



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

MARIA BEATRIZ BARBOSA ADERALDO

**INFLUÊNCIA DE CATALISADOR AMÍNICO TRIETILENODIAMINA 33% NAS
PROPRIEDADES DE BLOCOS DE ESPUMAS DE POLIURETANO EM UMA
INDÚSTRIA DE BOJOS.**

FORTALEZA

2018

MARIA BEATRIZ BARBOSA ADERALDO

INFLUÊNCIA DE CATALISADOR AMÍNICO TRIETILENODIAMINA 33% NAS
PROPRIEDADES DE BLOCOS DE ESPUMAS DE POLIURETANO EM UMA
INDÚSTRIA DE BOJOS.

Monografia apresentada ao Curso de
Engenharia Química da Universidade Federal
do Ceará, como requisito parcial à obtenção do
título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Eng. MSc. Larissa Pinto de Lima

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- Alí Aderaldo, Maria Beatriz Barbosa.
Influência de catalisador amínico trietilenodiamina 33% nas propriedades de blocos de espumas de poliuretano em uma indústria de bojos / Maria Beatriz Barbosa Aderaldo. – 2018.
50 f.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Química, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Me. Larissa Pinto de Lima.
1. Poliuretano. 2. Trietilenodiamina. 3. Espuma. I. Título.

CDD 660

MARIA BEATRIZ BARBOSA ADERALDO

INFLUÊNCIA DE CATALISADOR AMÍNICO TRIETILENODIAMINA 33% NAS
PROPRIEDADES DE BLOCOS DE ESPUMAS DE POLIURETANO EM UMA
INDÚSTRIA DE BOJOS: TEMPO DE CREME, ALTURA, RELAXAMENTO E
INCIDÊNCIA DE RACHOS.

Monografia apresentada ao Curso de
Engenharia Química da Universidade Federal
do Ceará, como requisito parcial à obtenção do
título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovada em: 25/06/2018.

BANCA EXAMINADORA

Enga. MSc. Larissa Pinto de Lima (Orientadora)
Delfa

Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Junior
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

À minha mãe, Edite.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Edite, que sempre acreditou em mim e em meu potencial. Minha maior motivação para nunca desistir e enfrentar todos os obstáculos.

À minha avó, por formar minha base, junto a minha mãe.

Agradecimentos especiais ao meu irmão, Matheus, por disponibilizar seu local de estudo e seu notebook incansáveis vezes, mesmo sem seu conhecimento e aprovação.

À minha grande parceira durante os anos de graduação, Alice, palavras não descrevem todo meu agradecimento por sua amizade, ajuda e companheirismo.

Aos meus amigos, Breno, Amanda, Naiara, Larissa, Juliana e Joana, pela amizade, estando presente em grandes momentos durante a graduação, principalmente nos momentos difíceis.

À Delfa, pela oportunidade de construir minha primeira experiência profissional e por meio desta, construir este projeto.

Aos meus colegas de trabalho, Carlos Alexandre, Juliano e Amanda, pela ajuda concedida nos experimentos e pela troca de conhecimento ao longo do projeto. E em especial ao Henrique, meu primeiro gestor, o qual foi significativo para meu conhecimento na área de poliuretano.

A todos que contribuíram de alguma forma para meu crescimento profissional ao longo de todos os anos de minha graduação.

RESUMO

A empresa Delfa Indústria e Comércio de Acessórios do Vestuário foi a precursora na fabricação de espumas de poliuretano de alta performance para bojos . Nos últimos meses, observa-se na Delfa uma alta taxa de não conformidades de blocos de espumas de poliuretano ocasionadas por rachos. Verificou-se que durante a fabricação dos blocos, a possível causa dos problemas poderiam ser ocasionados pelo excesso de catalisador amínico, no entanto, é desconhecida a influência do mesmo , pois a sua determinação na formulação é quantificada por uma relação puramente empírica, não havendo equação matemática para encontrar um valor adequado. Logo, o objetivo deste trabalho é identificar a influência de catalisador amínico na formulação do bloco de espuma de 35 kg/m³, que representa cerca de sessenta por cento da produção mensal, identificando o quão a trietilenodiamina 33% (TEDA) utilizada influencia na formulação em análise, e como a mesma interfere na incidência de rachos e nos padrões de qualidade da espuma na empresa (altura e relaxamento). Durante a reação de formação da espuma, a medida utilizada para mensurar a reatividade e velocidade das reações é o tempo de creme, que é o tempo em que o gás carbônico formado e/ou os agentes de expansão auxiliares se difundem para os pequenos núcleos originais de ar, dando a mistura uma aparência cremosa. O tempo de creme é uma característica importante de uma formulação e é influenciado por uma série de fatores, um deles é o nível de catalisador. Logo, também será analisada a faixa de tempo suficiente para a mistura se espalhar bem, preencher todo fundo do caixote, se estabilizar, cremar e iniciar o crescimento de forma uniforme e regular. Para análise da influência de TEDA, os experimentos foram realizados em um caixote cilíndrico de diâmetro de setenta centímetros, no qual a quantidade catalisadora foi variada entre 0,00 a 0,75 partes. Todos os resultados estão baseados em uma temperatura média das matérias-primas de 28,0°C. Encontrou-se as faixas ideais de TEDA, 0,06 a 0,35 partes de polioliol, assim como as faixas de altura, 52 e 53 centímetros, de relaxamento, na faixa de 4 a 7 centímetros e tempo de creme, na faixa de 10 a 14 segundos. A causa dos rachos ocasionados na empresa Delfa não são oriundos de excesso de catalisador amínico, visto que, para ser considerado em excesso, o mesmo teria que estar em uma faixa superior ou próximo a 0,70 partes. Na fórmulação padrão utilizada na empresa, as faixa de TEDA encontram-se na faixa de 0,05 e 0,20 partes.

Palavras-chave: Delfa. Poliuretano. Trietilenodiamina.

ABSTRACT

The company Delfa Indústria e Comércio de Garment Accessories was the precursor in the manufacture of high performance polyurethane foams for bulge. In recent months, a high rate of nonconformity of blocks of polyurethane foams caused by racks has been observed in Delfa. It was found that during the manufacture of the blocks, the possible cause of the problems could be caused by excess amine catalyst, however, the influence of the same is unknown, since its determination in the formulation is quantified by a purely empirical relation, and there is no mathematical equation to find an adequate value. Therefore, the objective of this work is to identify the influence of amine catalyst on the 35 kg / m³ foam block formulation, which represents about sixty percent of the monthly production, identifying how the 33% triethylenediamine used influences the formulation under analysis, and how it interferes with the incidence of cracks and foam quality standards in the company (height and relaxation). During the foam formation reaction, the measure used to measure the reactivity and speed of the reactions is the time of the cream, which is the time at which the formed carbonic gas and / or the auxiliary blowing agents diffuses into the small original cores of air, giving the mixture a creamy appearance. Cream time is an important feature of a formulation and is influenced by a number of factors, one of which is the level of catalyst. Soon, the range of time sufficient for the mixture to spread well, fill the entire bottom of the crate, stabilize, cremate and initiate growth evenly and evenly will be analyzed. In order to analyze the influence of TEDA, the experiments were carried out in a cylindrical box with a diameter of seventy centimeters, in which the catalyst amount was varied from 0.00 to 0.75 parts. All results are based on an average raw material temperature of 28.0 ° C. The optimal ranges of TEDA, 0.06 to 0.35 parts of polyol were found, as well as the bands of height, 52 and 53 centimeters, of relaxation, in the range of 4 to 7 centimeters and cream time, in the range of 10 to 14 seconds. The cause of the cracks caused by the Delfa company does not originate from excess amine catalyst, since, to be considered in excess, it would have to be in a range greater than 0.70 parts. In the standard formulation used in the company, the TEDA range is in the range of 0.05 and 0.10 parts.

Keywords: Delfa. Polyurethane. Triethylenediamine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma do processo descontínuo de fabricação de espumas de poliuretano.....	18
Figura 2 – Fórmulas estruturais dos isômeros de TDI.....	19
Figura 3 – Principais reações dos isocianatos.....	20
Figura 4 - Agitador de pás inclinadas (turbina).....	33
Figura 5 – Representação para referência de tamanho de bloco cilíndrico para produção e bloco utilizado para experimento.....	34
Figura 6 – Resultado do bloco de espuma do experimento N° 6.....	44
Figura 7 – Resultado de bloco de espuma do experimento N° 1.....	45
Figura 8 – Resultado de bloco de espuma do experimento N° 2.....	46
Figura 9 – Resultado de bloco de espuma do experimento N° 11.....	47

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Resultados experimentais da variação da quantidade de catalisador amínico na propriedade de altura final do bloco.....	40
Gráfico 2 – Resultado experimental da variação de quantidade de catalisador amínico na propriedade de tempo de creme.....	41
Gráfico 3 – Resultado experimental da variação da quantidade de catalisador amínico na propriedade de relaxamento.....	42
Gráfico 4 – Vetores representando a polimerização (azul) e a expansão (vermelho) em representação ideal.....	43
Gráfico 5 – Vetores representando a polimerização (azul) e a expansão (vermelho) em uma extensão ineficiente da reação de expansão	45
Gráfico 6 – Vetores representando a polimerização (azul) e a expansão (vermelho) em uma elevada extensão da reação de expansão.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Catalisadores amínicos e suas características.....	26
Tabela 2 – Faixas típicas dos produtos químicos utilizados em formulações convencionais de espumas flexíveis de poliuretano.....	29
Tabela 3 – Dimensionamento do caixote de produção e caixote do experimental.....	34
Tabela 4 – Formulação padrão da densidade 35 kg/m ³ e relações matemáticas.....	35
Tabela 5 – Formulação do experimento e relações matemáticas.....	37
Tabela 6 – Quantidade de catalisador amínico em cada experimento.....	38
Tabela 7 – Numeração dos experimentos e resultados de altura, relaxamento, tempo de creme e rachos.....	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CFC	Clorofluorocarbonetos
RIM	Moldagem por Injeção Reativa
TDI	Diisocianato de Tolueno
PU	Poliuretano
MDI	4,4 -difenilmetano diisocianato
TEA	Trietilamina
TEDA	Trietilenodiamina
RPM	Rotação por minuto
MTC	Massa Total Corrigida
Z	Fator de Caixote
DPG	Dipropilenoglicol

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Objetivos	15
1.1.1	Objetivo Geral	15
1.1.2	Objetivo Específico	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Histórico do Poliuretano	16
2.2	Processo Produtivo de Espumas Flexíveis	17
2.2.1	Processo descontínuo convencional	17
2.2.2	Processo Contínuo	18
2.3	Reagentes para síntese de PU's	19
2.3.1	Isocianatos	19
2.3.1.1	Reações dos isocianatos	20
2.3.1.1.1	Reações com álcoois	20
2.3.1.1.2	Reações com aminas	21
2.3.1.1.3	Reações com água	21
2.3.1.1.4	Reações com ureias e uretanas	21
2.3.1.1.5	Reações de condensação	22
2.3.2	Polióis	22
2.3.3	Catalisadores	23
2.3.3.1	Aminas terciárias	24
2.3.3.2	Catalisador organometálico	27
2.3.4	Surfactantes	27
2.3.5	Agentes de expansão	28
2.3.5.1	Agente de expansão químico	28
2.3.5.2	Agente de expansão físico	28
2.3.1.1.4	Reações com ureias e uretanas	28
2.4	Formulação de espumas de poliuretano	29
2.4.1	Relações matemáticas entre os componentes da formulação	29

2.5	Características de análise de qualidade na Delfa.....	32
2.5.1	<i>Creme e tempo de creme</i>	32
2.5.2	<i>Medida de altura e relaxamento</i>	32
3	METODOLOGIA	33
3.1	Processo de produção descontínuo	33
3.2	Dimensionamento da formulação para caixote de teste	33
3.3	Metodologia da variação da quantidade de TEDA	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	Influência de TEDA na propriedade de altura final	39
4.2	Influência de TEDA na propriedade de tempo de creme	40
4.3	Influência de TEDA na propriedade de relaxamento	41
4.4	Influência de TEDA na incidência de rachos	42
4.5	Experimentos com faixa ideal de TEDA	42
4.6	Experimentos com baixo teor de TEDA	44
4.7	Experimentos com alto teor de TEDA	46
5	CONCLUSÃO	48
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

1 INTRODUÇÃO

A empresa Delfa Indústria e Comercio de Acessórios do Vestuário foi a precursora na fabricação de espumas de poliuretano de alta performance para bojos. A mesma apresenta uma produção de 4.000.000 (quatro milhões) de pares de bojos e cerca de 1.400 blocos de espumas de poliuretano por mês.

Existem duas reações químicas principais que ocorrem ao mesmo tempo para que se possa obter uma espuma de poliuretano: uma reação de formação de um material plástico (polimerização) e a reação de crescimento (expansão) desse material que está se formando e que fornecerá o seu aspecto celular (alveolar). Essas duas reações precisam ocorrer de uma forma balanceada entre si, de modo que o material possa ser formado adequadamente. Qualquer perturbação no equilíbrio entre essas reações acarretará em má formação do bloco de espuma (defeitos), desde um colapso total, até um fechamento de bloco com possível encolhimento.

Nos anos de 2017 e 2018, a Delfa vem enfrentando problemas de não conformidades em blocos de espumas ocasionados por rachos e elevados índices provocam prejuízos financeiros a empresa. A densidade com maior volume de produção e defeitos é a de densidade 35 kg/m³. Cogita-se que uma das causas seria o excesso de catalisador amínico utilizado, a trietilenodiamina 33% (TEDA).

Segundo SANTOS (2016), excesso de catalisador de expansão (amina) pode provocar uma forte expansão, aumentando de forma significativa a pressão dos gases no interior das células que ainda não estão suficientemente estabilizadas e endurecidas para suportar tal pressão, gerando, assim, uma explosão antecipada dos gases que rompe a estrutura, não só das paredes, como das molduras celulares. Essa expansão provoca uma não conformidade no bloco, o qual é chamado de racho (grande fissura lisa, horizontal ou vertical no interior do bloco).

Devido à determinação de amina na formulação ser embasada mediante ao uso de experimentos, dado que não se utiliza de relação matemática para cálculo da quantidade do mesmo na Empresa, o estudo utilizado mostra-se fundamental para controle do processo descontínuo de fabricação de espumas de poliuretano.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Realizar estudo da influência de catalisador amínico, a trietilenodiamina 33%, na formulação do bloco de espuma de densidade de 35 kg/m³ nas propriedades de altura, relaxamento, tempo de creme e incidência de rachos.

1.1.2 Objetivos Específicos

A partir da definição do objetivo geral deste trabalho, este trabalho tem como objetivo específico definir faixas ideais, em partes de poliols, de trietilenodiamina 33% na formulação de densidade 35kg/m³.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Histórico do Poliuretano

O conhecimento de produção de ligações uretânicas surgiu em 1849, quando Wurts e Hofmann relataram pela primeira vez a reação entre um isocianato e um composto contendo grupo hidroxila (SERVES, 2007). Já em 1884, Hentschel mencionou a primeira síntese de isocianato através da fosgenação de amina, no qual ainda hoje ele é o único método de importância industrial para este tipo de síntese de aminas (VILAR, 2011). Em seguida, Otto Bayer et al., em 1937 utilizaram a reação de isocianato com grupo hidroxila para o desenvolvimento de poliuretanos (PU), reagindo um di-isocianato com glicóis, resultando, assim, em uma poli-adição (VILAR, 2011). É possível, também, sintetizar ligações uretânicas sem a utilização de isocianatos com a utilização de oligômeros que possuem grupos carbonatos cíclicos que devem reagir com diamina, ou também envolvendo reações vinil carbonatos com aminas (ROKICK; PIOTROWSA, 2002; MATSUMURA; SOEDA; TOSHIMA, 2006).

A descoberta somente teve aplicação comercial no século XX, após Otto Bayer desenvolver na Alemanha os primeiros polímeros de PU na década de 40. Nos anos 1950, descobriu-se a fórmula exata para a confecção de espumas diversas de PU: flexíveis para colchões ou rígidas para aplicações técnicas e comerciais. (SERVE, 2007).

A primeira fábrica de espuma flexível foi instalada na Alemanha no ano de 1952, e obtinham a espuma através da técnica “One Shot”, onde o polioli poliéster, di-isocianato, água, catalisadores e estabilizantes eram misturados em uma única etapa (SILVA, 2000). Segundo Silva (2000), nos anos de 1957 e 1958, a Dow Chemical Company, Union Carbide Corporation e Wyandotte Chemical Company viabilizaram o desenvolvimento da indústria de poliuretanos através da introdução dos polióis poliésteres. Utilizava-se ainda de catalisadores à base de estanho e aminas terciárias, e silicones especiais como estabilizadores (VILAR, 2011).

Em meados da década de 1950, ocorreu um avanço comercial com o desenvolvimento da espuma flexível. Na década de 1960, o uso do clorofluorocarbonetos (CFC) como agente de expansão na produção de espuma rígida resultou em uma extensa aplicação desse material como isolantes térmicos. A espuma semi-rígida, de base uretânica, revestida com material termoplástico, destinada à indústria automobilística, foi desenvolvida na década de 1970 e na

década de 1980, surgiu a moldagem por injeção reativa (RIM), com grande crescimento comercial. Na década de 1990, agravou-se o problema com o meio ambiente, que levou ao desenvolvimento da pesquisa voltada para a substituição do CFC, considerado danoso à camada de ozônio.

Os poliuretanos são uma classe notável de polímeros que exibem uma larga faixa de propriedades mecânicas, tornando-os muito versáteis. Dependendo do catalisador e dos monômeros utilizados, pode ser gerada uma grande variedade de materiais, com estrutura maciça ou celular.

2.2 Processo Produtivo de Espumas Flexíveis

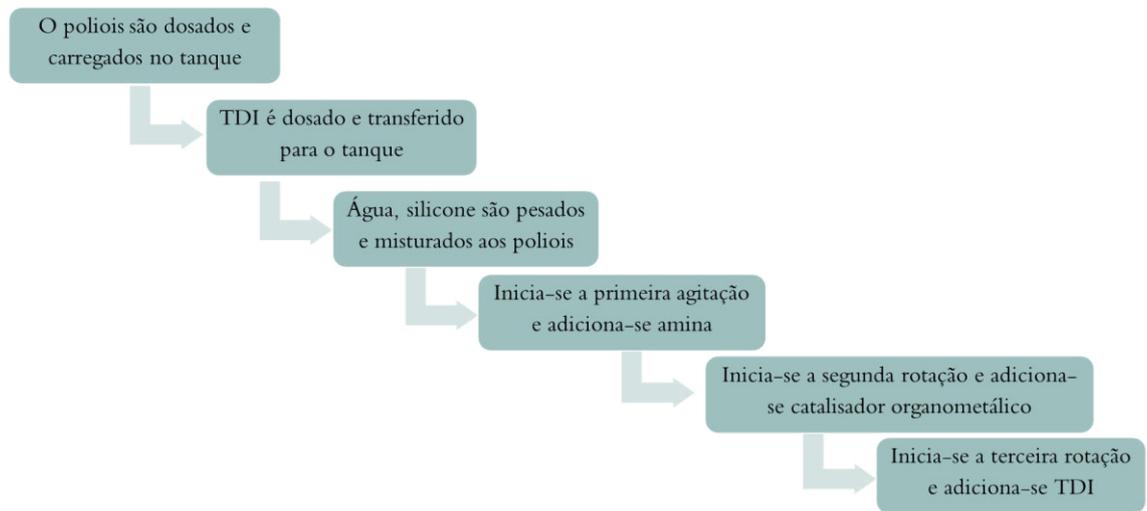
As espumas flexíveis em bloco são fabricadas, por processos contínuos ou descontínuos, como um produto semi-acabado que é cortado nas dimensões e formas desejadas. Desde os anos 50, na América do Norte e na Europa, as espumas flexíveis em bloco vêm sendo fabricadas com a utilização de equipamentos de espumação contínua, caros e sofisticados. Por outro lado, equipamentos baratos de espumação descontínua (caixote) são os mais utilizados na América do Sul, Ásia e África, devido ao menor investimento e possibilidade de fabricação de pequenas quantidades de uma grande variedade de tipos de espuma. Nos anos 90, foram desenvolvidos equipamentos de espumação contínua com variação da pressão (VPF), e recentemente, equipamentos de espumação descontínua com variação da pressão. Estes equipamentos permitem que pela variação da pressão, possam ser mudadas as densidades e as propriedades das espumas, a partir de uma mesma formulação (VILAR, 2011).

2.2.1 Processo descontínuo convencional

Neste processo, normalmente é feita uma mistura da massa reagente em um batedor (misturador) dotado de agitação mecânica eficiente. Em seguida, é feita a transferência rápida para um recipiente maior (caixote) cilíndrico ou retangular, antes de ocorrer aumento significativo da viscosidade da mistura. É importante evitar a formação de bolhas de ar, durante o vazamento da mistura, pois poderá acarretar falhas na estrutura da espuma. O crescimento da espuma é normalmente feito em um caixote de madeira ou metal, com superfícies planas laterais articuladas, e cobertas por um sistema de tampa móvel. O efeito da tampa móvel e o movimento viscoso, nas paredes do caixote levam à obtenção de espumas

com densidades maiores do que as que seriam obtidos pelo processo contínuo. O fluxograma do processo é definido na Figura 01.

Figura 01 - Fluxograma do processo descontínuo de fabricação de espumas de poliuretano.



Fonte: Do autor (2018).

2.2.2 Processo contínuo

Segundo VILAR (2011), existem diversos processos para a fabricação contínua de blocos dos diferentes tipos de espumas flexíveis, cada qual tendo suas vantagens e diferenças quanto à conversão e eficiência. Por exemplo, as espumas de poliéter de grau mobília são produzidas mais eficazmente em máquinas Maxfoam ou Vertifoam. As espumas de poliéter de grau técnico são mais bem produzidas por derramamento em máquinas Maxfoam ou Convencionais. As espumas de poliéster de grau standard são fabricadas mais eficazmente nas máquinas Convencionais. As espumas de poliéster de grau técnico e automobilístico são mais bem fabricadas por derramamento em máquinas Convencionais. Finalmente, uma combinação das tecnologias Maxfoam e Convencional, na máquina do tipo Ultima permite a produção de toda a gama de espumas de poliéter e de poliéster.

A produção contínua de blocos de espuma flexível consiste nas seguintes etapas de armazenagem e condicionamento térmico das matérias-primas, em seguida há a medição e mistura dos componentes, a formação do bloco, cura e acabamento.

2.3 Reagentes para síntese de PU's

2.3.1 Isocianatos

Os isocianatos são compostos onde o átomo de carbono apresenta-se como um centro deficitário de elétrons, o que torna estes compostos altamente reativos e suscetíveis a reações nucleofílicas. Os isocianatos reagem com compostos que apresentam na cadeia átomos de hidrogênio ativos, como grupos hidroxila de álcoois primários ou secundários e amins primárias ou secundárias, formando respectivamente ligações uretana e uréia.

Os isocianatos usados na indústria de poliuretanos têm, pelo menos, dois grupos isocianato (NCO). O isocianato usado na maioria das espumas flexíveis é o diisocianato de tolueno - TDI. O diisocianato de tolueno apresenta formas isômeras representadas na Figura 02.

Figura 02 - Fórmulas estruturais dos isômeros de TDI.



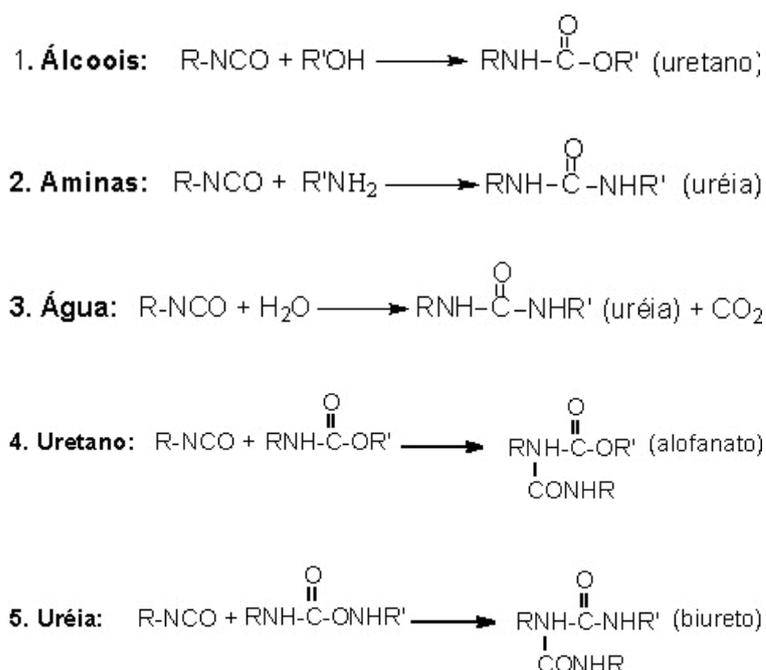
Fonte: Univar Polyurethane (2016)

Normalmente, na indústria, o TDI 80/20 é conhecido, simplesmente, por TDI. Portanto todas as formulações que mencionam TDI como isocianato devem ser entendidas como sendo baseadas no TDI 80/20.

2.3.1.1 Reações dos isocianatos

Na tecnologia dos PUs existem cinco reações principais dos isocianatos representada na Figura 03 com: a primeira de polióis formando poliuretanos; a segunda de amins dando poliuréias; a terceira de água originando poliuréia e liberando gás carbônico, que é o principal agente de expansão nas espumas de PU; a quarta, grupos uretano e a quinta a uréia resultando na formação de ligações cruzadas alofanato e biureto, respectivamente.

Figura 03 - Principais reações dos isocianatos.



Fonte: VILAR (2011).

2.3.1.1.1 Reações com álcoois

A reação de polimerização, entre um álcool e um isocianato formando o PU é exotérmica e libera cerca de 24 kcal/mol de uretano formado. A reação dos isocianatos com álcoois é uma reação de velocidade moderada sendo normalmente catalisada por bases, principalmente as amins terciárias e organometais. A estrutura dos compostos influencia a reatividade e as hidroxilas primárias, secundárias e terciárias têm reatividade decrescente devido ao efeito estérico dos grupos vizinhos. A basicidade das amins exerce forte efeito catalítico nas reações dos isocianatos, portanto, os compostos hidroxilados usados como

extensores de cadeia ou formadores de ligações cruzadas, que contenham grupamentos amino terciários como a trietanolamina apresentam efeito catalítico.

2.3.1.1.2 Reações com aminas

A reação dos isocianatos com aminas, formando poliuréias, é muito rápida e não necessita de catálise. Aminas alifáticas reagem mais rapidamente do que as aminas aromáticas de menor basicidade, desde que não haja impedimento estérico muito significativo. As aminas aromáticas serão tão menos reativas quanto maior a eletronegatividade dos substituintes do anel aromático. Em adição aos efeitos eletrônicos que influenciam a basicidade do nitrogênio amínico, o efeito estérico é um fator importante. Os substituintes na posição orto, da mesma forma que no caso dos isocianatos retardam fortemente a velocidade de reação.

2.3.1.1.3 Reação com a água

Segundo Vilar (2011), reação de expansão, dos isocianatos com água resulta na formação de uréia e gás carbônico. Esta reação é de extrema importância na fabricação das espumas de PU, onde a difusão do gás carbônico para as bolhas de ar previamente nucleadas causa a expansão da espuma. A reação é bastante exotérmica e desprende cerca de 47 kcal/mol de água. A velocidade da reação do isocianato com a água é comparável à velocidade da reação do isocianato com álcool primário, porém muito menor que a velocidade da reação do isocianato com amina. A reação de isocianatos com água é catalisada por aminas terciárias e ocorre em duas etapas. Inicialmente é formado o ácido carbâmico que se decompõe em gás carbônico e na amina correspondente. Esta reage imediatamente com o diisocianato, formando uréia.

2.3.1.1.4 Reações com uréias e uretanos

Os hidrogênios dos grupos uretano e uréia também podem reagir com o NCO formando respectivamente ligações cruzadas alofanato e biureto. Estas reações são reversíveis e ocorrem em temperaturas superiores a 110°C, podendo ser classificadas como lenta e muito lenta, respectivamente, quando não catalisadas. Elas ocorrem principalmente na pós-cura dos PUs, onde estes permanecem por longo tempo em temperaturas elevadas, como por exemplo: 22 horas a 70°C, ou dias à temperatura ambiente, dependendo do sistema empregado.

2.3.1.1.5 Reações de condensação

Os isocianatos também podem reagir entre si formando dímeros, trímeros (isocianuratos), polímeros, carbodiimidas e uretanoiminas. A dimerização do isocianato para formar uretidinadionas deve ser conduzida em temperaturas baixas devido à sua instabilidade térmica, o que explica porque a dimerização dos isocianatos é limitada aos mais reativos, como os isocianatos aromáticos. A trimerização dos isocianatos é de grande importância comercial, principalmente a do MDI para formar poliisocianuratos muito utilizados nas espumas rígidas. A formação das carbodiimidas e a subsequente reação com o excesso de isocianato para formar uretanoiminas são também de grande importância técnica na modificação do 4,4-difenilmetano diisocianato (MDI) puro, para formar uma mistura líquida com ponto de fusão inferior a 20°C.

2.3.2 Polióis

Os principais polióis utilizados na fabricação das espumas flexíveis convencionais e de alta resiliência são os polióis poliéteres, polióis poliméricos de diferentes estruturas, polióis poliésteres, óleo de mamona e outros polióis obtidos a partir de óleos vegetais (VILAR, 2011). Os polióis são produtos da formulação mais importantes para a características finais das espumas (propriedades mecânicas).

Os polióis poliéteres são álcoois polifuncionais contendo uma cadeia polimérica com ligações éter C – O – C (SILVA, 2000). O polioli poliéter deve ter funcionalidade entre 2 e 3, seu peso molecular pode variar entre 3000 e 6000 (VILAR, 2011). Podem ser formados pela adição do óxido de etileno ou óxido de propileno a moléculas polifuncionais e são bastante utilizados devido à disponibilidade de ampla faixa de massa molar e características como viscosidade, composição e funcionalidade (LIMA, 2007).

Os polióis poliéteres apresentam baixa viscosidade e são utilizados em sistemas livre de solventes, apresentam boa estabilidade à hidrólise e tem como restrição a baixa estabilidade ao ar atmosférico (LIMA, 2007). Segundo Lima (2007), os polióis poliéteres podem também apresentar baixa temperatura de transição vítrea devido à flexibilidade de sua cadeia carbônica, o que confere aos poliuretanos sintetizados flexibilidade a baixa temperatura.

Os polióis poliéteres convencionais podem ser modificados com polímeros orgânicos para dar origem a produtos mais viscosos, de coloração branca a amarela, que são muito eficazes para melhorar as propriedades físicas, em particular o suporte de carga, das espumas de poliuretano. Os polióis copoliméricos são compostos contendo dispersões copoliméricas estáveis de estireno e acrilonitrila em polióis poliéteres. São também denominados polióis poliméricos ou polióis grafitizados.

O poliol poliéster é formado através da policondensação de ácidos policarboxílicos com excesso de polióis (LIMA, 2007). As espumas fabricadas com poliol poliéster são o segundo grupo mais importante e quando usado para a fabricação da espuma flexível esta apresenta as seguintes características em relação à fabricada com poliol poliéter: estrutura celular regular e controle preciso do tamanho de célula; maior resistência ao fluxo de ar, e então melhor absorção acústica; maior resistência mecânica; maior histerese e menor elasticidade, e então melhor absorção de choque; menos afetada por solventes orgânicos e detergentes, porém mais rapidamente afetada por água e calor (hidrólise) e por fim taxa de oxidação mais lenta (VILAR, 2011), essas características devem-se pela maior compatibilidade dos segmentos flexíveis polares do poliol poliéster juntamente com os segmentos rígidos do polímero resultando na formação de blocos rígidos cristalinos pequenos, porém melhores distribuídos na matriz polimérica (PACHECO, 2006). Com a alta viscosidade do poliol poliéster e sua rápida polimerização ele pode facilitar a estabilização da espuma em crescimento e sendo bastante reativo é suficiente para o emprego de catalisadores menos efetivos, a base de aminas terciárias (VILAR, 1999). Segundo Vilar (2011), as propriedades das espumas dependem da estrutura do poliol poliéster usado e a adição do poliol poliéster altamente ramificado conduz a obtenção de espumas semi-rígida.

2.3.3 Catalisadores

Um catalisador atua por meio da formação de estados de transição com grande redução da energia de ativação para que as reações se processem.

Catalisadores são, portanto, as substâncias utilizadas para acelerar e balancear as velocidades das reações que ocorrem na formação do poliuretano (polimerização e expansão). Essas reações devem ter velocidades balanceadas para permitir a formação de uma boa espuma. Se a polimerização ocorrer muito rapidamente, as paredes das células estarão excessivamente fortes para serem rompidas pelo gás formado, resultado em células fechadas.

Ao contrário, se a geração do gás for muito rápida, se a geração do gás for muito rápida, as paredes das células e a estrutura do polímero estarão muito fracas para suportar a pressão do gás, podendo ocorrer rachos ou colapsos.

Os catalisadores apresentam seletividade quando diferentes reações químicas ocorrem ao mesmo tempo como no caso dos PU's. As aminas terciárias são usadas na catálise da reação do isocianato com o polioliol formando o PU, e na catálise da reação de expansão, do isocianato com a água, formando poliuréia e gás carbônico. Os catalisadores organometálicos são principalmente empregados na catálise da reação de polimerização do isocianato com o polioliol. Sais de metais alcalinos de ácidos carboxílicos, fenóis e derivados simétricos de triazinas são utilizados para catalisar a reação de polimerização de isocianatos e formação de isocianuratos. As propriedades finais dos PU's são dependentes das ligações uretano, uréia, alofanato, biureto, isocianurato, etc., ao longo da cadeia polimérica. Por sua vez, estas ligações são dependentes do tipo e concentração do catalisador ou mistura de catalisadores empregados. Isto significa que os catalisadores exercem considerável influência nas propriedades finais dos PU's, devido ao fato destas propriedades estarem relacionadas à composição do esqueleto macromolecular, que é dependente do encadeamento das matérias-primas (VILAR, 2009).

2.3.3.1 Aminas Terciárias

O mecanismo da amina terciária envolve a doação de elétrons pelo nitrogênio terciário para o carbono do grupo isocianato, formando um complexo intermediário (estado de transição). O efeito catalítico é aumentado pela basicidade e reduzido pelo impedimento estérico do nitrogênio amínico. As aminas terciárias mais usadas como catalisadores em espumas de PU, podem ser classificadas de acordo com a sua estrutura como catalisador de: gelificação ou polimerização; expansão; ação retardada; cura da pele; e reativos

Catalisadores de gelificação promovem a reação entre o isocianato e o polioliol, formando o PU. São aminas terciárias com o par de elétrons no átomo de nitrogênio disponíveis para a ativação da ligação C=N do grupo isocianato. Após a ativação o complexo reage imediatamente com o hidrogênio ativo da hidroxila do polioliol.

Catalisadores de expansão são mais seletivos na catálise da reação do isocianato com a água, resultando na formação de uréia e liberação de gás carbônico, que serve como agente de

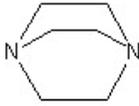
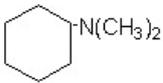
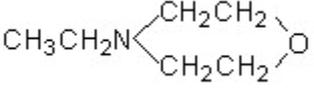
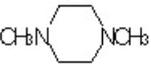
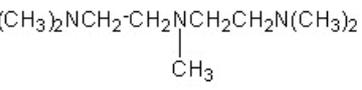
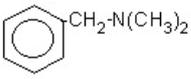
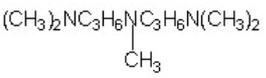
expansão da espuma. Estes catalisadores são aminas alifáticas terciárias, não impedidas estericamente, com grupos etileno entre dois centros ativos (N ou O). Estes catalisadores formam quelato com a água e a tornam mais reativa.

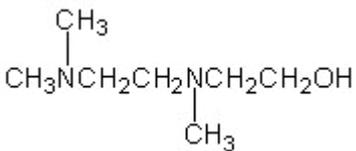
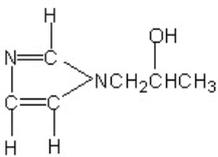
Catalisadores de ação retardada são aplicados para melhorar o escoamento da massa reagente e permitir um melhor preenchimento do molde, aliado a uma cura rápida, podem ser usados os catalisadores de ação retardada. Quando a velocidade inicial de crescimento da espuma é grande, deve-se empregar catalisador de expansão retardada. Por outro lado, deve-se usar um catalisador de gelificação retardada, quando a velocidade da polimerização e viscosidade da massa for elevada. Os catalisadores de ação retardada consistem de aminas terciárias bloqueadas com ácidos carboxílicos, como o ácido 2-etilhexanóico, etc, que reagem com as aminas terciárias para formar sais, que exibem pouca ou nenhuma atividade catalítica. O catalisador é composto do sal e mais amina, para iniciar a reação de polimerização. Com a elevação da temperatura, devido a exotermia da formação do PU, o equilíbrio da reação é revertido com a liberação da amina terciária. Ácidos fortes requerem temperaturas de desbloqueio maior do que os fracos. Nas aplicações comerciais a temperatura de desbloqueio situa-se entre 30°C e 60°C. O ácido orgânico, que é liberado, reage com o isocianato formando gás carbônico e monóxido de carbono, fornecendo uma fonte auxiliar de agente de expansão, e é normalmente obtida uma espuma menos densa e com células mais abertas.

Catalisadores de cura de pele são utilizados para promover a cura da superfície da espuma, reduzindo o tempo de pega. Existem duas categorias. A primeira inclui aminas terciárias de alta pressão de vapor, que são volatilizadas durante o crescimento da espuma concentrando-se na superfície mais fria do molde e, desta forma, promovendo um maior efeito catalítico na superfície da espuma. Exemplos típicos destas aminas são a trietilamina (TEA), N-metilmorfolina (NMM), e N-etilmorfolina (NEM). O segundo grupo inclui aminas terciárias que são incompatíveis com a espuma em crescimento e migram para a superfície do molde apresentando então, o mesmo efeito catalítico adicional anteriormente mencionado. Aminas típicas desta categoria são as morfolinas modificadas.

Os tipos de catalisadores amínicos, suas características e aplicações são mostradas na Tabela 01.

Tabela 01 - Catalisadores amínicos e suas características.

Catalisador	Características/Aplicação
1. N,N-dimetiletanolamina (DMEA) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Catalisador reativo de expansão, líquido de baixo custo, pouco odor, empregado em espumas flexíveis e rígidas.
2. Diaminobisciclooctano (DABCO) ou trietileno diamina (TEDA) 	Catalisador de gelificação, sólido solúvel em água, glicóis e poliéteres, usado em todos os tipos de PU's.
3. N,N-dimetilciclohexilamina (DMCHA) 	Líquido de odor intenso e baixo custo usado em espumas rígidas, levando a um balanço adequado das reações de gelificação e expansão.
4. bis-(2-dimetilaminoetil) éter (BDMAEE) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Excelente catalisador de expansão, líquido de pouco odor, utilizado em espumas flexíveis em bloco e moldadas.
5. bis-(2-dimetilaminoetil) éter etoxilada (BDMAEEE) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Amina reativa de expansão usada em espumas flexíveis moldadas
6. 2-(2-dimetilaminoetoxi)-etanol (DMAEE) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Amina reativa de expansão usada em espumas flexíveis de baixa densidade
7. N-etilmorfolina 	Catalisador de cura da pele. Líquido volátil de odor característico com baixa viscosidade usado em espumas flexíveis moldadas.
8. N,N'-dimetilpiperazina 	Catalisador de cura da pele utilizado em espumas flexíveis, semi-rígidas e moldagem por injeção e reação (RIM).
9. N,N,N',N',N''-pentametildietilenotriamina (PMDETA) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 	Catalisador de expansão usado em espumas flexíveis e semi-rígidas e rígidas. Devido à preferência pela reação isocianato/água proporciona excelente fluidez no início da reação.
10. N,N-dimetilbenzilamina (DMBA) 	Líquido com odor característico empregado em espumas (flexíveis, semi-rígidas, e pele integral) de polioli poliéster, e na fabricação de espumas rígidas.
11. N,N,N',N'',N'''-Pentametildipropilenotriamina (PMDPTA) $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 	Líquido com forte odor amoniacal usado em espuma em bloco de polioli poliéster, semi-rígida, e rígida com melhor fluidez que outros catalisadores de gelificação.
12. N,N,N'-Trimetilaminoetiletanolamina (TMAEEA)	Catalisador reativo de expansão empregado em espumas flexíveis de alta resiliência e microcelulares.

	
<p>13. 1-(2-hidroxipropil) imidazol (HPI)</p> 	<p>Catalisador reativo de gelificação usado em espuma rígida de baixa densidade a base de polioli poliéter</p>

Fonte: VILAR (2011).

2.3.3.2 Catalisador organometálico

A função básica do catalisador organometálico é a reação do polioli com o isocianato, além do balanço da polimerização que age no crescimento e endurecimento da estrutura química da espuma e também o de controlar a quantidade de células abertas, porque quando em excesso, fecha as mesmas e não tem a passagem de ar (SILVA, 2000).

A indústria de PU emprega catalisadores organometálicos que possuem forte efeito na reação de polimerização. Compostos de estanho são bastante ativos na promoção de reação de gelificação, porém são muito sensíveis com respeito à estabilidade à hidrólise. Na presença de água ou umidade o estanho é oxidado facilmente. Os catalisadores organometálicos mais utilizados são octoato de estanho (SnOct) e dibutil estanho dilaurato (DBTL). O octoato de estanho é o mais usado em espumas flexíveis (VILAR, 2009).

2.3.4 Surfactantes

Surfactantes são materiais essenciais na manufatura da maioria dos poliuretanos, pois promovem a mistura de reagentes pouco miscíveis, controlam o tamanho das células e a abertura das mesmas (VILAR, 1999), diminuem a tensão superficial, estabilizam as células da espuma em crescimento reduzindo a concentração de estresse e afinamento da parede celular, compensam o efeito anti-espumante de qualquer sólido adicionado ou formado e ainda promovem a nucleação das bolhas durante a agitação (MOTTA, 2011).

A função mais importante dos surfactantes é a estabilização das paredes celulares, pois elas previnem a coalescência das células em rápido crescimento até que elas atinjam

suficiente a estrutura dada pela reação de polimerização, pois sem esse efeito as células coalesceriam de tal forma que a espuma colapsaria (MOTTA, 2011). Segundo Motta (2011), a maioria das espumas flexíveis de poliuretana é produzida com a ajuda de surfactantes baseados em silicões não-iônicos.

Segundo Vilar (2011), na etapa de fabricação das espumas de poliuretana a primeira função do surfactante de silicone é dispersar os ingredientes uniformemente, pois na maioria das vezes a mistura dos reagentes é incompatível.

2.3.5 Agentes de expansão

Os agentes de expansão são os responsáveis pela formação da estrutura celular das espumas flexíveis de poliuretano e são divididos em dois grupos: agente de expansão químico e agente de expansão físico (SILVA, 2000). Se não houver algum teor de água durante a reação, não há a expansão das bolhas nas espumas flexíveis de baixa densidade, pois quando adiciona-se água a reação de expansão não se forma apenas poliuréias, mas também tem de haver aquecimento para completar a polimerização e vaporizar qualquer agente de expansão não reativo (PACHECO, 2006).

2.3.5.1 Agente de expansão químico

O agente de expansão químico utilizado na formação de espumas flexíveis é a água, que é uma substância de origem mineral. Suas funções principais são a de reagir com o TDI para fornecer o gás de expansão, gás carbônico, que é controlar a densidade das espumas, pois quanto maior o nível de água na formulação, menor será a densidade (SILVA, 2000).

2.3.5.2 Agente de expansão físico (agentes auxiliares)

O agente de expansão físico auxilia o polímero a alcançar a densidade, maciez ou condutividade térmica desejada na produção, pois somente com a água como agente de expansão elas não são atingidas (MOTTA, 2011).// O principal agente de expansão físico é o cloreto de metileno (líquido) de baixo ponto de ebulição e sua principal função é diminuir a temperatura interna do bloco de espuma e auxiliar a expansão nas formulações na qual for utilizado este produto (SILVA, 2000). Segundo Motta (2011), esses agentes não participam da

reação e deixam o polímero final mais macio do que o só feito com a água como agente de expansão. O cloreto de metileno (líquido) usa o calor liberado durante a formação da espuma para passar ao estado gasoso e desta maneira ajudar a diminuir a densidade da espuma (SILVA, 2000).

2.4 Formulação de espumas de poliuretano

As formulações de espumas flexíveis de poliuretano são construídas em um formato padrão baseado em partes de um componente para 100 partes de polioliol (partes em peso). Isto quer dizer que todas as quantidades de componentes da fórmula estão relacionadas a 100 partes de polioliol, que é a resina de referência da fórmula. A Tabela 02 apresenta a faixa típica dos componentes de formulação mais comuns.

Tabela 02 - Faixas típicas dos produtos químicos utilizados em formulações convencionais de espumas flexíveis de poliuretano.

Componente	Partes
Polioliol	100
Água	1 a 8,5
Silicone	0,6 a 6,5
Catalisador amina	0,04 a 0,45
Catalisador estanho	0,12 a 1,2
Índice TDI	95 a 116
Cloreto Metileno	0 a 80

Fonte: SANTOS (2016).

2.4.1 Relações matemáticas entre os componentes da formulação

Como já foi visto, existem duas reações básicas principais na formação de um material poliuretânico expandido, a reação de polimerização, reação de isocianato e polioliol, e a reação de expansão, reação isocianato e água.

O toluenodisocianato (TDI), mais comumente usado, pode reagir com outros componentes de formulação, tais como, glicerina, dietileno glicol, propileno glicol, dietanolamina, uréia, entre outros. Estes são denominados extensores de cadeia de funcionalidade 2 ou reticulares de cadeia de funcionalidade maior que 2. Os polioliols e esses componentes compreendem a reação de polimerização.

O TDI também reage com a água e libera gás de expansão do material (espuma de poliuretano). Para cada uma das reações existe uma relação de massas bem definidas entre o TDI e os demais produtos. Essas relações entre as massas são denominadas de “Relações Estequiométricas”.

A Equação 01 é utilizada para o cálculo da quantidade de TDI, considerando-se o índice de TDI pretendido.

$$\text{Massa de TDI} = \left(\frac{\text{Índice. TDI}}{100} \right) \times 87 \times \left(\frac{\text{Massa de Poliol} \times \text{N}^{\circ}\text{OH}}{56.100} + \frac{\text{Massa de água}}{9} \right) \quad (1)$$

Existem equações que calculam as quantidades de silicone e de catalisadores para uma formulação. Entretanto, como ao longo dos anos muitos silicones novos foram desenvolvidos, políois e aditivos diferentes, tornou-se cada vez mais complicado acertar em um cálculo preciso para silicone e catalisadores de uma formulação.

De qualquer modo, por mais impreciso que possa ser o cálculo inicial, é importante se ter um ponto de partida, uma referência para se iniciar até se chegar a uma quantidade razoavelmente adequada de silicone e catalisadores para as formulações.

O alfa de silicone leva em consideração apenas a relação de proporcionalidade entre a quantidade de silicone requerida e as quantidades de água, cloreto e de carga presentes na formulação. É um parâmetro que não leva em consideração estruturas e atividades de diferentes silicones e variáveis de processo. Sendo assim, definiu-se ALFA (α_{sil}) na Equação 02.

$$\alpha_{\text{sil}} = \left(\frac{\text{Partes de água} - 3,5}{0,5} \right) \times 0,1 + \left(\frac{\text{Partes de cloreto}}{9} \right) \times 0,5 + \left(\frac{\text{Partes de carga}}{400} \right) + 1,00 \quad (2)$$

A exemplo do silicone, para o estanho, também deve-se calcular um valor de ALFA (α_{Sn}) que traduz a sua relação de proporcionalidade com o cloreto, a água e o índice de TDI utilizados na formulação. Dessa forma, o ALFA do estanho (α_{Sn}) é definido na Equação 03.

$$\alpha_{\text{Sn}} = \left(\frac{\frac{\text{Partes de Cloreto}}{7} + \text{Partes de água}}{20} + \frac{\text{Partes de carga}}{400} \right) \times \frac{115}{\text{Índice TDI}} \quad (3)$$

Da mesma forma que o valor de α_{sil} , o valor de α_{Sn} , não se traduz, necessariamente, na quantidade correta de catalisador de estanho que deverá ser utilizada na formulação. A necessidade de catalisador de estanho (octonato de estanho) na formulação será uma função

de variáveis de processo, tais como, tipo de poliols, atividade do silicone, temperatura dos produtos, rotação do misturador, entre outros.

A determinação de amina é feita com base em experimentos, utilizando-se de uma relação puramente empírica e na sensibilidade, do que qualquer equação matemática para encontrar um valor adequado. Isso se explica pela grande variedade de substâncias e composições comercializadas como catalisadores amínicos.

O fator de expansão é o somatório das quantidades em “partes” de água e de agente auxiliar de expansão (AAE) presentes na formulação. No Brasil, os técnicos (químicos, engenheiros, técnicos químicos) que dão assistência técnica no mercado, utilizam números diferentes nas montagens de suas formulações. Há profissionais que consideram a equivalência e expansão como de 10,00 partes de cloreto de metileno igual a 1,00 parte de água. Há quem trabalhe com valor de 9,00 partes; outros, 8,00 partes, entre outros.

Logo, o fator de expansão (f_{exp}) de uma formulação é definida pela Equação 04.

$$f_{exp} = \text{Partes de água} + \frac{\text{Partes de Cloreto}}{9} \quad (4)$$

A equação que define a densidade de uma espuma flexível de poliuretano com presença de carga mineral é definida na Equação 05.

$$\text{Densidade (Kg/m}^3\text{)} = \frac{91}{f_{exp}} + \frac{\text{Partes de Carga}}{8} \quad (5)$$

Esta equação representa um cálculo aproximado. Isto quer dizer que, considerando-se as muitas variáveis que influenciam a densidade de uma espuma flexível, esta equação permite uma boa aproximação da densidade real da espuma.

2.5 Características de análise de qualidade de blocos na empresa

2.5.1 Creme e tempo de creme

Durante a mistura, finas bolhas de ar são geradas na mistura líquida por meio do turbilhonamento provocado pelo agitador. Imediatamente à adição do TDI no batedor para batida final e descarga, ocorre um pequeno período de indução, as reações começam a se processar e os gases de expansão começam a evoluir do sistema e a aumentar as finas bolhas de ar, dando à mistura reacional uma aparência mais viscosa. E, esse aspecto, é denominado creme da espuma. O tempo a partir da adição do TDI até o instante em que há formação desse creme é chamado de tempo de creme.

O tempo de creme pode fornecer algumas informações quanto ao comportamento da espuma, se os níveis de catalisadores estão compatíveis com a temperatura do processo e se as condições de agitação, tempo de processo de batida e rotação, estão adequadas.

2.5.2 Medida de altura e relaxamento no bloco em caixote

A altura de bloco, logo após o processo em caixote é um dado muito importante, representa a altura final do bloco após liberação dos gases. Serve de controle com relação a densidade do bloco.

Ao atingir a altura máxima, são, então, eliminados os gases (gás carbônico) originados pela reação de expansão. E, então, o bloco perde altura, essa perda é chamada de relaxamento.

3 METODOLOGIA

3.1 Processo de produção descontínuo

Os polióis são dosados e carregados ao misturador. O TDI é dosado e transferido para o vaso. A água, o silicone e a amina, previamente pesados e misturados, são adicionados aos polióis e inicia-se, então, a primeira rotação (50 segundos com velocidade de 900 rpm). O estanho é adicionado na segunda rotação, e faz-se, imediatamente, um novo ciclo de pré-mistura (50 segundos com velocidade de 900 rpm). O TDI é adicionado e inicia-se o ciclo de mistura final (8 segundos com velocidade entre 900 rpm). A mistura reacional é então despejada na caixa de espumação onde irão ocorrer os processos de expansão e polimerização.

A agitação é necessária para misturar e homogeneizar as matérias-primas reagentes, no experimento foi utilizado um agitador de pás inclinadas (turbina) que é apresentado na Figura 04.

Figura 04 - Agitador de pás inclinadas (turbina).



Fonte: DELFA/Do autor (2018).

3.2 Dimensionamento da formulação para caixote de teste.

Para análise da influência do catalisado amínico TEDA, os experimentos foram realizados em um caixote cilíndrico de diâmetro de 70 centímetros. A formulação utilizada foi de uma densidade de 35 kg/m^3 (aproximadamente), a mesma representa cerca de 60% por cento da produção mensal da empresa Delfa Indústria e Comércio de Acessórios do Vestuário.

As dimensões do caixote cilíndrico utilizado na produção de blocos da empresa em relação as dimensões do caixote utilizada para os experimentos, seguem na Tabela 03.

Tabela 03 - Dimensionamento do caixote de produção e caixote do experimental.

Parâmetros	Tipo de Caixote	
	Caixote Produção	Caixote Teste
Diâmetro (m)	1,6	0,7
Altura máxima (m)	2,0	0,8

Fonte: Do autor (2018).

Na figura 05 tem-se um bloco de espuma de produção, um bloco de experimento e um colaborador da empresa Delfa, de forma a apresentar um parâmetro quanto às dimensões do tipo de caixote.

Figura 05 – Representação para referência de tamanho de bloco cilíndrico para produção e bloco utilizado para experimento.



Fonte: Delfa/Do autor (2018).

Segue na Tabela 04 a formulação da densidade em análise, para caixote cilíndrico utilizada no processo produtivo, assim como as propriedades e relações matemáticas dos componentes da formulação.

Tabela 04 - Formulação padrão da densidade 35 kg/m³ e relações matemáticas.

D35			
	N° OH	Em Kg	Em partes
Poliol Básico	56,0		15,89
Poliol COPOL	30,0		74,83
Poliol ISOEXT	175,0		3,48
Poliol F3011	30,0		5,80
	Peso Equiv.		
Aditivo (1)	52,5		0,00
Aditivo (2)	30,7		0,00
Carga Mineral ou orgânica			10,44
FR30			1,74
Água			2,65
Silicone (8002)			0,93
Amina(TEDA)			0,09
Catalisador de Estanho			0,16
TDI 80/20 (diisocianato)			38,86
Cloreto de metileno			0,00
Análise Técnica			
F. Expansão:	2,65	Índice TDI =	122,8
DT (Kg/m ³):	35,7	DM (Kg/m ³):	34,4
% p/p teórico de carga mineral presente:			3,7
Altura do bloco curado =		1,72	Volume do Bloco (m ³)
Pi =		3,14	
Diâmetro =		1,60	
Densidade do bloco bruto =		36,7	Kg/m ³
% p/p REAL de carga mineral presente =			7,1
Valor ALFA silicone calculado (partes) =			0,86
Valor DELTA de silicone utilizado (%) =			8,0
Valor ALFA estanho calculado (partes) =			0,15
Valor DELTA de estanho utilizado (%) =			6,6
MTC (Massa Total Corrigida) =			148,4
Peso (bloco) =			123,5
Fator de caixote (z) =			0,8

Fonte: Delfa/Do autor (2018).

Devido ao sigilo industrial da empresa Delfa, não é permitida a apresentação da fórmula em quilogramas.

Para dimensionar a formulação utilizada de um caixote de volume maior para um caixote utilizado para os experimentos, faz-se necessário o cálculo do fator de caixote. O

mesmo é baseado no volume do bloco a ser produzido e nas perdas de massa durante a formação da espuma.

Para cálculo das perdas de massa, somam-se todas as quantidades em partes e descontando-se as perdas dos gases de expansão (gás carbônico). Obtêm-se a seguinte massa total corrigida por meio da Equação 06.

$$\text{MTC} = \text{total de partes} - (\text{partes de H}_2\text{O} - 2,444) \quad (6)$$

$$\text{MTC} = 148,6$$

Após os cálculos acima, calcula-se o coeficiente de correção, denominado “Fator de Caixote”, o mesmo é simbolizado pela letra “Z”. Para se calcular o valor de “Z”, utilizou-se a Equação 07.

$$Z = \frac{\text{Densidade Teórica} \times \text{Volume do Bloco}}{\text{MTC}} \quad (7)$$

$$Z = 0,056$$

A fim de mensurar a quantidade em quilogramas do valor do bloco para o experimento, utilizou-se a Equação 08, em que multiplicou-se o valor da massa em quilogramas da formulação padrão pelo fator de caixote. Segue na Tabela 05 a formulação de teste, assim como as propriedades e relações matemáticas dos componentes da formulação.

$$\text{Kg (experimento)} = \text{Kg (padrão)} \times Z \text{ (experimento)} \quad (8)$$

Tabela 05 - Formulação do experimento e relações matemáticas.

D35				
	Nº OH	Em Kg	Teste (kg)	Em partes
Poliol Básico	56,0			15,89
Poliol COPOL	30,0			74,83
Poliol ISOEXT	175,0			3,48
Poliol F3011	30,0			5,80
	Peso Equiv.			
Aditivo (1)	52,5			
Aditivo (2)	30,7			
Carga Mineral ou orgânica				10,44
FR30				1,74
Água				2,65
Silicone (8002)				1,10
Amina(TEDA)				0,02
Catalisador de Estanho				0,16
TDI 80/20 (diisocianato)				38,86
Cloreto de metileno				0,00
Análise Técnica				
F. Expansão:	2,65	Índice TDI =	122,8	
DT (Kg/m³):	35,7	DM (Kg/m³):	34,4	
% p/p teórico de carga mineral presente:			3,7	
Altura do bloco curado =	0,60	Volume do Bloco (m³)		
Pi =	3,14			
Diâmetro =	0,70	0,23		
Densidade do bloco bruto =	31,4	Kg/m³		
% p/p REAL de carga mineral presente =			8,0	
Valor ALFA silicone calculado (partes) =			0,86	
Valor DELTA de silicone utilizado (%) =			28,2	
Valor ALFA estanho calculado (partes) =			0,15	
Valor DELTA de estanho utilizado (%) =			6,6	
MTC (Massa Total Corrigida) =			148,5	
Peso (bloco) =			8,2	
Fator de caixote (z) =			0,056	

Fonte: Delfa/Do autor (2018)

Devido ao sigilo industrial da empresa Delfa, não é permitida a apresentação da fórmula em quilogramas.

Nota-se que a formulação é a mesma, em partes, no entanto, alguns parâmetros não, devido ao dimensionamento do caixote ser distinto.

3.3 Metodologia da variação da quantidade de TEDA

Para análise de influência do catalisador amínico, foram realizados 11 experimentos, no qual a quantidade TEDA foi variada entre 0,00 a 0,75 partes. Segue na Tabela 06 a numeração dos experimentos e a quantidade utilizada.

As fórmulas da empresa Delfa apresentam como quantidade máxima de catalisador amínico o valor de 0,20 partes, logo após constatar que nos experimentos N° 8 e N° 9 os blocos não apresentaram rachos, aumentou-se consideravelmente a quantidade de TEDA do experimento N° 9 para o N° 10.

Tabela 06 - Quantidade de catalisador amínico em cada experimento.

N°	TEDA (partes)
1	0,00
2	0,02
3	0,04
4	0,06
5	0,08
6	0,10
7	0,20
8	0,25
9	0,35
10	0,70
11	0,75

Fonte: Do autor (2018).

A altura e relaxamento do bloco foram medidos por meio de uma fita métrica. O tempo de creme foi medido por meio de um cronômetro. E os rachos são identificados visualmente, de forma qualitativa.

A densidade, viscosidade e reatividade química dos polióis e TDI variam de acordo com a temperatura. A temperatura das matérias-primas se manteve constante ao longo de todos os experimentos, com temperatura média de 28,0 °C, aproximadamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os resultados estão baseados em uma temperatura média das matérias-primas de 28,0°C. Para cada variação de temperatura, a relação da quantidade de catalisador, em partes de poliol, com os resultados obtidos, é modificada, visto que a temperatura possui efeito catalítico.

Na tabela 07 apresentam-se os experimentos, a quantidade de catalisador amínico e os resultados quanto às propriedades analisadas, altura, relaxamento, tempo de creme e incidência de rachos.

O estudo apresenta que o aumento do teor de catalisador amínico, TEDA, de maneira geral, impacta em um aumento da altura, aumento do relaxamento e diminuição do tempo de creme. Além de estar relacionado a possíveis causas de rachos.

Tabela 07 - Numeração dos experimentos e resultados de altura, relaxamento, tempo de creme e rachos.

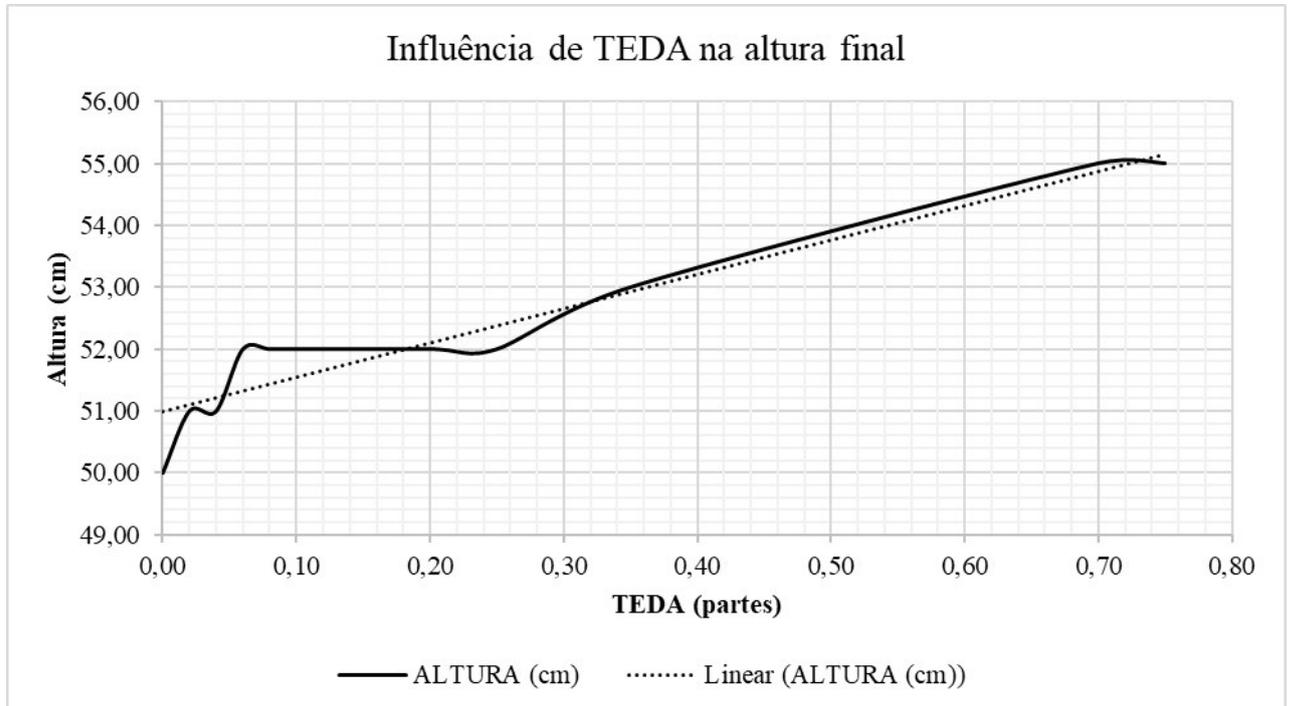
Nº	TEDA (partes)	ALTURA (cm)	RELAXAMENTO (cm)	TEMPO CREME (s)	RACHO
1	0,00	50,00	0,00	22,04	sim
2	0,02	51,00	0,00	19,19	sim
3	0,04	51,00	0,00	17,94	sim
4	0,06	52,00	3,00	14,06	não
5	0,08	52,00	4,00	13,94	não
6	0,10	52,00	4,00	14,01	não
7	0,20	52,00	6,00	13,37	não
8	0,25	52,00	7,00	11,72	não
9	0,35	53,00	7,00	10,90	não
10	0,70	55,00	6,00	8,02	não
11	0,75	55,00	6,00	7,84	sim

Fonte: Do autor (2018).

4.1 Influência de TEDA na propriedade de altura final

O estudo da influência de TEDA é identificado no Gráfico 01, em que se observa uma tendência do aumento de altura devido ao aumento de catalisador amínico. Isso ocorre devido a TEDA ser utilizado, preferencialmente, na reação de expansão, portanto a extensão dessa reação é maior, resultando em maior altura.

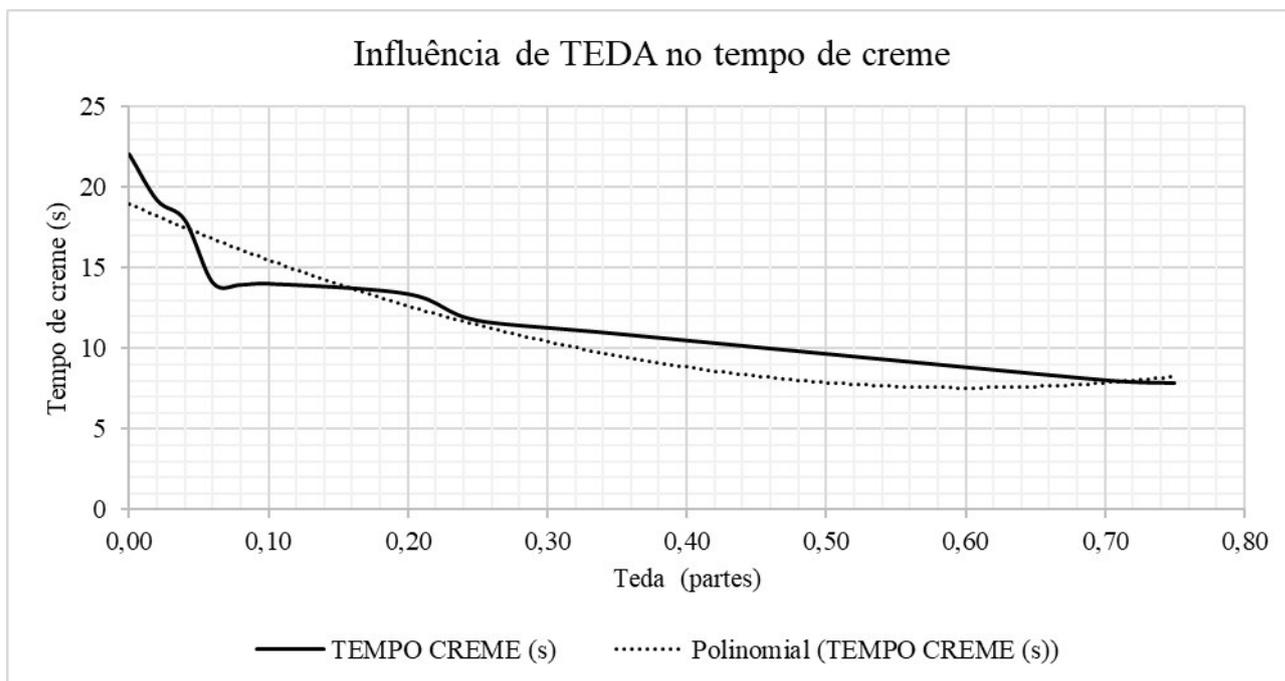
Gráfico 01 - Resultados experimentais da variação da quantidade de catalisador amínico na propriedade de altura final do bloco.



4.2 Influência de TEDA na propriedade de tempo de creme

De maneira geral, quanto maior a quantidade, em partes de catalisador amínico, menor o tempo de creme, que é o tempo decorrido entre a mistura dos componentes da formulação e o início do crescimento da espuma. Isso pode ser observado no Gráfico 02. No período de formação do creme, a mistura reagente muda de cor, tornando-se esbranquiçada, em função da saturação do líquido pelo gás que é gerado na reação do isocianato com a água. Essa propriedade mostra-se ser uma característica importante da formulação em análise, pois é influenciado pela quantidade de catalisador amínico. Portanto, por meio do tempo de creme, é possível concluir que, com o aumento de TEDA, é elevada a reatividade e a velocidade das reações. No entanto, nos experimentos de N° 4, N° 5 e N° 6 observa-se que esse tempo se mantém constante e que logo depois decresce.

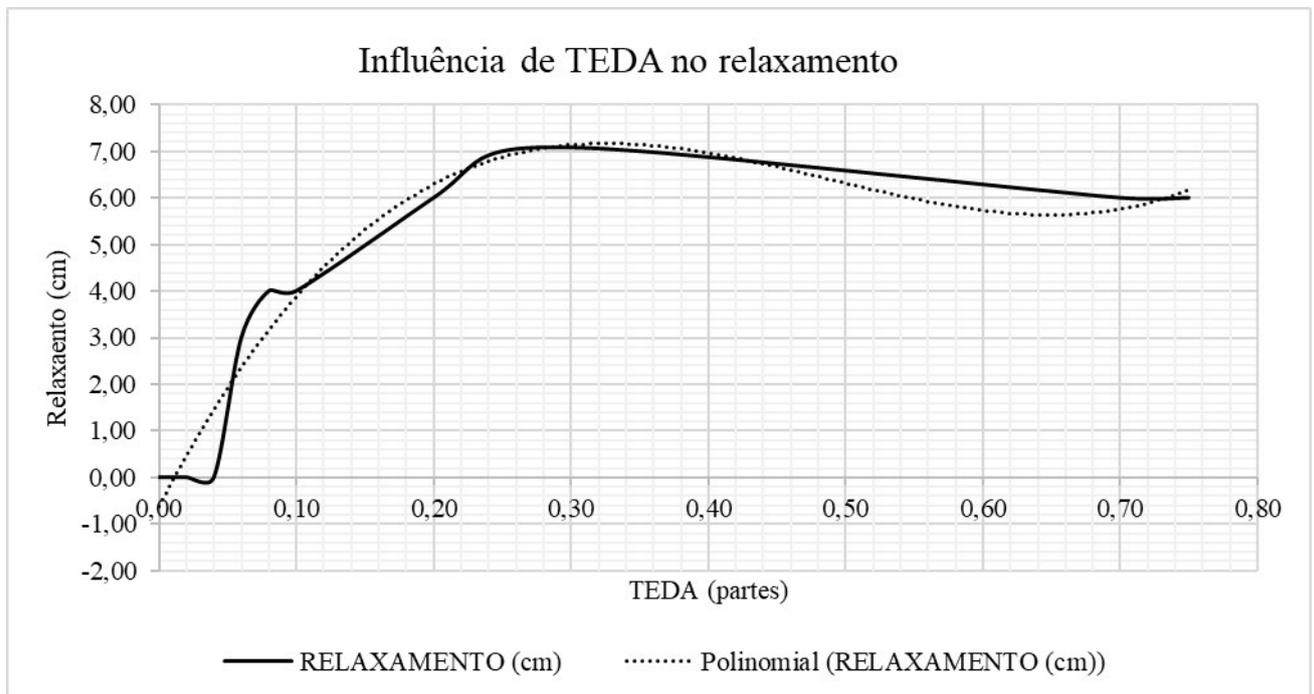
Gráfico 02 - Resultado experimental da variação de quantidade de catalisador amínico na propriedade de tempo de creme.



4.3 Influência de TEDA na propriedade de relaxamento

O relaxamento é utilizado como parâmetro para passagem de ar. Quando há liberação gasosa, no momento em que o bloco atinge a altura máxima, o bloco “relaxa”. Por outro lado, quando um bloco não apresenta relaxamento, como nos primeiros experimentos, as paredes celulares apresentam-se tão espessas, que a pressão dos gases, aprisionados dentro das células, não consegue romper de maneira uniforme. No Gráfico 03, observa-se um aumento do relaxamento com o aumento de TEDA, pois há a liberação gasosa de forma mais eficiente devido ao aumento da pressão de expansão. No entanto, nos experimentos N° 10 e N° 11 há um decréscimo de relaxamento, o mesmo pode ser explicado pelo excesso de catalisador amínico passar a ser atuante na reação de polimerização, permitindo menor liberação gasosa e menor relaxamento.

Gráfico 03 - Resultado experimental da variação da quantidade de catalisador amínico na propriedade de relaxamento.



Fonte: Do autor (2018).

4.4 Influência de TEDA na incidência de rachos

Na Tabela 05, observa-se que por meio do estudo, a TEDA atua nas propriedades de altura, relaxamento, tempo de creme e, conseqüentemente, na incidência de defeitos.

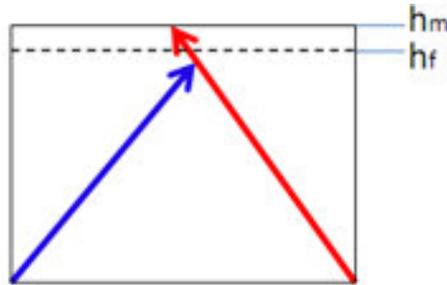
A ocorrência de rachos se dá tanto pela deficiência de catalisador amínico, quanto possivelmente pelo excesso. Para criação de uma formulação, faz-se necessária a identificação das faixas ideais de TEDA.

4.5 Experimentos com faixa ideal de TEDA

Nos experimentos de N° 4 a N° 9 (0,06 a 0,35 partes), atenta-se a uma situação de faixa ideal para formação do bloco de espuma da densidade em análise. Para facilitar o entendimento do equilíbrio entre as duas reações, isto é, entre os dois processos, o de polimerização (transformação dos reagentes líquidos em material plástico) e o de expansão (crescimento do material com formação de estrutura celular), o Gráfico 04 apresenta um modelo simples, de dois vetores, para o qual, um vetor azul representa a extensão da polimerização e um vetor vermelho, a pressão da expansão, em que a pressão de expansão é

ligeiramente maior que a extensão de polimerização de modo que, ao atingir a altura máxima (h_m), o bloco libera os gases de expansão e logo a seguir, relaxa (desce), até atingir sua altura final (h_f) de bloco quente.

Gráfico 04 - Vetores representando a polimerização (azul) e a expansão (vermelho) em representação ideal.



Fonte: SANTOS (2016).

Um bom padrão de relaxamento encontra-se em uma ampla faixa de 3 a 7 centímetros, assim como tempo de creme na faixa de 10 a 14 segundos, aproximadamente, tempo este suficiente para que a mistura se espalhe bem, preencha todo o fundo caixote, se estabilize, creme e inicie o crescimento de forma regular e uniforme.

Na Figura 06, apresenta-se o bloco do experimento N° 6, o mesmo seria o padrão, pois se encontra na faixa média ideal de TEDA e não apresenta racho. A diferença da qualidade do bloco do experimento N° 4 para o N° 6, além das propriedades analisadas, está na qualidade da casca do bloco e na melhor estrutura celular ocasionada pela maior quantidade de catalisador amínico, pois o mesmo também interfere nessas propriedades.

Figura 06 - Resultado do bloco de espuma do experimento N° 6.

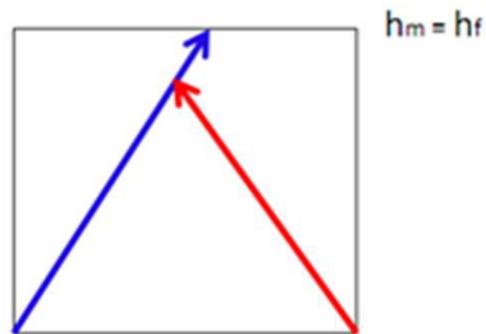


Fonte: Do autor (2018).

4.6 Experimentos com baixo teor de TEDA

Nos experimentos de N° 1 a N° 3, observa-se que as baixas concentrações de amina interferem na altura, relaxamento, tempo de creme e na ocorrência de rachos. Nessas faixas, em partes, de TEDA, observa-se no Gráfico 05 que a extensão da reação de polimerização é muito elevada, maior que a pressão de expansão, de modo que não há liberação gasosa e, portanto, não há relaxamento do bloco, de modo que a altura final (h_f) do bloco é a altura máxima (h_m) alcançada na formação do bloco. A pressão desses gases aprisionados atingiu um valor suficiente para causar uma multiplicidade de rupturas nas paredes e molduras celulares, ocasionando rachos, que podem ser observados na Figura 07 e na Figura 08.

Gráfico 05 - Vetores representando a polimerização (azul) e a expansão (vermelho) em uma extensão ineficiente da reação de expansão.



Fonte: SANTOS (2016).

Em razão também da extensão da reação de expansão apresentar-se inferior a extensão da reação de polimerização, o bloco apresentou menor expansão e, conseqüentemente, menor altura.

Em teores de amina de 0,0 a 0,04 partes, a passagem de ar (relaxamento) é menor e a velocidade de expansão é menor, o que pode ser observado pelos elevados tempos de creme (22 a 17 segundos).

Figura 07 - Resultado de bloco de espuma do experimento N° 1.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 08 - Resultado de bloco de espuma do experimento N° 2.



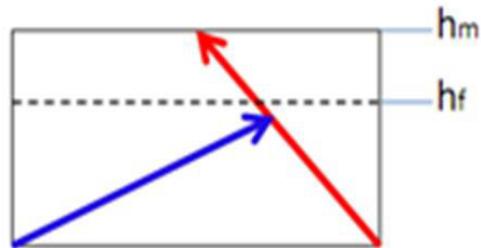
Fonte: Do autor (2018).

4.7 Experimentos com altos teores de TEDA

Nos experimentos N° 10 e N° 11, constata-se excesso de catalisador amínico, pois é verificada que a passagem de ar (relaxamento) volta a diminuir, numa indicação clara que, a partir do experimento N° 10, o catalisador amínico passa também a atuar na reação de polimerização juntamente com o catalisador octoato de estanho.

No experimento N° 11, especula-se que a extensão de polimerização é insuficiente para manter a sustentação do material em expansão, o bloco não atinge a altura máxima ideal, libera os gases antes dessa altura com a ocorrência de rachos. O excesso de TEDA pode provocar uma forte expansão, aumentando de maneira considerável a pressão dos gases no interior das células, que ainda não estão suficientemente estabilizadas e endurecidas para suportar tal pressão, gerando uma explosão antecipada dos gases que rompem a estrutura, não só das paredes, como das molduras celulares. Essa situação pode ser explicada pela representação de vetores do Gráfico 06.

Gráfico 06 - Vetores representando a polimerização (azul) e a expansão (vermelho) em uma elevada extensão da reação de expansão.



Fonte: SANTOS, (2016).

A forte expansão também é observada pelos baixos tempos de creme na faixa de 7 e 8 segundos, aproximadamente. Antes da mistura se espalhar uniformemente no fundo do caixote, as ondas provocadas pela descarga da mistura, ao baterem nas paredes e retornarem, sobrepõe-se, camada sobre camada de espuma, já em estado de creme. A sobreposição dessas ondas provocará um atrito capaz de ocasionar rachos na região de interseção dessas ondas. A característica do racho por excesso de amina pode ser visualizada na Figura 09, racho no topo do bloco.

Figura 09 - Resultado de bloco de espuma do experimento N° 11.



Fonte: Do autor (2018).

5 CONCLUSÃO

O estudo mostrou-se fundamental para o controle do processo descontínuo de fabricação de poliuretano flexível, pois as reações de polimerização e expansão precisam ocorrer de forma balanceada entre si, para que o material polimérico seja formado adequadamente e o excesso ou a deficiência de catalisador amínico não ocasione uma má formação do bloco, gerando rachos.

Observou-se que, com o aumento da quantidade de TEDA, temos um aumento de altura ocasionada pela ampliação da extensão de reação de expansão em relação à polimerização.

Constatou-se inicialmente um aumento do relaxamento com o aumento de catalisador amínico, pois há a liberação gasosa de forma mais eficiente, devido ao aumento da pressão de expansão. No entanto, nos experimentos N° 10 e N° 11 há um decréscimo de relaxamento, o mesmo pode ser explicado pelo excesso de catalisador amínico passar a ser atuante na reação de polimerização.

Por meio do estudo do tempo de creme é possível concluir que, com o aumento de TEDA, tem-se uma tendência ao aumento da reatividade e da velocidade das reações. No entanto, nos experimentos N° 4, N° 5 e N° 6, considerados nas faixas ideais, o tempo de creme se estabiliza.

Encontrou-se as faixas ideais de TEDA, 0,06 a 0,35 partes, para o bloco de espuma de densidade 35 kg/m^3 , assim como as faixas de altura, na faixa de 52 e 53 centímetros, de relaxamento, na faixa de 3 a 7 centímetros e tempo de creme, na faixa de 10 a 14 segundos. Dentre todos os experimentos, o melhor resultado foi o do experimento N° 6, em que se dispõe de uma faixa média ideal de TEDA e não apresenta racho, além de melhores propriedades na casca e estrutura celular.

A quantidade, em kg, e a temperatura média das matérias-primas se mantiveram constantes ao longo de todos os experimentos. Vale ressaltar, que os resultados foram baseados apenas nessas condições de operação.

Então, se concluiu que a causa dos rachos ocasionados na empresa Delfa não são oriundos de excesso de catalisador amínico, visto que, para ser considerado em excesso, o mesmo teria que estar em uma faixa próxima ou superior a 0,70 partes. Na fórmula padrão utilizada na empresa, a faixa de TEDA encontra-se na faixa de 0,05 e 0,20 partes. Além disso, tem-se a justificativa que a causa dos rachos pode ser derivada pela deficiência de catalisador

amínico na formulação, visto que 0,05 está próxima a faixa de baixo teor de TEDA. Por conseguinte, o estudo mostrou-se fundamental para criação das faixas ideais.

REFERÊNCIAS

CANAUD, Cristine. **Tecnologia do Poliuretano**. Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro. Junho, 2007.

DELFA. **A DELFA**. Disponível em: <http://delfa.com.br/A-Delfa>. Acesso em: 08 mar. 2018.

LIMA, Viviane de. **Estudo de catalisadores organometálicos na síntese de poliuretanos**. 2007. 96 p. Dissertação (Mestrado) – Engenharia e Tecnologia de Materiais – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

LUCAS, Elizabete F.; SOARES, Bluma G; MONTEIRO, Elizabeth. **Caracterização de polímeros**. 1ª. ed., Rio de Janeiro: Editora e-papers, 2001.

SANTOS, L. A. S. **Manual de formulação e fabricação de espumas flexíveis de poliuretano**, Rio de Janeiro, 2016.

SERVES, Vínicius. **Espumas flexíveis de poliuretana à base de polióis de óleo de mamona etoxilado**. 2007. 72p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2007.

UNIVAR POLYURETHANE. **Guia Técnico de Espumas Flexíveis**. Disponível em: http://www.univar.com/ptBR/Brazil/Industries/~/_/media/PDFs/BR%20Region%20PDFs/Catalogos/POLYURETHANE/COMPONENTES/Espumas%20Flexiveis.ashx. Acesso em: 14 abr. 2018.

VILAR, W. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**, 3 ed.; Rio de Janeiro. Vilar Consultoria, 2002.

VILAR, W. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. Rio de Janeiro. Disponível em: <https://www.poliuretanos.com.br>. Acesso em: 14 abr. de 2018.