolha minuciosa das matérias-primas necessárias, pois uma variação na composição dos poliuretanos também influencia sua morfologia (SÁNCHEZ-ADSUAR; PASTOR-BLAS; MARTIN-MARTINEZ, 1997; KUMAR, 2002; BARRATT et al., 2003; VILAR, 2004; CAMPANI, *et al.*, 2009; JAYAKUMAR; NANJUDAN; PRABAHARAN, 2006; FIORIO, 2011). Dentro desta classe existem diversos tipos de PUs que apresentam propriedades específicas, de acordo com o tipo de matéria prima empregada na síntese, bem como sua aplicação.

2.1.1 Poliuretanos termoplásticos (TPUs) e aplicação em tintas de impressão flexográfica

Poliuretanos podem ser termorrígidos ou termoplásticos. Os poliuretanos termoplásticos (TPUs) têm como característica o fato de possuírem cadeias lineares e não possuírem ligações cruzadas, contrariamente aos termorrígidos. São amplamente utilizados como elastômeros de alto desempenho (LOPES, 2010), destacam-se por suas propriedades como elevada resistência à abrasão, ao rasgamento e à tração, além de flexibilidade a baixas temperaturas (FIORIO; 2011).

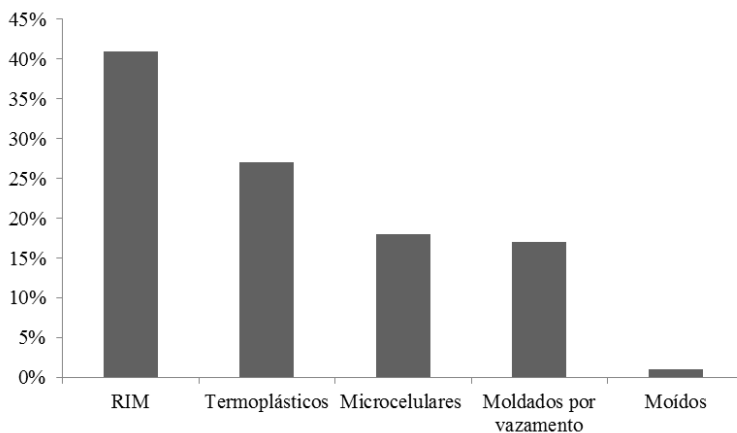
TPUs são sintetizados a partir de compostos contendo grupos isocianatos, álcoois e/ou aminas bifuncionais, onde ocorre a formação de polímeros altamente lineares. Um dos isocianatos mais empregados na fabricação de TPUs é o difenilmetileno diisocianato (MDI) (FINNIGAN, *et al.*, 2004). A morfologia de TPUs tem como característica a presença de micro-fases separadas, que são compostas de segmentos rígidos e flexíveis (LOPES, 2010). Os blocos rígidos apresentam elevada temperatura de transição vítrea (T_g), atuam como pontos de reticulações físicas, causadas pelas ligações de hidrogênio realizadas pelos grupos uretanos e possuem estrutura parcialmente cristalina (LOPES, 2010; FIORIO; 2011), já os blocos flexíveis são responsáveis pela flexibilidade e propriedades semelhantes às de elastômeros, são amorfos e apresentam T_g abaixo da temperatura ambiente (OERTEL, 1993).

As características dos TPUs são consequência da combinação das características flexíveis dos segmentos de cadeias, rigidez das unidades aromáticas, orientação dos blocos rígidos e flexíveis, ligações de

hidrogênio e de outras interações intermoleculares (FINNIGAN, 2004; LOPES, 2010). Estas características atribuem aos TPU_s tanto comportamento Newtoniano quanto não-Newtoniano (HERNÁNDEZ, 2008; ZHOU *et al.*, 2015).

Suas principais vantagens são a combinação de elasticidade com a processabilidade dos polímeros termoplásticos. São uns dos produtos mais versáteis no grupo de termoplásticos de engenharia (OERTEL, 1994), e são considerados elastômeros termoplásticos (TPEs) (LOPES, 2010). Apresentam massa molar de 15.000 a 40.000 g.mol⁻¹, e são muito utilizados em setores como o de construção, embalagens, livros, calçados, aeroespacial, automotivo, entre outros. Atualmente, os termoplásticos são responsáveis por 27% do consumo total de elastômeros de PU, perdendo somente para os de moldagem por injeção e reação (RIM) (VILAR, 2004), como pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 - Consumo de elastômeros de PU.



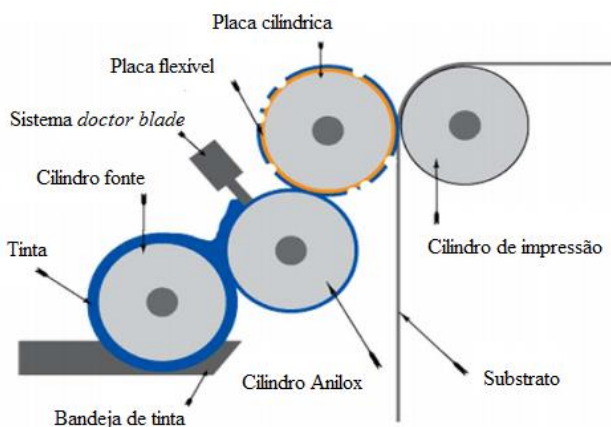
Fonte: Adaptado de Vilar (2004).

Termoplásticos são especialmente empregados industrialmente na composição de tintas de impressão flexográfica. A flexografia é um método de impressão rotativo direto onde é empregada uma placa de borracha flexível para impressão em plástico, papelão e substratos à base de papel. Tal processo de impressão é baseado na transferência da tinta de um cilindro fonte para um cilindro do tipo Anilox. O cilindro do tipo Anilox apresenta textura com pequenos orifícios contendo a tinta que é transferida para uma placa cilíndrica, e este procedimento resulta em uma tinta com espessura uniforme. A flexografia é o mais

importante processo utilizado para impressão de embalagens de alimentos (GARBELOTTO, 2007; BAUTISTA *et al.*, 2017).

Se tratando desta aplicação, a imagem a ser impressa é transferida para o substrato (embalagem), que é colocado entre a placa cilíndrica e o cilindro de impressão, como é apresentado na Figura 3. A formulação de uma tinta com componentes de elevada solubilidade e elevada velocidade de secagem são almejavéis para uma impressão de imagens de alta qualidade sobre o substrato (BAUTISTA *et al.*, 2017).

Figura 3 - Processo de impressão flexográfica.



Fonte: Bautista *et al.* (2017).

As resinas empregadas na produção destas tintas podem ser sintéticas ou naturais, e são dissolvidas em solventes de baixo ponto de ebulição, o que as tornam tintas líquidas e de baixa viscosidade. Os solventes mais empregados são os álcoois de baixa massa molar, como etanol e butanol (BAUTISTA *et al.*, 2017). Para este tipo de aplicação, a tinta deve necessariamente ser líquida e a viscosidade deve ser mantida numa faixa adequada, visto que à medida que o solvente evapora a viscosidade da tinta aumenta dificultando a transferência entre os cilindros para o substrato. Desse modo, é imprescindível que a tinta apresente boa resolubilidade para um maior controle da viscosidade (GOULART, 2013).

Segundo Craig (1987), as principais características que uma tinta a ser empregada em um processo de impressão deve apresentar são: boa cobertura do substrato, transparência, secatividade e aderência. Os

componentes básicos de uma tinta, de acordo com Fazenda *et al.* (2009) são: a resina, que é a parte não volátil da tinta; o pigmento, que confere cor e opacidade; aditivos, que melhoram as propriedades conferindo as características necessárias à aplicação; e o solvente, que solubiliza a resina empregada na produção da tinta.

Resinas TPU são empregadas na composição de tintas de impressão flexográfica formando uma película aderente à superfície do substrato, e atribuem às tintas propriedades como resistência química, adesão e resistência a temperaturas elevadas. As resinas conferem as características mais importantes se tratando da resistência da tinta (FAZENDA, 1996). Para a impressão de embalagens flexíveis, atualmente as tintas mais empregadas são à base de resinas poliuretânicas (TPUs) e poliamida (GARBELOTTO, 2007).

Nos últimos anos tendências de mudanças surgiram com o intuito de substituir as resinas convencionais por resinas biodegradáveis. Além do mais, o uso de menores quantidades de solventes orgânicos voláteis (VOC), vem sendo realizado visando limitar seu impacto no meio ambiente, e atualmente, o percentual de solventes empregado é normalmente de 5 a 20% em peso (NIAOUNAKIS, 2015).

A realização de melhorias na qualidade é importante, pois no mercado mundial o Brasil é um dos cinco maiores produtores de tinta (QUEIROZ; HÉKIS E QUEIROZ, 2010). Além disso, relacionado à produção de tintas de impressão, segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Tintas de Impressão (ABITIM, 2015), a produção nacional apresenta crescimento gradativo, tendo atingido cerca de 1,7 bilhão de reais em 2015. Uma vez que uma das principais aplicações de tintas para impressão flexográfica é na produção de embalagens, o crescimento do mercado de embalagens acarreta em um aumento da produção destas tintas, o que tem sido observado nos últimos anos, já que o mercado de embalagens tem crescido substancialmente (ABITIM, 2015).

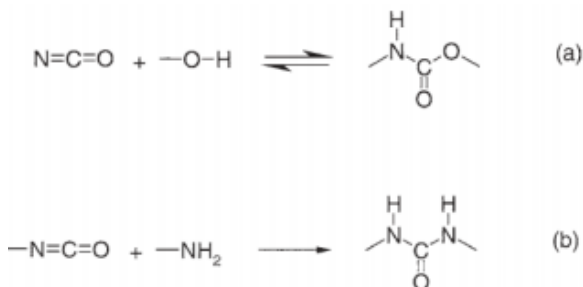
A realização de sínteses com uma razão NCO/OH igual a 1,0 possibilita a obtenção de uma resina TPU com as propriedades físico-químicas necessárias para aplicação flexográfica. Se esta proporção é inferior a 0,96, são gerados polímeros com massas molares baixas, e quando maior que 1,1, ocorrem reações de reticulação. A obtenção de TPUs com as propriedades necessárias para o emprego na composição de tintas é suficientemente alcançada quando se obtém um polímero de massa molar numérica média (M_w) de $40.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, e isso pode ser conseguido quando a proporção de grupos reativos é igual ou superior a 0,98 (DROBNY, 2014). Estas sínteses podem ser conduzidas de diferentes formas: através do método de uma etapa; duas etapas; ou por

extrusão. Além disso, as matérias-primas comumente empregadas nestas sínteses são diisocianatos, polióis do tipo poliéter ou poliéster e extensores de cadeia (VILAR, 2004).

2.2 SÍNTESE DE POLIURETANOS

Na síntese de PU, uretanos são formados pela reação entre isocianatos e hidroxilas. Entretanto, ureia pode ser formada em reação com diamina. Na Figura 4 a e b, são apresentadas a formação de uretano e ureia, respectivamente (VALÉRIO, 2013).

Figura 4 - Reação entre um isocianato e um diol formando uretano (a) e reação de entre isocianato e diamina formando ureia (b).



Fonte: Valério (2013).

Diisocianato reagindo com água é a reação secundária que acontece mais facilmente e deve ser evitada em virtude da elevada formação de grupamentos uréia, que diminuem a massa molar do PU. Tal reação só não deve ser evitada se o objetivo for a obtenção de polímero com elevado teor de poliuréia (RANDALL e LEE, 2002; VALÉRIO, 2013).

A reação em etapas é definida como uma reação aleatória de duas moléculas, podendo ser a combinação de um monômero, oligômero, ou uma molécula de cadeia longa. Apenas próximo ao final da reação, onde quase todo o monômero já foi consumido, é que se obtém uma elevada massa molar (FRIED, 1995). Nesta polimerização, há necessidade de dois grupos funcionais diferentes em cada extremidade do monômero ou dos monômeros. Dentre os quais, os principais grupos funcionais são —OH, —COOH, —COCl, e —NH₂ (FOGLER, 1999).

O mecanismo desta polimerização se dá a partir da reação dos monômeros bifuncionais ou multifuncionais, para formar, inicialmente dímeros, trímeros, oligômeros, e por fim, cadeias longas de polímero

(KRÓL, 2007 apud VALÉRIO, 2013). Em se tratando de poliuretano (PU), a reação de polimerização acontece pela adição de cadeias e formação de monouretanos, diuretanos, e também, cadeias poliméricas de PU (VALÉRIO, 2013).

De acordo com a literatura, para a obtenção de poliuretanos, há duas técnicas muito utilizadas: Os métodos de uma e duas etapas (CAMPANI *et al.*, 2009; CLEMENTE *et al.*, 2014).

2.2.1 Método de uma etapa

Consiste na adição simultânea de todos os reagentes necessários (monômeros diisocianato e polioliol, extensor de cadeia e demais componentes da reação), para formar o produto final, sem que haja formação do produto intermediário ao qual se dá o nome de pré-polímero (BOCK, 2001; CAMPANI *et al.*, 2009). Neste procedimento, o isocianato encontra-se disponível para reagir com qualquer composto do sistema. As moléculas presentes no sistema possuem reatividades distintas, o que permite reagir preferencialmente com o isocianato ou outro composto (BOCK, 2001).

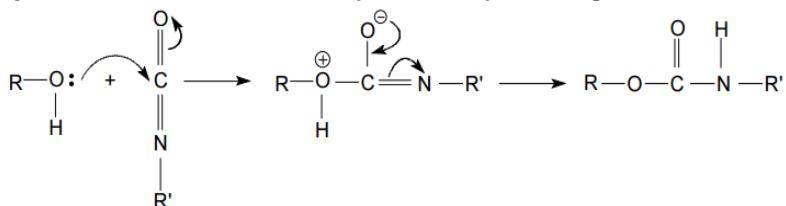
2.2.2 Método de duas etapas

Este método é também conhecido como método do pré-polímero, pois há uma pré- reação de um isocianato com um polioliol, para formar o pré-polímero, que é um produto intermediário com pequeno excesso estequiométrico de grupos isocianato (CAMPANI *et al.*, 2009; VALÉRIO, 2013; CLEMENTE *et al.*, 2014). Os pré-polímeros são geralmente líquidos viscosos. Inicialmente faz-se a adição a frio do diisocianato e do polioliol, nas proporções previamente determinadas para a obtenção do teor de NCO livre desejado. A reação é conduzida em atmosfera inerte e em ausência de água na temperatura de no máximo 100°C para evitar a formação de ligações cruzadas (SZYCHER; 1999).

O pré-polímero é utilizado numa segunda etapa de polimerização, onde é comum adicionar extensor de cadeia (CAMPANI *et al.*, 2009; VALÉRIO, 2013; CLEMENTE *et al.*, 2014). Quando o extensor de cadeia é do tipo dioliol, ligações uretano são formadas (CLEMENTE *et al.*, 2014). Os grupos NCO não reagidos da primeira etapa reagem na extensão criando segmentos rígidos uniformes. (CAMPANI *et al.*, 2009; VROMAN e TIGHZERT, 2009; VALÉRIO, 2013; CLEMENTE *et al.*, 2014). Normalmente, adiciona-se pequena quantidade de solvente

alifáticos, ciclos alifáticos ou policíclicos (VILAR, 1999; VILAR, 2008; CAMPANI, 2009; VALERIO, 2013; CLEMENTE *et al.*, 2014). Para a obtenção de PU, a maior parte das reações dos isocianatos acontece a partir da adição à dupla ligação C=N. O carbono eletrofílico é atacado pelo centro nucleofílico que contém um átomo de hidrogênio ativo, e assim, o hidrogênio é adicionado ao nitrogênio. Este mecanismo de reação pode ser compreendido na Figura 6 (CAMPANI, 2009).

Figura 6 - Mecanismo básico da reação de obtenção de um poliuretano.

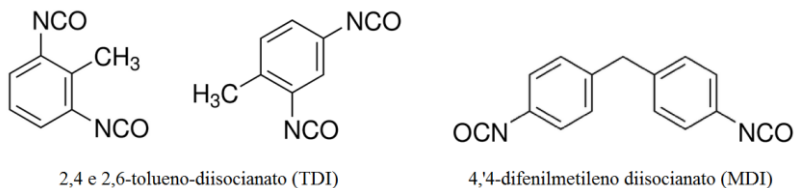


Fonte: Campani (2009).

A grande variedade de isocianatos, bem como suas propriedades físico-químicas, possibilita a formação de diferentes produtos, o que implica dizer que a escolha deste é tão importante quanto a escolha do polioli, e do extensor de cadeia, pois definem as propriedades finais do polímero a ser obtido (VILAR, 1999; VILAR, 2008; CAMPANI, 2009; VALERIO, 2013; CLEMENTE *et al.*, 2014). Essa escolha baseia-se na funcionalidade da molécula, estrutura química, massa molar, reatividade, e disponibilidade no mercado (ZECK, 2004).

Os mais utilizados nas sínteses de poliuretanos são os isocianatos aromáticos, e dentro desta classe, os mais empregados são o tolueno diisocianato (TDI) e o difenilmetileno diisocianato (MDI) (ROCCO *et al.*, 2001; ZECK, 2004; IONESCU, 2005; CLEMENTE *et al.*, 2014); suas estruturas químicas podem ser observadas na Figura 7.

Figura 7 - Isocianatos mais utilizados na fabricação de poliuretanos.



Fonte: Adaptado de Lopes (2010).

As principais reações de isocianatos são com polióis, formando poliuretanos. Com aminas ou água, forma-se poliuréia, e com grupos uretano e ureia, originam-se ligações cruzadas do tipo alofanato e biureto. A velocidade de reação depende da estrutura do polioliol utilizado, o que influi diretamente na reatividade. Hidroxilas primárias, secundárias e terciárias têm reatividade decrescente devido ao efeito estérico dos grupos alquilas vizinhos (IONESCU, 2005; CLEMENTE *et al.*, 2014).

2.3.2 Polióis

O termo polioliol, compreende uma vasta quantidade de compostos que possuem grupos hidroxilas capazes de reagir com isocianatos para a formação de poliuretanos (SZYCHER, 2013). Os polióis mais simples são os glicóis: glicóis etilênicos, 1,4-butanodiol, e 1,6-hexanodiol. Os que apresentam massas molares maiores, são os poliéteres e poliésteres terminados em hidroxila (SERVES 2007).

O número de hidroxila por molécula de polioliol (funcionalidade) costuma estar na faixa de 2 a 8 $\text{OH}\cdot\text{mol}^{-1}$. Um polioliol de baixa funcionalidade apresenta de 2 a 3 $\text{OH}\cdot\text{mol}^{-1}$, possui alta massa molar (de 2.000 a 10.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e produz um poliuretano elástico, enquanto um polioliol com alta funcionalidade (3 a 8 $\text{OH}\cdot\text{mol}^{-1}$) possui baixa massa molar (300 a 1.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e possibilita a produção de um poliuretano rígido com ligações cruzadas (CLEMENTE *et al.*, 2014). Se utilizados trióis, triisocianatos ou poliisocianatos numa reação de poliuretano há formação de ramificações, e até mesmo, de reticulações. A quantidade de reticulações depende da quantidade de matérias-primas com funcionalidade maior que 2 (elevada) (OERTEL, 1994; FIORIO, 2011).

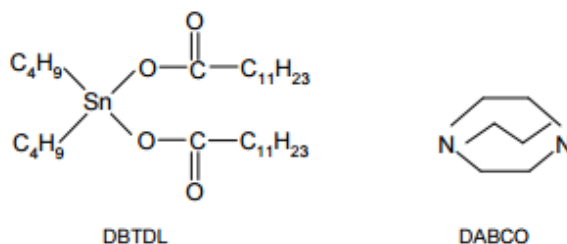
Se tratando da produção de TPU's, geralmente são utilizados polióis de cadeias longas, com massas molares entre 600 e 4.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (DROBNY, 2014), e estes normalmente são do tipo poliéter ou poliéster. Os mais adequados para esta classe, são os polióis poliésteres (se comparados aos poliéteres), pois melhoram as propriedades mecânicas do polímero, além de terem estruturas mais polares, que facilita a interação com os grupos uretanos e consequentemente, resulta na formação de ligações de hidrogênio (OERTEL, 1985; PINTO, 2007). Por outro lado, polióis poliéteres melhoram a resistência química do polímero, o que chama a atenção para o uso de uma combinação de ambos os polióis para melhorar as propriedades finais do produto (PINTO, 2007).

Entre os monômeros hidroxilados, álcoois de baixa massa molar podem ser utilizados. Existe também uma ampla gama de compostos naturais ricos em hidroxilas, que vem se destacando quanto à possibilidade de uso onde é desejável a obtenção de TPUs biodegradáveis. Entre estes, polímeros naturais como a celulose e a lignina vêm sendo estudados. Além disso, triglicerídeos vem recebendo atenção devido às propriedades físico-químicas (PINTO, 2007; VILAR, 2008) e custo inferior ao de extensores de cadeia comumente empregados na produção de TPUs. Além do poliól empregado, o catalisador é de grande influência na formação do produto uretano (FIORIO; 2011).

2.3.3 Catalisadores

O tipo e estequiometria dos monômeros, assim como o tipo de catalisador, são selecionados de modo que a reação de formação do grupo uretano seja predominante. (FIORIO, 2011). É possível catalisar a formação de uretanos utilizando aminas, alguns ácidos de Lewis ou compostos organometálicos. Dentre os compostos organometálicos, os utilizados comercialmente são o DABCO (1,4-diazo -biciclo- [2,2,2]-octano) e o DBTDL (dibutil dilaurato de estanho (IV)) (Figura 8).

Figura 8 - Catalisadores para reações entre isocianatos e compostos contendo hidrogênios ativos.



Fonte: Wegener *et al.* (2001).

Compostos de amina são utilizados principalmente em catálise de reações entre isocianato e H₂O. Compostos organometálicos, em especial os que contem estanho, são mais reativos que os compostos contendo aminas (Tabela 1), além de serem mais efetivos se tratando de catálise de reação entre isocianatos e álcoois. Em sistemas de poliuretano onde o grupo álcool do poliól reage com o isocianato,

acontece formação mais significativa de polímero (WEGENER *et al.*, 2001; LIMA *et al.*, 2007).

Tabela 1- Reatividade relativa de diferentes classes de catalisadores.

Catalisador	Reatividade relativa
Nenhum	-
DABCO (0,1%)	130
DBTDL (0,1%)	210

Fonte: Adaptado de Wegener *et al.* (2001).

2.3.5 Extensores de cadeia

Compostos bifuncionais têm a função de extensores de cadeia, por outro lado, compostos com funcionalidade maior, têm função de formar ligações cruzadas. Geralmente, extensores de cadeia possuem baixa massa molar e produzem segmentos rígidos (THIRUMAL, 2008; FIRDAUS, 2011), num intervalo de 61 a 400 g.mol⁻¹ (DROBNY, 2014). Os extensores de cadeia participam da polimerização reagindo com o isocianato para gerar um segmento de PU ou de poliuréia no polímero (CHAO, 1998). É adicionado numa quantidade satisfatória para permitir a segregação do segmento rígido, e isso conseqüentemente, aumenta o módulo elástico e a temperatura de transição vítrea (Tg) do polímero (WOODS, G.; 1987).

Entre os extensores de cadeia mais utilizados, o 1,4-butanodiol (BDO), é um dos mais importantes em elastômeros de poliuretano comerciais (CHAO, 1998). A etapa de extensão ocorre com a adição de compostos bifuncionais contendo hidrogênios reativos ao pré-polímero, normalmente esses compostos são dióis, diaminas ou aminoálcoois. Dessa adição, formam-se compostos de elevada massa molar, lineares e solúveis na maioria dos solventes orgânicos (TPUs) (KLOSS, 2007).

Além da influência do tipo de matéria-prima empregada, estas reações podem ser conseguidas de diferentes formas (VILAR, 2004), sendo que normalmente são realizadas em reatores agitados.

2.4 AGITAÇÃO E MISTURA

O objetivo de um sistema de agitação em um reator é manter a solução homogênea e tornar eficientes os transportes de calor e massa. A capacidade de um agitador em movimentar um líquido depende de diversos parâmetros, tais como a frequência de agitação, o tipo e diâmetro do agitador empregado, bem como diâmetro do tanque,

presença ou ausência de chicanas, além das características físico-químicas do líquido (SCHMIDELL, 2001).

De acordo com o número de Reynolds, dado pela Equação (1), as operações de mistura em reatores agitados podem ocorrer em regimes de escoamento classificados como laminar e turbulento.

$$N_{Re} = \frac{ND^2\rho}{\mu} \quad (1)$$

Onde, N_{Re} é o número de Reynolds (adimensional); N é a frequência de agitação (s^{-1}); D é o diâmetro do impelidor (m); ρ é a densidade do líquido ($kg.m^{-3}$) e μ é a viscosidade do líquido ($kg.m^{-1}.s^{-1}$).

Para números de Reynolds menores que 10, o escoamento é dito laminar. Condições completamente turbulentas são atingidas em números de Reynolds maiores que 10.000. Para valores intermediários, tem-se uma região de transição (MCCABE, SMITH E HARRIOT, 2004).

Fluidos newtonianos apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e o gradiente de velocidade, sendo a viscosidade a constante de proporcionalidade. Nestes fluidos, a viscosidade varia apenas com alterações na temperatura ou pressão, se mantendo inalterada sob diferentes taxas de cisalhamento (MALKIN e ISAYEV, 2006). Já os não-newtonianos, além de não apresentar essa relação linear, sob certas condições podem exibir elasticidade ou plasticidade, podendo ser classificados em quatro categorias de acordo com a maneira que a viscosidade do fluido varia em resposta à duração e magnitude da taxa de cisalhamento aplicada.

Sob cisalhamento, a viscosidade de fluidos tixotrópicos diminui com o tempo, em contrapartida, se a viscosidade aumenta com o tempo, o fluido é identificado como reopético. Os fluidos onde a viscosidade independe do tempo são classificados como pseudoplásticos se ocorre o decréscimo na viscosidade com a taxa de cisalhamento ou como dilatantes se o aumento da viscosidade é verificado (COLLYER e UTRACKI, 1990)

Fluidos não newtonianos podem ser matematicamente descritos por meio da lei da potência, apresentada Equação (2) onde os parâmetros K e n são índice de consistência e índice de comportamento do fluido, respectivamente.

$$\tau = K\gamma^n \quad (2)$$

Como em fluidos não newtonianos a viscosidade é função da taxa de cisalhamento, consequentemente da velocidade de rotação e posição no interior do reator, a determinação de uma viscosidade aparente se torna importante na caracterização da agitação (RUDOLF *et al*, 2007).

Para tal determinação, a taxa de cisalhamento a qual o fluido está submetido deve ser conhecida. A taxa de cisalhamento média pode ser relacionada com a velocidade de rotação do agitador, conforme Equação (3).

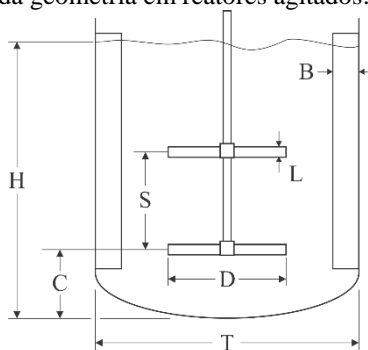
$$\gamma = K_s N \quad (3)$$

A constante de proporcionalidade, K_s , é chamada de constante de Metzner e Otto e é relacionada com a geometria do agitador utilizado. Para agitadores de pás inclinadas de quatro pás, K_s assume o valor de 10 (KRESTA *et al*, 2016). Desse modo, pode-se determinar a viscosidade aparente conforme Equação (4), onde K e n são os parâmetros já definidos na Equação (2).

$$\mu_A = K \gamma^{n-1} \quad (4)$$

Geralmente, reatores de mistura são tanques cilíndricos com razão entre a altura da coluna de líquido e a largura do tanque de 1:1. Em regimes de transição e turbulento geralmente são instaladas chicanas para evitar a formação de vórtex (SCHMIDELL, 2001). Para se projetar um reator de mistura eficiente, é necessário levar em consideração a geometria do sistema, tendo em vista sua influência no padrão de escoamento (RUSHTON, COSTICH, EVERETT, 1950). Dessa forma, na Figura 9 é apresentado o esquema de um reator agitado e são identificadas as dimensões do tanque.

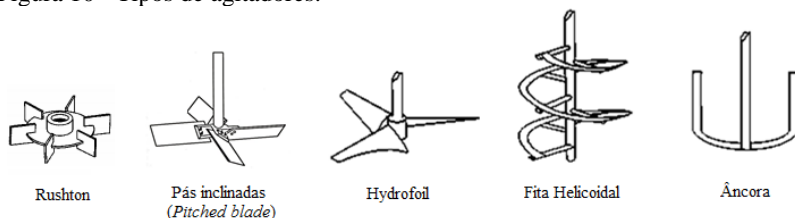
Figura 9 - Esquema da geometria em reatores agitados.



Onde, B é a largura da chicana (m); C é a distância do fundo do reator até o agitador inferior (m); D é o diâmetro do agitador (m); H é a altura da coluna de líquido (m); L é a altura da pá do agitador (m); S é a distância entre os agitadores (m); T é o diâmetro do tanque (m).

Além da geometria do tanque, o tipo de agitador empregado é de grande importância na operação de agitação e mistura. Os mais utilizados estão apresentados na Figura 10, e podem ser classificados de acordo com a direção do fluxo de líquido ou aplicação. Agitadores de fluxo axial são mais eficientes para mistura de líquidos e suspensão de sólidos, enquanto os de fluxo radial são mais adequados para dispersão de gases em líquidos (PAUL, ATIEMO-OBENG, KRESTA, 2004).

Figura 10 - Tipos de agitadores.



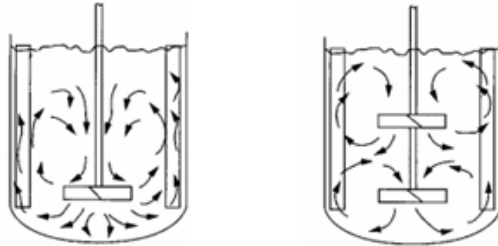
Fonte: Adaptado de Paul, Atiemo-Obeng e Kresta (2004).

Tanto o agitador de pás inclinadas, quanto Rushton e *hydrofoil*, são indicados para escoamento transiente e turbulento, já o tipo âncora é utilizado para fluidos com viscosidade entre 5 e 50 Pa.s (5 a 50 kg.m⁻¹.s⁻¹), abaixo deste intervalo o agitador deixa de ser eficiente, pois não causa arraste suficiente para promover uma boa agitação. Agitadores de fita helicoidal são aplicados em sistemas com regime laminar e líquidos

de alta viscosidade (DICKKEY *et al.*, 2001). O agitador de pás inclinadas possui boa capacidade de agitação e gera baixas tensões de cisalhamento, dessa forma é considerado um agitador de ampla aplicação. A inclinação de suas pás pode assumir qualquer ângulo entre 10 e 90°, sendo mais comum 45°. Para valores de D/T menores que 0,55 este agitador possui tanto fluxo axial quanto radial. Acima deste valor, o perfil de escoamento é essencialmente radial (PAUL, ATIEMO-OBENG, KRESTA, 2004).

Parâmetros como viscosidade do líquido e presença de mais de um agitador no mesmo eixo (múltiplos agitadores), modificam o padrão de escoamento gerado pelo movimento do agitador. Nos casos em que se utilizam múltiplos agitadores acontece formação de mais regiões de circulação de líquido, como pode ser visto na Figura 11 (PAUL; ATIEMO-OBENG; KRESTA, 2004; KUMARESAN; JOSHI, 2005).

Figura 11 - Padrão de escoamento gerado pelo movimento de agitadores do tipo pás inclinadas.



Fonte: Adaptado de Paul, Atiemo-Obeng e Kresta (2004).

2.4.1 Transferência de potência

Em sistemas agitados uma das determinações mais importantes que podem ser realizadas é a quantificação da potência transferida ao líquido, uma vez que infere sobre a qualidade da agitação, além de ser um critério para aumento de escala (SCHMIDELL, 2001; PAUL, ATIEMO-OBENG, KRESTA, 2004). A transferência de potência de um agitador é caracterizada pelo Número de potência (N_p), determinado por Rushton, Costich e Everett (1950), como mostra a Equação (5).

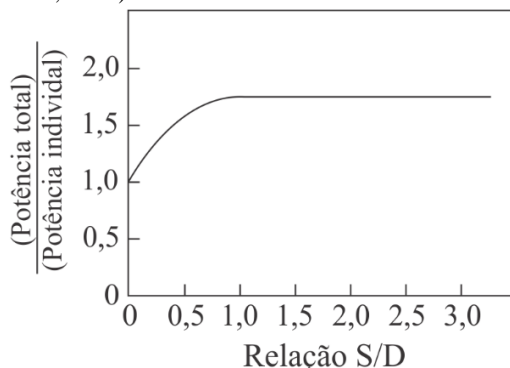
$$N_p = \frac{P}{N^3 D^5 \rho} \quad (5)$$

Onde N_p é o número de potência (adimensional), P é a potência transmitida na agitação (W), N é a frequência de agitação (s^{-1}), D é o diâmetro do agitador (m) e ρ é a densidade do líquido ($kg.m^{-3}$).

O número de potência depende do tipo de agitador, ângulo de inclinação e quantidade de pás, assim como do número de Reynolds. Quando se utiliza múltiplos agitadores, o fluxo de meio gerado em um pode influenciar a agitação do outro, causando uma redução na potência total transferida. Nesse caso, a distância entre os agitadores define a fração de potência a ser transferida ao líquido, como mostrado na

Figura 12.

Figura 12 - Relação entre potência total transferida e distância entre impelidores para dois agitadores do tipo pás inclinadas (45°) (adaptado de PAUL, ATIEMO-OBENG, KRESTA, 2004)



Fonte: Adaptado de Paul, Atiemo-Obeng e Kresta (2004).

2.5 AMPLIAÇÃO DE ESCALA

O objetivo de um projeto de ampliação de escala de um reator de mistura é o desenvolvimento de um sistema de maior capacidade que mantenha as mesmas características obtidas em escala laboratorial. Desse modo, busca-se manter constante um critério que seja significativo ao processo a ser ampliado (DICKY *et al.*, 2001).

Em sistemas de mistura a similaridade geométrica é geralmente utilizada como critério, uma vez que simplifica os cálculos de projeto. Mantendo-se as proporções do reator constantes, a única variável passível de alteração é a velocidade de agitação. Os parâmetros de mistura mais comuns que podem ser mantidos constantes a fim de se determinar esta variável são: (i) velocidade na extremidade do agitador;

(ii) potência transferida por unidade de volume (P/V); (iii) número de Reynolds (OLDSHUE, 1985)

2.5.1 Constância da potência por unidade de volume de líquido

Nos regimes de agitação laminar, dados experimentais mostram que o número de potência e o número de Reynolds são inversamente proporcionais (BRODKEY e HERSHEY, 2003). Assim, relacionando ambas as grandezas (Equação (6) e (7)), tem-se:

$$\left(\frac{P}{N^3 D^5 \rho}\right) \propto \left(\frac{\mu}{N D^2 \rho}\right) \quad (6)$$

Portanto,

$$P \propto \mu N^2 D^3 \quad (7)$$

Já em regime turbulento, o número de potência se mantém constante com a variação do número de Reynolds, resultando que a potência transferida ao líquido é relacionada com os parâmetros do sistema conforme a Equação (8).

$$P \propto \rho N^3 D^5 \quad (8)$$

Dado o volume de um reator cilíndrico pela Equação (9).

$$V = \frac{\pi T^2 H}{4} \quad (9)$$

Onde, V é o volume de líquido (m³), T o diâmetro do reator (m) e H a altura da coluna líquida (m). Como se busca manter a similaridade geométrica na ampliação de escala e sabendo que H é proporcional a T e T é proporcional a D, tem-se que:

$$V \propto D^3 \quad (10)$$

Dado o critério de aumento de escala como sendo P/V e sendo as propriedades físicas do meio (μ e ρ) constantes, obtém-se as Equações (11) e (12), para regime laminar e turbulento, respectivamente.

$$\frac{P}{V} \propto N^2 \quad (11)$$

$$\frac{P}{V} \propto N^3 D^2 \quad (12)$$

Ampliando-se o processo de uma escala 1 para escala 2, a velocidade de agitação em regime laminar é dada pela Equação (13), já em regime turbulento esta variável é dada pela Equação (14).

$$N_2 = N_1 \quad (13)$$

$$N_2 = N_1 \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^{2/3} \quad (14)$$

2.6 CONCLUSÕES PARCIAIS

A partir da revisão da literatura foi possível concluir que há lacunas nos estudos relacionados à obtenção de TPUs, uma vez que é comum o emprego de um único tipo de poliól: poliól poliéter ou poliól poliéster, o que produz um TPU que apresenta somente boa resistência química ou mecânica, respectivamente. Dessa forma, o uso combinado destes dois tipos de polióis, possibilita alcançar as duas propriedades, melhorando a capacidade de aplicação do produto. Além disso, pesquisas utilizando óleos vegetais vêm sendo amplamente realizadas, pois a indústria de tintas para impressão flexográfica tem buscado obter produtos biodegradáveis, embora para esse tipo de aplicação de TPUs não haja material disponível na literatura. Uma vez que se busca produzir uma resina para possível aplicação no segmento industrial, e que estas normalmente são produzidas em reatores agitados, busca-se compreender os aspectos relativos à ampliação de escala, para manutenção das características físico-químicas do produto e boa reprodutibilidade.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A definição da metodologia de síntese foi realizada com base em metodologias já descritas na literatura: métodos de uma e duas etapas (BOCK, 2001; CAMPANI *et al.*, 2009). A definição das condições de operação foi feita experimentalmente no laboratório de controle de processos (LCP), do departamento de Engenharia Química e de Alimentos (EQA), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.1 REAGENTES

Na Tabela 2 são apresentados os reagentes utilizados neste estudo, assim como sua função e fornecedor.

Tabela 2 - Reagentes utilizados no estudo.

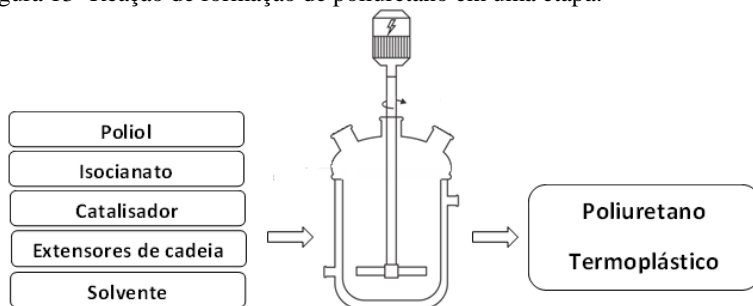
Reagente	Função	Fornecedor
Poliol #1	Poliol para o pré polímero	Dow Chemical
Poliol #2	Poliol para o pré polímero	Dow Chemical
Polietileno glicol 400	Poliol para o pré polímero	Dow Chemical
Tolueno diisocianato (TDI)	Isocianato para o pré-polímero	Dow Chemical
Difenilmetileno diisocianato (MDI)	Isocianato para o pré-polímero	Dow Chemical
Catalisador organometálico	Catalisador	Miracema-nuodex
Diol X	Extensor de cadeia	Oxiteno
Propileno glicol	Extensor de cadeia	Dow Chemical
Neopentil glicol	Extensor de cadeia	Multichemie
1,6-hexanodiol	Extensor de cadeia	Sigma-Aldrich
1,4 Butanodiol	Extensor de cadeia	Sigma-Aldrich
Ácido dicarboxílico	Extensor de cadeia	Multichemie
Poliol vegetal	Extensor de cadeia	A Azevedo
Álcool etílico	Solvente	Usinas
Acetato de Etila	Solvente	Rhodia

3.2 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

3.2.1 PU em uma etapa

As sínteses realizadas em uma etapa foram conduzidas em atmosfera inerte, com temperatura e agitação constantes. Neste caso, um isocianato, poliálcool poliéter, catalisador organometálico, extensores de cadeia e solvente, foram adicionados simultaneamente ao reator, como apresentado na Figura 13. A razão NCO/OH utilizada foi igual a 1,0, determinada de acordo com a metodologia já descrita na literatura por VILAR (2008).

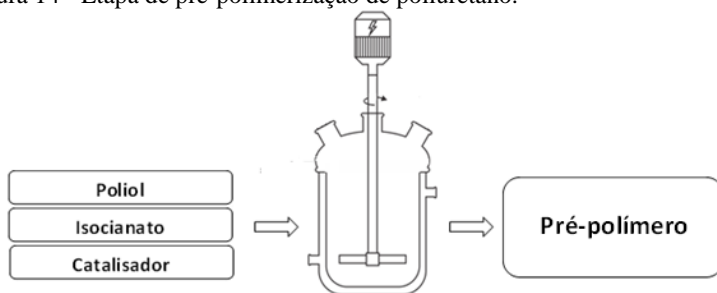
Figura 13- Reação de formação de poliuretano em uma etapa.



3.2.2 PU em duas etapas

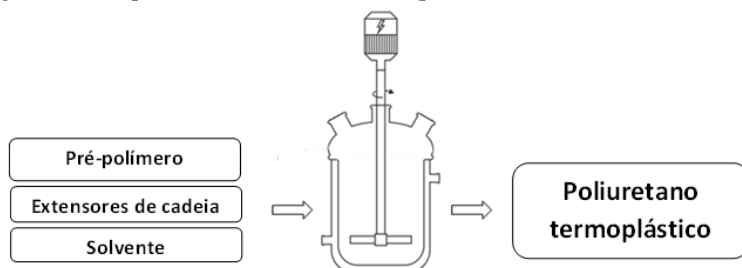
As sínteses realizadas através do método de duas etapas foram também em atmosfera inerte, com temperatura e agitação constantes. Inicialmente foi feita a primeira etapa que consiste na reação de pré-polimerização entre um isocianato e um poliálcool poliéter em presença de um catalisador organometálico, sendo este adicionado ao meio reacional em 1% em massa, conforme apresentado na Figura 14.

Figura 14 - Etapa de pré-polymerização de poliuretano.



A razão NCO/OH foi igual a 1,0, determinada de acordo com a metodologia já descrita na literatura por VILAR (2008). Para a extensão de cadeia, foram utilizados os diferentes extensores de cadeia e solventes apresentados na Tabela 2, para avaliação e obtenção do melhor produto, no que diz respeito às propriedades físico-químicas necessárias e ao custo de produção. Os extensores de cadeia foram adicionados ao reator contendo o pré-polímero, em diferentes tempos, sendo que frações de solvente também foram adicionadas junto a cada extensor, até toda a quantidade necessária ser acrescentada para reduzir a viscosidade do meio reacional. Esta etapa de reação também foi conduzida em atmosfera inerte, com temperatura e agitação constantes. As adições, assim como as condições operacionais foram definidas experimentalmente. Na Figura 15 pode ser vista uma representação da etapa de extensão.

Figura 15 - Etapa de extensão de cadeia de poliuretano.

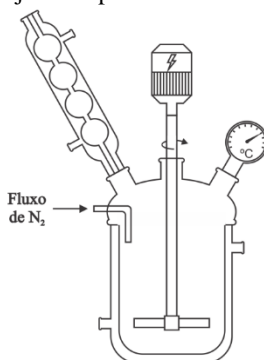


3.3 ESQUEMA OPERACIONAL

Os experimentos foram conduzidos em reator encamisado com capacidade total de 250 mL. O controle da temperatura foi realizado

utilizando banho termocriostático. A fim de evitar a evaporação do solvente, um condensador foi instalado na saída do reator. A agitação foi realizada por agitador mecânico com controle de velocidade. O reator utilizado não contou com a presença de chicanas. Para manter a atmosfera interna, gás nitrogênio foi continuamente fornecido. Na Figura 16 é apresentado o esboço do esquema operacional utilizado.

Figura 16 - Esquema do conjunto experimental utilizado nas reações.



As dimensões do reator são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Dimensões do reator.

Dimensão	Valor (cm)
Diâmetro do tanque (T)	5,0
Diâmetro do agitador (D)	2,5
Altura da coluna de líquido (H)	~5,0 ^a
Distância do agitador até o fundo do reator (C)	1,0

^aVaria com a quantidade de extensores de cadeia empregada.

3.4 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

Os TPUs foram caracterizados em termos de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, titulometria, cromatografia de permeação em gel, viscosidade, densidade, calorimetria diferencial de varredura, reometria e ressonância magnética nuclear, a fim de observar as diferenças estruturais causadas pelas diferentes matérias primas utilizadas, e para avaliação das propriedades físico-químicas. O custo de produção também foi utilizado como critério de seleção. Além destas caracterizações, foram realizados testes de aplicação, onde as resinas TPUs obtidas foram utilizadas na produção de uma tinta

vermelho rubi, para análise da capacidade de uso em aplicações flexográficas. Tais testes foram realizados em uma indústria local e as tintas produzidas foram comparadas com a tinta vermelho rubi produzida nesta indústria.

3.4.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os TPUs obtidos por polimerização em etapas foram analisados em aparelho IRprestige-21 (Shimadzu), através do modo de refletância total atenuada (ATR) de seleneto de zinco por transmitância na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , obtidas a partir da média de 32 varreduras. As amostras foram diluídas em álcool etílico e 0,1 gramas de cada solução foram analisadas. Foram também realizadas análises onde as amostras foram pinceladas em pastilhas de KBr, analisadas por transmitância na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

3.4.2 Titulometria com *n*-dibutilamina

O percentual de NCO livre é verificado conforme a norma ASTM D5155-96, onde é feita titulação de 0,1 gramas de amostra diluída em álcool isopropílico e solução de tolueno e *n*-dibutilamina 0,1 N. O titulante utilizado foi o HCl com concentração conhecida e o indicador empregado foi o azul de bromofenol. O cálculo realizado está descrito na Equação (15).

$$\%NCO = \frac{[(B - V) \cdot N \cdot 4,2 \cdot F_c]}{m} \quad (15)$$

Onde, B é o volume de ácido clorídrico utilizado para titulação do branco (mL); V é o volume de ácido clorídrico utilizado na titulação da amostra (mL); N é a normalidade do ácido clorídrico (-); M é a massa da amostra (g) e Fc é o fator de correção do ácido clorídrico.

3.4.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As determinações das massas molares dos TPUs sintetizados foram realizadas por cromatografia de permeação em gel (GPC), através de um cromatógrafo Shimadzu SEC LC-20A equipado com um auto-

amostrador SIL-20 A, e três colunas Shim Pack GPC (GPC801, GPC804 e GPC 807). O eluente utilizado foi o THF, com vazão de um mL.min⁻¹ à 40 °C. A calibração do equipamento é realizada com padrões de poliestireno onde as massas molares variam de 580 a 9,225.10⁶ g.mol⁻¹.

3.4.4 Viscosidade da resina TPU

A viscosidade dos TPUs foi medida em um viscosímetro Brookfield, modelo LVDV-I Prime com conjunto de spindle RV, de acordo com a norma NBR 9277. Foi utilizado um spindle 52 e as viscosidades foram medidas tanto a 80 °C (temperatura de reação), quanto à temperatura ambiente (25 °C). Foi utilizado ainda, o método de determinação de viscosidade Gardner, onde a viscosidade de um líquido pode ser definida através de padrões pré-estabelecidos, comparando-se a velocidade de deslocamento de uma bolha de ar dentro dos tubos de padrões (*bubble viscosimeter tubes*) e da amostra a ser analisada. Este método é muito utilizado em óleos, vernizes e resinas em solução. A amostra em questão é adicionada a um banho ultratermocriostático, modelo Q214M2 (Quimis) junto ao conjunto de padrões de A-Z, onde permanecem em banho-maria à temperatura de 25 °C por alguns minutos, de acordo com a norma ASTM D 1545.

3.4.5 Densidade

A densidade foi medida por meio de um picnômetro simex metálico de 100 mL, seguindo a norma ASTM D 1475.

3.4.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas através de um equipamento Perkin Elmer/Jade DSC, equipado com um sistema Intracooler 2P. Para a obtenção dos resultados foi utilizado o software Pyris Series da Perkin Elmer. As amostras foram submetidas a uma faixa de temperatura de -25 a 240 °C, numa taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C.mim⁻¹, em atmosfera de Nitrogênio (N₂; a 50 mL.min⁻¹), utilizando de 6-10 mg de amostra, para retirada da história térmica.

3.4.7 Reologia

Análises a respeito do comportamento reológico dos fluidos para conhecimento de suas características e possibilidade de realização de aumento de escala foram feitas através de um reômetro rotacional HAAKE MARS II, com geometria de placas paralelas (placas de 35 mm de diâmetro). As análises foram conduzidas a uma temperatura de 80 °C, com taxa de cisalhamento entre 0 e 1000 s⁻¹, com tempo de análise de 360 s de ida e 360 s de volta.

3.4.8 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A caracterização em espectroscopia de ressonância magnética nuclear foi realizada num espectrômetro modelo Burkner AC-200F, operando em 200 MHz para hidrogênio. O solvente empregado foi o CDCl₃ (clorofórmio), sendo o padrão interno CDCl₃ (7,24 ppm) e TMS (3% 0,00 ppm). O tempo de análise foi de 5 minutos e 23 segundos, com 32 varreduras.

3.5 CARACTERIZAÇÕES RELACIONADAS À APLICAÇÃO DAS RESINAS NO PREPARO DE TINTAS FLEXOGRÁFICAS

Como mencionado anteriormente, além das análises realizadas para conhecimento das características físico-químicas das resinas TPUs, também foram realizados testes de aplicação. Inicialmente foram feitas análises do teor de umidade das resinas, seguido do emprego destas no preparo de um verniz que foi avaliado quanto ao aspecto visual, e posteriormente utilizado no preparo de uma tinta, que foi comparada com uma tinta produzida em uma empresa local.

Todas estas análises foram realizadas com o objetivo de avaliar se as características físico-químicas das resinas produzidas neste estudo são suficientemente boas para utilização no segmento de tintas de impressão flexográfica. Todas as análises foram realizadas com a tinta vermelho Rubi por comumente apresentar variações na tonalidade, viscosidade, apresentar resistência à abrasão, adesão e fricção insuficientes, entre outras dificuldades de produção e aplicação.

3.5.1 Aspectos da Resina

3.5.1.1 Teor de umidade

O teor de não voláteis das amostras foi realizado de acordo com a norma NBR 8621 e foi determinado através de um analisador de umidade Q533M2, de frequência entre 50-60 Hz (Quimis), onde um grama de cada amostra foi diretamente pesado na balança acoplada ao equipamento, a uma temperatura de 140 °C por 15 minutos.

3.5.2 Aspectos do Verniz

3.5.2.1 Aspecto visual

Após serem preparados vernizes com as resinas de TPU produzidas, em recipientes transparentes, o aspecto visual foi verificado com base na observação quanto à turbidez e presença de partículas insolúveis. Além disso, é realizado um comparativo com os aspectos da resina padrão existente no mercado.

3.5.3 Aspectos da Tinta

3.5.3.1 Resistência à blocagem

Este teste é realizado com o objetivo de avaliar a resistência da tinta ao empilhamento de filmes também contendo tinta, seguindo a norma BSI BS EN 25978. A tinta preparada foi aplicada em três filmes plásticos. Formou-se um conjunto unindo duas das extensões, de modo que as faces onde a tinta foi aplicada ficaram em contato, e o terceiro filme foi colocado em contato com a superfície de filme sem tinta de um dos dois filmes já em contato. As três amostras foram mantidas em estufa a 60 °C por um período de duas horas, sob blocos de cimento, para simular o empilhamento de materiais.

3.5.3.2 Brilho da tinta

O brilho da tinta é determinado tanto visualmente em comparação com o aspecto visual da tinta utilizada como padrão, quanto a partir de medida realizada com um aparelho Glossmeter, que mede o brilho refletido de uma superfície, determinado pela projeção de um feixe de

luz com intensidade e ângulo fixos sobre a superfície, de acordo com a norma ASTM D 2457.

3.5.3.3 Testes de resistência à H₂O e Leite

Estes testes, também conhecidos industrialmente como testes de geladeira, se baseiam em análises de imersão do filme contendo tinta em água e imersão em uma mistura de água e leite. Para ambas as análises, as amostras de tinta foram aplicadas em dois filmes plásticos e mantidas em estufa a 60 °C, por 5 minutos para acelerar a cura. Posteriormente, um dos filmes foi imerso em um béquer contendo água e o outro em um béquer contendo a mistura de água (50%) e leite (50%).

O uso do leite é devido ao fato de serem produzidas principalmente embalagens para leite com este tipo de tinta. Os béqueres foram mantidos em geladeira por um período de duas horas, após isto, os filmes foram friccionados debaixo de água corrente para avaliação da resistência. Esta análise segue a norma NBR 1195, que tem o intuito de avaliar a resistência a agentes físicos e químicos, capacidade de uso das tintas na produção de embalagens alimentícias e resistência a baixas temperaturas para o caso de embalagens de alimentos congelados.

3.5.4 Resistência mecânica

3.5.4.1 Adesão

Este é um método empírico, que segue a norma ASTM D 3359, no qual foi realizada a aplicação de uma fita adesiva sobre o filme plástico onde a tinta foi aplicada. Com a retirada da fita adesiva, é possível observar se houve ou não uma boa aderência com base em quanto de tinta é destacada ou não.

3.5.4.2 Abrasão

A resistência à abrasão foi verificada a partir da ação de arrastar o dorso da unha sobre o filme contendo a tinta, de modo a observar a resistência ao desgaste que os TPUs apresentam, de acordo com a norma NBR 14942.

3.5.4.3 Fricção

A análise foi realizada a partir do ato de friccionar manualmente o filme plástico contendo tinta por cinco vezes, contra ele mesmo, para observar se a tinta apresentava ou não boa adesão assim como boa capacidade de resistir à fricção, de acordo com a NBR 11003.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MATÉRIAS PRIMAS PARA O PRÉ-POLÍMERO

Inicialmente foram testados três polióis do tipo poliéter: Polioli #1, que apresenta aproximadamente 1000 g.mol^{-1} , Polioli #2 que apresenta aproximadamente 2100 g.mol^{-1} e Polietilenoglicol 400 (PEG 400), de massa molar igual a 400 g.mol^{-1} , para sínteses de pré-polímeros. Nos três casos, as propriedades físico-químicas desejadas foram obtidas, entretanto, optou-se pelo uso do Polioli #2 por possuir maior massa molar. Tal escolha teve como o objetivo a obtenção de um produto de massa molar tão elevada quanto possível, dentro do intervalo de massa molar de TPUs.

A escolha do isocianato partiu de um TDI de massa molar $174,2 \text{ g.mol}^{-1}$ e um MDI de massa molar de aproximadamente 300 g.mol^{-1} . A utilização de ambos os isocianatos permitiu a obtenção de pré-polímeros com as propriedades físico-químicas adequadas para a aplicação desejada neste estudo, entretanto, o TDI é normalmente usado na produção de espumas de PU, além de ter massa molar inferior ao MDI, desse modo, optou-se pelo uso do MDI. Como catalisador, foi selecionado conforme a literatura (WEGENER *et al.*, 2001; LIMA *et al.*, 2007), um composto organometálico, pois estes além de serem mais reativos que os compostos que contém aminas, são os mais indicados para reações entre isocianatos e álcoois.

4.2 MATÉRIAS PRIMAS PARA A EXTENSÃO DE CADEIA

A seleção dos extensores de cadeia partiu da necessidade de uso de compostos bifuncionais, já que ligações cruzadas devem ser evitadas para o tipo de PU desejado. Foram avaliados diferentes extensores: BDO ($90,12 \text{ g.mol}^{-1}$), 1,6-hexanodiol ($118,16 \text{ g.mol}^{-1}$), um diol de aproximadamente $110,00 \text{ g.mol}^{-1}$, que aqui será chamado de Diol X, propileno glicol ($76,09 \text{ g.mol}^{-1}$), neopentil glicol ($104,15 \text{ g.mol}^{-1}$), um ácido dicarboxílico de aproximadamente $150,00 \text{ g.mol}^{-1}$, e além destes, um polioli de origem vegetal de aproximadamente 1000 g.mol^{-1} . Este polioli vegetal apresenta funcionalidade ligeiramente maior que dois, entretanto, sua estrutura química é impedida estericamente, o que eventualmente impossibilita a reação da terceira hidroxila, tornando a ação deste semelhante à de compostos bifuncionais. Dentre todos os extensores testados, a escolha dos três melhores se deu com base na massa molar dos produtos obtidos, além de características como

resistência e viscosidade, as quais influenciam na capacidade de aplicação do polímero.

4.2.1 Solventes para as sínteses

Solventes orgânicos são utilizados nas sínteses de TPUs principalmente para diminuir a viscosidade (DODGE, 2003; BAUTISTA *et al.*, 2017). Além disso, é importante que os produtos possam ser ressolubilizados nos solventes, pois a viscosidade das tintas produzidas com resinas TPUs, aumenta com o tempo, dificultando o controle na aplicação (BAUTISTA *et al.*, 2017). Neste trabalho foram empregados nas sínteses acetato de etila e álcool etílico, e em ambos os casos a redução da viscosidade foi alcançada, assim como a ressolubilização.

4.3 DEFINIÇÃO DO MÉTODO DE SÍNTESE

4.3.1 Método de uma etapa

Esta metodologia foi testada a diferentes temperaturas e tempos de reação, entretanto, em todos os casos os polímeros obtidos apresentaram características indesejáveis como a formação de grumos e turbidez. O fato de todos os reagentes serem adicionados simultaneamente sem a formação de um pré-polímero, permite que qualquer composto reaja ou não com o isocianato, e isto depende das ordens de reatividade de cada um (BOCK, 2001). Devido à dificuldade de obtenção de um produto com as características desejadas, este método foi considerado insatisfatório.

4.3.2 Método de duas etapas

Conforme mencionado na seção 2.2.2 (pág. 27), esta metodologia consiste inicialmente em uma pré-polimerização e posteriormente numa reação de extensão de cadeia. Neste caso, polioli e isocianato juntamente com o catalisador, reagiram por duas horas formando o pré-polímero. Na sequência, cada extensor de cadeia foi adicionado individualmente, para garantir uma sequência reacional. Com este método foi observada uma maior facilidade de obtenção de um produto com as características desejadas, pois houve um controle maior nas adições, que possibilitou dizer que cada extensor reagiu com o isocianato sem que houvesse outro composto disponível em grande quantidade no meio, visto que mesmo

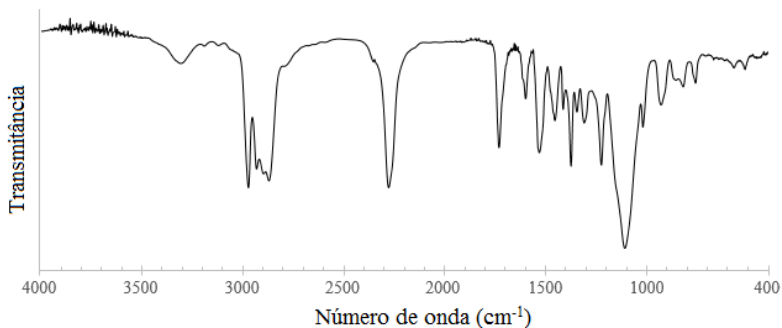
sendo adicionados em tempos distintos, é possível que a quantidade utilizada não tenha sido completamente reagida até a adição do próximo extensor.

Conforme a literatura (CAMPANI *et al.*, 2009; VROMAN e TIGHZERT, 2009; VALÉRIO, 2013; CLEMENTE *et al.*, 2014), os grupos NCO remanescentes da reação de pré-polimerização, reagem com os extensores criando segmentos rígidos uniformemente, e tal fenômeno foi observado nas sínteses realizadas neste estudo. Com isso os materiais passaram a ter propriedades melhoradas, como resistência à ruptura. Além disso, este método é o mais utilizado industrialmente (CLEMENTE *et al.*, 2014), principalmente na produção de elastômeros (como no caso de TPUs, que são considerados elastômeros de PU (LOPES, 2010)) e adesivos (SOARES, 2012). Partindo destas observações, este foi o método de síntese adotado no trabalho. Os testes foram realizados com várias matérias primas, conforme serão apresentadas nos itens 4.6 e 4.7, diferentes tempos e temperaturas, conforme o item 4.4. Além disso, diferentes velocidades de agitação foram testadas, conforme o item 4.5, para que fosse possível estabelecer as melhores condições operacionais.

4.4 TEMPO E TEMPERATURA DE REAÇÃO

Para a definição do tempo de reação, amostras do polímero foram coletadas a cada 30 minutos de reação e analisadas por titulometria de *n*-dibutilamina e por FTIR. Por titulometria, não foi possível quantificar o teor de NCO na etapa de extenso, pois o polímero é muito reativo, e facilmente reage com umidade, dificultando uma análise precisa do teor de isocianato existente no meio reacional. Este método apesar de muito utilizado, é de difícil reprodutibilidade. Para o pré-polímero duas horas de reação (Figura 17) foram suficientes, para a obtenção do teor de NCO livre desejado, o qual foi determinado por titulometria. Assim, foi possível realizar a segunda etapa de reação onde houve a extensão da cadeia polimérica.

Figura 17 - Espectro de infravermelho de um pré-polímero obtido após 2 horas de reação.



No espectro de infravermelho obtido para um pré-polímero, é possível observar na região entre 3.400 e 3.200 cm^{-1} é possível observar a presença de deformação axial de O-H associado, nesse caso, resultante de associação polimérica. Nota-se também, picos de absorção do produto uretano na faixa de 1.740 a 1.700 cm^{-1} (VALÉRIO, 2013). Entre 1.580 e 1.495 cm^{-1} , pode-se observar a presença de pico relacionado à deformação angular de N-H também proveniente de ligação uretano, o que confirma que a reação de polimerização foi realizada (CUNHA, 2004; VALÉRIO, 2013).

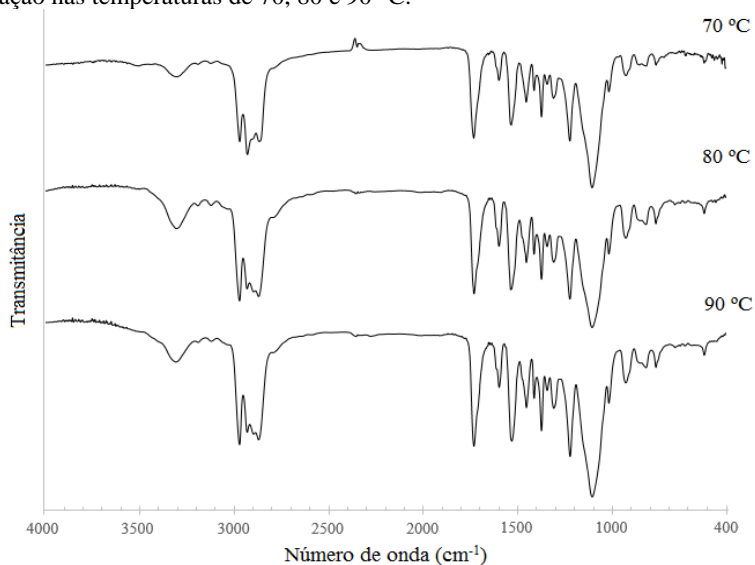
Na faixa entre 1.250 a 1.020 cm^{-1} pode ser observada a absorção de C-O de grupo éter, proveniente da estrutura do polioli empregado. O pico entre 1.390 a 1.370 cm^{-1} é atribuído à deformação angular de CH_3 . Outro pico que pode confirmar aspectos relacionados à estrutura deste composto, está na faixa de 2.960 e 2.850 cm^{-1} (LOPES, 2010), onde é possível observar pico de absorção associado às vibrações de deformações axiais de C-H alifáticos (SILVA, 2014).

Entre 1.600 , 1.580 , 1.500 e 1.450 cm^{-1} , trata-se de picos característicos de vibrações de núcleos aromáticos. Entre 2.275 e 2.250 cm^{-1} , é possível observar também, um pico de intensidade forte, a qual caracteriza a presença de grupamentos NCO. Estes picos de absorção caracterizam a presença do isocianato (LOPES, 2010). Finalmente, entre 860 cm^{-1} a 800 cm^{-1} , correspondente a deformações axiais de anel aromático com dois hidrogênios adjacentes.

Na etapa de extensão, o tempo necessário para consumo de todo o isocianato foi verificado por FTIR no modo de refletância total atenuada (ATR). Em duas horas de reação, o consumo do isocianato foi observado, e consequentemente, a formação do produto poliuretano foi cessada. Tal resultado foi observado em testes a diferentes temperaturas

(70, 80 e 90 °C). Na Figura 18 é apresentado o resultado observado, onde, concluídas duas horas de extensão de cadeia (totalizando quatro horas de reação), não foi observada a presença de NCO livre para formação do produto uretano.

Figura 18 - Espectros de infravermelho dos TPUs obtidos após 4 horas de reação nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.



O espectro de infravermelho apresentado na Figura 18, mostra o resultado da análise realizada para uma mesma formulação em diferentes temperaturas visando avaliar se o tempo de finalização da reação seria modificado. Em todos os casos, o tempo necessário foi igual, entretanto, as características físico-químicas foram distintas. Além de todos os picos já mencionados na Figura 16, que são relacionados à estrutura do poli-ol e isocianato, observa-se o desaparecimento do pico característico de grupos NCO entre 2.275 cm^{-1} e 2.250 cm^{-1} , o que sugere que este foi completamente consumido, e conseqüentemente não houve mais formação do produto (PATTANAYAK & JANA, 2005).

É possível observar que o pico característico de deformação axial de O-H resultante de associação polimérica na faixa entre 3.400 e 3.200 cm^{-1} (SOUZA, 2014), foi maior no polímero produzido a 80 °C , o que possivelmente indica que há uma melhor interação físico-química entre as matérias primas em reações a esta temperatura, mas também deve-se

levar em consideração a possibilidade de que este aumento tenha sido proveniente da presença de umidade, já que até mesmo sínteses realizadas em atmosfera inerte, podem eventualmente estar expostas a umidade devido a vedação do reator não ser capaz de isolar hermeticamente. Esta análise a diferentes temperaturas teve como objetivo a determinação da temperatura mais adequada para as sínteses.

A 70 °C, o produto obtido foi mais viscoso e turvo. Estas características são indesejáveis, pois interferem nas propriedades finais do produto e principalmente em sua aplicação. Nesta condição, a agitação se tornou ineficaz e foi observada a presença de zonas de estagnação, o que foi um critério para sínteses a 70 °C serem descartadas. A 80 °C as propriedades da resina obtida foram mais próximas ao desejado, resultando em uma maior resistência da tinta. A 90 °C, visualmente foi observada uma viscosidade muito inferior às demais, de modo que esta característica acarretou em uma baixa resistência mecânica do produto final. As três resinas obtidas foram empregadas na preparação de tintas, para visualização e comparação dos resultados, conforme apresentado na Figura 19 e Figura 20.

Figura 19 - Comparativo de resistência à H₂O das tintas preparadas com as resinas produzidas neste trabalho, em comparação com uma tinta produzida industrialmente.

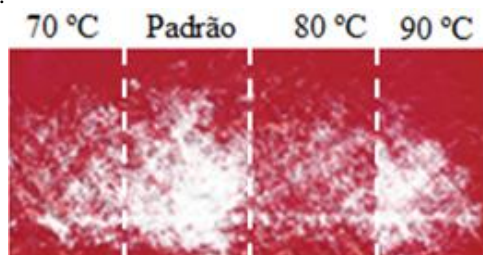
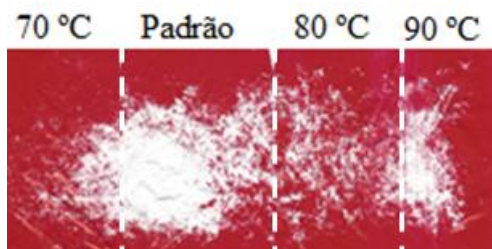


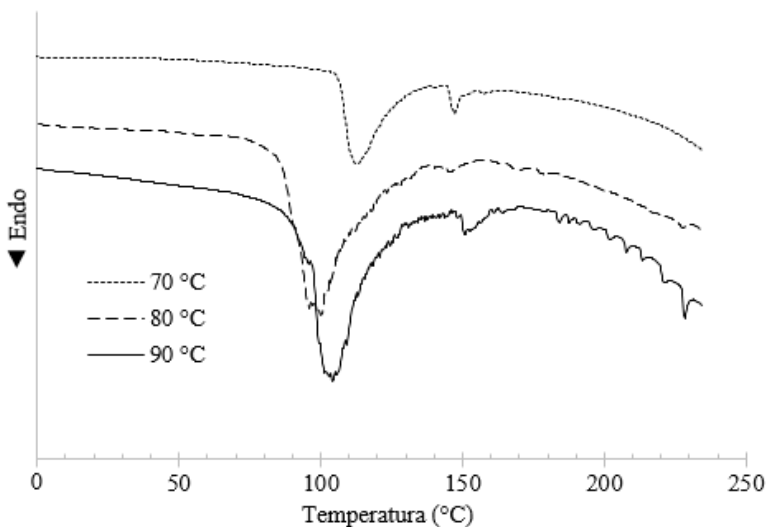
Figura 20 - Comparativo de resistência à H₂O e leite, das tintas preparadas com as resinas produzidas neste trabalho, em comparação com uma tinta produzida industrialmente.



Os testes de resistência à H_2O e à H_2O e leite, são realizados nas indústrias para este tipo de tinta, pois tem como objetivo avaliar a capacidade de uso para fins específicos, como por exemplo, na impressão de embalagens de diversos tipos, inclusive embalagens alimentícias (GARBELOTTO, 2007; BAUTISTA *et al.*, 2017), e fotografias (PRESTEGUI, 2006). É necessário que a tinta apresente elevada resistência química e mecânica, para não haver desprendimento e possível migração para o produto a ser embalado (ANVISA, 2017). É comum o emprego destas tintas na produção de embalagens de leite, queijos e congelados. Por esta razão, os testes são realizados a baixas temperaturas, em H_2O e em leite. Se a resina empregada na produção da tinta apresenta resistência química e mecânica adequadas para tal finalidade, a tinta produzida também apresenta resistência química e mecânica satisfatória (FAZENDA, 1996), possibilitando a produção de embalagens de qualidade e baixo ou nenhum desprendimento de tinta. Conforme apresentado na Figura 19 e na Figura 20, é possível observar que a tinta padrão utilizada como comparativo, apresenta resistência insuficiente quando em contato com H_2O e/ou mistura de H_2O e leite. A resina produzida a 80 °C possibilitou a obtenção de uma tinta com a maior resistência química e mecânica, tanto em comparação com as outras resinas produzidas no estudo, quanto em comparação com a tinta padrão. Vale ressaltar ainda, que mesmo nos casos das demais resinas, onde houve maior desprendimento de tinta em relação à obtida a 80 °C, em todos os casos, a resistência foi superior à da tinta padrão, o que sugere que as matérias-primas empregadas nas sínteses proporcionaram um aumento na resistência, confirmando o efeito do tipo de matéria-prima nas propriedades finais do produto (CAMPANI, *et al.*, 2009).

Além disso, os TPUs foram analisados por DSC para verificação do efeito da temperatura de síntese na temperatura de transição vítrea, como apresentado na Figura 21.

Figura 21 - Termograma de DSC dos polímeros testados a 70, 80 e 90 °C.



Os TPUs são morfologicamente compostos por microfases distintas, que são os domínios flexíveis e que atribuem ao polímero propriedades próximas às dos elastômeros. Por esta razão, normalmente apresentam uma temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo da temperatura ambiente (LOPES, 2010). A estabilidade térmica do grupo uretano é dependente do tipo de polioliol, extensor de cadeia e isocianato utilizados (OERTEL, 1993). Tal comportamento abaixo da temperatura ambiente não foi observado neste estudo, dessa forma, a ausência deste efeito pode ser considerado um indicativo de que as matérias primas empregadas no estudo favoreceram um aumento na estabilidade térmica.

Os segmentos rígidos da estrutura dos TPUs propiciam reticulações físicas, que são provenientes das ligações entre isocianato e extensores de cadeia, e que apresentam uma T_g elevada (LOPES, 2010). Este efeito é observado na Figura 21, pois nos três casos as T_g ocorreram acima de 100 °C. O polímero sintetizado a 70 °C apresentou T_g de 115,3 °C. A 80 °C a T_g foi 118,6 °C, e a 90 °C foi 104 °C. Nos três casos, há uma segunda variação em aproximadamente 150 °C. Esse comportamento semelhante nos três polímeros é um indicativo da instabilidade dos grupos uretano, que entre 150 e 200 °C se decompõe reversivelmente, em isocianato e álcool (NAIR *et al.*, 1996; FINNIGAN, *et al.*, 2004; VIEIRA, 2014). Essa decomposição causa

uma diminuição rápida da massa molar do polímero e consequentemente, modifica a viscosidade e até mesmo, as propriedades mecânicas (HENTSCHELL e MUNSTEDT, 2001). A mudança da temperatura de síntese não modificou significativamente a Tg dos polímeros, por esta razão, a seleção da melhor temperatura para o estudo, se deu com base nos resultados obtidos para os testes de aplicação.

A 80 °C foi obtido um TPU com melhores propriedades físico-químicas, e consequentemente, possibilitou a produção de uma tinta com maior resistência química e mecânica, tanto comparada com as resinas produzidas a diferentes temperaturas, quanto comparada com a tinta padrão. Tais resultados possibilitaram definir a temperatura de 80 °C como sendo a melhor temperatura para as sínteses subsequentes.

4.5 AGITAÇÃO

Sabendo que agitadores do tipo âncora são os mais empregados em operações com fluidos de viscosidade de até 50 Pa.s, e se tornam ineficientes em viscosidades inferiores a 5 Pa.s (DICKEY *et al.*, 2001), seu uso foi descartado neste trabalho, pois buscou-se um agitador com capacidade de aplicação em intervalos de viscosidade mais amplos. Agitadores do tipo helicoidal são empregados em sistemas com regimes laminares para fluidos com viscosidade média e alta. Optou-se pela não utilização deste devido ao fato de haver dificuldade de operação, pois, sua estrutura física favorece o acúmulo de material, e no presente trabalho foram realizadas diferentes sínteses, nas quais, muitas resultaram em produtos falhos, de difícil remoção e limpeza.

Agitadores do tipo pás inclinadas podem ser utilizados em ampla faixa de viscosidade, e a inclinação das pás favorece o fluxo axial (PAUL, ATIEMO-OBENG, KRESTA, 2004). Por estas razões este foi considerado mais adequado para as necessidades do trabalho. Foram testadas diferentes velocidades de agitação, variando de 60 a 300 rpm. Foi observado experimentalmente que com velocidades de agitação de até 180 rpm, houve ocorrência de zonas de estagnação, onde a mistura era insuficiente, resultando em polímeros altamente viscosos com formação de grumos. Já com velocidades de agitação acima de 270 rpm, foi observado um aspecto de emulsão, causado pela elevada tensão de cisalhamento que a alta velocidade de agitação provoca, sendo produzidos poliuretanos inviáveis para a aplicação desejada.

Dentro do intervalo analisado, a melhor velocidade de agitação para o estudo foi de 225 rpm ($3,75 \text{ s}^{-1}$), sendo observado que na etapa de

extensão, em alguns casos, houve a necessidade de um aumento na velocidade pra aproximadamente 260 rpm ($4,33 \text{ s}^{-1}$) pra que o meio se tornasse homogêneo.

4.6 EFEITO DO CATALISADOR NA MASSA MOLAR DOS PUS

Foi avaliado o efeito da presença e ausência de catalisador neste estudo (Tabela 4). Nos casos em que este foi adicionado, tais adições ocorreram de três diferentes formas: somente na etapa de pré-polimerização, somente na etapa de extensão e nas duas etapas.

Tabela 4 - Massas molares obtidas nos diferentes testes.

Etapa de adição de catalisador	Massa molar (g.mol^{-1})
Pré-polimerização	34.250
Extensão de cadeia	23.214
Pré-polimerização e extensão de cadeia	23.849
Nenhuma etapa	23.436

Como pode ser observado na Tabela 4, a adição de catalisador na etapa de extensão ou nas duas etapas, assim como sua ausência, resulta em TPUs de massas molares semelhantes e relativamente baixas, o que sugere que o catalisador possa ter oxidado, devido à possibilidade de ter havido umidade no meio (VILAR, 1999). Houve grande diferença na massa molar do TPU obtido com adição de catalisador somente na primeira etapa, e com adições nas duas etapas. Este resultado, possivelmente está associado ao fato de que no segundo caso, o catalisador é adicionado 50% na pré-polimerização e 50% na etapa de extensão. Desse modo, o pré-polímero obtido, pode não ter sido catalisado tão significativamente quanto no primeiro caso. Por esta razão, estes três produtos se tornam inviáveis quando o objetivo é obter um TPU de massa molar maior (aproximadamente $40.000 \text{ g.mol}^{-1}$) (VILAR, 2004).

Adições realizadas na etapa de pré-polimerização, possibilitam a obtenção de um produto de massa molar maior. Além disso, a presença do catalisador na primeira etapa é mais adequada, pois torna a reação mais seletiva, sendo favorecida a reação do isocianato com o polioliol, devido à formação de um complexo entre catalisador, polioliol e isocianato. O complexo ativa o grupo NCO e conseqüentemente, facilita a reação com os elétrons não compartilhados do polioliol, formando outro complexo que se decompõe formando o produto desejado (VILAR,

1999; VERONESE, 2009). Tal efeito sugere que o catalisador tem efeito mais pronunciado quando adicionado somente na primeira etapa, assim sendo, optou-se pela realização de adições de catalisador somente na etapa de pré-polimerização. Além do efeito da adição do catalisador causar aumento na massa molar do TPU, levou-se em consideração que a massa molar pode influenciar pelo tipo de extensor de cadeia empregado.

4.7 EFEITO DE DIFERENTES EXTENSORES DE CADEIA NA MASSA MOLAR

Inicialmente, foram testados os extensores mais utilizados para esse tipo de síntese, como o 1,6 hexanodiol e o 1,4 butanodiol, porém, os produtos obtidos não apresentaram resultados satisfatórios no que diz respeito à transparência da tinta, como pode ser observado na Figura 22, Figura 23, Figura 24 e Figura 25.

Figura 22 - Teste de transparência das tintas preparadas com as resinas produzidas neste estudo, em comparação com a tinta padrão.



Uma resina TPU adequada para a produção de tintas flexográficas, deve ser incolor tanto quanto possível, para evitar a ocorrência de interferência na cor da tinta produzida, pois na impressão flexográfica se utiliza uma mescla de quatro cores: ciano, magenta, amarelo e preto, que são sobrepostas em proporções distintas. A partir destas quatro cores, é possível produzir outras cores (PRESTEGUI, 2006). É possível observar na Figura 22, que as tintas produzidas com o TPU onde a extensão foi realizada com 1,6-hexanodiol e com 1,4-butanodiol, não apresentaram boa transparência em comparação com a tinta padrão. Este resultado está diretamente relacionado à cor das resinas, que apresentaram aspecto turvo e cor branca, que foram observadas visualmente. À medida que estas apresentam mais coloração, maior interferência causam na coloração das tintas

produzidas, se mostrando inadequadas para a aplicação. Partindo deste resultado, o trabalho decorreu com a seleção de novas matérias primas. Três extensores de cadeia foram testados: um diol de baixa massa molar, o qual será chamado de Diol X, propileno glicol e neopentil glicol. Em todos os casos, foram obtidos TPUs com propriedades físico-químicas adequadas para a aplicação, entretanto, apresentaram diferentes massas molares como apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Diferentes extensores de cadeia e massa molar do PU formado

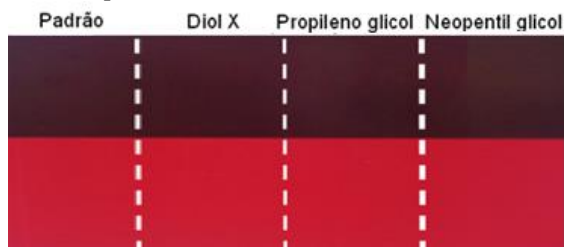
Extensor de cadeia	Massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Diol X	34.250
Propileno glicol	23.657
Neopentil glicol	21.463

Os resultados apresentados na Tabela 5 mostraram que a massa molar do produto final depende fortemente da massa molar e características físico-químicas do extensor empregado. O propileno glicol é o extensor com menor massa molar, $76,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, enquanto o neopentil glicol apresenta $104,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e o diol X possui aproximadamente $110,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. O neopentil glicol é sólido e precipita, deixando de participar da reação completamente. Conseqüentemente, o TPU produzido apresentou características insatisfatórias, como a formação de grumos. O propileno glicol é o extensor de menor massa molar e conseqüentemente, o seu produto também apresentou baixa massa molar. Dessa forma, estes dois extensores foram desconsiderados para as sínteses subsequentes.

O diol X possui massa molar maior que os outros dois extensores, e conseqüentemente possibilitou a obtenção do produto de maior massa molar. Além disso, este produto apresentou uma viscosidade mais adequada para a aplicação. Outras boas características deste extensor são o menor custo em comparação aos outros dois, e a boa solubilidade nos dois solventes empregados no trabalho, que é uma característica imprescindível para o uso de uma resina no preparo de tintas flexográficas. Quanto mais a resina apresenta características como elevada solubilidade, melhor é a qualidade da tinta produzida e conseqüentemente, maior é a qualidade da imagem impressa com a tinta (BAUTISTA *et al.*, 2017). Assim, optou-se pelo emprego do diol X para as sínteses, e todas as observações aqui apresentadas, foram concluídas experimentalmente.

Foram realizados testes de aplicação flexográfica dos três polímeros, e em todos os casos, as tintas produzidas apresentaram transparência semelhante à da tinta padrão, como apresentado na Figura 23, além de outras propriedades necessárias para a aplicação, como brilho, velocidade de secagem, resistência à adesão e à abrasão.

Figura 23- Teste de transparência das tintas preparadas com as resinas produzidas com diferentes extensores de cadeia, em comparação com a transparência da tinta padrão.



Como apresentado na Figura 23, a transparência das tintas produzidas foi semelhante à transparência da tinta padrão, o que significa que em relação a esta característica, os três TPUs apresentaram capacidade de aplicação, já que não modificaram a cor da tinta produzida. Entretanto, em nenhum dos casos foi obtida uma boa resistência, sendo que as tintas se desprenderam facilmente do filme ao qual foram aplicadas, como pode ser observado na Figura 24 e na

Figura 25.

Figura 24 - Teste de resistência à H_2O das tintas preparadas com as resinas obtidas utilizando diferentes extensores de cadeia, em comparação com a resistência à H_2O da tinta padrão.

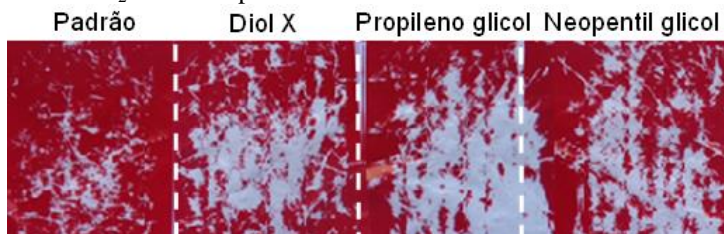
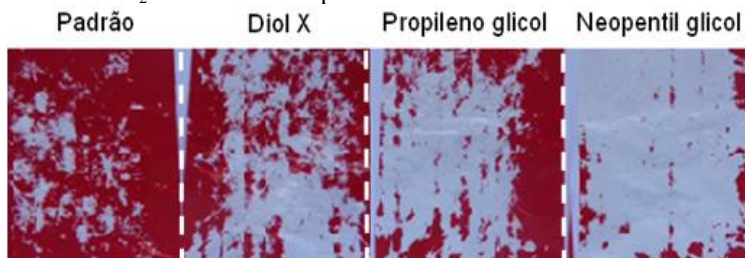


Figura 25 - Teste de resistência à H₂O e leite das tintas preparadas com as resinas obtidas utilizando diferentes extensores de cadeia, em comparação com a resistência à H₂O e leite da tinta padrão.



Tintas flexográficas são especialmente utilizadas na impressão de embalagens, principalmente embalagens alimentícias (GARBELOTTO, 2007; BAUTISTA *et al.*, 2017), e fotografias (PRESTEGUI, 2006). Apesar de terem apresentado resultados positivos relacionados à cor, brilho e secagem, é possível observar que as tintas não apresentaram boa resistência quando em contato com H₂O e mistura de H₂O e leite. Este resultado pode ser justificado pelo uso de três extensores de cadeia do tipo poliéter, que tem capacidade de melhorar essencialmente a resistência química, sendo que não conferem resistência mecânica à tinta (PINTO, 2007). Assim, depois de mantida nestas condições, quando os filmes foram friccionados as tintas se desprenderam significativamente.

É conhecido que polióis do tipo poliéster são extensores indicados para conferir resistência mecânica à resina (OERTEL, 1985), o que conseqüentemente aumenta a resistência mecânica da tinta produzida com a resina (FAZENDA, 1996). Nesse sentido, o emprego de uma mistura de extensores do tipo poliéter e poliéster se mostrou uma escolha interessante para o alcance de boa resistência química e mecânica, respectivamente. Assim, surgiu a necessidade de modificar a formulação, onde, optou-se pelo uso de um ácido dicarboxílico, pois estes são amplamente empregados em indústrias químicas para conferir resistência mecânica a diversos tipos de resinas como a poliamida e poliuretanos base éster (LOPES, 2010). Com esta modificação, esta recebeu o nome de formulação A, e o produto obtido apresentou tanto boa resistência química quanto mecânica. Sua composição é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Descrição da formulação A

Formulação A
Poliol #2
MDI
Catalisador Organometálico
Ácido dicarboxílico
Diol X
Acetato de etila

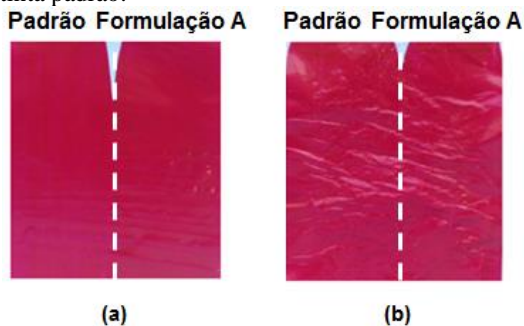
Quando submetida a testes de aplicação flexográfica, a resina obtida apresentou resultados satisfatórios para todos os critérios necessários para a aplicação, como mostram a Figura 26, Figura 27 e Figura 28.

Figura 26 - Teste de transparência da tinta preparada com a resina desenvolvida na formulação A em comparação com a transparência da tinta padrão.



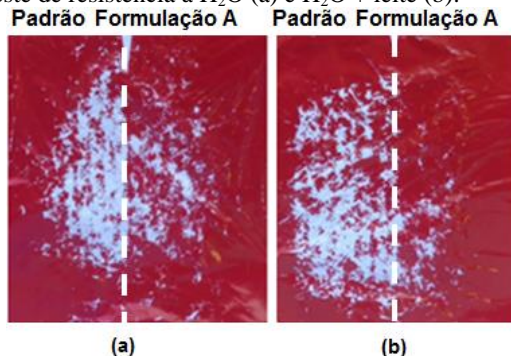
Conforme mostra a Figura 26, a transparência tanto da tinta padrão, quanto da tinta produzida com a resina desenvolvida neste trabalho, foram similares. Este resultado pode ser inferior quando se utiliza um verniz que não possui bom aspecto visual, como por exemplo, os que apresentam turbidez. É importante destacar que para tintas de impressão, transparência é uma característica necessária para obter melhor qualidade e melhor sobreposição de cores (PRESTEGUI, 2006).

Figura 27 - Teste de resistência à adesão (a) e abrasão/fricção (b) das tintas preparadas com a resina obtida na formulação A em comparação com a resistência da tinta padrão.



Na Figura 27 é apresentado o resultado referente à resistência mecânica, para as análises de resistência à adesão (a) e resistência à abrasão/fricção (b). É possível observar que a tinta produzida com a resina da formulação A apresentou resistência similar à resistência da tinta padrão para as análises realizadas, já que não houve desprendimento de tinta mesmo quando os filmes foram friccionados, confirmando a capacidade de aplicação do produto. Somente no teste de adesão é observado um modesto desprendimento de tinta, porém não foi suficiente para considerar o produto insatisfatório.

Figura 28 - Teste de resistência à H_2O (a) e H_2O + leite (b).



Os testes de geladeira apresentados na Figura 28, também confirmam a capacidade de aplicação do produto obtido na formulação A, o qual apresentou resistência significativamente superior à tinta padrão quanto à capacidade de uso na produção de embalagens

alimentícias, sendo mais pronunciado no caso em que há leite no meio, o que sugere a capacidade de uso na produção de embalagens para leite. Este resultado foi considerado promissor, pois dificilmente as resinas empregadas para a formulação de tintas flexográficas apresentam boa resistência à H_2O e à mistura de H_2O +leite.

Apesar dos resultados terem sido satisfatórios, outro fator de grande importância para o uso industrial é o custo de produção. Dessa forma, o desenvolvimento do trabalho seguiu no sentido de modificar a formulação A, visando obter um produto com as mesmas características e menor custo. Uma saída para este impasse foi o uso de um polioli de origem vegetal, pois este além de ser biodegradável, é facilmente encontrado no mercado e possui baixo custo, para esta modificação deu-se o nome de formulação B. Além desta, outra modificação pertinente à redução de custo foi feita, onde o solvente acetato de etila foi substituído pelo álcool etílico. Esta recebeu o nome de formulação C.

Estas modificações proporcionaram a obtenção de dois produtos que também apresentaram resultados satisfatórios para a aplicação e custos menores que o da formulação A. Suas composições são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Definição das formulações B e C.

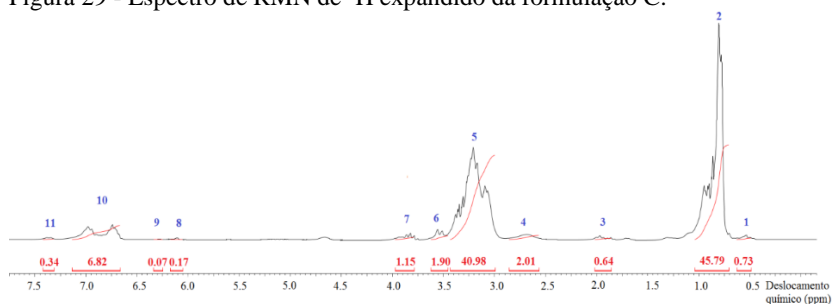
Formulação B	Formulação C
Poliol #2	Poliol #2
MDI	MDI
Catalisador Organometálico	Catalisador Organometálico
Ácido dicarboxílico	Ácido dicarboxílico
Diol X	Diol X
poliol vegetal	-
Acetato de etila	Álcool etílico

O polioli vegetal possui massa molar elevada, aproximadamente 1.000 g.mol^{-1} e funcionalidade de aproximadamente 2,7 (o limite entre a funcionalidade baixa e alta). Segundo Drobny (2014), geralmente é realizado o emprego de extensores de cadeias de baixas massas molares ($61 \text{ a } 400 \text{ g.mol}^{-1}$) e com uma razão NCO/OH igual a 1,0 é possível obter TPUs com propriedades satisfatórias quanto às características físico-químicas.

O polioli vegetal possui funcionalidade ser aproximadamente 2,7, por esta razão, optou-se por adições deste somente depois da adição dos demais extensores, visando manter as propriedades satisfatórias tanto quanto fosse possível. Esta decisão levou em consideração a

possibilidade de que a presença das três hidroxilas livres na estrutura da molécula pudesse gerar uma reticulação. Em contrapartida, a adição ao final da reação poderia impedir uma reação mais efetiva, visto que o isocianato residual da pré-polimerização poderia ter reagido quase completamente com os demais extensores já presentes no meio reacional. Para melhor compreender os efeitos do uso deste extensor, análise de RMN de ^1H foi realizada, como apresentado na Figura 29.

Figura 29 - Espectro de RMN de ^1H expandido da formulação C.



Na Figura 29 pode-se observar a região entre $\delta = 6,0$ e $7,5$ ppm, que fornece informações a respeito dos oito hidrogênios aromáticos da estrutura de isocianato (picos 8, 9, 10 e 11). O deslocamento químico entre 3,3 a 3,9 ppm, é um indicativo de grupamentos éter, provenientes da estrutura do polioliol #2. Além disso, a região entre $\delta = 3,5$ e $3,8$ ppm, confirma ligações CH_2OH , as quais são ligações características deste composto e do diol X, que são polióis do tipo poliéter (picos 5, 6 e 7).

O deslocamento químico em 0,5 ppm, possivelmente indica presença de OH, a qual pode indicar a não ocorrência de reticulação do polioliol vegetal com o isocianato. A presença de três hidroxilas na estrutura molecular do polioliol vegetal poderia gerar reticulação física com o isocianato, entretanto, o impedimento estérico da hidroxila presente na região central da molécula dificulta a ocorrência de tal efeito. A região entre $\delta = 0,8$ a $1,0$ ppm, confirmam presença de CH_3 , os quais estão presentes na extremidade da molécula (pico 2). Entre 0,8 a 2,5 ppm, pode-se ainda compreender a existência de hidrocarboneto, CH_2 e hidrogênios terminais (GUIMARÃES, SANTOS E SILVA, 2016), o que indica que esta região caracteriza a estrutura do polioliol vegetal.

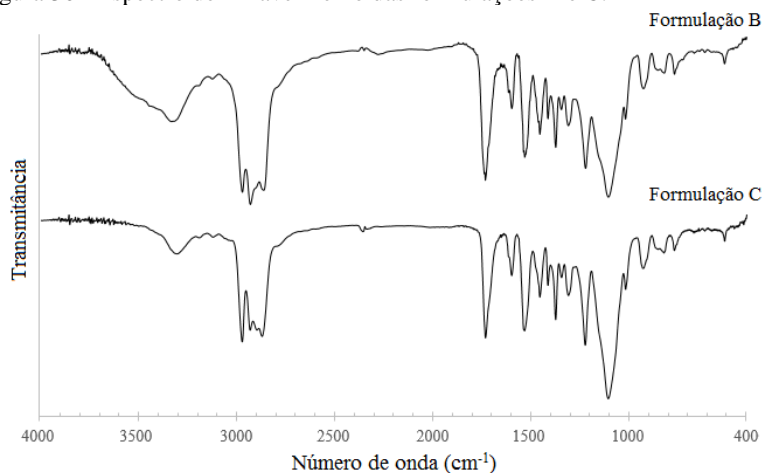
Outras características avaliadas nas formulações B e C foram os efeitos dos diferentes extensores de cadeia e solventes nas massas

molares dos TPUs. Na formulação B, a massa molar obtida foi de $99.559 \text{ g.mol}^{-1}$. Na formulação C, a massa molar foi $49.428 \text{ g.mol}^{-1}$. Comparando ambos os casos com a formulação A, onde foi obtida uma massa molar de $34.270 \text{ g.mol}^{-1}$ estes resultados evidenciam o quanto a presença de extensor de massa molar elevada tem influência direta na massa molar do TPU formado e como o solvente utilizado favorece ou não a reação. Embora a massa molar do TPU obtido na formulação B tenha sido superior ao suficiente para a obtenção de características satisfatórias ($40.000 \text{ g.mol}^{-1}$ (VILAR, 2004)), os resultados nesse caso também foram aceitáveis, pois o produto apresentou boa capacidade de aplicação na produção de tinta flexográfica.

Certamente, as matérias primas das reações interagem melhor com o álcool etílico, pois este possui cadeia polimérica curta e grupo hidroxila na extremidade. O acetato de etila, embora seja um éster e, conseqüentemente, favoreça a resistência mecânica do produto, não interage tão efetivamente quanto o álcool etílico que, havendo isocianato livre, pode reagir finalizando a reação de extensão, devido à presença da hidroxila em sua estrutura molecular.

Além do efeito na massa molar, a presença de diferentes extensores pode ser vista a partir do espectro de infravermelho, como apresentado na Figura 30.

Figura 30 - Espectro de infravermelho das formulações B e C.



Pode-se observar que o acréscimo do polioli vegetal na formulação mudou significativamente a estrutura do TPU. Na faixa de

1.300 a 1.050 cm^{-1} , trata-se de picos característicos de deformações axiais e angulares de C-O de ésteres. Já entre 1.275 a 1.020 cm^{-1} , ocorrem deformações axiais e angulares de C-O de éteres (SILVA, 2014). Em ambas as formulações é possível perceber a existência deste pico.

Picos de absorção do produto uretano na faixa de 1.740 a 1.700 cm^{-1} podem ser observadas (VALÉRIO, 2013). Entre 1.580 e 1.495 cm^{-1} , picos de deformação angular de N-H também proveniente de ligação uretano são observadas em ambos os casos. Além disso, confirmando o efeito do tempo de reação, novamente pode-se observar a não existência de pico característico de grupamentos NCO na faixa de 2.275 e 2.250 cm^{-1} nos dois casos (PATTANAYAK & JANA, 2005).

Outro ponto que evidencia a modificação estrutural relacionada à presença do polioli vegetal é a banda de absorção mais intensa entre 2.960 a 2.850 cm^{-1} que é característica de CH_3 e CH_2 de carbonos primários e secundários. Finalmente, pode-se perceber inclusive uma maior intensidade na banda de absorção entre 3.600 a 3.200 cm^{-1} , que é relacionada a presença de OH associado (SOUZA, 2014), especificamente em 3.400 cm^{-1} é observado o efeito de uma banda larga proveniente de associação polimérica, que é mais pronunciada na formulação B. Ambas as formulações foram submetidas aos testes de aplicação flexográfica, e apresentaram boa capacidade de aplicação neste segmento. Os resultados dos testes podem ser observados nas Figura 31, Figura 32, Figura 33, Figura 34 e Figura 35.

Figura 31- Teste de transparência da tinta preparada com as resinas das formulações B e C em comparação com a tinta padrão.



Nota-se que a transparência das tintas produzidas com as resinas das formulações B e C, assim como da resina obtida na formulação A, foram satisfatórias, significando que estas apresentaram os aspectos físico-químicos necessários para a produção da tinta, não causando

interferência na cor da tinta produzida (PRESTEGUI, 2006), que como pode ser observado, foi semelhante à cor da tinta padrão. Além da cor, outra característica importante de uma tinta é o brilho. É possível observar na Figura 32, que ambas as tintas produzidas apresentaram brilho similar ao da tinta padrão, corroborando com os demais resultados de capacidade de aplicação das resinas TPUs obtidas.

Figura 32 - Teste de brilho das tintas preparadas com as resinas das formulações B e C em comparação com o brilho da tinta padrão.



Figura 33 - Teste de resistência à fricção das tintas produzidas com as resinas das formulações B e C, em comparação com a tinta padrão.



Quando avaliada a resistência mecânica das tintas produzidas, a partir do ato de friccionar os filmes onde estas foram aplicadas, foi possível observar uma resistência superior à da tinta padrão, o que sugere que a adição de extensores do tipo poliéster melhoraram as propriedades da resina, bem como sua resistência mecânica, corroborando com PINTO (2007), que afirma que uso de uma mistura de extensores do tipo poliéster e poliéster pode melhorar significativamente as propriedades mecânicas do produto.

Figura 34 - Testes de resistência à blocagem das tintas preparadas com as resinas das formulações B e C em comparação com a resistência à blocagem da tinta padrão.



A resposta quanto à resistência à blocagem foi significativa nos dois casos, já que ambas as tintas produzidas resistiram de forma similar à tinta padrão, estes resultados corroboram com FAZENDA (1996), que afirma que as resinas conferem as características mais importantes se tratando da resistência da tinta. A não ocorrência de desprendimento de tinta é um resultado significativo para a capacidade de aplicação do produto, pois este teste representa um problema enfrentado na prática dentro de fábricas de tinta, onde comumente ocorre o empilhamento de filmes ou superfícies com tinta são colocadas em contato. Por fim, a resistência a H_2O e à mistura de H_2O e leite foram avaliadas para confirmação da capacidade de aplicação destes produtos no preparo da tinta, como apresentado na Figura 35e na Figura 36.

Figura 35 - Teste de resistência à H_2O das tintas preparadas com as resinas produzidas nas formulações B e C em comparação com a resistência à H_2O da tinta padrão.

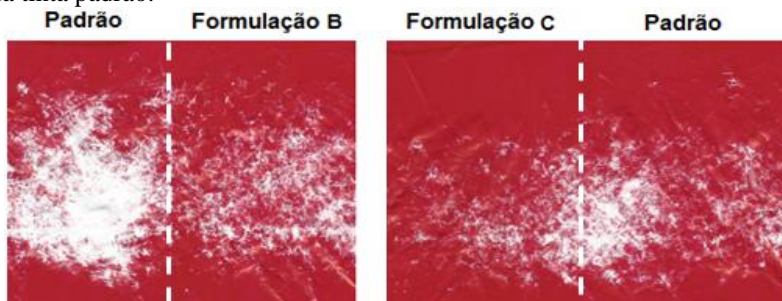
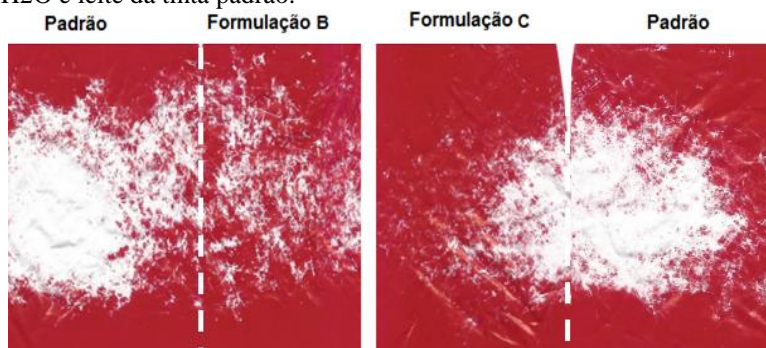


Figura 36 - Teste de resistência à H₂O e leite das tintas preparadas com as resinas produzidas nas formulações B e C em comparação com a resistência à H₂O e leite da tinta padrão.



Conforme apresentado na Figura 35, a resistência à água nos dois casos foi superior à resistência da tinta padrão. E no caso da formulação C, foi ainda melhor. Em relação à resistência à H₂O e leite apresentada na Figura 36, também é possível ser observado o desprendimento inferior quando foram empregadas as resinas produzidas neste trabalho. Sendo que neste caso, a tinta produzida com a resina da formulação B se mostrou mais eficaz quando em contato com leite. Após a obtenção destes resultados, a última alteração realizada foi na formulação B, onde o solvente que antes era o acetato passou a ser o álcool etílico, de modo a torná-la mais viável economicamente. A esta deu-se o nome de formulação D. E sua composição é apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 - Descrição da formulação D.

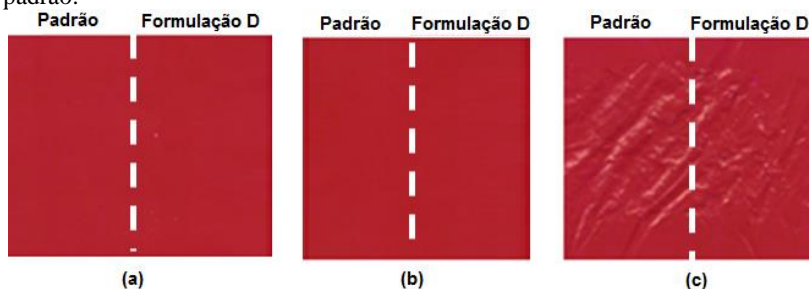
Formulação D
Poliol #2
MDI
Catalisador organometálico
Ácido dicarboxílico
Diol X
Poliol vegetal
Álcool etílico

Os resultados de aplicação desta resina também foram positivos, e podem ser observados na Figura 37, Figura 38 e Figura 39, com isso, foram realizadas as reações de ampliação de escala de reator de 250 mL para 2000 mL.

Figura 37 - Teste de transparência da tinta preparada com a resina obtida com a formulação D, em comparação com a transparência da tinta padrão.

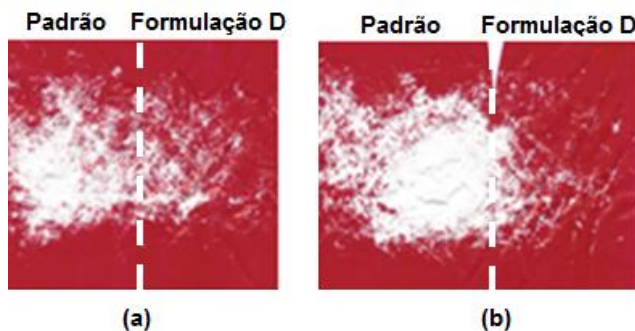


Figura 38 - Testes de resistência à adesão (a)/ abrasão (b) e fricção (c) das tintas produzidas com as resinas obtidas na formulação D em comparação com a tinta padrão.



Nesta última formulação, como pode ser observado na Figura 37, a transparência também foi similar à da tinta padrão. O que sugere que a resina produzida não apresenta aspectos capazes de interferir na coloração da tinta, indicando boa capacidade de aplicação. Se tratando da adesão e abrasão (Figura 38), o produto também apresentou resistência satisfatória, comprovando que as matérias-primas empregadas nas sínteses possibilitaram a obtenção das resistências química e mecânica almejadas para esta finalidade. Tal resultado é ainda confirmado no teste de resistência à fricção, onde pode ser observado que a tinta preparada com a resina da formulação D resistiu melhor que a tinta padrão.

Figura 39- Testes de resistência à H₂O (a) e à H₂O e leite (b) da tinta produzida com a resina obtida na formulação D, em comparação com a resistência da tinta padrão.



Os resultados de resistência aos testes de geladeira também foram positivos, visto que a tinta preparada com a resina obtida na formulação D apresentou uma resistência significativamente superior a do padrão. Este resultado confirma que o uso da mistura de extensores de cadeia do tipo poliéter e poliéster e o tipo de solvente empregado, tem influencia direta nas propriedades físico-químicas do produto, mais uma vez corroborando com as afirmações de PINTO (2007).

Vale ressaltar, que tanto em acetato de etila quanto em álcool etílico foi possível ressolubilizar as resinas quando necessário, evitando o problema de aumento da viscosidade da tinta normalmente enfrentado nas indústrias (GOULART, 2013). Conforme mencionado, outro critério de avaliação quanto à viabilidade das resinas, foi o custo de produção. A formulação D foi a que obteve o menor dispêndio com matérias primas, o que era previsto, uma vez que utilizando o poliál vegetal o volume reacional se torna maior e o custo de aquisição do álcool etílico é menor que do acetato de etila. Desta forma, esta foi considerada a mais viável economicamente.

Sabe-se que para aplicações flexográficas a resina deve ser tão incolor quanto possível (PRESTEGUI, 2006), desse modo, mesmo apresentando um custo de produção ligeiramente elevado, a resina obtida na formulação C possui um potencial de aplicação maior que a resina obtida na formulação B, dado que apresentou aspecto incolor. Apesar da resina da formulação D apresentar coloração levemente amarelada, se mostrou similar à resina utilizada na produção da tinta padrão, estando apta ao uso.

4.8 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

Os resultados de viscosidade e densidade das resinas obtidas nas formulações C e D são apresentados na Tabela 9. Uma diferença significativa na viscosidade é observada entre a temperatura de reação (80 °C) e temperatura ambiente para as duas formulações avaliadas. O valor obtido para a viscosidade Gardner, Z7, pode ser relacionado com o intervalo de 20 a 50 Pa.s, sendo coerente com os resultados Brookfield a 25 °C.

Tabela 9 - Valores de densidade e viscosidade das formulações C e D.

	Formulação C	Formulação D
Densidade (kg.m ⁻³)	1031	1045
Viscosidade Brookfield (Pa.s) 80 °C	1,507	2,835
Viscosidade Brookfield (Pa.s) 25 °C	26,790	44,440
Viscosidade Gardner (A-Z)	Z7	Z7-

O comportamento reológico das formulações C e D pode ser observado nas Figura 40 e Figura 41.

Figura 40- Curva de viscosidade a 80 °C das formulações C e D. Somente ida.

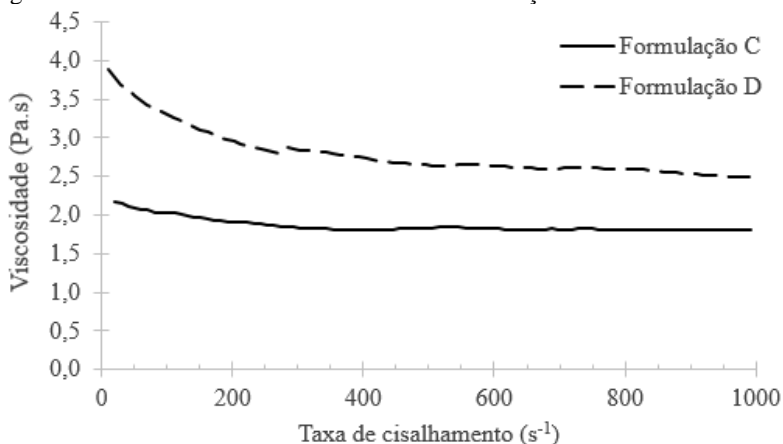
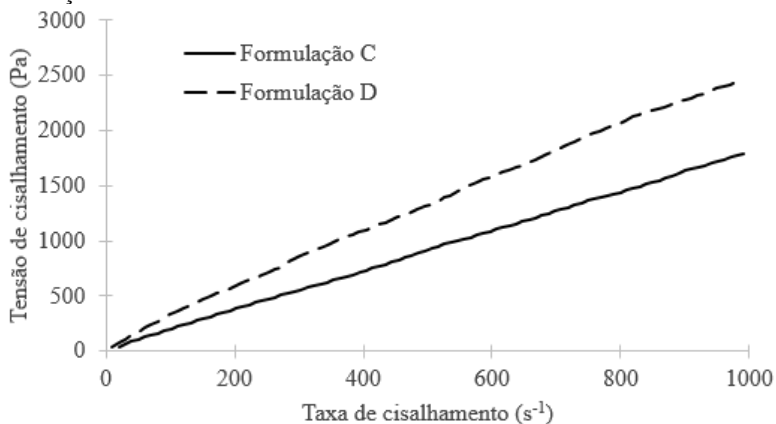


Figura 41 – Relação da tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento para formulações C e D.



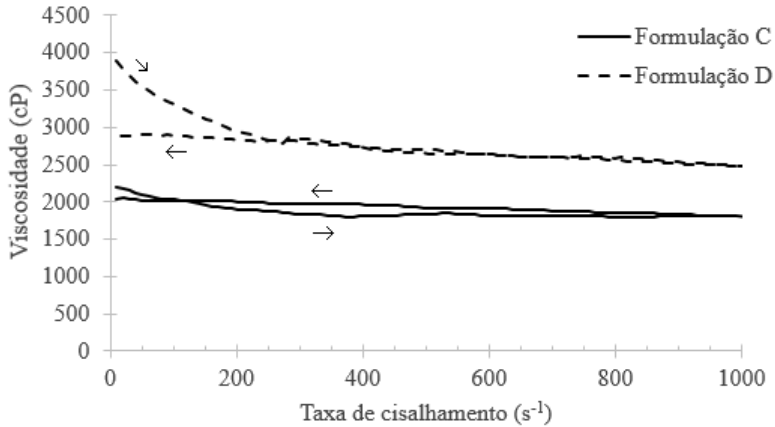
A tensão gerada pela variação da taxa de cisalhamento da formulação D pôde ser descrito matematicamente por meio da lei da potência (Figura 41). O modelo foi ajustado de forma satisfatória ($R^2=0,9997$), o índice de consistência, K , e o índice de comportamento do fluido, n , foram 5,341 e 0,890, respectivamente.

A obtenção de um índice de comportamento do fluido menor que 1,0 indica que se trata de um fluido pseudoplástico (*shear-thinning*), entretanto esta característica se apresenta de forma modesta, sendo mais expressiva a baixas taxas de cisalhamento. Compostos que conferem propriedades flexíveis à molécula, como polióis, tornam os entrelaçamentos intermoleculares mais fáceis de serem desfeitos quando submetidos ao cisalhamento, facilitando o fluxo. Além disso, o efeito *shear-thinning* é favorecido pela remoção das camadas de solvente das moléculas de polímero em solução, causando o mesmo efeito nos entrelaçamentos intermoleculares (SCHRAMM, 2006).

A formulação C também indica um aumento no valor da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento, entretanto, menos significativo. Os parâmetros do modelo da lei da potência encontrados foram 2,505 e 0,950 para K e n , respectivamente. Comparando os valores do coeficiente n encontrados para ambas as formulações, é possível verificar que a formulação D apresenta comportamento mais distante ao de um fluido newtoniano. Este fato pode ser explicado pela presença do poliol vegetal na formulação, visto que este apresenta uma massa molar muito superior a do diol X (formulação C), além de favorecer o aumento da resistência mecânica e da viscosidade. A

continuação da análise realizada na Figura 40 consiste em reduzir a taxa de cisalhamento aplicada até os valores iniciais. O resultado é apresentado na Figura 42.

Figura 42 - Viscosidade pela taxa de cisalhamento aplicada nas formulações C e D. Ida e volta.



Como pode ser observado, há uma significativa redução da viscosidade da formulação D nos últimos instantes da análise (referente ao caminho de volta). Este comportamento é característico de fluidos tixotrópicos. Já na formulação C, este efeito foi menos significativo. Além disso, nesta formulação, foi observado o efeito contrário, visto que houve um aumento da viscosidade com o tempo. Isto pode ter ocorrido devido à variação da temperatura do equipamento ao longo da análise.

A partir da determinação da velocidade de rotação, 3,75 s⁻¹, e do ajuste do modelo da lei da potência, foi possível determinar a viscosidade aparente utilizando a Equação (4) (pág. 34) para ambas as formulações avaliadas. Nas condições operacionais estudadas, a viscosidade aparente para a formulação C é de 2,09 Pa.s e 3,58 Pa.s para a formulação D. Os valores encontrados são próximos aos obtidos por meio da metodologia Brookfield (Tabela 9). Ao longo dos experimentos foi observado um modesto efeito Weissenberg (porções de líquido sendo empurradas para cima na haste de agitação devido às forças normais geradas pela rotação da haste), uma característica de fluidos viscoelásticos. É sabido que este efeito causa redução da qualidade da mistura, entretanto, não foi pronunciado (POOLE, 2012).

4.9 AMPLIAÇÃO DE ESCALA

Na realização do estudo de ampliação de escala, buscou-se manter a proporcionalidade geométrica do reator de 250 mL (escala 1). As dimensões relativas, assim como as reais são apresentadas na Tabela 10 e Tabela 11, respectivamente. A fim de evitar alterações significativas na transferência de calor e massa, o fator de aumento de escala foi oito, ou seja, a capacidade volumétrica do novo reator foi de 2000 mL (escala 2).

Tabela 10 - Dimensões relativas dos reatores utilizados.

Dimensão relativa	Valor (-)
D/T	0,5
H/T	1,0
C/D	0,4
S/D ^a	0,85

^a Condição válida apenas na escala 2.

As dimensões relativas utilizadas são coerentes com as apresentadas por Rushton, Costich e Everett (1950) para reatores agitados.

Tabela 11 - Dimensões físicas do reator utilizado no aumento de escala.

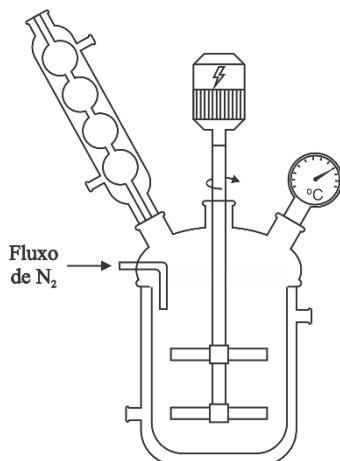
Dimensão	Valor (m)
Diâmetro do tanque (T)	0,10
Diâmetro do agitador (D)	0,05
Altura da coluna de líquido (H)	~0,10 ^a
Distância do agitador até o fundo do reator (C)	0,01
Distância entre agitadores (S)	0,042

^a Varia com a quantidade de extensores de cadeia empregada.

No reator utilizado na escala 1, regiões afastadas do agitador apresentaram uma redução na qualidade da mistura, desse modo, optou-se pela utilização de dois agitadores no mesmo eixo para o reator de 2000 mL, ilustrado na Figura 43. A distância entre agitadores (S) foi definida tendo em vista a potência total transferida ao líquido (

Figura 12, pág. 37) e também a variação de volume ao longo da reação, buscando evitar o posicionamento do agitador superior próximo à superfície do líquido.

Figura 43 – Esquema ilustrativo do reator utilizado no aumento de escala.



Dessa forma, a distância relativa entre fundo do tanque e o agitador inferior (C/D) foi reduzida de 0,4 para 0,2. Essa modificação não causou alterações significativas no padrão de agitação, uma vez que a redução do fluxo com direção axial foi compensada pela maior capacidade de remoção de sólidos precipitados. A fim de se definir o padrão de agitação gerado ao longo da reação, determinou-se o número de Reynolds para as formulações C e D na escala 1, conforme Equação (1), utilizando os dados já apresentados e agrupados na Tabela 12. O valor encontrado foi de 1,16 e 0,86, respectivamente, o que sugere que as misturas estão submetidas ao regime laminar de escoamento.

Tabela 12 - Determinação do Número de Reynolds em escala 1 para as reações C e D.

	Formulação C	Formulação D
Densidade (ρ) (kg.m^{-3})	1031	1045
Viscosidade ap. (μ_A) ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	2,090	3,585
Velocidade de agitação (N) (s^{-1})	3,75	3,75
Diâmetro do agitador (D) (m)	0,025	0,025
Número de Reynolds (N_{Re})	1,16	0,86

Embora o valor encontrado para N_{Re} seja característico de um escoamento laminar, este comportamento não foi observado experimentalmente, pois havia uma perceptível mistura entre as camadas de líquido nas proximidades do agitador. Já em regiões mais

afastadas essa mistura era reduzida, a ponto que se observou um comportamento próximo ao laminar, entretanto, sem apresentar zonas de estagnação.

Condição similar foi observada por Wichterle e Wein (1981), os quais estudaram o limite entre escoamentos laminares e de transição em reatores agitados por turbinas Rushton e de pás inclinadas. Estes autores introduziram um número de Reynolds modificado, Re_{TL} , definido na Equação (16), que melhor descreve o comportamento do fluido.

$$Re_{TL} = \left(\frac{1,8 \cdot T}{aD} \right)^2 \quad (16)$$

Onde,

$$a = 0.375 \cdot Np^{1/3} \quad (17)$$

Segundo Paul, Atiemo-Obeng e Kresta (2004), o número de potência para agitador de pás inclinadas em reator de mesma geometria que o utilizado neste estudo, é de 1,8. Assim, o número de Reynolds modificado é igual a 62,3. Os mesmos autores recomendam que para valores menores que 50, agitadores especificamente projetados para regime laminar devem ser empregados, não inviabilizando a continuação do uso de agitador de pás inclinadas na escala 2 deste estudo. Conforme determinação empírica, a velocidade de agitação na escala 1 foi de 225 rpm ($3,75 \text{ s}^{-1}$). Utilizando a Equação (7) (pág. 38), e introduzindo K_p , como constante de proporcionalidade, dado pela Equação (18). A partir destas equações foi possível determinar a potência transferida ao líquido para as formulações C e D na escala 1, como mostra a Tabela 13.

$$K_p = N_p Re_{LT} \quad (18)$$

Tabela 13- Determinação da potência transferida ao líquido.

	Formulação	
	C	D
Número de Reynolds modificado (Re_{LT})	62,3	62,3
Número de potência (Np)	1,8	1,8
Viscosidade (μ) ($kg.m^{-1}.s^{-1}$)	2,090	3,585
Velocidade de agitação (N) (s^{-1})	3,75	3,75
Diâmetro do agitador (D) (m)	0,025	0,025
Potência transferida (W)	0,052	0,088
Volume de reação (L)	0,081	0,086
Potência transferida por unidade de volume (P/V) ($W.L^{-1}$)	0,63	1,03

A potência dissipada no líquido nas formulações C e D foram de 0,052 e 0,088 W, respectivamente. O valor encontrado é relativamente baixo devido ao diminuto volume de reação, dessa forma, pode-se ter melhor entendimento do gasto energético quando se conhece o valor da potência transferida por unidade de volume. Para estas grandezas, os valores encontrados foram 0,63 e 1,03 $W.L^{-1}$.

Em sistemas operando em regime laminar, sabe-se que a potência transferida é fortemente influenciada pela viscosidade, fato que pode ser observado nos resultados obtidos, uma vez que a viscosidade da formulação D é aproximadamente o dobro da formulação C. Buscando manter a mesma qualidade de agitação, o critério de ampliação utilizado foi a constância da potência transferida por unidade de volume de meio. Desse modo, a determinação da velocidade de agitação na escala 2 foi realizada utilizando a Equação (13), que mostra que a velocidade de agitação permanece constante em regimes laminares.

Entretanto, optou-se pelo uso de dois agitadores no mesmo eixo, assim, pode-se relacionar a geometria do sistema com a

Figura 12. A razão entre o espaçamento e diâmetro dos agitadores é de 0,84, o que resulta na relação potência total/potência individual de 1,7. Com isso, a velocidade de agitação foi de 132 rpm ($2,21 s^{-1}$). A utilização do valor encontrado matematicamente para a velocidade de agitação nos experimentos na escala 2, resultou em uma mistura satisfatória, não apresentando zonas de estagnação ou sólidos precipitados.

4.9.1 Testes de aplicação dos polímeros obtidos na ampliação de escala

Os TPUs produzidos nas reações de ampliação de escala (formulação C e D) foram caracterizados quanto à capacidade de

aplicação e os resultados foram satisfatórios como podem ser vistos na Figura 44, Figura 45 e Figura 46.

Figura 44 - Teste de transparência das tintas preparadas com as resinas obtidas nas formulações C e D em comparação com a transparência da tinta padrão.

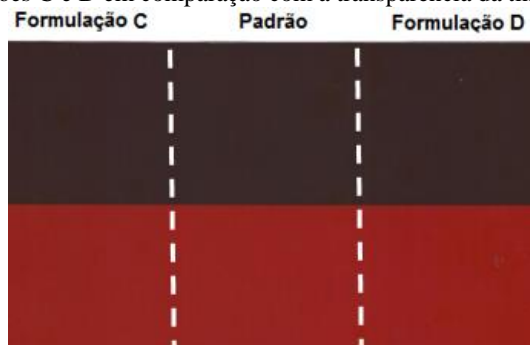


Figura 45 - Teste de resistência à fricção das tintas preparadas com as resinas obtidas nas formulações C e D em comparação com a resistência da tinta padrão.



Observa-se na Figura 44, que as tintas produzidas com as resinas desenvolvidas no estudo de ampliação de escala deste trabalho apresentaram transparências semelhantes à transparência da tinta padrão, o que sugere que as reações de ampliação de escala foram bem-sucedidas, mantendo as propriedades físico-químicas semelhantes às obtidas nas reações em escala 1, e adequadas para a produção de tintas flexográficas. Na Figura 45 é possível ser observado que a resistência à fricção de ambos os TPUs foram superiores à resistência da tinta padrão,

5 CONCLUSÃO

Os melhores isocianatos e polióis, assim como extensores de cadeia, foram definidos a partir de resultados experimentais, nos quais foi possível obter quatro formulações promissoras. Os melhores extensores de cadeia empregados foram um ácido dicarboxílico, um diol de baixa massa molar e um poliálcool vegetal, pois aumentaram significativamente a resistência dos PUs e proporcionaram a obtenção de produtos com massas molares mais elevadas.

Dos dois solventes avaliados, o que proporcionou melhores resultados quanto à capacidade de solubilizar os polímeros, bem como apresentou o menor custo, foi o álcool etílico. O estudo sobre o efeito do catalisador mostrou que sua presença é de grande importância para que a polimerização ocorra de forma seletiva, e consequentemente gere produtos de massas molares satisfatórias para a aplicação, se este, é necessariamente adicionado na primeira etapa de reação.

O método de síntese mais adequado foi o método de duas etapas, onde houve um controle maior nas adições de matérias primas ao meio reacional, facilitou a realização de análises quanto às características dos pré-polímeros e observações mais detalhada sobre os efeitos de cada matéria prima utilizada nas reações.

Avaliar diferentes temperaturas, possibilitou observar que tanto à 70, 80 e 90 °C, a temperatura de transição vítrea do TPU não sofreu alterações significativas. Todavia, as matérias primas empregadas nas sínteses apresentaram capacidade de melhorar a estabilidade térmica dos PUs. O tempo de reação, mesmo a diferentes temperaturas não foi reduzido, desse modo, somente com quatro horas de reação todo o isocianato foi consumido, indicando o fim da formação do produto.

A agitação nas reações na escala 1, foi definida experimentalmente a partir de observações quanto a homogeneidade na mistura, sendo esta de 225 rpm ($3,75 \text{ s}^{-1}$). A partir desta, na escala 2 a determinação foi feita matematicamente visando transferir a mesma quantidade de potência por volume de meio. Esta agitação foi de 132 rpm ($2,21 \text{ s}^{-1}$). A partir dos testes de aplicação das resinas produzidas, foi concluído que tanto a agitação na escala 1 quanto na escala 2 foram suficientes para a obtenção de produtos com características físico-químicas satisfatórias. As condições operacionais definidas proporcionaram boa reprodutibilidade, possibilitando a obtenção de poliuretanos com as características físico-químicas desejadas para aplicação no segmento industrial de flexografia.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomenda-se realizar testes reológicos a fim de melhor caracterizar as resinas obtidas, para descrever melhor as características físico-químicas dos polímeros e também a ampliação de escala. Como sugestão, utilizar taxas de cisalhamento menores que 10 s^{-1} (10^{-4} a 10^1 s^{-1}), região onde há grande variação do comportamento das formulações, e ainda:

1. Avaliar o efeito de um agitador do tipo helicoidal na agitação e mistura.
2. Realizar testes de incorporação de aditivos, pois a presença destes pode reduzir o cisalhamento entre as cadeias de PU.
3. Estudar a influência do tempo de mistura de fluido na reação química.
4. Testar o efeito de diferentes polióis de origem vegetal para obter PUs com propriedades melhoradas.
5. Buscar empregar outras matérias primas de menor custo.
6. Estudar a ampliação de escala em reatores de 20 a 200 litros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNELLI, J. A. M. Síntese e Propriedades de Poliuretanos obtidos a partir do Polibutadieno Líquido Hidroxilado e seus Derivados Hidrogenados. Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1983.

Associação Brasileira das Indústrias de Tintas para Impressão, 2015. Disponível em: <<http://www.abitim.org.br/>> Acessado em 28 de janeiro de 2017.

AVVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/embalagens>> Acessado em 13 de fevereiro de 2017.

BARRATT, S. R.; ENNOS. A. R.; GREENHALGH, M.; ROBSON, G. D.; HANDLEY, P. S. Fungi are the predominant microorganisms responsible for degradation of solid-buried polyester polyurethane over a range of soil water holding capacities. *Journal of Applied Microbiology*, v,95, p. 78-85, 2003.

BAUTISTA, L.; MOLINA, L.; NIEMBRO, S.; GARCÍA, J. M.; LÓPEZ, J.; VÍLCHEZ, A. Coatings and inks for food packaging including nanomaterials. *Emerging Nanomaterials in Food Science*. *Emerging Nanotechnologies in Food Science*, cap. 8, p. 161, 2017.

BAYER, O. Patent 728981, Deutsches Patentamt, 1937.

BOCK, M. Polyurethanes for Coatings. Hannover, Ulrich Zorll, 2001.

BRESOLIN, D. Poliuretanas obtidas em diferentes técnicas de polimerização oriunda de poliálcool vegetal modificado. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

BRODKEY, R. S.; HERSHEY, H. C. *Transport Phenomena: A Unified Approach*. Vol. 1. Broadkey Publishing, 2003.

CAMPANI, A. D. Poliuretanos base solvente destinados ao recobrimento de superfícies: estudo da extensão de cadeia. Dissertação de mestrado em engenharia e tecnologia de materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

CAMPANI, A. D.; DULLIUS, J. E.; EINLOFT, S. M. O.; LIGABUE, L. A. Síntese e Caracterização de Poliuretanos Base Solvente

Destinados ao Recobrimento de Superfície. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, Paraná, 2009.

CERCHIARI, A. M. F. Aprimoramento do poliuretano a base de polioli vegetal na manufatura de Madeira Laminada Colada (MLC) de *Cupressus lusitânica*, *Corymbia maculata* e *Hevea brasiliensis*. Dissertação de mestrado em ciências, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

CHAO, H.; TIAN, N. Progress in Chain Extender Evaluation for Polyurethanes Derived from Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Resins. Cray Valley Resins, 1998.

CLEMENTE, M.; ROCHA, R. J.; ROCCO, J. A. F. F. Desenvolvimento de Tecnologia de Pré-polímeros na Síntese de Poliuretanos Empregados em Combustíveis Sólidos. Química Nova, vol. 37, N° 6, p. 982-988, 2014.

COLLYER, A. A.; UTRACKI, L.A. Polymer Rheology and Processing. 1ª edição, Springer, 1990.

CUNHA, F. O. V.; MELO, D. H. R.; VERONESE, V. B.; FORTE, M. M. C. Study of castor oil polyurethane - poly(methyl methacrylate) semi-interpenetrating polymer network (SIPN) reaction parameters using a 23factorial experimental design. Materials Research, V. 7, 2004.

DICKEY, D. S.; YOHE, T. H.; GOPALRATNAN, P. C.; PEZONE, A. L. Mixing Equipment (Impeller Type): AIChE Equipment Testing Procedure, 3ª edição, AIChE, 2001.

DODGE, J. Polyurethanes and Polyureas. Synthetic Methods in Step Growth Polymers, p. 197-258, 2003.

DROBNY, J. G. Handbook of Thermoplastic Elastomers, Technology & Engineering, 2ª edição, Elsevier, 2014.

FAZENDA, J. M. R. Tintas e Vernizes: ciência e tecnologia. 2ª edição. ABRAFAT, p. 46-67, 1996.

FAZENDA, J. M. R.; FILHO, C. T.; DEUTSCH, P. Tintas- ciência e tecnologia. 4º edição. Editora Blucher, 2009.

FINNIGAN, B; MARTIN, D.; HALLEY, P.; TRUSS, R.; CAMPBELL, K. Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates. Polymer, v. 45, p. 2249-2260, 2004.

- FIORIO, R. Síntese e Caracterização de Poliuretano Termoplástico Contendo Poss Via Extrusão Reativa. Tese de doutorado em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- FIRDAUS, F. E. Chain Extender on Property Relationships of Polyurethane Derived from Soybean Oil. Engineering and Technology International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering, v. 5, 2011.
- FOGLER, H. S. 1999. Elements of Chemical Reaction Engineering. 3. Ed. Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 1999.
- FRIED, J. R. Polymer Science and Technology. 1ª edição. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1995.
- GARBELOTTO, P. Solventes Industriais: seleção, formulação e aplicação. 1ª edição. Editora Bluncker, p. 1-93, 2007.
- GUIMARÃES, C. C.; SANTOS, V. M. L.; SILVA, J. A. B. Estudo teórico de propriedades espectroscópicas de ressonância magnética nuclear ^1H – RMN, ^{13}C – RMN e ^{17}O - RMN relativas à qualidade do biodiesel. *Ciência & Engenharia (Science & Engineering Journal)*, v. 25, p. 43-48, 2016.
- HENTSCHEL, T.; MUNSTEDT, H. Kinetics of the molar mass decrease in a polyurethane melt: a rheological study. *Polymer*, v.42, p. 3195-3203, 2001.
- HERNÁNDEZ, E. Effect of degradation during processing on the melt viscosity of a thermoplastic polyurethane. Simpósio de Metrologia, 2008.
- HOWARD, G. T. Biodegradation of polyurethane: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 49, p. 245-252, 2002.
- IONESCU, M.; Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, 1ª edição, The
- JAYAKUMAR, R; NANDUJAN, S.; PRABAHARAN, M. Metal-containing polyurethanes, poly(urethane-urea)s and poly(urethane-ether)s: A review. *Reactive e Funcional Polymers*, v.66, p.299-314, 2006.

KLOSS, J. R. Síntese e Caracterização de Poliuretanos Biodegradáveis à Base de Poli(ε-Caprolactona)diol. Tese de doutorado em Ciência. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

KRESTA, S. M.; ETCHELLS, A. W.; DICKEY, D. S.; ATIEMO-OBENG, A. *Advances in Industrial Mixing: A Companion to the Handbook of Industrial Mixing*. Wiley, 2015.

KRÓL, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethanes elastomers, copolymers and elastomers. *Progress in materials science*, v. 52, p. 915-1015, 2007.

KUMAR, C. R.; KARGER-KOCSIS. Curing and mechanical behavior of carboxylated NBR containing hygrothermally decomposed polyurethane. *European Polymer Journal*, v. 38, p. 2231-2237, 2002.

KUMARESAN, T.; JOSHI, J. B. Effect of impeller design on the flow pattern and mixing in stirred tanks. *Chemical Engineering Journal*, v. 115, p. 173-193, 2006.

LIMA, V.; PELISSOLI, N. S.; DULLIUS, J. E. L.; LIGABUE, R. A.; EINLOFT, S. M. O. Estudo cinético em reações de formação de poliuretanos. *Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímero*, 2007.

LOPES, G. H. Síntese de poliuretano termoplástico modificado com poss via extrusão reativa. Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Caxias do Sul, Caxias do sul. 2010.

MALKIN, Y.; ISAYEV, A. I. *Rheology: Concepts, methods and applications*. 1 edição. Chemtech Publishing, 2006

MCCABE, W.; SMITH, J.; HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. 7º edição. McGraw-Hill, 2004.

NAIR, P. R.; NAIR, C. P. R.; FRANCIS, D. J. Phosphazene-modified polyurethanes: Synthesis, mechanical and thermal characteristics. *European Polymer Journal*, v. 32, p. 1415-1420, 1996.

NIAOUNAKIS, M. *Biopolymers: Applications and trends*. 1ª edição, cap. 14, 2015.

OERTEL, G. *Polyurethane Handbook*. Nova York, Hanser, 1993.

OERTEL, G. *Polyurethane Handbook: Chemistry, raw materials, processing application properties*. Nova York, Hanser, 1994.

- OGUNNIYI, D. S. Castor oil: a vital industrial raw material. *Bioresource Technology*, v. 97, p-1086-1091, 2006.
- OLDSHUE, J.Y. Current trends in mixer scale-up techniques. Em: ULBRECHT, J.J.; PATTERSON, G.K. *Mixing of liquids by mechanical agitation*, Nova York, Gordon and Breach Science Publishers, 1985.
- PATTANAYAK, A.; SADHAN, C. J. Thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive silicate clays: effects of soft segments on properties. *Polymer*, v. 46, p. 5183-5193, 2005.
- PAUL, E. L.; ATIEMO-OBENG, V. A.; KRESTA, S. M. *Handbook of Industrial Mixing: Science and practice*. Wiley, 2004.
- PINTO, E. R. P. Estudo do Sistema Celulose Bacteriana- Poliuretana para a produção de novos compósitos. Dissertação de mestrado em Química. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- POOLE, R. J. The Deborah and Weissenberg numbers. *The British Society of Rheology, Rheology Bulletin*, v 53, p. 32-39, 2012.
- RANDALL, D. & LEE, S. *The polyurethane book*. The United Kingdom, Wiley, 2002.
- RITTNER, H. *Poliol vegetal e derivados*. São Paulo: H. Rittner 1996.
- ROCCO, J. A. F. F.; Iha, K.; Lima, J. E. S.; Frutuoso, A. G.; Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA, 7, São José dos Campos, ITA, 2001.
- RUDOLPH, L.; SCHAFER, M.; ATIEMO-OBENG, V.; KRAUME, M. Experimental and numerical analysis of power consumption for mixing of high viscosity fluids with a co-axial mixer. *Chemical Engineering Research and design*, v. 85, p. 568-575, 2007.
- RUSHTON, J. H., COSTICH, E. W. and EVERETT, H. J., Power characteristics of mixing impellers, *Chemical engineering progress*, v. 46, p. 395–476, 1950.
- SÁNCHEZ-ADSUAR, M. S.; PASTOR-BLAS, M. M.; MARTIN-MARTINEZ, J. M.; VILLENAVE, J. J. Properties of elastomeric polyurethanes obtained with caprolactone macroglycol. *Internacional Journal Adhesion & Adesives*, v.17, p. 155-16, 1997.
- SCHMIDELL, W.; Agitação e Aeração em Biorreatores In: SCHMIDELL, W.; LIMA, U.A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.

Biotecnologia Industrial - Engenharia Bioquímica, São Paulo: Blucher, p. 277-322, 2001.

SCHRAMM, G. Reologia e Reometria, Fundamentos Teóricos e Práticos. Artliber, 2006.

SERVES, V. Espumas flexíveis de poli(uréia-uretano) à base de polióis de poliol vegetal etoxilado. Dissertação de Mestrado em Química. Unicamp, 2007.

SILVA, S. A. Síntese e caracterização de poliuretanos- espumas flexíveis puras e compósitos a partir de polióis à base de óleo de milho: e adesivos à base de derivados de óleo de ricino. Tese de doutorado em Química. Universidade Federal do Paraná, 2014.

SOARES, M. S. Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese de biodiesel. Dissertação de mestrado em Ciências. Universidade de São Paulo, 2012.

SOUZA, A. V. Desenvolvimento de um sensor crômico para monitoramento indireto de temperatura. Dissertação de mestrado em engenharia química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

SZYCHER, M. Handbook of polyurethanes. 1º edição, Washington, CRC Press, 1999.

SZYCHER, M. Szycher's handbook of Polyurethanes. 2ª edição, Taylor & Francis, 2013

THIRUMAL, M., KHASTGIR, D., SINGHA, N.K., MANJUNATH, B.S., NAIK, Y.P. Effect of expandable graphite on the properties of intumescent flame-retardant polyurethane foam. Journal of Applied Polymer Science, v.110, n.5. p.2586-2594, 2008.

United Kingdom, Rapra Technology Limited, 2005.

VALÉRIO, A.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Preparation of Poly(Urethane-urea) Nanoparticles Containing Açai Oil by Miniemulsion Polymerization. Polímeros, v. 23, p. 451-455, 2013.

VALÉRIO, A.; Síntese de Nanopartículas de Poli(ureia-uretano) via Polimerização em Miniemulsão. Tese de doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

VERONESE, V. B. Relação estrutura propriedade de espumas rígidas de poliuretano à base de óleos vegetais. Tese de doutorado em Ciências dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

VILAR, W. D. Química e Tecnologia de Poliuretanos. 3ª edição, Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004.

VILAR, W. D. Química e Tecnologia dos Poli(uréia-uretano)s. 3ª edição. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2008.

VILAR, W.D. Química e tecnologia dos poliuretanos. Rio de Janeiro, Vilar Consultoria, 1999.

VROMAN, I.; TIGHZERT, L. Biodegradable Polymers: A Review. *Materials*, v. 2, p. 307-344, 2009.

WEGENER, G.; BRANDT, M.; DUDA, L.; HOFMANN, J.; KLESCZEWSKI, B.; KOCH, D.; KUMPF, R.-J.; ORZESEK, H.; PIRKL, H.-G.; SIX, C.; STEINLEIN, C.; WEISBECK, M. Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry. *Applied Catalysis A: General*, v. 221, p. 303-335, 2001.

WICHTERLE, K.; WEIN, O. Threshold of mixing non-Newtonian fluids. *International Journal of Chemical Engineering*, v. 116-120, 1981.

ZECK, S. E. C. Utilização de Espumas Uretânicas no Tratamento de Óleo Mineral Isolante Contaminado com PCB. Dissertação de mestrado em química. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

ZHOU, Y.; LUO, L.; LIU, W.; ZENG, G.; CHEN, Y. Preparation and Characteristics of PC/PLA/TPU Blends by Reactive Extrusion. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015.