

CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE CAMPINAS  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

DANILO AUGUSTO BERGAMIN

**PROPRIEDADES E DESEMPENHO DO POLIURETANO E DA  
BORRACHA NITRÍLICA NO MERCADO DE SOLADOS**

CAMPINAS/SP  
2019

CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE CAMPINAS  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

DANILO AUGUSTO BERGAMIN

**PROPRIEDADES E DESEMPENHO DO POLIURETANO E DA  
BORRACHA NITRÍLICA NO MERCADO DE SOLADOS**

Trabalho de graduação apresentado por Danilo Augusto Bergamin, como pré-requisito para a conclusão do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos, da Faculdade de Tecnologia de Campinas, elaborado sob a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Juliana Canto Duarte.

CAMPINAS/SP  
2019

**FICHA CATALOGRÁFICA**  
**Biblioteca Fatec Campinas – CEETEPS**

**B493P**

**BERGAMIN, DANILO AUGUSTO**  
**PROPRIEDADES E DESEMPENHO DO POLÍURETANO E DA**  
**BORRACHA NITRÍLICA NO MERCADO DE SOLADOS. DANILO**  
**AUGUSTO BERGAMIN. CAMPINAS, 2019.**  
**33 P.; 30 CM.**

Trabalho de Graduação do Curso de Tecnologia em Processos Químicos  
– Faculdade de Tecnologia de Campinas.  
*Orientador: Profª Drª Juliana Canto Duarte*

1. Borracha nitrílica. 2. Poliuretano. 3. Solados. I. Autor. II. Faculdade de  
Tecnologia de Campinas. III. Título.

CDD 668.92

Catálogo-na-fonte: Bibliotecária: Aparecida Stradiotto Mendes – CRB8/6553

TG PQ19.2


Danilo Augusto Bergamin

**Propriedades e desempenho do poliuretano e da borracha  
nitrilica no mercado de solados**

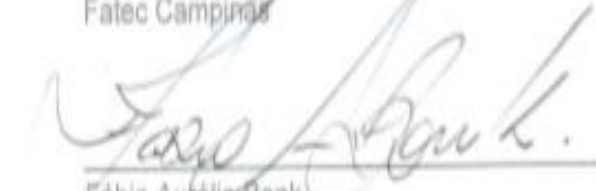
Trabalho de Graduação apresentado  
como exigência parcial para obtenção  
do título de Tecnólogo em Processos  
Químicos pelo CEETEPS/Faculdade  
de Tecnologia – Fatec Campinas.

Campinas, 2 de Dezembro de 2019

**BANCA EXAMINADORA**

  
\_\_\_\_\_  
Juliana Canto Duarte  
Fatec Campinas

  
\_\_\_\_\_  
Aurimar Moreira Reis  
Fatec Campinas

  
\_\_\_\_\_  
Fábio Aurélio Bonk  
Fatec Campinas

## **RESUMO**

Esta pesquisa tem como objetivo apresentar as propriedades do poliuretano (PU) e através da realização de testes físicos, comparar um solado de PU com um solado produzido a partir de borracha nitrílica. Na pesquisa foram realizados testes de abrasão, flexão e densidade, mostrando assim a resistência, desgaste, deformações e leveza dos produtos. Com o intuito de demonstrar a vantagem para o meio ambiente através de solados de calçados para uso diário produzidos com PU, foi estudado o processo de hidrólise ocorrido nesse tipo de material. Há indicações de que em aproximadamente seis anos, o material irá se decompor na natureza devido as reações químicas naturais, ou seja, em um tempo muito inferior ao já conhecido da borracha nitrílica, que demora aproximadamente 400 anos. Os resultados obtidos nos testes realizados foram satisfatórios, mostrando melhor performance do PU em relação a borracha, onde o solado base PU apresentou maior resistência ao desgaste por abrasão e densidade menor do que o apresentado no solado de borracha. Já no teste de flexão, os dois materiais apresentaram-se resistentes quanto a deformação. Com base nos resultados encontrados, acredita-se que a utilização do PU é viável no mercado calçadista para uso social, trazendo benefícios para o usuário e principalmente para o meio ambiente.

**Palavras-chave:** borracha nitrílica; poliuretano; solados.

## **ABSTRACT**

This research aims to present the properties of polyurethane (PU) and by performing physical tests, compare a PU sole with a sole made from nitrile rubber. In the research were carried out tests of abrasion, bending and density, thus showing the resistance, wear, deformation and lightness of the products. In order to demonstrate the environmental benefit through PU footwear soles, the hydrolysis process of this material was studied. There are indications that in about six years the material will decompose in nature due to natural chemical reactions, that is, in a much shorter time than the known nitrile rubber, which takes about 400 years. The results obtained in the tests performed were satisfactory, showing better performance of PU compared to rubber, where the PU base sole presented higher abrasion resistance and lower density than the one presented in rubber sole. In the flexion test, both materials were resistant to deformation. Based on the results found, it is believed that the use of PU is viable in the footwear market for social use, bringing benefits to the user and especially to the environment.

**Keywords:** Nitrile rubber; polyurethane; shoe sole.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	- Reação de formação do poliuretano.....	10
<b>Figura 2</b>	- Reação de policondensação (diácido e glicol) .....	13
<b>Figura 3</b>	- Reator.....	15
<b>Figura 4</b>	- Reação de sintetização do diisocianato.....	16
<b>Figura 5</b>	- Reação de obtenção do pré-polímero.....	16
<b>Figura 6</b>	- Reação de formação da borracha nitrílica (NBR) .....	18
<b>Figura 7</b>	- Solado em processo de hidrólise.....	19
<b>Figura 8</b>	- Ação da enzima esterase no processo de hidrólise de um éster.....	20
<b>Figura 9</b>	- Fungos presente no solado de um calçado.....	21
<b>Figura 10</b>	- Equipamento Maqtest para abrasão.....	22
<b>Figura 11</b>	- Flexômetro.....	23
<b>Figura 12</b>	- Durômetro shore A.....	25
<b>Figura 13</b>	- Teste de abrasão.....	25
<b>Figura 14</b>	- Teste de flexão.....	27
<b>Figura 15</b>	- Dureza poliuretano x dureza borracha nitrílica.....	28
<b>Figura 16</b>	- Escala de dureza.....	29

## **LISTA DE QUADROS**

**Quadro 1** – Principais propriedades do poliol poliéster para aplicação em solado..... 13



## **LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1 – Resultados de abrasividade.....</b>	<b>26</b>
---	-----------

## LISTA DE ABREVIACÕES

MDI	Difenilmetano diisocianato
ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
PU	Poliuretano
PMDI	Difenilmetano diisocianato polimérico
TDI	Tolueno diisocianato
NBR	Borracha acrilonitrila-butadieno
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas

## Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	10
1.1	JUSTIFICATIVA.....	11
1.2	OBJETIVOS.....	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1	POLIURETANO (PU).....	12
2.2	RESINA POLIOL POLIÉSTER.....	12
2.3	FABRICAÇÃO DO POLIOL POLIÉSTER.....	13
2.4	ISOCIANATOS.....	15
2.5	PRÉ-POLÍMERO.....	16
2.6	FABRICAÇÃO DO PRÉ-POLÍMERO.....	17
2.7	SISTEMA DE POLIURETANO MICROCELULAR PARA SOLADO....	17
2.8	BORRACHA ACRILONITRILA-BUTADIENO (NBR).....	18
2.9	HIDRÓLISE.....	19
3	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS.....	21
3.1	ABRASÃO.....	21
3.2	ENSAIO DE FLEXÃO 90°.....	23
3.3	DENSIDADE.....	24
3.4	DUREZA SHORE A.....	24
4	RESULTADOS E DISCUÇÃO.....	25
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	30
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	32

# 1 INTRODUÇÃO

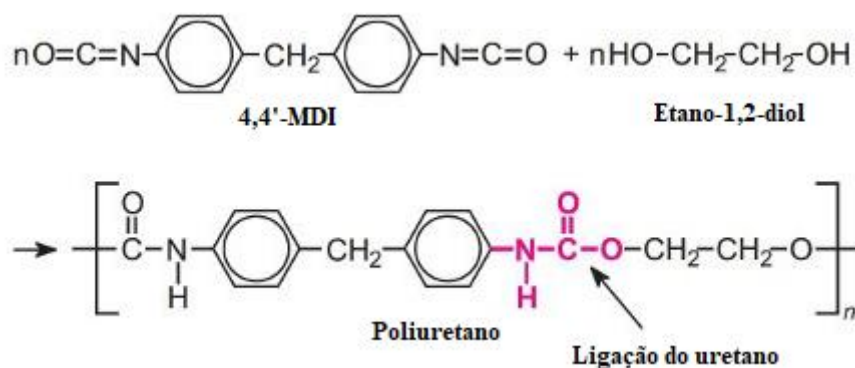
O químico alemão Otto Bayer, buscava desenvolver um material que substituísse a borracha em suas diversas aplicações. Foi onde chegou ao desenvolvimento do poliuretano (FLEXBAUER, s.d).

De acordo com Vilar (cap.4/4.8.2, 2004), o poliuretano apresenta propriedades não encontradas em borrachas, tais como: alta resistência a solventes e óleos, melhor propriedade de envelhecimento (menor tempo de degradação no meio ambiente), maior durabilidade, alta resistência a impactos, maior conforto, além de maior resistência em altas temperaturas.

Flexível (2018) considera que, o poliuretano oferece maior resistência a abrasão, suporta maior carga mecânica, cortes e rasgos, processo de produção rápido e para produção de peças, o material leva um menor tempo para moldagens.

Segundo Vilar (cap.4/4.8.2, 2004), os poliuretanos possuem uma estrutura macromolecular, resultante da mistura de dois componentes: um poliisocianato e um polioliol aditivado, onde o segundo componente (poliol), possui dois ou mais grupos de hidrogênio reativos. As hidroxilas livres do polioliol reagem com o NCO livre dos isocianatos, formando assim o poliuretano. A Figura 1 abaixo mostra a reação de obtenção do poliuretano a partir de um glicol com um isocianato.

**Figura 1** – Reação de formação do poliuretano



Fonte: Modificado de The Essential Chemical Industry, (2017).

Segundo Vilar (2005), foi na década de 1940, que o poliuretano teve um grande salto comercial, isso devido ao mercado de tintas, vernizes e espumas flexíveis, que estavam em alta na época. Esse crescimento se deu por conta da facilidade de manuseio na produção e escolha de reagentes que podem ser utilizados nas reações, para que sejam obtidos compostos de

diversas propriedades físicas e químicas, atribuindo assim aos poliuretanos, um importante posto no mercado de polímeros sintéticos de alto desempenho.

O mercado brasileiro começou a se destacar na linha de poliuretanos de forma significativa a partir de 1970, onde houve aumento de consumidores e maior injeção do produto no mercado em geral. Estima-se que no ano de 2016, o Brasil produziu aproximadamente 620 mil toneladas de poliuretano, onde a indústria química, que abrange o seguimento, movimentou cerca de 54,9 bilhões de dólares. De acordo com uma pesquisa realizada pela ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química), o Brasil obteve um faturamento de aproximadamente 112 milhões de dólares, ocupando a oitava colocação no *ranking* mundial (FLEXÍVEL, 2018).

## 1.1 JUSTIFICATIVA

Acredita-se que existem vantagens em utilizar poliuretano no lugar de borracha nitrílica em solados para sapatos de uso comum. O intuito deste trabalho é mostrar que a utilização do poliuretano pode oferecer maior resistência do solado no uso do dia a dia, maior conforto e durabilidade. O que poderia auxiliar no aspecto ambiental, pois, devido sua durabilidade, haveriam menos descartes.

Outro aspecto ambiental, é que o poliuretano é formado a partir de um poliéster, o que proporciona um menor tempo de degradação no meio ambiente em relação a borracha nitrílica, pois o material sofre hidrólise. Um problema que se pode enfrentar é a aceitação do mercado por parte dos industrializadores, pois como o poliuretano oferece melhores propriedades do que a borracha nitrílica, os consumidores comprariam menos sapatos, o que poderia impactar negativamente as vendas.

## 1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

- a) Apresentar as reações químicas do processo de produção do poliuretano;
- b) Apresentar dados comparativos entre um solado de poliuretano e um solado de borracha nitrílica baseando-se em testes físicos;

- c) Apresentar o benefício do processo de hidrólise no sistema poliuretano para o meio ambiente.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 POLIURETANO (PU)**

Flexível (2019) explica que no processo de obtenção do poliuretano, utilizam-se apenas dois componentes, onde é realizado a reação de poliadição. O primeiro trata-se de um isocianato (difuncional ou polifuncional) ou pré-polímeros. Já o segundo componente a ser adicionado será um polioli.

Segundo Vilar (cap.4/4.2, 2004), pode-se adicionar ao polioli, reagentes que melhorem ou alterem as propriedades finais do poliuretano, tais como: agentes de cura ou extensores de cadeia, contendo dois ou mais grupos reativos; catalisadores; agentes de expansão; surfactantes; etc; permitindo assim, uma grande variedade física e química. Os isocianatos podem ser aromáticos ou alifáticos; os compostos hidroxilados podem variar quanto ao peso molecular, natureza química e funcionalidade; os polióis podem ser poliéteres, poliésteres, ou possuir estrutura hidrocarbônica.

De acordo com Ulrich (2001), produtos baseados em poliuretano vão desde espumas flexíveis, espumas rígidas, adesivos, selantes até elastômeros. Atualmente, também já se utiliza poliuretanos em procedimentos médicos.

### **2.2 RESINA POLIOL POLIÉSTER**

O poliéster é aplicado na linha de solados oferecendo maior conforto, garantindo a qualidade do mesmo. Os polióis poliésteres são também utilizados na fabricação de espumas flexíveis, semirrígidas e rígidas, elastômeros e *coatings*, para atender as necessidades da indústria automobilística, moveleira, calçadista, peças especiais, construção civil, etc. (VILAR, cap.4/4.1, 2004).

Para aplicações onde o objetivo principal seja flexibilidade, como no caso do solado, a base do polioli poliéster é o ácido adípico [HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-COOH] (VILAR, cap.1/1.3.2.1, 2004).

O polioliol é o componente que recebe os aditivos necessários para que a reação ocorra conforme o esperado. Esses aditivos podem ser considerados especiais para atendimento de maciez e propriedades físicas diferenciadas, tais como: antiestáticos, antioxidantes, extensores de cadeia, surfactantes, corantes ou pigmentos, retardantes ou até mesmo extensores químicos ou físicos (FLEXÍVEL, 2018).

O Quadro 1 a seguir, apresenta as principais matérias-primas utilizadas na produção da resina, assim como as especificações mais utilizadas para mistura com o aditivo e pré-polímero, formando assim um solado ideal.

**Quadro 1** - Principais propriedades do poliéster para aplicação em solado

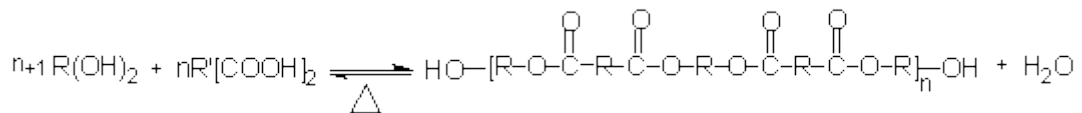
Composição	Ácido adípico Monoetileno glicol Dietileno glicol Catalisador
Nº de OH <sup>-</sup> (mg/KOH/g)	52 – 58
Nº de acidez (máxima)	0,4
Viscosidade à 75 °C (cP)	500 – 700

Fonte: Modificado VILAR, 2004.

### 2.3 FABRICAÇÃO DO POLIOL POLIÉSTER

Sua fabricação é realizada a partir da poli condensação de um diácido com um glicol conforme a reação apresentada na Figura 2 abaixo (VILAR, cap.1/1.3.2, 2004).

**Figura 2** – Reação de policondensação (diácido e glicol)



Fonte: VILAR, (2004).

Conforme o procedimento e instrução de trabalho da produção (PRO-S-IT-05-Rev.04, 2018), é possível produzir o polioliol poliéster da seguinte maneira:

1. Ligar o agitador e ajustar o set-point do controlador para 70 °C.
2. Aplicar vácuo no reator, carregar o glicol via tanque-balança.
3. Fechar a válvula de entrada de vácuo do recipiente e aliviar pelo funil de adição (“quebrar vácuo”).

4. Quando a carga líquida estiver em torno de 70 °C, abrir a boca de visita do reator e abrir a entrada do vácuo no recipiente. Fechar o funil de adição.
5. Carregar a segunda etapa de glicol e o ácido pela boca de visita, mantendo a bomba de vácuo do reator ligada para aspirar o pó proveniente do ácido.
6. Quando terminar o carregamento do glicol e do ácido, desligar a bomba de vácuo e fechar a boca do reator.

#### DESTILAÇÃO AMBIENTE

7. Ajustar o set-point para aquecimento a 140 °C e aguardar o início da reação. Não injetar nitrogênio na fase de destilação atmosférica.
8. Quando o reator atingir a temperatura inicial de reação (140 °C – 150 °C), a temperatura do topo da coluna deverá estar entre 80 – 100 °C e já deverá ter nível suficiente no recipiente para iniciar o refluxo.
9. Ligar a bomba de refluxo e ajustar no rotâmetro uma vazão de refluxo de modo a manter a temperatura do topo da coluna entre 96 – 102 °C. Se necessário, para ter um melhor controle de vazão, abrir um pouco o retorno do manifold de refluxo para o recipiente. Durante esta etapa de destilação ambiente, esvaziar o recipiente quantas vezes for necessário, tomando o cuidado de não perder o nível no recipiente devido ao funcionamento da bomba de refluxo.
10. Após a regulagem inicial do refluxo ajustar o set-point para aquecimento a 225 °C.
11. Quando a temperatura do reator atingir 215 °C – 225 °C drenar totalmente o recipiente de coleta e iniciar a operação sob vácuo.

#### DESTILAÇÃO SOB VÁCUO

12. Aplicar vácuo abrindo a válvula de forma gradual, atingindo vácuo máximo em 5 a 10 minutos (manter o alívio fechado). Simultaneamente ao vácuo, abrir nitrogênio ao fundo, regulando a vazão pelo ruído do fluxo.
13. Ajustar no rotâmetro, uma vazão de refluxo que faça com que a temperatura no topo da coluna fique abaixo de 102 °C. Isto permite assegurar que praticamente só destile água pelo topo da coluna, evitando a perda de glicóis.
14. Duas horas após o início do vácuo, retirar a primeira amostra (conforme PRO-IT-04) para análise de viscosidade e acidez. Registrar os resultados em Folha de Acompanhamento de Processo.
15. Manter a temperatura entre 220 °C – 225 °C. Caso necessário (reação lenta), passar para 225°C – 230 °C.
16. A frequência da retirada das amostras seguintes deve ser de acordo com a velocidade da reação em relação as especificações desejadas. Se necessário, usar planilhas de produções anteriores como referência.
17. Quando a acidez estiver abaixo de 15 mg KOH/g, adicionar o catalisador pelo funil do topo do reator, lavando com um pouco de glicol.
18. Quando a acidez estiver abaixo de 6 mg KOH/g e viscosidade em torno de 4200 cps – 5500 cps, desligar a bomba de refluxo e fechar o refluxo. Em caso de desvios, consultar o líder, supervisor ou coordenador de produção para eventuais correções.
19. Quando os resultados de análises indicarem que o produto está dentro das especificações “isolar” o reator, fechando a coluna e pressurizando com nitrogênio. Resfriar abaixo de 200 °C e confirmar os resultados de acidez e viscosidade.
20. Enviar amostra para o laboratório de CQ junto com a ordem de produção para análise final.

O procedimento descrito acima demonstra a produção do polioli poliéster com excesso de glicol, onde aplica-se o vácuo para ajudar na destilação, e o refluxo para recircular o glicol na resina, assim, conseguimos “segurar” a viscosidade do poliéster para que ela não aumente rapidamente, já que quanto mais glicol é retirado da reação, maior a viscosidade do produto.

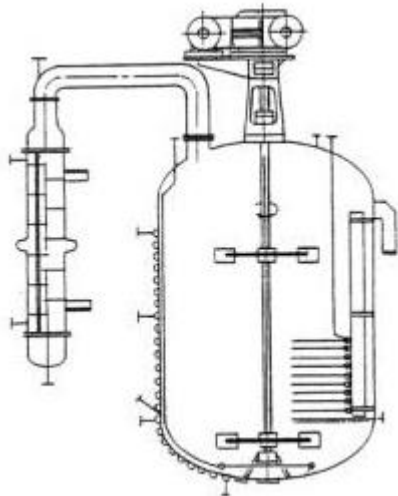


Esse método de produção proporciona um menor tempo gasto na produção, pois evita que a resina fique sendo corrigida por falta de glicol, e esperar que a correção adicionada incorpore na reação. Assim, para retirar o excesso de glicol é mais rápido por destilação.

Deste modo, a produção do poliéster com excesso de glicol proporciona um maior controle sobre a reação.

A Figura 3 abaixo mostra o esquema de um reator.

**Figura 3 – Reator**



Fonte: VILAR, (2004).

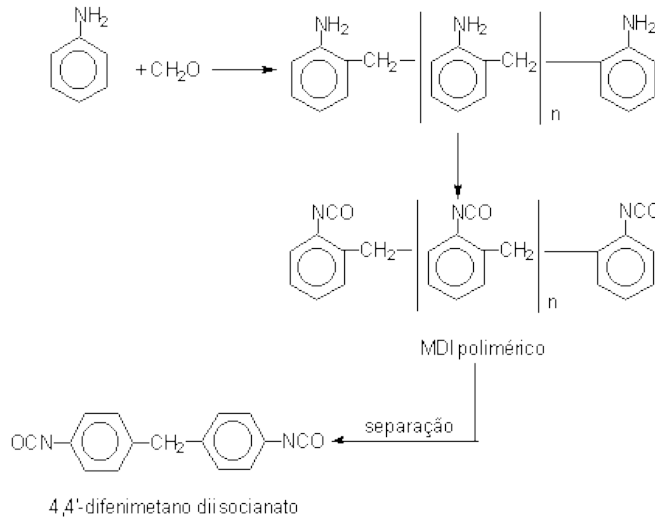
## 2.4 ISOCIANATOS

Segundo Ulrich (2001, p.11), os estudos sobre os isocianatos foram iniciados por Hofman e Curtius no início do século XIX, porém, demoraram aproximadamente um século para confirmarem que os diisocianatos são ideais para reações do tipo polimerização com poliéster, formando os poliuretanos. Hoje, BAYER, BASF, DOW e ICI são os principais produtores e distribuidores de isocianatos no mundo. Essas empresas produzem três tipos de isocianatos que são os mais utilizados na produção de poliuretanos mundialmente. Esses produtos são: PMDI (MDI polimérico), MDI (coproduto) e TDI.

Material sintetizado por Wurtz em 1848, através da reação de dietilsulfato e cianeto de potássio. Os isocianatos utilizados comercialmente possuem dois grupos de NCO por molécula. Esse NCO é responsável pela reação com átomos de hidrogênio ativo, ou seja, a hidroxila presente nos polióis, hidroxila essas resultantes do glicol e da água. Essa reação forma ligações cruzadas, resultando nos poliuretanos (VILAR, cap.1/1.2.3, 2004).

A seguir podemos verificar o esquema de sintetização do diisocianato.

**Figura 4** – Reação de sintetização do diisocianato



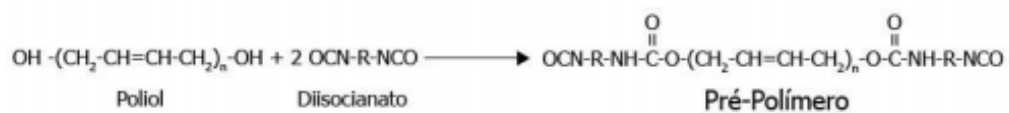
Fonte: VILAR, (2004).

## 2.5 PRÉ-POLÍMERO

Material responsável pela reação em conjunto com a resina polioli poliéster na formação do poliuretano. Sua composição é simples (informação verbal)<sup>1</sup>, onde temos um polioli poliéster com baixo peso molecular combinado com excesso de isocianato. Geralmente são utilizados como base para mistura, MDI (difenilmetano diisocianato), tendo assim em sua composição, grupos de NCO livres.

A Figura 5 mostra a reação de obtenção do pré-polímero.

**Figura 5** – Reação de obtenção do pré-polímero



Fonte: Modificado de Hamester, Letícia S. et al, (s.d.)

<sup>1</sup> Informação fornecida por Alexandre Birolim (Gerente de negócios e assistência técnica – Coim Brasil Ltda.), através de consulta pessoal sobre processos industriais e aplicação em máquina, 2019.

## 2.6 FABRICAÇÃO DO PRÉ-POLÍMERO

O pré-polímero pode ser produzido por um processo simples, onde todas as matérias-primas são misturadas simultaneamente. De acordo com o procedimento e instrução de trabalho da produção (PRO-S-IT-02-Rev.05, 2018), a produção pode ser realizada da seguinte forma:

1. Carregar o isocianato e catalisador conforme quantidades acima, mantendo a temperatura 40 °C – 45 °C.
2. Ajustar a temperatura do reator para 40 °C – 45 °C e ligar a agitação.
3. Carregar a resina poliéster de forma constante, para que o carregamento seja efetuado em um tempo de 10 a 15 minutos. Após o carregamento da resina, aquecer para que a temperatura chegue a 60 °C +/- 2 °C em, aproximadamente de 20 a 30 minutos.
4. Manter a 70 °C +/- 2 °C durante 1 hora.
5. Ao término de 1 hora, retirar amostra para análise de % NCO, em bombona de 200 mL e enviar para o Laboratório de CQ junto com a ordem de produção.

O procedimento descrito acima mostra que a reação para a preparação do pré-polímero é rápida e simples. Trata-se de uma mistura de matérias prima, onde, a reação se completa em 1 hora, devendo respeitar a temperatura para que ocorra essa reação.

## 2.7 SISTEMA DE POLIURETANO MICROCELULAR PARA SOLADOS

Os sistemas de poliuretano de base poliéster são formados por dois componentes (pré-polímero + polioli poliéster) e um aditivo, formulados especificamente para a fabricação de solados, palmilhas e entressolas. Oferecem inúmeras possibilidades aos projetistas das indústrias de calçados de uso profissional, casual, moda e outros. É particularmente adequado para moldagem destas solas devido à simplicidade do processo e a alta produtividade, permitindo a reprodução perfeita de moldes complexos, proporcionando a obtenção de solas resistentes, flexíveis e leves; características que se somam à durabilidade e conforto. Atende também à versatilidade exigida pela moda, imitando diversos desenhos, texturas e aplicações de cores (VILAR, cap.4/4.8, 2004).

Smith (2006), explica que, a diferença entre uma sola baseada no sistema poliéster e outra baseada no sistema poliéter são, as apresentações de suas células, onde o poliéster mantém uma célula fechada e o poliéter uma célula aberta em sua formação. Apesar do sistema poliéster apresentar uma célula fechada, ele se mantém com uma maior vulnerabilidade à hidrólise. Cuidados como o controle de pressão do molde devem ser tomados para que não ocorra a entrada de ar no processo de formação das células no solado.

## 2.8 BORRACHA ACRILONITRILA-BUTADIENO (NBR)

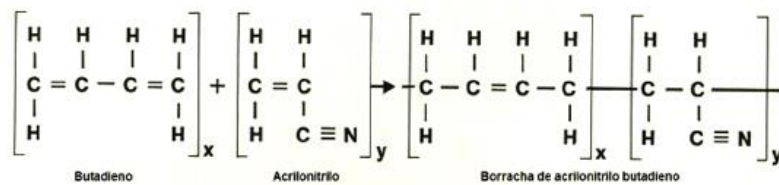
Criada a partir de um processo de emulsão, a borracha nitrílica, também conhecida como borracha de acrilonitrila-butadieno (NBR), parte da polimerização a quente ou a frio do butadieno e acrilonitrila, ou seja, é um copolímero. Sua produção teve início em 1934 na Alemanha, basicamente na cidade de Leverkusen. Este tipo de borracha apresenta melhor resistência de abrasividade e melhores propriedades se comparadas com outros tipos de borracha. A NBR pode ser combinada com outros tipos de borracha, tanto para economia de processo quanto para melhoria de propriedades (GOMES, s.d.).

O consumo de borracha teve um aumento de pouco mais de 1,2 milhões de toneladas no ano de 2018 se comparado ao consumo de 2017, totalizando aproximadamente 30 milhões de toneladas. A borracha mais utilizada é a borracha natural, com um consumo médio de 14 milhões de toneladas. Já as borrachas sintéticas, onde se encaixa a borracha de estudo (NBR), juntas formam um montante de pouco mais de 50% das toneladas consumidas no ano (CONAB, 2019).

A borracha nitrílica é muito utilizada na produção de solas para sapatos. Ela é uma borracha de uso geral, pois apresenta boa resistência a diversos materiais como óleo e solventes, porém não tem boa resistência a altas temperaturas (acima de 125 °C) (CTB, s.d.).

A seguir, podemos conferir a reação de formação da borracha nitrílica.

**Figura 6** – Reação de formação da borracha nitrílica (NBR)



Fonte: CTB, (2014).

Garbim (s.d.), acrescenta que a borracha nitrílica pode ser utilizada em diversas aplicações como: mangueiras, correias, anel de vedação, gaxetas utilizadas em reatores e vários componentes em que necessitam de maior resistência para utilização em altas temperaturas, além de apresentar resistência a óleos, por isso é muito utilizada em peças automotivas.

Um material descartado de maneira irresponsável no meio ambiente, pode levar anos para se decompor. Esse descarte irá sofrer com ações do ambiente como: microrganismos, umidade, calor, entre outras combinações. Assim como o vidro, cientistas não conseguiram

definir com exatidão qual o tempo necessário para a borracha se decompor naturalmente no meio ambiente, por esse motivo, é classificada como tempo indeterminado para decomposição (FRAGMAQ, 2015).

## 2.9 HIDRÓLISE

Segundo Birolim (informação verbal)<sup>2</sup>, a hidrólise ocorre quando um determinado material tem sua molécula quebrada ou modificada pela ação de água, onde há liberação de íons  $H^+$  e  $OH^-$  na cadeia afetada. No caso do solado de PU, partimos de uma resina éster, então, quando sofre ação da água, a cadeia se transforma em um ácido e um álcool, conforme mostrado na Figura 8.

De acordo com Smith (2006), devido à estrutura química do poliuretano, a hidrólise é um processo que ocorre naturalmente no solado PU. Com o passar do tempo, a umidade presente no ar atmosférico começa a reagir com o solado, e o calor age como um catalisador, acelerando esse processo.

Na Figura 7 a seguir, podemos verificar o aspecto de um solado hidrolisado, onde o mesmo fica quebradiço e “melado”.

**Figura 7** – Solado em processo de hidrólise



Fonte: O autor.

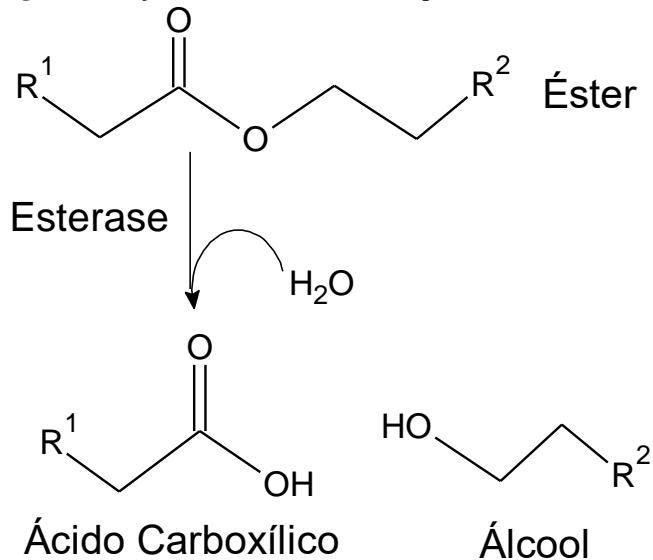
---

<sup>2</sup> Informação verbal fornecida por Alexandre Birolim (Gerente de negócios e assistência técnica – Coim Brasil Ltda.), 2019.

Em apresentação de testes realizados em laboratório e em relatórios, utilizando-se solados de PU fabricados com a proporção correta de polioliol e pré-polímero, a hidrólise é esperada a partir de dois anos após a fabricação, de uma forma lenta e progressiva (informação verbal)<sup>3</sup>. Lugares úmidos e quentes, além de microrganismos, podem acelerar o processo da hidrólise. O couro utilizado em sapatos pode armazenar fungos, fazendo com que o processo de hidrólise se inicie na parte em contato com o mesmo. O fungo ataca a estrutura do PU, facilitando a entrada de umidade nessa região, a partir da qual, a hidrólise irá se propagar até a parte inferior da sola. Os fungos, por produzirem enzimas extracelulares, também podem ocasionar deterioração no PU. Um exemplo é a enzima esterase, que ataca as ligações uretano/éster, presentes no solado de PU, facilitando a entrada de umidade na estrutura da molécula.

Nas Figuras 8 e 9 a seguir, podemos verificar a hidrólise auxiliada pela ação desta enzima e um solado sob ataque de fungos.

**Figura 8** – Ação da enzima esterase no processo de hidrólise de um éster



Fonte: O autor.

<sup>3</sup> Informação fornecida por Alexandre Birolim (Gerente de negócios e assistência técnica – Coim Brasil Ltda.) através de testes físico-químicos realizados por ele, 2019.

**Figura 9** – Fungos presentes no solado de um calçado



Fonte: O autor.

### 3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Foram realizados em laboratório, testes físicos em solado de poliuretano e em solado de borracha nitrílica para fins de comparação.

#### 3.1 ABRASÃO

Foi realizado em equipamento Maqtest (Figura 10), seguindo a Instrução de trabalho (ATE-IT-01) com base na norma (ABNT NBR 14460):

1. Preparação dos corpos de prova
  - 1.1 Os corpos de prova devem ser cilíndricos de 16 mm de diâmetro e espessura mínima de 6 mm;
  - 1.2 Retirar, no mínimo, três corpos de prova;
2. Condicionamento
  - 2.1 Condicionar os corpos de prova em clima normal (23 °C e 50% de umidade relativa do ar), por um período mínimo de 24 horas;
3. Procedimento
  - 3.1 Determinar a dureza Shore-A do corpo de prova (instrução de trabalho descrita no item 3.4 – Dureza Shore A);
  - 3.2 Determinar a densidade (ATE-IT-02 – Instrução de trabalho para densidade) do corpo de prova (instrução de trabalho descrita no item 3.3 – Densidade);
  - 3.3 Identificar a abrasividade da lixa;
    - 3.3.1 Retirar amostra da borracha padrão, ela deve ter a mesma dimensão dos corpos de prova;
    - 3.3.2 Utilizando a balança analítica, determinar massa da amostra;
    - 3.3.3 Prender amostra no dispositivo da máquina de abrasão;
    - 3.3.4 Apoiar o dispositivo onde a amostra está presa contra o prato com a lixa;
    - 3.3.5 Iniciar a máquina e esperar que termine seu ciclo automaticamente;
    - 3.3.6 Retirar todo o pó formado e identificar nova massa da amostra;

### 3.3.7 Calcular abrasividade da lixa:

$$S = P_0 - P_f \times 1000$$

Onde:

S: Abrasividade da lixa, em miligramas;

P<sub>0</sub>: Massa inicial da amostra, em gramas;

P<sub>f</sub>: Massa final da amostra, em gramas.

3.3.8 A especificação da abrasividade da lixa é de 180 a 220 mg;

3.3.9 Caso o valor obtido esteja acima desta faixa, deve-se realizar o processo com um cilindro de cobre até obter o valor desejado;

3.3.10 Caso o valor esteja abaixo desta faixa, trocar a lixa.

3.4 Utilizando a balança analítica, determinar massa do corpo de prova;

3.5 Prender a amostra no dispositivo da máquina de abrasão;

3.6 Apoiar o dispositivo onde o corpo de prova está preso contra o prato com a lixa;

3.7 Iniciar a máquina e esperar que termine seu ciclo automaticamente;

3.8 Retirar todo o pó formado e identificar a nova massa da amostra;

3.9 Calcular a abrasão do corpo de prova:

$$A = \frac{P_0 - P_1 \times S_0 \times 1000}{\mu \times S}$$

Onde:

A: Abrasão, em milímetros cúbicos;

P<sub>0</sub>: Massa inicial da amostra, em gramas;

P<sub>1</sub>: Massa final da amostra, em gramas;

S<sub>0</sub>: Constante do poder de abrasividade da lixa, igual a 200;

S: Abrasividade da lixa, em miligramas;

μ: Densidade, em gramas por centímetro cúbico.

**Figura 10** - Equipamento Maqtest para ensaio de abrasão



Fonte: O autor.



### 3.2 ENSAIO DE FLEXÃO 90°

O ensaio de flexão de solados foi realizado em um equipamento chamado Flexômetro (Figura 11), seguindo a Instrução de trabalho (ATE-IT-05) baseada na norma (ABNT NBR 14742):

1. Preparação dos corpos de prova
  - 1.1 Obter corpos de prova a partir de peças prontas (solas) placas ou a partir de um calçado pronto, eliminando o cabedal e ensaiando a construção inferior do mesmo;
  - 1.2 O corpo de prova deve possuir a palmilha adequada ao tamanho da sola, de material laminado a base de celulose, com 2 mm de espessura;
  - 1.3 Determinar a linha da dobra da sola (região da flexão) conforme descrição encontrada na NBR 14456 item 4.2.5;
  - 1.4 Retirar, no mínimo, três corpos de prova.
2. Condicionamento
  - 2.1 Condicionar os corpos de prova em clima normal (23 °C e 50% de umidade relativa do ar) por um período de 24 horas.
3. Procedimento
  - 3.1 Determinar a dureza Shore-A (ATE-IT-03) do corpo de prova;
  - 3.2 Determinar a densidade (ATE-IT-02) do corpo de prova;
  - 3.3 Determinar a espessura de ensaio do corpo de prova utilizando paquímetro adequado; se este corpo de prova tiver espessura superior a 14 mm realizar flexão 10 – 45° (ATE-IT-04);
  - 3.4 Preparar Flexômetro no ângulo 90° e efetuar três incisões na linha de flexão, sendo uma no centro e uma em cada borda do corpo de prova, com distância mínima de 7,0 mm desta. Não é necessário que as incisões perfurem a palmilha;
  - 3.5 Programar o flexômetro para realizar 35.000 flexões;
  - 3.6 Iniciar teste e avaliar a cada 5.000 flexões, realizar sete avaliações ou 35.000 flexões.

**Figura 11** – Flexômetro utilizado para o ensaio de flexão



Fonte: O autor.

### 3.3 DENSIDADE

Com o objetivo de proporcionar conforto para os usuários, a indústria busca oferecer um calçado mais leve possível, pois assim, maior será o conforto proporcionado na utilização do mesmo.

A verificação de densidade de ambos os tipos de solados foi realizada seguindo a Instrução de trabalho (ATE-IT-02), baseando-se na norma (ABNT NBR 14453):

1. Preparação dos corpos de prova
  - 1.1 Obter corpos de prova a partir de solas, solados ou placas;
  - 1.2 Obter três corpos de prova de formato regular, liso e plano. Este deve estar isento de gorduras ou outras impurezas.
2. Condicionamento
  - 2.1 Condicionar os corpos de prova em clima normal (23 °C e 50% de umidade relativa do ar) por um período de 24 horas.
3. Procedimento
  - 3.1 Determinar massa do corpo de prova utilizando a balança;
  - 3.2 Colocar recipiente com água sobre a balança e tarar;
  - 3.3 Imergir totalmente o corpo de prova na água e anotar a massa indicada na balança, que será equivalente ao volume do corpo de prova devido a densidade da água ter um valor de 1 g.cm<sup>-3</sup>;
  - 3.4 Repetir o processo no mínimo três vezes para determinar volume do corpo de prova.
4. Cálculos e resultados
  - 4.1 Obter resultado de densidade através do cálculo:

$$D = \frac{m}{v}$$

Onde:

D: Densidade, em gramas por centímetro cúbicos;

m: Massa do corpo de prova, em gramas;

v: Volume do corpo de prova, em centímetros cúbicos.

### 3.4 DUREZA SHORE A

Para análise de dureza shore A, utilizou-se um durômetro manual, onde, para medição da dureza, o corpo de prova foi colocado em uma superfície plana e em seguida pressionou-se o durômetro sobre a amostra.

A Figura 12 a seguir apresenta o equipamento utilizado para medição de dureza.

**Figura 12** – Durômetro shore A



Fonte: O autor.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de abrasão teve como objetivo a verificação de resistência do solado de poliuretano e do solado de borracha nitrílica em atrito com uma superfície abrasiva, de forma que esta superfície se moveu ao longo da amostra do solado, forçando-os uns contra os outros. Os testes foram realizados em triplicata, e os resultados obtidos foram de grande importância para apresentar a maior resistência oferecida pelo poliuretano em relação a borracha. Na Figura 13 abaixo, podemos observar a realização do teste de abrasão, onde a lixa está em movimento contra o corpo de prova que se encontra preso no suporte.

**Figura 13** – Teste de abrasão



Fonte: O autor.

Os resultados obtidos mostram a melhor performance do PU, onde, através dos cálculos encontramos um menor desgaste.

**Tabela 1** - Resultados de abrasividade

<b>Amostras</b>	<b>Peso inicial (g)</b>	<b>Após abrasão (g)</b>	<b>Desgaste (g)</b>
Padrão	2,0907	1,8914	0,1993
PU 1	1,4983	1,4597	0,0386
PU 2	1,5386	1,5014	0,0372
PU 3	1,5115	1,4702	0,0413
NBR 1	1,8604	1,6506	0,2098
NBR 2	1,8159	1,6034	0,2125
NBR 3	1,7447	1,5342	0,2105

Fonte: O autor

#### **Abrasividade da lixa:**

$$S = P_0 - P_f \times 1000 \rightarrow S = 2,0907 - 1,8914 \times 1000$$

$$S = 199,3$$

O resultado encontrado para abrasividade da lixa está dentro do especificado para continuidade dos testes.

#### **Amostras de poliuretano:**

$$\text{Amostra 1: } A = \frac{P_0 - P_f \times S_0 \times 1000}{\mu \times S} \rightarrow \frac{1,4983 - 1,4597 \times 200 \times 1000}{0,995 \times 199,3} \rightarrow A = \mathbf{38,93}$$

$$\text{Amostra 2: } A = \frac{P_0 - P_f \times S_0 \times 1000}{\mu \times S} \rightarrow \frac{1,5386 - 1,5014 \times 200 \times 1000}{0,995 \times 199,3} \rightarrow A = \mathbf{37,51}$$

$$\text{Amostra 3: } A = \frac{P_0 - P_f \times S_0 \times 1000}{\mu \times S} \rightarrow \frac{1,5115 - 1,4702 \times 200 \times 1000}{0,995 \times 199,3} \rightarrow A = \mathbf{41,65}$$

**Média:**  $A = 39,36$

### Amostras de borracha:

$$\text{Amostra 1: } A = \frac{P_0 - P_f \times S_0 \times 1000}{\mu \times S} \rightarrow \frac{1,8604 - 1,6506 \times 200 \times 1000}{1,007 \times 199,3} \rightarrow A = 209,07$$

$$\text{Amostra 2: } A = \frac{P_0 - P_f \times S_0 \times 1000}{\mu \times S} \rightarrow \frac{1,8159 - 1,6034 \times 200 \times 1000}{1,007 \times 199,3} \rightarrow A = 211,76$$

$$\text{Amostra 3: } A = \frac{P_0 - P_f \times S_0 \times 1000}{\mu \times S} \rightarrow \frac{1,7447 - 1,5342 \times 200 \times 1000}{1,007 \times 199,3} \rightarrow A = 209,77$$

**Média:**  $A = 210,20$

Com o objetivo de verificar se houve deformações ou rupturas dos materiais, as amostras foram submetidas a uma série de flexões em 90°, onde o equipamento simula o desgaste dos solados com o tempo de uso. As amostras foram submetidas a uma série de 35.000 flexões com angulação de 90°. Na Figura 14 a seguir, é apresentada as amostras sendo flexionadas no equipamento.

**Figura 14** – Teste de flexão



Fonte: O autor.

No teste de flexão, o resultado é apenas visual e não se observou nenhum tipo de deformação nos dois materiais utilizados.

A análise de densidade, teve como objetivo mostrar as diferenças entre os dois materiais devido suas propriedades, onde o resultado obtido mostrou que o solado de poliuretano apresentou uma leve diferença com relação a borracha. Abaixo podemos verificar os resultados obtidos a partir dos corpos de prova retirados dos solados.

Densidade do poliuretano:

$$D = \frac{m}{v} \rightarrow \frac{0,4796}{0,4820} \rightarrow D = 0,995 \text{ g/cm}^3$$

Densidade da borracha:

$$D = \frac{m}{v} \rightarrow \frac{1,1194}{1,1115} \rightarrow D = 1,007 \text{ g/cm}^3$$

A análise para medição da dureza foi realizada com um durômetro manual de medição Shore A, onde foi encontrado um resultado de 58 shore A para o solado de poliuretano e 69 shore A para a borracha nitrílica (Figura 15). Na escala exemplificada da Figura 16, podemos verificar que o solado de poliuretano se encontra em uma escala um pouco abaixo da dureza utilizada nos pneus. Já o solado de borracha, se encontra com uma dureza um pouco maior do que a utilizada em banda de rodagens de pneus.

**Figura 15** – Dureza poliuretano x dureza borracha nitrílica



Fonte: O autor.

Em relação a dureza encontrada nas amostras de solados, entende-se que o solado de poliuretano oferece melhor conforto, causando menos impacto no contato direto com o solo, proporcionando também um melhor conforto para o usuário.

Para conhecimento, a Figura 16 a seguir nos apresenta escalas já conhecidas de determinados produtos.

**Figura 16** – Escala de dureza

ELASTÔMEROS DE POLIURETANO	ESCALA DE DUREZA			PLÁSTICOS E BORRACHAS NATURAIS CONVENCIONAIS
	Durometro Shore A	Durometro Shore D	Rockwell R	
			150	
			140	FENÓLICAS
			130	
			120	ACRÍLICAS
			110	POLICARBONATO
			100	
ROLOS PARA INDÚSTRIA DE CELULOSE		80	90	NYLON
		70		
			70	POLIESTIRENO
		60		
RASPADORES	95		50	POLIPROPILENO
MARTELOS	90	50		
PENEIRAS PARA MINERAÇÃO e AMORTECEDORES	80	40		
		30		
	70			
	60			BANDA DE RODAGEM DE PNEUS
VEDAÇÕES	50			REVESTIMENTOS
	40			
ROLOS DE IMPRESSÃO	30			
	20			ELÁSTICOS

Fonte: Modificado de Catálogo Imuthane™ & Versathane® Coim Brasil Ltda. 10/2011.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento do presente estudo possibilitou uma análise sobre as diferenças entre os materiais aqui estudados: o poliuretano (PU) e a borracha nitrílica (NBR), onde os mesmos foram comparados por meio de testes físicos, conseguindo assim, verificar as diferenças de performance, e através de diferentes recursos didáticos, foi possível avaliar o benefício que o poliuretano pode trazer para o meio ambiente.

De um modo geral, o PU apresentou vantagem sobre a NBR, comprovando ser uma melhor opção para o consumidor. A partir dos experimentos realizados, foi possível verificar sua superioridade sobre a NBR, pois ele possui conforto, flexibilidade e proporciona uma durabilidade superior ao solado de borracha, devido sua menor abrasividade.

A abrasão foi o teste que mostrou a principal diferença entre os produtos estudados, onde o PU apresentou uma média de abrasividade cinco vezes menor em relação a NBR, demonstrando claramente a maior resistência do PU.

No teste de flexão, que simula passos de uma pessoa, os dois tipos de solas não apresentaram nenhum tipo de deformação, mostrando que ambos os materiais possuem uma excelente maleabilidade.

O teste de densidade demonstrou que os dois solados possuem levezas semelhantes, já que o solado de PU apresentou uma densidade de  $0,995 \text{ g/cm}^3$  e a amostra do solado de NBR densidade de  $1,007 \text{ g/cm}^3$ . Essa pequena diferença não é perceptível para o consumidor.

Outro ponto estudado foi o processo de hidrólise que ocorre em solados de PU produzidos a partir de uma resina poliéster, pois, devido a estrutura de sua cadeia, a umidade presente no ar e o calor do ambiente fazem com que ocorra uma reação natural, quebrando a estrutura do PU e fazendo com que o mesmo sofra “ataque” da água com maior facilidade, sofrendo uma degradação mais acelerada do que em relação à estrutura da borracha nitrílica. Com isso, o PU pode trazer um grande ganho para o meio ambiente, devido as reações naturais que ocasionam sua degradação em um período aproximado de seis anos, bem inferior ao da borracha.

Como mostrado na Figura 8, podemos destacar também as bactérias presentes no couro utilizados nos sapatos, onde, as enzimas agem em conjunto com a água. Esse processo natural pode ter início em dois anos. Estudos realizados até o momento para a NBR não conseguiram definir com exatidão o tempo necessário para que a mesma sofra esse processo por completo, porém, estima-se que pode ultrapassar os 400 anos para que ela se degrade.



O aspecto estudado pode causar discussões no mercado calçadista, pois trata-se de um material mais resistente ao oferecido atualmente, e isso poderia acarretar em uma diminuição de suas vendas, já que o solado em uso, teria uma durabilidade maior para o consumidor.

Dada a importância do tema, acredita-se que é necessário um aprimoramento nos processos de produção calçadista, procurando melhorar a qualidade do produto para o cliente e minimizar o impacto ambiental. Como sabemos, o descarte incorreto dos materiais traz grandes impactos ambientais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Catálogo Imuthane™ & Versathane® Coim Brasil Ltda. 10/2011.

CONAB. Borracha Natural. Disponível em [https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuário-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-borracha-natural/item/download/25313\\_c4ab0eae0fb20f2b59832beb2e170253](https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuário-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-borracha-natural/item/download/25313_c4ab0eae0fb20f2b59832beb2e170253). Acesso em 06 de outubro de 2019.

CTB. Borracha. Disponível em <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/aplicacoes/calçado/materiais-para-o-fabrico-de-calçado/borracha/>. Acesso em 14 de abril de 2019.

ELASTOTEC. Copolímeros Butadieno Acrilonitrila NBR. Disponível em [http://www.elastotec.com.br/publicacoes\\_tecnicas/ELASTOTEC\\_Borracha\\_Nitrilica.pdf](http://www.elastotec.com.br/publicacoes_tecnicas/ELASTOTEC_Borracha_Nitrilica.pdf). Acesso em 05 de outubro de 2019.

FLEXBAUER, Soluções em poliuretano, Poliuretano. Disponível em: <http://www.flexbauer.com.br/poliuretano>. Acesso em 29 de setembro de 2018.

FLEXÍVEL. O mercado brasileiro do poliuretano. Disponível em <https://flexivelpu.com.br/blog/o-mercado-brasileiro-do-poliuretano/>. Acesso em 07 de abril de 2019.

FLEXÍVEL. Poliuretano. Disponível em <https://flexivelpu.com.br/blog/sistemas-de-poliuretano/>. Acesso em 07 de abril de 2019.

FLEXÍVEL. Poliuretano. Disponível em <https://flexivelpu.com.br/blog/vantagens-do-pu-melhor-que-metal-plastico-e-borracha/>. Acesso em 07 de abril de 2019.

FRAGMAQ. Descubra o tempo de decomposição dos materiais no meio ambiente. Disponível em <https://www.fragmaq.com.br/blog/ descubra-decomposicao-materiais-meio-ambiente/>. Acesso em 11 de outubro de 2019.

GOMES, M. M., RUBBERPEDIA, Borracha Nitrílica (NBR). Disponível em <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-nitrilica.php>. Acesso em 13 de abril de 2019.

HAMESTER. Letícia S. et al. Pré-polímeros de PU de alta funcionalidade a partir de poliéter diol. Disponível em <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/1276.pdf>. Acesso em 11 de outubro de 2019.

Manual de instrução de trabalho COIM BRASIL LTDA. (ATE-IT-01-Rev.04, 2019).

Manual de instrução de trabalho COIM BRASIL LTDA. (ATE-IT-02-Rev.04, 2019).

Manual de instrução de trabalho COIM BRASIL LTDA. (ATE-IT-05-Rev.03, 2019).

Manual de instrução de trabalho COIM BRASIL LTDA. (PRO-S-IT-02-Rev.05, 2018).

Manual de instrução de trabalho COIM BRASIL LTDA. (PRO-S-IT-05-Rev.04, 2018).

POLYURETHANES. Polyurethanes. Disponível em <https://www.pslc.ws/macrog/urethane.htm>. Acesso em 10 de março de 2019.

SMITH, Tony. Guia para tipos de sola. **Revista Satra bulletin international**. Inglaterra, p. 13-15, novembro de 2006.

The Essential Chemical Industry. Polyurethanes. Disponível em <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyurethane.html>. Acesso em 11 de outubro de 2019.

ULRICH, Henri. **Química e tecnologia dos isocianatos**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2001.

VILAR, Walter. Artigo técnico analisa a indústria de poliuretanos. Disponível em [https://www.crq4.org.br/informativomat\\_377](https://www.crq4.org.br/informativomat_377). Acesso em 11 de outubro de 2019.

VILAR, Walter. **QUÍMICA E TECNOLOGIA DOS POLIURETANOS**. Fundamentos & matérias-primas – I reagentes, 1.3.2 – Polióis Poliésteres. 3 ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004. Disponível em <https://www.poliuretanos.com.br/Cap1/15Poliois.htm>. Acesso em 02 de março de 2019.

VILAR, Walter. **QUÍMICA E TECNOLOGIA DOS POLIURETANOS**. Fundamentos & matérias-primas – I reagentes, 1.3.2.1 – Polióis poliésteres alifáticos. 3 ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004. Disponível em <https://www.poliuretanos.com.br/Cap1/15Poliois.htm>. Acesso em 02 de março de 2019.

VILAR, Walter. **QUÍMICA E TECNOLOGIA DOS POLIURETANOS**. Fundamentos & matérias-primas – I reagentes, 1.2.3 – Isocianatos comerciais. 3 ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004. Disponível em <http://poliuretanos.com.br/Cap1/132comerciais.htm>. Acesso em 02 de março de 2019.

VILAR, Walter. **QUÍMICA E TECNOLOGIA DOS POLIURETANOS** Capítulo 4 – Poliuretanos moldados, 4.1 – Introdução. 3 ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004. Disponível em <<https://www.poliuretanos.com.br/Cap4/41moldados.htm>>. Acesso em 10 de outubro de 2019.

VILAR, Walter. **QUÍMICA E TECNOLOGIA DOS POLIURETANOS** Capítulo 4 – Poliuretanos moldados, 4.2 – Processos de fabricação. 3 ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004. Disponível em <<https://www.poliuretanos.com.br/Cap4/41moldados.htm#processo>>. Acesso em 10 de outubro de 2019.

VILAR, Walter. **QUÍMICA E TECNOLOGIA DOS POLIURETANOS** Capítulo 4 - Poliuretanos moldados, 4.8 – Calçados. 3 ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004. Disponível em <<https://www.poliuretanos.com.br/Cap4/48Calçados.htm>>. Acesso em 18 de novembro de 2018.

VILAR, Walter. **QUÍMICA E TECNOLOGIA DOS POLIURETANOS** Capítulo 4 - Poliuretanos moldados, 4.8.2 – Processos de fabricação calçados. 3 ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004. Disponível em <<https://www.poliuretanos.com.br/Cap4/482Calçadosprocesso.htm>>. Acesso em 18 de novembro de 2018.