



Fundação Educacional do Município de Assis
Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis
Campus "José Santilli Sobrinho"

ANNA CLAUDIA LIMA

PRODUÇÃO DE ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANA

Assis
2011

PRODUÇÃO DE ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANA

ANNA CLAUDIA LIMA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis, como requisito do Curso de Graduação, analisado pela seguinte comissão examinadora:

Orientador: Prof^a M. Marta Elenita Donadel

Analisador: Prof^a Dr^a Mary Leiva de Faria

Assis
2011

FICHA CATALOGRÁFICA

LIMA, Anna Claudia

Produção de Espumas Flexíveis de Poliuretano / Anna Claudia Lima. Fundação Educacional do Município de Assis - FEMA - Assis, 2011.

59p.

Orientador: M. Marta Elenita Donadel.

Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA.

1.Polímeros. 2.Poliuretano. 3.Espumas Flexíveis.

CDD:660
Biblioteca da FEMA

ANNA CLAUDIA LIMA

PRODUÇÃO DE ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANA

Trabalho de Conclusão de
Curso apresentado ao Instituto
Municipal de Ensino Superior
de Assis, como requisito do
Curso de Graduação

Orientador: Prof^a M. Marta Elenita Donadel

Área de Concentração: Química

Assis
2011

DEDICATÓRIA

A minha mãe, que sempre
incentivou meu crescimento
profissional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela realização desse trabalho.

A Profª M. Marta Elenita Donadel, pela orientação, apoio e dedicação a este trabalho, paciência, amizade e por ser um exemplo como pessoa e profissional, ficam registrados meu respeito, admiração e orgulho como orientada.

A todos os professores e colegas do curso.

À Profª Drª Mary Leiva de Faria pela participação na banca examinadora.

À Profª Gilcelene Bruzon, pela contribuição com materiais, ideias, motivação e amizade que me ajudaram para a realização desse trabalho.

Às minhas amigas Vanessa e Katty que contribuíram com seus conhecimentos, com amizade e dedicação que tornaram possível a realização desse trabalho.

À minha família pelo apoio, afetividade e incentivo prestados durante a minha vida e principalmente durante a realização desse trabalho.

À minha mãe pelo apoio incondicional.

A todos que colaboraram de alguma forma, para a elaboração desse trabalho, o meu agradecimento.

“Há homens que lutam um dia e são bons,
Há outros que lutam um ano e são melhores,
Há os que lutam muitos anos e são muito bons,
Porém, há os que lutam toda a vida.
Esses são os imprescindíveis.”

Bertolt Brecht
(1898-1956)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Iniciação química da cadeia (etapa 1 e 2) e propagação da cadeia (etapa 3)	20
Figura 2 -	Terminação da cadeia por combinação ou por desproporcionamento	20
Figura 3 -	Representação de cadeias macromoleculares (a) Cadeia linear (b) Cadeia com ramificações (c) Cadeia reticulada	21
Figura 4 -	Formas isoméricas de encadeamento molecular	22
Figura 5 -	Formas isoméricas configuracionais em reações de polimerização.	23
Figura 6 -	Reação de síntese do poliuretano através do diisocianato de <i>para</i> -fenilo com o etilenoglicol	25
Figura 7 -	Consumo mundial de poliuretano por segmento	27
Figura 8 -	Consumo de poliuretano por segmento no Brasil	27
Figura 9 -	Reação de obtenção do polioli poliéter.....	32
Figura 10 -	Reação de obtenção do polioli poliéster	33
Figura 11 -	Estruturas de ressonância do grupamento isocianato	35
Figura 12 -	Mecanismo da reação entre um isocianato e um álcool formando uma uretana	35
Figura 13 -	Fórmula estrutural dos isômeros do TDI	36
Figura 14 -	Fórmula estrutural do silicone-O-glicol.....	39
Figura 15 -	Fórmula estrutural do silicone-glicol	40
Figura 16 -	Formação do grupo uretano pela reação entre um grupo isocianato e álcool	42
Figura 17 -	Ligação Uretânica	43
Figura 18 -	Reação do isocianato com água formando ácido carbâmico	43

Figura 19 - Formação de uma amina e dióxido de carbono, devido à instabilidade do ácido carbâmico	44
Figura 20 - Formação do grupo uréia	44
Figura 21 - Obtenção do grupo alofanato pela reação entre os grupos isocianato e uretano	45
Figura 22 - Reação de formação do grupo biureto	45
Figura 23 - Micro estrutura da espuma flexível de poliuretana A – micrografia da estrutura com células abertas de uma espuma flexível de poliuretana; B – representação esquemática da estrutura celular; c- espuma feita com alto teor de água; d – espuma feita com baixo teor de água; e – esfera de poliuréia; f – fase contínua; g – domínios rígidos	46
Figura 24 - Corpo de prova sendo submetido ao teste de densidade.....	48
Figura 25 - Determinação da resiliência em um corpo de prova.....	49
Figura 26 - Determinação da passagem de ar em um corpo de prova.....	50
Figura 27 - Corpo de prova sendo analisado ao teste de tensão de ruptura e alongamento.....	50
Figura 28 - Corpo de prova sendo analisado quanto à resistência ao rasgo.....	51
Figura 29 - Dispositivo de compressão da espuma.....	52
Figura 30 - Corpo de prova sendo flexionado pelo.....	52
Figura 31 - Mecanismo de obtenção do poliuretano.....	53
Figura 32 Etapas da síntese da espuma de poliuretano: a) poliol e pré-polímero; b) durante a mistura; c) início da formação da espuma; d) espuma depois de pronta	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Cadeias macromoleculares em homopolímeros e copolímeros	19
Tabela 2 - Classificação de polímeros	24
Tabela 3 - Comparação entre diferentes tipos de espumas de poliuretano	30
Tabela 4 - Vantagens e desvantagens dos processos de fabricação de espumas flexíveis em bloco.....	31

RESUMO

No nosso dia-a-dia, estamos em constante contato com diferentes polímeros. Eles podem ser naturais (encontrados na natureza) ou sintéticos (fabricados industrialmente). A poliuretana, um polímero sintético, é um dos plásticos mais vendidos do mundo, e dessa maneira comprova a sua extrema versatilidade empregada nas indústrias. Já em relação às espumas flexíveis de poliuretana que encontram ampla aplicação em colchões, estofados e assentos automotivos vem trazendo novas oportunidades e novos desafios para os produtores desse ramo, bem como novas tecnologias. O processo de produção das espumas flexíveis de poliuretana apresentado no presente estudo tem como objetivo abordar as espumas flexíveis de poliuretana, analisando processo de produção, matérias-primas, reações químicas envolvidas e as suas propriedades físicas. Através deste estudo da produção de espumas flexíveis de poliuretana, verificou-se que este ramo de atividade tem muito a se expandir devidos as novas tecnologias, e uma gama maior de fornecedores de matéria-prima e equipamentos, porém sabe-se que a consequência ambiental decorrida do processamento de poliuretano deve ser de suma importância no que tange a questão socioambiental. As empresas devem se comprometer com o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e práticas adequadas em produzir o menor impacto ambiental possível.

Os tópicos já estão no objetivoss né??

Palavras-chave: Polímero, Poliuretano, Espumas flexíveis.

ABSTRACT

In our day to day, we are in constant contact with different polymers. They can be natural (found in nature) or synthetic (manufactured industrially). The polyurethane, a synthetic polymer, is one of the world's best-selling plastic, and thus proves its extreme versatility in use in industries. In relation to flexible polyurethane foams that find wide application in mattresses, upholstery and automotive seats has brought new opportunities and challenges for the producers of the industry and new technologies. The production of flexible polyurethane foams presented in this study aims to address the flexible polyurethane foams analyzing the production process, raw materials, chemical reactions involved and their physical properties. Through this study of production of flexible polyurethane foams, it was found that this branch of activity have much to expand due to new technologies and a wider range of suppliers of raw materials and equipment, but it is known that the environmental consequences during the process of polyurethane shall be of paramount importance when it comes to social and environmental issue. Companies must commit to the development of sustainable technologies and practices appropriate to produce the least environmental impact possible.

Keywords: Polymer, polyurethane, flexible foams.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	15
2.	POLÍMEROS.....	17
2.1	CLASSIFICAÇÃO DE POLÍMEROS.....	21
3.	POLIURETANO.....	25
3.1	HISTÓRICO.....	26
3.2	MERCADO.....	27
4.	ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANA.....	28
4.1	INTRODUÇÃO.....	28
4.2	A DESCOBERTA DAS ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANA.....	28
4.3	PROCESSO DE PRODUÇÃO DAS ESPUMAS FLEXÍVEIS....	29
4.4	MATÉRIAS-PRIMAS.....	31
4.4.1	Polióis.....	31
4.4.1.1	Poliol poliéter.....	32
4.4.1.2	Poliol poliéster.....	33
4.4.2	Isocianatos.....	34
4.4.3	Água.....	37
4.4.4	Catalisadores.....	37
4.4.4.1	Catalisador amínico ou aminas terciárias.....	38
4.4.4.2	Catalisadores organometálicos.....	38
4.4.5	Surfactantes.....	38
4.4.5.1	Silicone.....	39
4.4.6	Agentes de expansão.....	40
4.4.6.1	Agente de expansão químico	41
4.4.6.2	Agente de expansão físico (agentes auxiliares).....	41
4.4.7	Retardantes de chama.....	42
5.	A QUÍMICA ENVOLVIDA NA PRODUÇÃO DA ESPUMA.....	43

5.1	FORMAÇÃO DO URETANO (POLIMERIZAÇÃO).....	43
5.2	REAÇÃO DE EXTENSÃO DA CADEIA.....	44
5.3	FORMAÇÃO DE URÉIA (EXPANSÃO).....	44
5.4	FORMAÇÃO DE ALOFANATOS E BIURETOS.....	46
6.	PROPRIEDADES FÍSICAS DAS ESPUMAS FLEXIVEIS DE POLIURETANA.....	48
6.1	DENSIDADE DA ESPUMA.....	48
6.2	RESILIÊNCIA.....	49
6.3	PASSAGEM DE AR.....	50
6.4	TENSÃO DE RUPTURA E ALONGAMENTO.....	51
6.5	RESISTÊNCIA AO RASGAMENTO.....	52
6.6	DEFORMAÇÃO PERMANENTE PÔR COMPRESÃO.....	52
6.7	FADIGA DINÂMICA.....	53
7.	O POLIURETANO NA SALA DE AULA.....	54
7.1	MATERIAIS PARA AULA PRÁTICA	54
7.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	55
8.	CONCLUSÃO.....	57
	REFERÊNCIAS	58

1. INTRODUÇÃO

No nosso dia-a-dia, estamos em constante contato com diferentes polímeros. Eles podem ser naturais (encontrados na natureza) ou sintéticos (fabricados industrialmente). Celulose, proteínas, amido, borracha e ácidos nucleicos são polímeros naturais. Polietileno, náilon, PVC, teflon, poliuretano e borracha sintética são polímeros sintéticos, utilizados na fabricação de muitos objetos e materiais, como frascos para acondicionar líquidos, sacos plásticos, carpetes, gabinetes de computador, etc. (NÓBREGA et al, 2009).

Os polímeros sintéticos são utilizados de diferentes maneiras e permitem várias aplicações práticas em que os polímeros naturais não são adequados. (NÓBREGA et al, 2009).

O termo polímero significa muitas partes e é aplicado a materiais constituídos por moléculas grandes, com até centenas de milhares de átomos. Essas moléculas são formadas por repetição de unidades menores, os monômeros. Estes, por reações de polimerização, ligam-se covalentemente uns aos outros, formando os polímeros (NÓBREGA et al, 2009).

Nos últimos cinquenta anos, a química dos polímeros evoluiu de forma muito acentuada.

Segundo Nóbrega et al. (2009), esse desenvolvimento se deveu basicamente aos seguintes fatores:

- Oferta barata e em grande quantidade de petróleo e gás natural, a partir dos quais são obtidas as substâncias utilizadas na fabricação dos polímeros;
- Aplicação de recursos na sua pesquisa, o que possibilitou estabelecer a relação entre a estrutura dos polímeros e suas propriedades químicas e físicas, bem como o mecanismo das reações de formação dos polímeros;
- Desenvolvimento de processos tecnológicos que permitiram a produção em grande escala de polímeros e sua utilização na fabricação de diferentes bens materiais de consumo.

Dr. Otto Bayer e colaboradores deram início às primeiras indústrias de poliuretana na Alemanha no ano de 1937, porém a fábrica de espumas flexíveis demorou vários anos até ser instalada devida sérias dificuldades (SILVA, 2000).

No Brasil, as primeiras fábricas de espuma flexível foram instaladas na região sudeste, entre 1961 e 1965, e foram montadas com equipamentos trazidos da Europa e que também dependiam de matéria-prima importada (VILAR, 2011).

Atualmente, a poliuretana é um dos plásticos mais vendidos do mundo, comprovando a sua extrema versatilidade empregada nas indústrias (VILAR, 2011). Já em relação às espumas flexíveis de poliuretana que encontram ampla aplicação em colchões, estofados e assentos automotivos correspondem 48% do mercado das poliuretanas, trazendo novas oportunidades e novos desafios para os produtores, bem como novas tecnologias (PINTO, 2011).

Desta feita, o presente estudo tem como objetivo abordar as espumas flexíveis de poliuretana, analisando processo de produção, matérias-primas, propriedades físicas e as reações químicas envolvidas para se produzir as denominadas espumas flexíveis de poliuretana.

2. POLÍMEROS

Quando as moléculas se tornam muito grandes, contendo um número de átomos encadeados superior a uma centena, e podendo atingir valor ilimitado, as propriedades dessas moléculas ganham características próprias, gerais e são denominadas macromolécula. Define-se então macromolécula, como uma molécula grande, de elevado peso molecular, podendo ou não ter unidades químicas repetidas. Suas propriedades decorrem de interações intramoleculares ou intermoleculares. No estado sólido as ligações hidrogênicas e interações dipolo-dipolo, ao lado das forças de Dispersão de London dão resistência muito grande às moléculas. Já em solução essas interações acarretam um pronunciado aumento da viscosidade das macromoléculas. A solubilidade das mesmas depende principalmente de sua estrutura química e do solvente: se as cadeias são lineares, ramificadas ou não. Pode-se encontrar macromoléculas tanto como produtos de origem natural (amido, proteínas, etc.), quanto de síntese (poliestireno, náilon, etc.) (MANO et al, 2004).

Segundo Mano et al. (2004), há muita semelhança entre os conceitos de macromolécula e polímero. A palavra polímero (“*poly*” + “*mer*”, muitas partes), vem do grego e foi criada por Berzelius, em 1832, para designar compostos de pesos moleculares múltiplos, em contraposição ao termo isômero, empregado para compostos do mesmo peso molecular, porém de estruturas diferentes.

As macromoléculas dos polímeros apresentam massa molecular que vão de 1000 u a 1500 u. podendo atingir, nos altos-polímeros, valores da ordem de 10^6 u. (NÓBREGA et al, 2009).

Em torno de 1920, Staudinger apresentou trabalho em que considerava, embora sem provas, que a borracha natural e outros produtos de síntese, de estrutura química até então desconhecida, eram na verdade materiais consistindo de moléculas de cadeias longas, e não agregados coloidais de pequenas moléculas, como achavam naquela época. Somente em 1928 foi definitivamente reconhecido

pelos cientistas que os polímeros tinham elevado peso molecular (MANO et al, 2009).

Segundo Mano et al. (2004), pode-se definir os polímeros como macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intramoleculares e intermoleculares. Possuem unidades químicas ligadas por covalências, repetidas regularmente ao longo da cadeia, denominado, meros. O número de meros da cadeia polimérica é chamado de grau de polimerização, sendo geralmente simbolizado por n ou DP (“degree of polymerization”).

Os polímeros podem ter dimensões entre 100 e 100.000 Å em seus longos segmentos moleculares, os quais propiciam enlaçamentos, alterando o espaço vazio entre as cadeias e, com a elevação da temperatura aumentam os movimentos dos segmentos moleculares, tornando o material mais macio (MANO et al, 2004).

Polímeros de baixo peso molecular são denominados oligômeros (poucas partes) que também vem do grego, e são geralmente produtos viscosos, de peso molecular na ordem de 10^3 (MANO et al, 2004).

A reação química que conduz à formação de macromoléculas é denominada de polimerização, onde pequenas moléculas ligam-se umas as outras para formar moléculas muito grandes (MORRISON, 1996).

Há casos em que a reação de polimerização prossegue indefinidamente, desde que sejam mantidas certas condições, e que o centro ativo terminal seja preservado, evitando assim sua extinção. A espécie química em crescimento vai incorporando novas moléculas de monômero ao seu centro ativo terminal, à medida que mais monômeros são adicionados ao sistema. Tais espécies ativas foram denominadas polímeros vivos por Szwarc em 1956, ao estudar polimerizações aniônicas de olefinas (MANO et al, 2004).

Os polímeros não são produtos homogêneos; contêm mistura de moléculas, de pesos variados, apresentando o que se chama de polimolecularidade (MANO et al, 2004).

Os copolímeros cujas unidades químicas não seguem uma seqüência, dispondo-se ao acaso, são chamados copolímeros aleatórios ou randômicos, podem ser ou não

polímeros estatísticos. No outro extremo, quando há regularidade perfeita de sequenciação, dispendo-se as unidades químicas diferentes de modo em que se alternem. Quando, ao invés de uma unidade química de cada tipo, alternam-se seqüências de unidades químicas iguais, o produto é denominado copolímero em bloco. No caso particular de esses blocos existirem como ramificações poliméricas, partindo do esqueleto principal da macromolécula o copolímero é dito graftizado ou enxertado (MANO et al, 2004). A tabela 1 resume esses conceitos.

Denominação do copolímero	Estrutura genérica	Definição
Copolímero estatístico	~A-A-A-B-A-B-B-A-B-A-B-B~	A distribuição das unidades químicas na cadeia é, essencialmente, aleatória.
Copolímero alternado	~A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B~	As unidades químicas diferentes estão dispostas de modo alternado, perfeitamente regular.
Copolímero em bloco	~A-A-A-A-A-B-B-B-B-B~	Seqüência de um tipo de unidade química é seguida por seqüência de outro tipo de unidade química, formando blocos.
Copolímero graftizado ou enxertado	$ \begin{array}{c} B \\ \\ (B)_n \\ \\ \sim A-A-A-A-A-A-A-A-A-A \sim \\ \qquad \qquad \qquad \\ (B)_n \qquad \qquad \qquad (B)_n \\ \qquad \qquad \qquad \\ B \qquad \qquad \qquad B \end{array} $	Blocos de um tipo de monômero encontram-se "pendurados" no bloco formado pelo outro tipo de monomero. Obs.: os índices n podem ser iguais ou diferentes.

Tabela 1 - Cadeias macromoleculares em homopolímeros e copolímeros (In: LUCAS et al., 2001, p. 28).

As reações de polimerização de monômeros insaturados são geralmente reações em cadeia, ou seja, as moléculas de monômero precisam de um agente iniciador para que surja um centro ativo, que pode ser um radical livre ou íon. Esse centro ativo vai adicionando rapidamente e sucessivamente, outras moléculas de monômero, surgindo uma cadeia em crescimento, com um centro ativo em uma de suas extremidades (Figura 1).

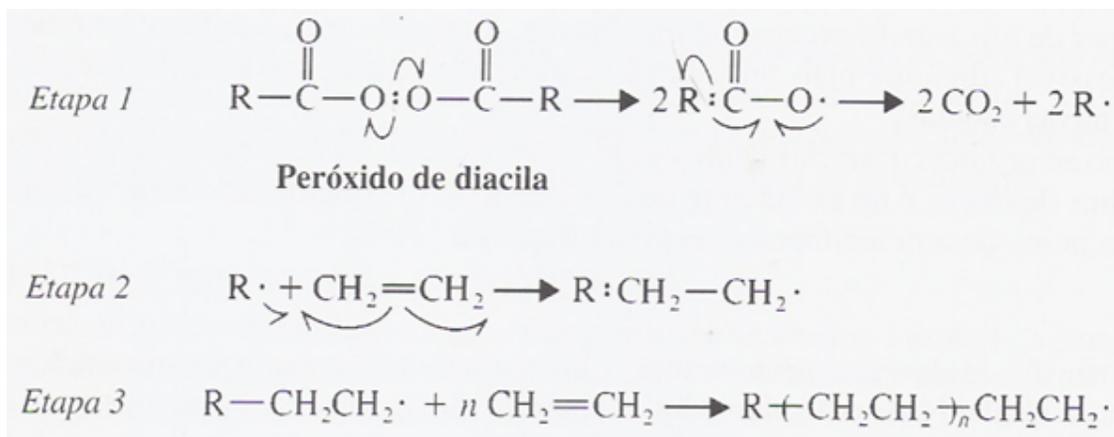


Figura 1 - Iniciação química da cadeia (etapa 1 e 2) e propagação da cadeia (etapa 3) (In: SOLOMONS, 1996, p.409).

Em condições fortuitas ou provocadas pela adição de um agente de terminação, o crescimento da cadeia é interrompido, por algum mecanismo (combinação, desproporcionamento ou transferência de cadeia), surgindo um grupo terminal (Figura 2) (MANO et al 2004).

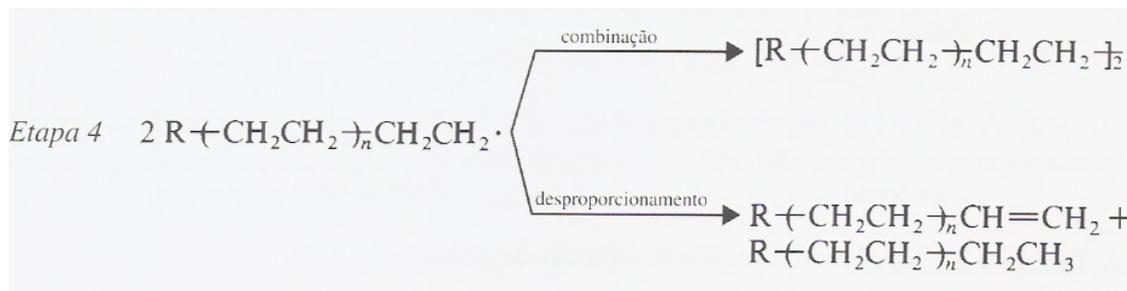


Figura 2 - Terminação da cadeia por combinação ou por desproporcionamento (In: SOLOMONS, 1996, p.409).

Segundo Mano et al. (2004), os polímeros podem ter suas cadeias sem ramificações, admitindo conformação em zigue-zague, e são denominados polímeros lineares. Podem apresentar ramificações, e são denominados polímeros ramificados com maior ou menor complexidade. Podem ainda exibir cadeias mais complexas, com ligações cruzadas, formando polímeros reticulados, “amarrando” as cadeias, impedindo o deslizamento das moléculas umas sobre as outras,

aumentando muito a resistência mecânica e tornando o polímero insolúvel e infusível (Figura 3).

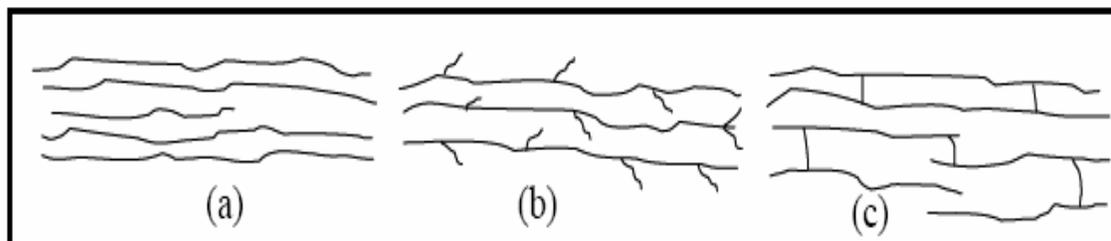


Figura 3 - Representação de cadeias macromoleculares (a) Cadeia linear (b) Cadeia com ramificações (c) Cadeia reticulada (In: GOI, 2006, p. 4).

2.1 CLASSIFICAÇÃO DE POLÍMEROS

Os polímeros podem ser classificados de diversas maneiras, conforme o critério escolhido. Segundo a origem do polímero, este pode ser natural ou sintético. Os polímeros naturais foram os padrões em que se basearam os pesquisadores para a busca de similares sintéticos, durante o extraordinário desenvolvimento da Química de Polímeros, após a II Guerra Mundial, isto é, no início da década de 50. Com o advento da consciência ecológica da sociedade, procurando preservar as condições de vida do planeta para gerações futuras, os polímeros naturais devem retomar gradativamente sua importância industrial. (MANO et al, 2004).

Pode-se ter um homopolímero, que é composto por um único tipo de monômero ou um copolímero que é resultado da polimerização de dois monômeros diferentes ao mesmo tempo (ALLINGER et al, 1976).

Em relação ao método de preparação do polímero, estes são divididos em polímeros de adição e polímeros de condensação. Os polímeros de adição são obtidos por uma simples reação de adição, sem subprodutos. Já os polímeros de condensação são obtidos por uma reação em que são abstraídas dos monômeros pequenas moléculas como HCl, KCl, H₂O. Um outro método pouco comum é por modificação de outro polímero, através de reações químicas, como hidrólise, esterificação entre outros (MANO et al, 2004).

Conforme a estrutura química da cadeia polimérica os polímeros podem ser classificados como poli-hidrocarbonetos, poliamidas, poliéteres entre outros. (MANO et al, 2004).

Segundo Mano et al. (2004), em relação ao tipo de encadeamento das unidades monoméricas que pode apresentar-se na forma regular cabeça-cauda, cabeça-cabeça, cauda-cauda, ou mista, ficando comprovado que o primeiro ocorre com maior frequência (Figura 4).

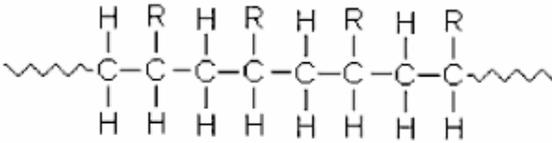
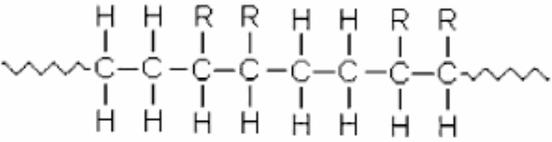
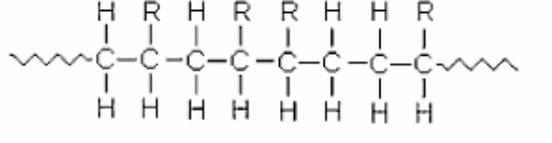
Tipo de encadeamento	Estrutura
Cabeça-cauda	
Cabeça-cabeça, cauda-cauda	
Misto	

Figura 4 - Formas isoméricas de encadeamento molecular (In: LUCAS et al., 2001, p. 19).

Quanto à configuração dos átomos da cadeia polimérica, podem apresentar seqüências em monômeros de dieno conjugado com mais de um tipo de configuração macromolecular: *cis* ou *trans* (MANO et al, 2004).

A ordem em que aparecem as configurações D ou L é descrita pela palavra taticidade, criada por Natta em 1954, na qual significa o grau de ordem configuracional em uma cadeia polimérica com regularidade constitucional e centros

quirais. Durante a polimerização podem surgir três casos: ou todos os átomos de carbono quiral gerados têm a mesma configuração, seja D ou L, e, neste caso, o polímero é chamado isotático; ou têm alternância de configuração e o polímero é designado sindiotático; ou é totalmente desordenado, dispondo-se as configurações ao acaso, tratando-se então de um polímero atático ou heterotático (Figura 5) (MANO et al, 2004).

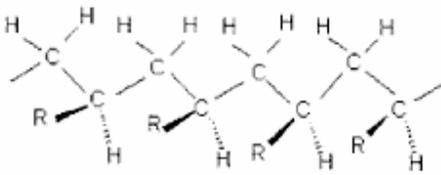
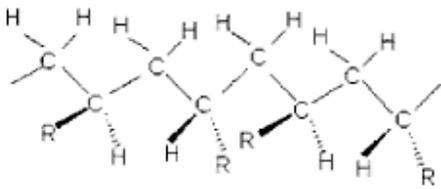
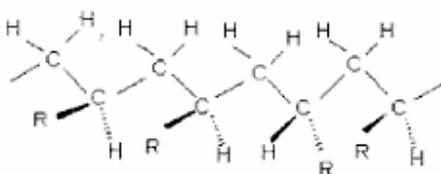
Estrutura	Designação	Definição
	Isotático	Todos os átomos de carbono assimétrico gerados possuem a mesma configuração.
	Sindiotático	A molécula apresenta alternância de configuração dos átomos de carbono assimétricos gerados.
	Atático ou heterotático	Não há ordem na seqüência de configuração dos átomos de carbono assimétricos gerados.

Figura 5 - Formas isoméricas configuracionais em reações de polimerização (In: LUCAS et al., 2001, p. 20).

Através das características de fusibilidade e/ou solubilidade, podem ser agrupados em termoplásticos (processo reversível) e termorrígidos (infusíveis) (MANO et al, 2004). Essas duas classificações são muito utilizadas pelas indústrias, e do ponto de vista tecnológico são muito importantes. Quando o polímero é dito termoplástico, quer dizer que não há decomposição generalizada, ou seja, podem ser fundidos sob aquecimento e solidificado por resfriamento. E quando é dito termorrígido, são

infusíveis e insolúveis, ou seja, eles se decompõem sem ser fundido sob aquecimento (SILVA, 2000).

Por fim, de acordo com o comportamento mecânico dos polímeros, eles podem ser divididos em três grupos: elastômeros que possuem um tipo de elasticidade característico da borracha; plástico capaz de ficar sob forma de folhas e tubos ou até mesmo aplicar sobre superfícies e as fibras de característica finas, longas e apresentando grande resistência longitudinal (MORRISON, 1996).

A tabela a seguir apresenta de modo simplificado a classificação dos polímeros.

Critério	Classe do polímero
Origem do polímero	Natural e sintético.
Numero de monômeros	Homopolímero e copolímero.
Método de preparação	Adição, condensação e modificações de outro polímero.
Estrutura química da cadeia polimérica	Poli-hidrocarboneto, poliamida, poliéster dentre outros.
Encadeamento da cadeia polimérica	Sequência cabeça-cabeça, calda-calda, cabeça-calda.
Configuração dos átomos da cadeia polimérica	Sequência <i>cis</i> e <i>trans</i>
Taticidade da cadeia polimérica	Isotática, sindiotática ou atática.
Fusibilidade e/ou solubilidade	Termoplástica e termorrígida.
Comportamento mecânico do polímero	Borracha ou elastômero e plástico.

Tabela 2 - Classificação de polímeros (In: JUNIOR, 2010, p. 7).

3. POLIURETANO

Otto Bayer desenvolveu na Alemanha em 1937 a primeira síntese de poliuretano a partir de um diisocianato. Sabe-se que o poliuretano é o produto da reação química entre um grupo isocianato (di ou polifuncional), disponível nas formas aromáticas ou alifáticas e outra substância como, por exemplo, um poliol que por sua vez possui grupos hidroxilas ou até mesmo outros reagentes como agentes de cura ou extensores de cadeia, que contenham dois ou mais grupos reativos. Os compostos hidroxilados podem variar quanto ao peso molecular, natureza química e funcionalidade (VILAR, 1999). Um exemplo dessa síntese pode ser observado na Figura 6 através da adição de um poliol ao diisocianato na presença de catalisador.

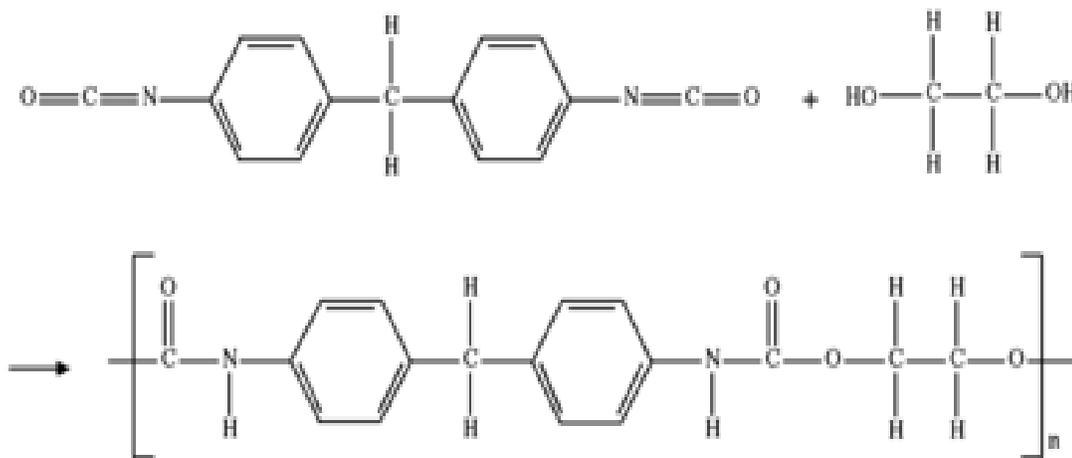


Figura 6 - Reação de síntese do poliuretano através do diisocianato de *para*-fenilo com o etilenoglicol (In: ARAÚJO, 2011, p. 1).

Segundo Cangemi (2009), o poliuretano é um material flexível aplicado em colchões, estofamentos, assentos automotivos e as esponjas para lavar louça ou uma espuma leve e rígida usada no isolamento térmico de geladeiras, caminhões frigoríficos, painéis divisórios e solados entre outras aplicações do polímero.

3.1 HISTÓRICO

Em 1848, Wurtz divulgou a síntese em laboratório de isocianatos através da reação de dietilsulfato e cianeto de potássio. Já em 1884, Hentschel mencionou a primeira síntese de isocianato através da fosgenação de amina e no qual ainda hoje ele é o único método de importância industrial para este tipo de síntese de aminas (VILAR, 1999).

Porém, essa descoberta só teve aplicação comercial no século XX, após Otto Bayer desenvolver na Alemanha os primeiros polímeros de poliuretanos na década de 40. Já em 1950, descobriu-se a fórmula exata para a confecção de espumas diversas de poliuretano: flexíveis para colchões e acolchoados ou rígidas para aplicações técnicas, tornando-se assim grande desenvolvimento comercial em espumas flexíveis (VILAR, 1999).

No fim da década de 50, surge poliuretanos mais macios, elásticos e flexíveis com a introdução dos polióis poliéteres substituindo os polióis poliésteres que resultavam produtos mais rígidos com uma estrutura tridimensional emaranhada (ARAÚJO, 2011).

Na década de 90 a preocupação com o meio ambiente fez com que os CFC's utilizados como agentes de expansão na produção de espumas fossem sendo ignoradas por agredirem a camada de ozônio. Sendo assim, novas substâncias começaram a ser testadas para não agredirem o meio ambiente como, por exemplo, dióxido de carbono (CO_2) ou ciclopentano (EMSLEY, 2001).

Em 1937 o poliuretano foi patenteado pela atual companhia Bayer AG de Leverkusen (Alemanha), e é considerado um dos principais polímeros sintéticos das últimas décadas, dentre outros motivos, pela imensa versatilidade em se obter materiais com propriedades físicas e químicas diferentes (Jornal dos Plásticos, 2011).

3.2 MERCADO

O mercado de poliuretanos tem crescido de forma muito acentuada, e o consumo mundial tem aumentado a cada dia. Na área de espumas flexíveis de poliuretano o que mais se popularizaram foram os setores de colchões, estofados e assentos automotivos (VILAR, 1999).

Segundo Pinto (2011), a deformação reversível entre outros aspectos positivos da poliuretana, faz deste material polimérico o mais vendido do grupo dos poliuretanos.

As figuras abaixo apresentam o consumo mundial (Figura 7) e o consumo no Brasil (Figura 8) de poliuretanos.



Figura 7 - Consumo mundial de poliuretano por segmento (In: VILAR, 2011, p. 1).

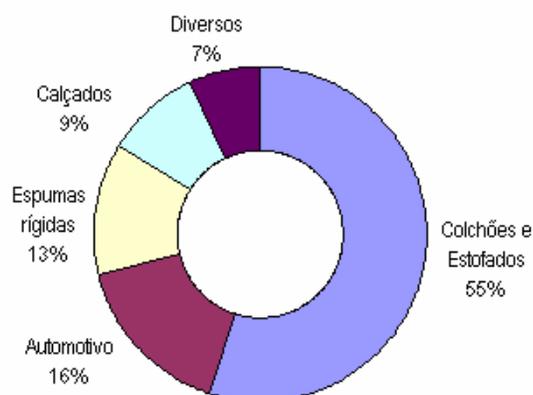


Figura 8 - Consumo de poliuretano por segmento no Brasil (VILAR, 2011, p. 1).

4. ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANA

4.1 INTRODUÇÃO

Segundo Vilar (2011):

As espumas flexíveis de poliuretano possuem células abertas, permeáveis ao ar, são reversíveis à deformação e podem ser produzidas numa grande faixa de propriedades incluindo maciez, firmeza e resiliência, oferecendo um conforto aos seres humanos, que nenhum outro único material proporciona.

4.2 A DESCOBERTA DAS ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANA

Em 1937, Otto Bayer e colaboradores desenvolveram na Alemanha os primeiros polímeros de poliuretano, a partir da reação de poliadição dos diisocianatos com glicóis, sendo lançadas no mercado as primeiras sementes da indústria de poliuretano (SILVA, 2000).

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 poliálcool poliéster, diisocianato, 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 silicões especiais como estabilizadores (VILAR, 2011).

Com o desenvolvimento destes novos produtos, o seu uso possibilitou melhores propriedades à fabricação das espumas, barateando seu custo ao invés das espumas feitas com poliálcool poliéster (SILVA, 2000).

Em 1959 a técnica de espumação “One Shot” foi introduzida viabilizando o desenvolvimento em grande volume de espumas flexíveis. Ela utiliza formulações baseadas em poliálcool poliéter, TDI 80/20, água, silicone, catalisador amínico e catalisador organometálico (SILVA, 2000).

As espumas de alta resiliência surgiram em 1964, curadas a frio, e utilizavam uma mistura de TDI e MDI polimérico que reagia com polióis poliéteres de alta reatividade terminados com hidroxilas primárias (VILAR, 2011).

4.3 PROCESSO DE PRODUÇÃO DAS ESPUMAS FLEXÍVEIS

Segundo Vilar (1999), o processo utilizado para a produção das espumas flexíveis de poliuretano podem ser em blocos ou moldadas, porém as em bloco representam o maior segmento no mercado e são fabricadas normalmente por processo contínuo ou em batelada (caixote).

Em relação às propriedades das espumas elas podem ser classificadas como: convencionais, de alta resiliência, semi-flexível, e de pele integral (VILAR, 1999). A tabela 3 a seguir diferencia estes tipos de espumas.

TIPO	DESCRIÇÃO	POLIOL	ISOCIANATO	AGENTE DE EXPANSÃO	CATALISADOR	SURFACTANTE	COMENTÁRIOS
Convencional	Colchões e estofados. Densidade 14-50 kg/m ³	Trióis, PM 3000-4000 nº. OH = 40-56	TDI	Água/ agente de expansão auxiliar	Aminas/ octoato de estanho	Silicone	Bloco e moldadas (curada a quente)
Alta resiliência (HR)	Alto suporte de carga. Densidade 25-60 kg/m ³ Mais macia que a convencional de mesma densidade	Trióis (PM 4500-6000, 70% de OH prim. nº OH = 28-38, mais agente lig. cruzada ou polioliol polimérico	TDI/MDI cru TDI cru TDI modif. MDI modif. TDI puro	Água/ agente de expansão auxiliar	Aminas Aminas + octoato de Sn	Nenhum ou silicone fraco silicone especial	Bloco e moldadas (curada a frio) Melhor suporte de carga
Semi-flexível	HR – menor flexibilidade. Densidade 40-80 kg/m ³	Como HR	MDI cru	Água/ agente de expansão auxiliar	Aminas	Nenhum	Moldada/ revestida com ABS/PVC.
Pele Integral	Semi-flexível, com pele do próprio PU. Densidade 100-700 kg/m ³	Trióis (PM 4500-6000) 70% de OH prim., mais agente de lig. cruzada diol/triol	MDI cru ou MDI líquido puro	Água/ agente auxiliar de expansão	Aminas	Nenhum	Moldada, componentes de carro, descansa braços, volantes etc..

Tabela 3 - Comparação entre diferentes tipos de espumas de Poliuretano (In: VILAR, 1999, p. 4.3).

As espumas fabricadas em bloco do tipo convencional são produzidas em processos a quente, utilizando polioliol poliéter e se sua densidade estiver entre 14-50 Kg/m³, são aplicadas principalmente em colchões e estofados (VILAR, 1999).

Segundo Vilar (1999), as espumas fabricadas pelo processo descontínuo, permitem a produção de diferentes tipos de espumas e o crescimento da espuma é feito em um caixote de madeira ou metal.

A tabela 4 mostra uma comparação entre as vantagens e desvantagens deste processo de fabricação.

PROCESSO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Descontínuo (caixote)	1) baixo custo de capital; 2) produção de pequenas quantidades de diferentes espumas; 3) fábricas pequenas com mão-de-obra pouco especializada; 4) fabricação de blocos retangulares e cilíndricos.	1) capacidade de produção limitada; 2) perdas grandes devido a pele grossa; 3) estrutura celular de menor qualidade; 4) variação das propriedades físicas ao longo do bloco; 5) menor repetibilidade.
Contínuo convencional	1) espumas de alta qualidade, sem buracos e com boa uniformidade de propriedades físicas; 2) produção anual acima de 1000 t/a; 3) fabricação de espumas de poliéter, poliéster, HR, etc.; 4) menores perdas e maior repetibilidade da espuma em relação ao processo em batelada (caixote); 5) diversos tipos de espuma podem ser feitos sem interrupção do processo.	1) alto custo de capital; 2) instalações amplas e mão-de-obra especializada; 3) espuma com topo abaulado no processo com filme lateral; 4) são necessárias corridas longas para minimizar as perdas com paradas e mudanças de formulação.

Tabela 4 - Vantagens e desvantagens dos processos de fabricação de espumas flexíveis em bloco (In: VILAR, 1999 p. 4.24).

4.4 MATÉRIAS-PRIMAS

No processo de produção das espumas flexíveis de poliuretana utilizam-se diferentes matérias-primas, tais como: polióis, isocianatos, água, catalisadores, surfactantes, agentes de expansão, retardantes de chama, pigmentos, cargas entre outros (VILAR, 2011).

4.4.1 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 influenciam em propriedades tais como flexibilidade, dureza e características de processamento (LIMA, 2007).

Os óxidos orgânicos usados na produção das espumas, controlam em grande parte a reatividade do polioliol final, sendo assim, quando utilizadas hidroxilas primárias sabe-se que elas têm três vezes maior reatividade do que as secundárias (MOTTA, 2011).

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.

4.4.1.2 Polioliol poliéster

O polioliol poliéster é formado através da policondensação de ácidos policarboxílicos com excesso de polióis (LIMA, 2007).

A figura 10 apresenta genericamente a reação de obtenção do polioliol poliéster.

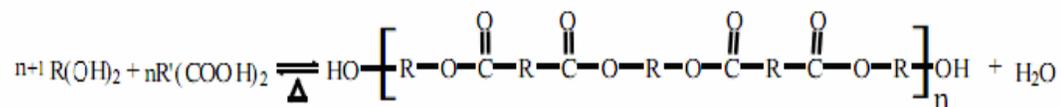


Figura 10 - Reação de obtenção do polioliol poliéster (In: VILAR, 2011, p. 1).

As espumas fabricadas com polioliol 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 polioliol 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 poliálcool 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 poliálcool 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 poliálcool poliéster usado e a adição do poliálcool poliéster altamente ramificado conduz a obtenção de espumas semi-rígida”.

4.4.2 Isocianatos

Segundo Lima (2007):

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 aminas primárias ou secundárias, formando respectivamente ligações uretana e uréia.

A maioria das reações dos isocianatos ocorre através da adição à dupla ligação C=N e um centro nucleofílico contendo um átomo de hidrogênio ativo é adicionado ao nitrogênio (LIMA, 2007).

Segundo Lima (2007):

Quando o grupo isocianato se encontra ligado diretamente ao anel aromático o efeito da ressonância do anel induz uma elevada carga positiva ao carbono do grupo NCO, tornando-o mais reativo diante de nucleófilos como álcoois e aminas. Para diisocianatos aromáticos que contêm ambos os grupos NCO no mesmo anel aromático a reatividade é dependente do efeito ativador do outro grupo substituinte. O decréscimo da reatividade é maior se um outro substituinte estiver presente em posição *orto* em relação ao segundo NCO. No TDI o grupo NCO na posição *para* reage muito mais rapidamente do que o NCO em posição *orto*.

Segundo Lima (2007), “grupos aceptores de elétrons ligados ao grupamento -NCO aumentam a reatividade dos isocianatos e os doadores a reduzem, por isso isocianatos aromáticos são mais reativos do que os alifáticos”. A figura abaixo apresenta as estruturas de ressonância do grupamento isocianato:

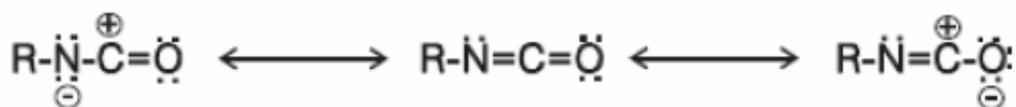


Figura 11 -Estruturas de ressonância do grupamento isocianato (In: MOTTA, 2011, p.23).

A estrutura do isocianato tem importância na reatividade do grupo -NCO. A reatividade dos isocianatos aumenta com o aumento dos substituintes que elevam a carga positiva no carbono do grupo -NCO (LIMA, 2007).

A reação de formação do uretano através da reação entre um isocianato e um álcool é exotérmica e a entalpia da mesma é da ordem de 24 kcal/mol de uretano (MOTTA, 2011). A figura 12 apresenta a reação de formação da uretana.

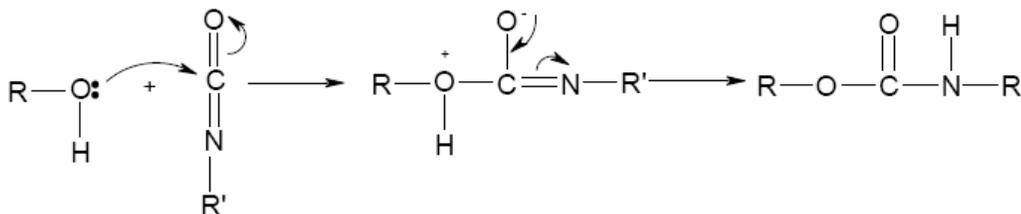


Figura 12 - Mecanismo da reação entre um isocianato e um álcool formando uma uretana (In: LIMA, 2007, p. 6).

No caso do MDI os grupos –NCO estão em anéis aromáticos diferentes, ou são separados por cadeias alifáticas, sendo assim o efeito dos grupos -NCO ou uretanos, no segundo grupo isocianato não é importante (LIMA, 2007).

Por outro lado, os isocianatos alifáticos apresentam maior custo e são menos reativos que os aromáticos, pois neles não existe o efeito ativador do anel aromático sobre o grupo -NCO (LIMA, 2007).

Os isocianatos usados na indústria de poliuretanos têm pelo menos dois grupos isocianatos (–NCO). O isocianato mais utilizado na fabricação das espumas flexíveis em bloco é o tolueno diisocianato (TDI) na mistura de isômeros 2,4 e 2,6 nas proporções 80:20 ou 65:35 (VILAR, 2011). Na figura 13, está apresentada a fórmula estrutural dos isômeros do TDI.

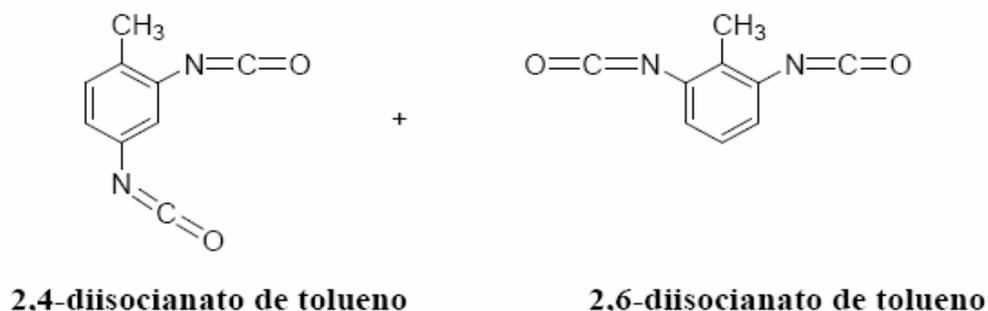


Figura 13 - Fórmula estrutural dos isômeros do TDI (In: PINTO, 2011, p.4).

Segundo Vilar (1999), “as espumas flexíveis de alta resiliência usam frequentemente mistura de TDI 80/20 e MDI cru”.

A função básica do TDI na produção da espuma flexível é reagir com a água liberando o gás carbônico, CO₂, e com o polioliol (reação de polimerização) para dar origem à espuma, através da união de várias moléculas, que expandirão o material sólido da reação TDI com o polioliol. O produto final dessas reações é um material sólido expandido com estrutura celular (SILVA, 2000).

Na fabricação das espumas flexíveis moldadas o difenilmetano diisocianato (MDI) é o isocianato utilizado, sendo que a maior reatividade do MDI cru melhora a reatividade do sistema, e a sua maior funcionalidade resulta em um maior teor de ligações cruzadas, acarretando elevação do suporte de carga, mas diminuição do alongamento, resistência ao rasgo e tensão de ruptura da espuma (VILAR, 2011).

4.4.3 Água

A água é a fonte necessária de hidrogênios ativos e quando reage com o isocianato libera gás carbônico e moléculas de poliuréia. O gás liberado difunde para as bolhas previamente nucleadas ajudando na expansão da espuma (MOTTA, 2011).

4.4.4 Catalisadores

Sabe-se que catalisadores são compostos que aumentam a velocidade da reação sem serem consumidos, e diferentes tipos de catalisadores são usados para a reação do isocianato com água e com polióis (VILAR, 1999).

Os catalisadores utilizados na produção de espumas flexíveis desempenham um papel fundamental nas reações de polimerização e expansão, alterando a velocidade das reações e exercendo influência considerável nas propriedades físicas e no resultado final do polímero. Os catalisadores utilizados podem ser divididos em dois grupos: amínico e organometálicos (SILVA, 2000).

4.4.4.1 Catalisador amínico ou amins terciárias

O catalisador amínico atua diretamente sob a reação de expansão, colaborando para o aceleração do crescimento da espuma e atuando também em sua polimerização (SILVA, 2000).

Segundo Pacheco (2006), as amins terciárias catalisam as ramificações por ligações de biureto, e o efeito da ramificação da cadeia com segmentos de poliuréia

inibe a formação de domínios de ligação secundária, produzindo espumas mais macias e com alta resiliência.

4.4.4.2 Catalisadores organometálicos

A função básica do catalisador organometálico é a reação do polioliol 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).

Segundo Silva (2000), “os catalisadores organometálicos mais usados na produção de espumas flexíveis são os que contêm estanho, como por exemplo, o bis-(2-etilhexanoato) de estanho (II)”.

Se houver pequenas mudanças de concentração no catalisador organometálico, pode provocar sérios danos físicos e mecânicos na produção das espumas flexíveis de poliuretana, ou seja, ele é muito sensível a variações de quantidade (PINTO, 2011).

4.4.5 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 é a estabilização das paredes celulares, pois elas previnem a coalescência das células em rápido crescimento até que elas atinjam suficiente 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.

4.4.5.1 Silicose

Segundo Vilar (1999), 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.

Na produção de espumas em geral os silicões utilizados são copolímeros de siloxano-glicol e podem ser divididos em hidrolisáveis e não-hidrolisáveis (SILVA 2000).

Segundo Silva (2000), “hidrolisáveis são copolímeros de silicone-glicol unidos por um grupamento -SiOC; têm estabilidade limitada com relação à hidrólise”. A figura 14 mostra a estrutura do silicone-O-glicol.

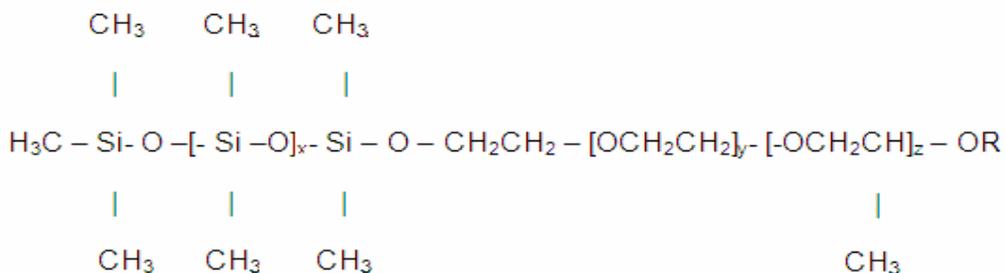


Figura 14 - Fórmula estrutural do silicone-O-glicol (In: SILVA, 2000, p. 13)

Segundo Silva (2000), “não-hidrolisáveis: são copolímeros de silicone-glicol unidos pelo grupamento-SiC; têm estabilidade prolongada em meio aquoso”. A figura 15 mostra a estrutura do silicone-glicol.

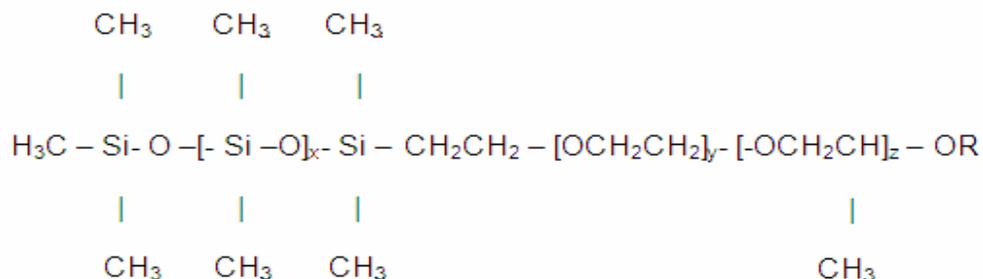


Figura 15 - Fórmula estrutural do silicone-glicol (In: SILVA, 2000, p. 13)

De um modo geral, os silicones são solúveis nos compostos utilizados nas reações de poliuretano (SILVA, 2000).

4.4.6 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).

4.4.6.1 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 representada pela fórmula química H₂O.

Suas funções principais são: reagir com o TDI para fornecer o gás de expansão CO₂ e controlar a densidade das espumas, pois quanto maior o nível de água na formulação, menor será a densidade (SILVA, 2000).

4.4.6.2 Agente de expansão físico (agentes auxiliares)

Ajuda 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 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).

4.4.7 Retardantes de chama

Segundo Motta (2011), “os retardantes de chama são adicionados para diminuir a flamabilidade do polímero. Essa tendência à queima geralmente é medida em teste de pequena escala, conduzidos em condições laboratoriais controladas”.

Os produtos mais utilizados para essa finalidade são os fosfatos ésteres clorados, parafinas cloradas e pós de melanina, pois os aspectos de flamabilidade influenciados pelos aditivos é geralmente a ignição inicial, taxa de queima e produção de fumaça (MOTTA, 2011).

5. A QUÍMICA ENVOLVIDA NA PRODUÇÃO DA ESPUMA

Para produzir a espuma são necessárias basicamente duas reações principais e duas secundárias. As reações principais são as do diisocianato com o polioliol para formar uma uretana, e a do diisocianato com a água para formar uréia e liberar dióxido de carbono, para que se possa expandir a espuma (SILVA, 2000).

É necessário que para a produção da espuma o pré-polímero formado inicialmente contenha grupos hidroxilas terminais com peso molecular entre 1000 e 2000 (ALLINGER et al, 1976).

5.1 FORMAÇÃO DO URETANO (POLIMERIZAÇÃO)

A reação envolvida na produção de um pré-polímero é a formação do uretano, e quando feita pelo processo “One Shot” ela tem que ser acelerada e balanceada com a reação de formação de uréia, para evitar o colapso da espuma (SILVA, 2000), ou seja, evitar que sejam produzidas bolhas muito pequenas (PACHECO, 2006), que possam causar problemas mecânicos e até mesmo ocasionar células fechadas ou com rachaduras (VILAR, 2011). A figura 16 apresenta a formação do grupo uretano pela reação entre o grupo isocianato e um álcool.

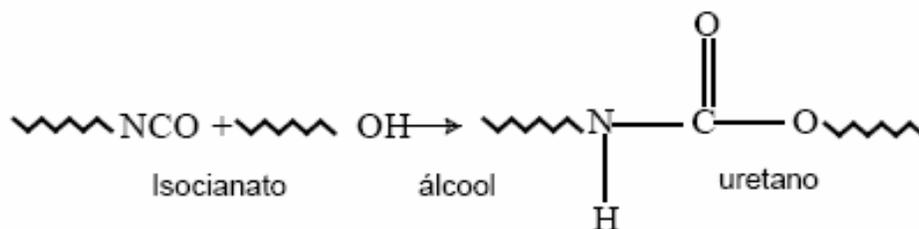


Figura 16 - Formação do grupo uretano pela reação entre o grupo isocianato e álcool (In: PACHECO, 2006, p. 30).

5.2 REAÇÃO DE EXTENSÃO DA CADEIA

Na produção da espuma flexível o polioli possui uma longa cadeia, as ligações cruzadas são poucas e distantes, e o polímero resultante possui cadeias emaranhadas com poucas restrições em seus movimentos e as ligações que as mantêm são chamadas ligações uretânicas (Figura 17) (SILVA, 2000).

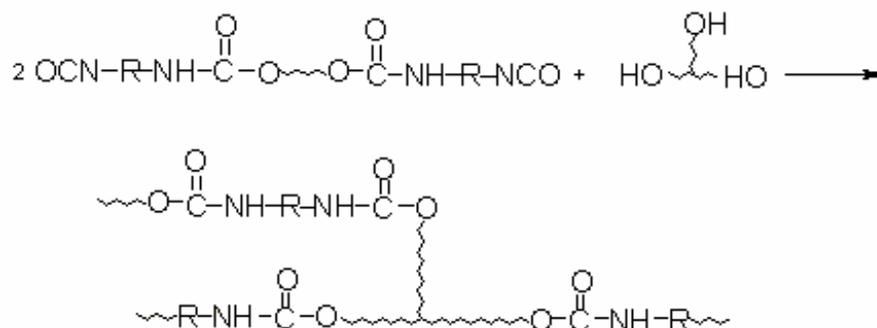


Figura 17 -Ligação Uretânica (In: VILAR, 1999, p.7.5).

5.3 FORMAÇÃO DE URÉIA (EXPANSÃO)

Segundo Allinger et al. (1976), “quando um isocianato sofre adição de água produz-se o ácido carbâmico” (Figura 18).

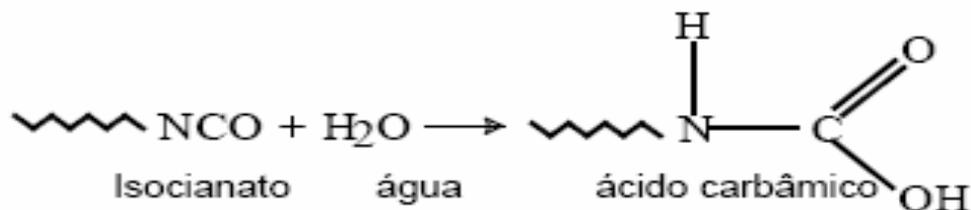


Figura 18 -Reação do isocianato com água formando ácido carbâmico (In: PACHECO, 2006, p. 31).

Porém, devido à instabilidade do ácido carbâmico, forma-se o dióxido de carbono (CO₂) e juntamente a amina correspondente (Figura 19) (PACHECO, 2006).

O dióxido de carbono liberado na reação é a fonte de gases necessária, para que haja a formação da estrutura celular da espuma (ALLINGER et al, 1976).

Segundo Pinto (2011), “em espumas flexíveis de poliuretano, o CO₂ é rapidamente substituído por ar, devido à espuma ter células abertas”.

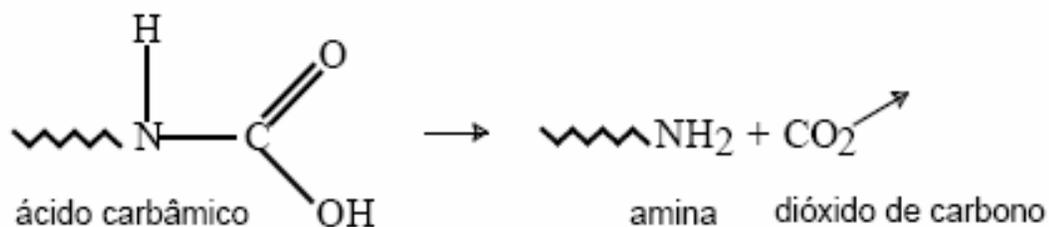


Figura 19 -Formação de uma amina e dióxido de carbono, devido à instabilidade do ácido carbâmico (In: PACHECO, 2006, p.31).

Em seguida, a amina formada reage com excesso de isocianato livre presente, formando o grupo uréia (Figura 20) que é altamente polar e geram ligações de hidrogênio intermolecular, dando origem a cruzamentos adicionais entre as cadeias (PACHECO, 2006).

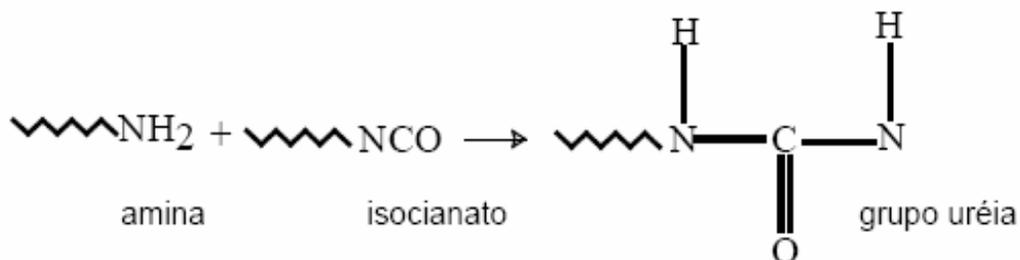


Figura 20 -Formação do grupo uréia (In: PACHECO, 2006, p. 31).

5.4 FORMAÇÃO DE ALOFANATOS E BIURETOS

A formação do grupo biureto e do grupo alofanato tem grande importância nas propriedades mecânicas das espumas flexíveis, pois são eles que inserem reticulações na estrutura do polímero (SERVES, 2007).

Ambas as reações abaixo são formadas para que possa ocorrer a formação de ligações cruzadas no polímero (PINTO, 2011).

Segundo Pacheco (2006) “o efeito dessas ligações podem ser verificadas com o aumento da resistência à tração na ruptura e o decréscimo do alongamento na ruptura”.

Em uma temperatura entre 80-95°C que estes grupos reagem para formar o biureto e o alofanato e entre 120-140°C (SILVA, 2000).

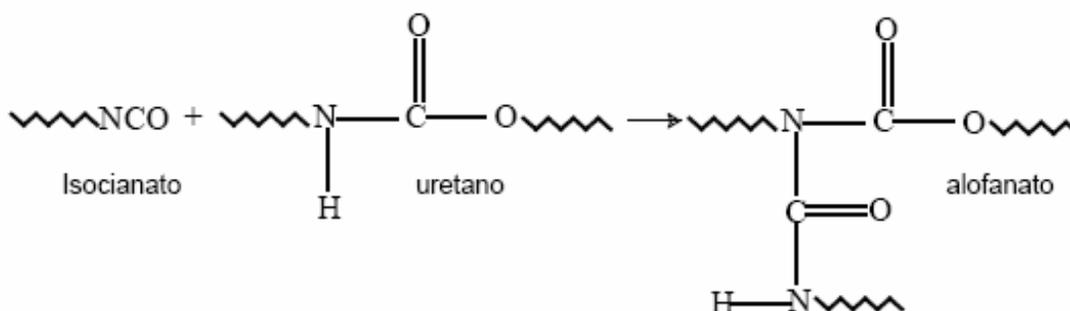


Figura 21 -Obtenção do grupo alofanato pela reação entre os grupos isocianato e uretano. (In: PACHECO, 2006, p. 31).

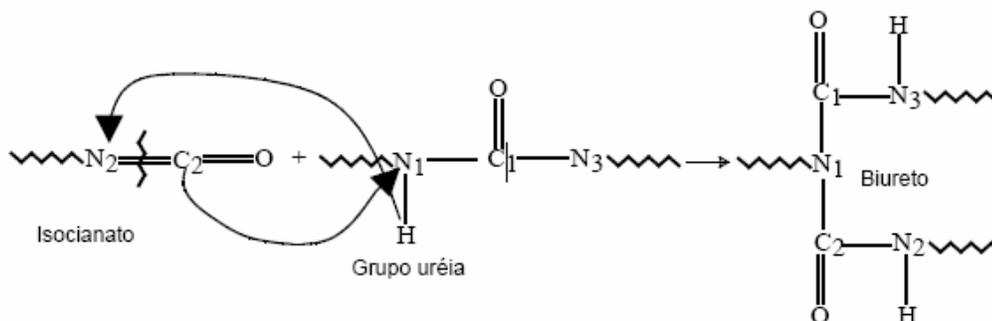


Figura 22 -Reação de formação do grupo biureto (In: PACHECO, 2006, p.32).

A figura 23 mostra esquematicamente a micro-estrutura de uma espuma flexível de poliuretana após a formação dos grupos alofanato, biureto, poliuréia, isocianato entre outros e como seriam os domínios rígidos

Segundo Lima (2007), na micrografia os segmentos flexíveis se devem ao polioliol que confere características elastoméricas ao polímero, enquanto os segmentos rígidos devem-se ao isocianato e ao extensor da cadeia.

Quando utiliza-se baixo nível de água na formulação, todos os componentes são completamente miscíveis e reagem com o isocianato na formação de uréia, permanecendo todos os componentes na solução. Numa certa concentração, estas espécies repentinamente se separam da solução na forma de domínios rígidos (letra “g”), e com uma certa concentração de água na formulação é suficiente para se formar uma terceira fase, constituída de aglomerados de domínios rígidos de poliuréia que se formam (letra “e”) (SERVES, 2007).

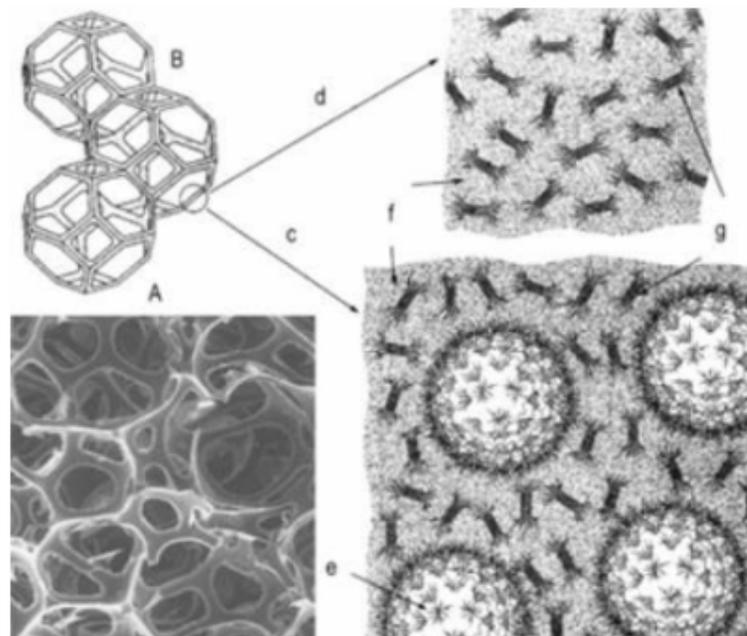


Figura 23 - **Micro estrutura da espuma flexível de poliuretana A – micrografia da estrutura com células abertas de uma espuma flexível de poliuretana; B – representação esquemática da estrutura celular; c- espuma feita com alto teor de água; d – espuma feita com baixo teor de água; e – esfera de poliuréia; f – fase contínua; g – domínios rígidos. (In: SERVES, 2007, p.12).**

6. PROPRIEDADES FÍSICAS DAS ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANA

As espumas flexíveis são utilizadas em diversas aplicações, e dependendo da aplicação final elas devem cumprir com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e, portanto proporcionar diferentes propriedades físicas (SILVA, 2000).

Segundo Junior (2010), as propriedades físicas são aquelas que não envolvem qualquer modificação estrutural em nível molecular dos materiais.

Se ocorrer modificações na formulação ou ajustes no modo de preparação das espumas, pode haver mudanças nas propriedades físicas da mesma (TECNOLOGIA DE MATERIAIS, 2011).

Para se estudar e aplicar algum polímero é necessário levar em consideração algumas propriedades, sendo assim os testes mais utilizados são: densidade; resiliência; tensão de ruptura e alongamento; resistência ao rasgo; passagem de ar; deformação permanente à compressão; dureza e fadiga dinâmica (SILVA, 2000).

6.1 DENSIDADE DA ESPUMA

Segundo Mannes (2011), a densidade é a relação entre peso e volume, cuja medida visa identificar a quantidade de espuma por m^3 , determinada a partir de um corpo de prova.

Na espuma produzida em caixote se tem uma variação de 4 a 10% de diferença do mesmo bloco devido à altura do mesmo. Já quando a espuma produzida pelo processo contínuo a densidade pode variar de 2 a 5% ao longo do mesmo (SILVA, 2000).

Em ambos os processos são aconselháveis tirar três ou mais corpos de prova medindo no mínimo 0,10 x 0,10 x 0,10cm e do meio dos blocos, para obter a

densidade média, pois a densidade na parte inferior do bloco é bem mais alta do que da parte superior (SILVA, 2000). A figura 24 mostra o corpo de prova sendo submetido ao teste de densidade.

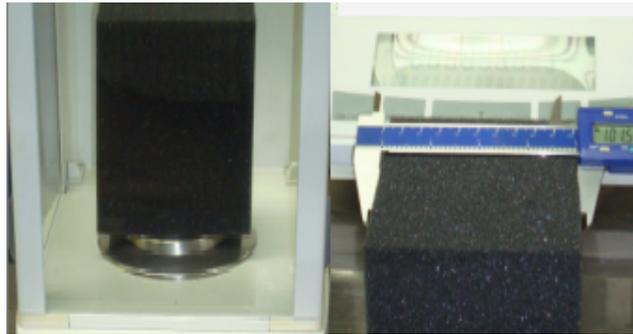


Figura 24 - Corpo de prova sendo submetido ao teste de densidade (In: TOYOSHIMA, 2011 p.3).

6.2 RESILIÊNCIA

Segundo ABIQUIM (2011), o teste de resiliência consiste na queda de uma esfera de aço sobre a espuma, com a finalidade de analisar a sua elasticidade e resistência.

A resiliência é calculada a partir de no mínimo três corpos de prova, medindo 100 x 100 x 50 mm. A figura 25 mostra um tubo em acrílico transparente milimetrado, onde solta uma esfera de aço medindo cerca de 16 mm de diâmetro sobre a espuma, e após tocar em cima da mesma observa-se o quanto ela retornará (SILVA, 2000), pois a resiliência pode ser determinada pela quantidade de energia devolvida após a deformação (VILAR, 1999).



Figura 25 - Determinação da resiliência em um corpo de prova (In: TOYOSHIMA, 2011, p.7).

6.3 PASSAGEM DE AR

Este teste é feito em três corpos de prova nas medidas que o equipamento permitir a leitura (SILVA, 2000).

Segundo Vilar (1999), um corpo de prova é submetido a um diferencial de pressão de ar constante e preestabelecido. A taxa de fluxo de ar necessária para manter este diferencial de pressão é dada como valor de passagem de ar em cm^3/s .

O resultado da capacidade de passagem de ar da espuma influencia nas propriedades físicas e de durabilidade da mesma, pois ela é a indicação da abertura celular das espumas, e quanto mais aberta essas células melhores serão as propriedades (SOFT SPUMA, 2011). A figura abaixo apresenta um esquema para determinar a passagem de ar na espuma, onde o corpo de prova fica entre a passagem de ar e o manômetro que fará a medição da passagem de ar .

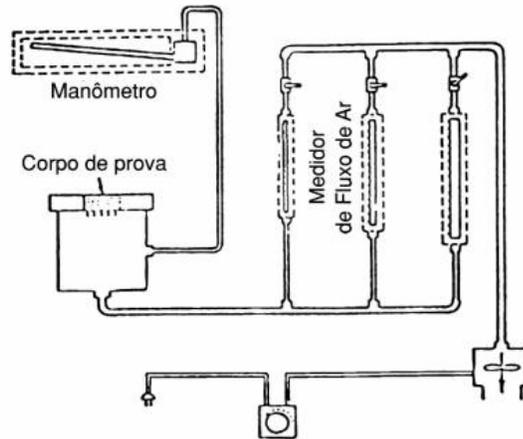


Figura 26 - Determinação da passagem de ar em um corpo de prova (In: VILAR, 1999, p.9.20).

6.4 TENSÃO DE RUPTURA E ALONGAMENTO

Neste teste o corpo de prova é submetido à tração (Figura 27), onde através de equipamento com um sofisticado programa é registrada a força necessária para rompê-lo e ao mesmo tempo determinar o percentual de alongamento no instante da ruptura (TOYOSHIMA, 2011).



Figura 27 - Corpo de prova sendo analisado ao teste de tensão de ruptura e alongamento (In: TOYOSHIMA, 2011, p.10).

6.5 RESISTÊNCIA AO RASGAMENTO

Através deste teste pode-se analisar quanto a espuma resiste até se rasgar. Ela é medida em equipamentos de acionamento mecânico que é operado continuamente, registrando a carga aplicada no corpo de prova até o início do rasgamento da espuma. (SILVA, 2000).

A figura 28 mostra o corpo de prova sendo exposto à uma tração.



Figura 28 - Corpo de prova sendo analisado quanto à resistência ao rasgo (In: SOFT SPUMA, 2011, p. 1).

6.6 DEFORMAÇÃO PERMANENTE PÔR COMPRESSÃO

O teste consiste na compressão de uma amostra de espuma de dimensão padrão à 50, 75 e 90% do seu tamanho original, por 22 horas à 70°C, determinando-se seu efeito na espessura. Em seguida, o material é descomprimido, deixado por um determinado tempo a 23°C e, então sua espessura determinada. A diferença de espessura da espuma inicial e a taxa de compressão são expressas pela percentagem de perda na espessura (VILAR, 1999).

Segundo Vilar (1999), “o dispositivo de compressão é feito de duas placas metálicas rígidas e planas e equipado de um sistema espaçador que permita manter as placas paralelas às distâncias previamente estabelecidas” (Figura 29).

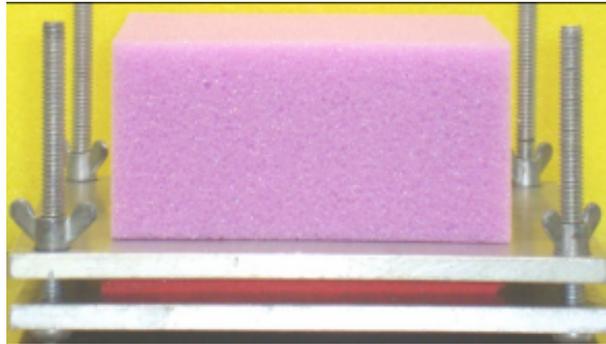


Figura 29 - Dispositivo de compressão da espuma (In: TOYOSHIMA, 2011, p.11).

6.7 FADIGA DINÂMICA

A fadiga dinâmica pode ser definida a partir da perda de espessura da espuma após sucessivas compressões (TOYOSHIMA, 2011).

A figura 30 mostra um indentador que possui uma área menor do que a do corpo de prova sendo flexionado sobre a espuma repetidamente. A carga máxima atingida durante cada ciclo deve obedecer aos limites especificados. Após esta determinação chega-se ao resultado das perdas absoluta e percentuais de espessura e dureza (SILVA, 2000).

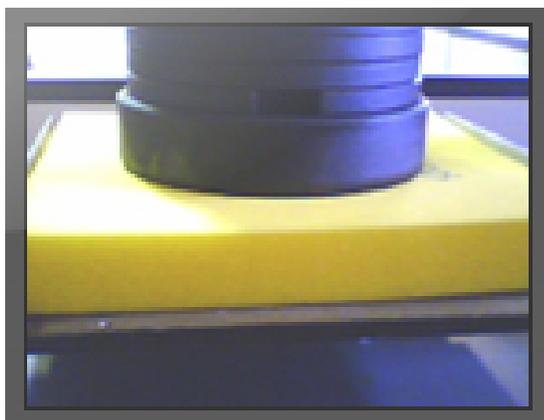


Figura 30 - Corpo de prova sendo flexionado pelo indentador (In: SOFT SPUMA, 2011, p.1).

de ensino-aprendizagem. Tendo a fundamentação do conteúdo pode-se realizar um experimento químico de síntese do poliuretano com os alunos, pois pode ser uma estratégia de aula para o professor.

O tema poliuretano na sala de aula tem como objetivo:

1. Introduzir a química das poliuretanas por meio de obtenção e aplicações;
2. Demonstrar uma reação de polimerização por meio da síntese de uma espuma de poliuretano;
3. Fazer o estudo das funções orgânicas através das reações de obtenção das poliuretanas;
4. Estudar os conceitos fundamentais de polímeros, polímeros sintéticos, poliuretano, reação de polimerização.

Para que seja feito um procedimento experimental, é necessário que a escola possua um laboratório e o experimento seja realizado sob a supervisão de um professor, pois algumas substâncias podem ser tóxicas ou irritar a pele.

7.1 MATERIAIS PARA AULA PRÁTICA

- Óleo de mamona (um poliéster formado por três moléculas do ácido ricinoleico), que pode ser adquirido em lojas que vendem produtos para laboratórios.
- MDI (difenilmetano diisocianato) que pode ser adquirido em lojas que vendem produtos para laboratório.
- Anilina (corante para bolo).
- Copo descartável para água de 250 mL.
- Bastão de vidro.

7.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Primeiramente, realiza-se a mistura dos reagentes em um recipiente com o auxílio do bastão de vidro que pode ser feito um béquer ou mesmo num copinho plástico. Nessa etapa caso se queira obter uma espuma colorida, basta acrescentar alguns gramas de corante.

Em seguida, a mistura começa a se expandir até formar a espuma. Mais alguns minutos e ela pode ser retirada do recipiente e ser tocada por todos na sala.

A figura 32 mostra as etapas da síntese de espuma de poliuretano.

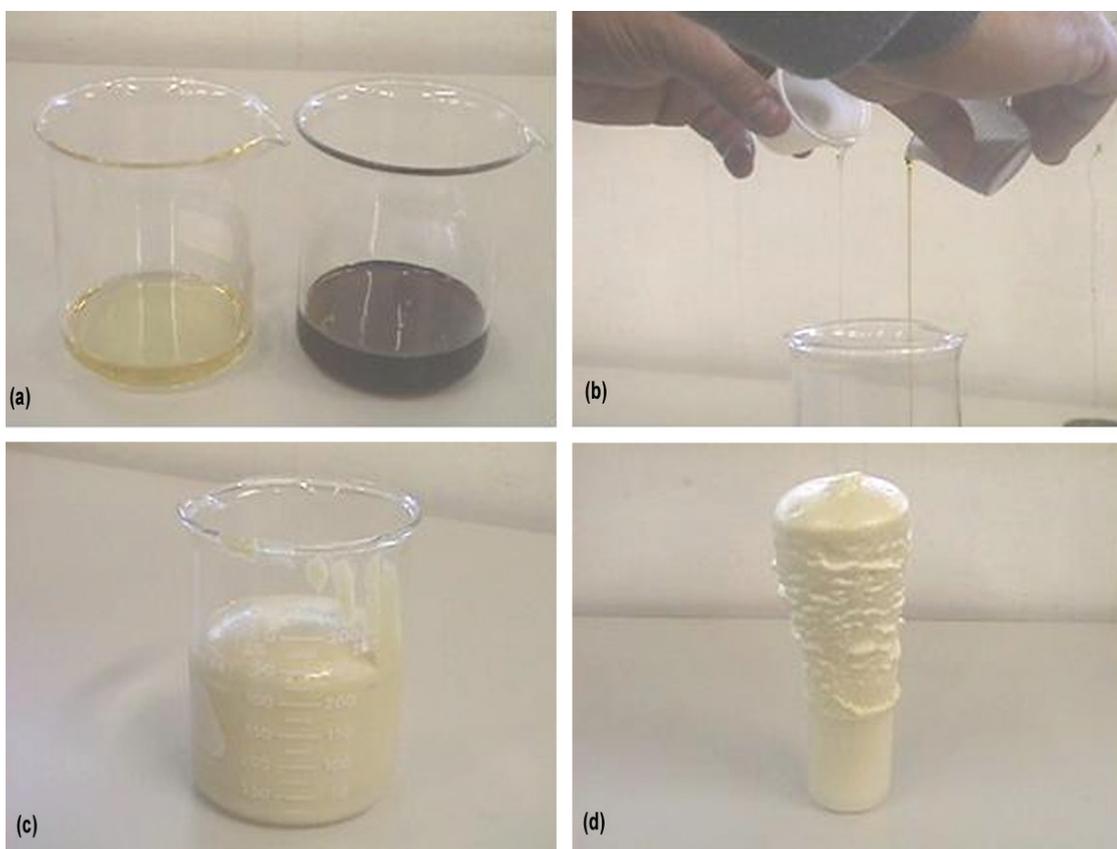


Figura 32 - Etapas da síntese de espuma de poliuretano: a) poliol e pré-polímero; b) durante a mistura; c) início da formação da espuma; d) espuma depois de pronta. (In: CANGEMI, 2009, p. 163).

8. CONCLUSÃO

O estudo do processo de produção de espumas flexíveis de poliuretano apresentado no presente estudo demonstrou as principais etapas e reações envolvidas em seu processamento.

Os polímeros sintéticos como o poliuretano tem imensa versatilidade e sua vasta aplicação permite aos fabricantes obter novas possibilidades de produtos.

Este ramo de atividade tem muito a se expandir devidos as novas tecnologias, e uma gama maior de fornecedores de matéria-prima e equipamentos, porém sabe-se que a consequência ambiental decorrida do processamento de poliuretano deve ser de suma importância no que tange a questão socioambiental. As empresas devem se comprometer com o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e práticas adequadas em produzir o menor impacto ambiental possível.

Como recomendação para trabalhos futuros sugere-se que sejam estudados métodos para reciclagem de espumas flexíveis de poliuretano que representam um grande volume nos lixões. Contudo, para que qualquer processo de reciclagem de espuma seja economicamente viável, é necessário que seja feito um extenso estudo para garantir uma coleta e distribuição efetiva dos produtos.

REFERÊNCIAS

ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química. **Poliuretano**. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/poliuretanos/aplicacoes.asp>>. Acesso em 15 set. de 2011.

ALLINGER, Norman L.; CAVA, Michael P.; JONGH, Don C. de; JOHNSON, Carl R.; LEBEL, Norman A.; STEVENS, Calvin L. **Química Orgânica**. 2. ed. Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro. Rio de Janeiro: Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A, 1976.

ARAÚJO, Elciney. **Conhecendo o Poliuretano I**. Disponível em: <<http://mundodaimpermeabilizacao.blogspot.com/2009/08/conhecendo-poliuretano-i.html>>. Acesso em: 10 jul. de 2011.

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

CANGEMI, José M.; SANTOS, Antonia M. dos NETO, Salvador C. Poliuretano: De Travesseiros a Preservativos, um polímero versátil. **Revista Química Nova Escola**, v. 31, n. 3, agosto, 2009, p. 159-164.

EMSLEY, J. **Moléculas em exposição**. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.

GOI, Beatriz Eleutério. **Estudo de polimerização fotoiniciada por corantes em diferentes meios**. 2006. 191p. Tese de Doutorado – Instituto de Química de São Carlos, São Paulo, São Carlos, 2006.

Jornal dos Plásticos. Disponível em: <<http://www.jorplast.com.br/secoes/jun98.htm>>. Acesso em 05 jun. de 2011.

JUNIOR, Juvêncio Bezerra Loiola. **Desenvolvimento de um adesivo polimérico condutor de eletricidade**. 2010. 84p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Ciências Exatas – Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais, Itajubá, 2010.

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.

MANO, Eloísa B.; MENDES, Luis C. **Introdução a Polímeros**. 2ª. ed., São Paulo: Editora Edgar Blücher, 2004.

MANNES. **Qualidade**. Disponível em: <<http://www.mannes.com.br/pt/empresa/qualidade.php>>. Acesso em 15 set. de 2011.

MORRISON, Robert T.; BOYD, Robert N. **Química Orgânica**. 13. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.

MOTTA, Bruno César Silva. **Estudo do Efeito do uso de polioli reciclado nas propriedades mecânicas da espuma rígida de poliuretano**. 2011. 137 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

NÓBREGA, Olimpio S.; SILVA, Eduardo R. da; SILVA, Ruth H. **Química**. 1. ed. São Paulo: Editora Ática, 2009.

PACHECO, Marcos Fernando Molon. **Síntese e Caracterização de Elastômeros Microcelulares de Poliuretano**. 2006. 80p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Mestrado em Materiais - Universidade Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, 2006.

PINTO, Plínio César de Carvalho. **Uso do esteatito como componente de espumas de poliuretano flexível**. 2011. 104p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química - Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

PIRES, Marconi Lacerda. **Histórico do poliuretano**. Disponível em: <<http://poliuretano.wordpress.com/historia-do-poliuretano/>>. Acesso em: 05 maio de 2011.

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.

SILVA, Celso da. **Produção de espumas flexíveis de poliuretano e suas reações químicas**. 2000. 29p. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Norte do Paraná, Paraná, Arapongas, 2000.

SOFT SPUMAS. **Testes de qualidade**. Disponível em: <http://www.softspuma.com.br/desenvolvimento_testes.html>. Acesso em 08 set de 2011.

SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica**. 13. ed. Tradução de Horacio Macedo, Rio de Janeiro: Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A, 1996.

TECNOLOGIA DE MATERIAIS. **Painel espumas flexíveis – aplicações moveleiras e industriais**. Disponível em: < http://www.tecnologiademateriais.com.br/mt/2010/mala_painel_espumas/feira_painel_espumas_temas.html>. Acesso em: 08 set de 2011.

TOYOSHIMA, Celso I.; TERHEIDEN, Annegret. **Ajustando propriedades físicas de espumas flexíveis**. Disponível em: < http://www.tecnologiademateriais.com.br/mt/2010/cobertura_paineis/espumas/apresentacoes/evonik.pdf>. Acesso em: 08 set. de 2011.

VILAR, Walter Dias. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**, 2ª ed., Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 1999.

VILAR, Walter Dias. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. Rio de Janeiro. Disponível em: <www.poliuretanos.com.br>. Acesso em: 14 abr. de 2011.