

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**



*Planejamento Estatístico de Experimentos*  
*Aplicado ao Processo de Produção de Protetores*  
*Auditivos de Espuma de Poliuretano*

Luciana Matsuyama Sato

Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns

Dissertação de Mestrado

Novembro/2002

# ***Planejamento Estatístico de Experimentos Aplicado ao Processo de Produção de Protetores Auditivos de Espuma de Poliuretano***

## **RESUMO**

Os protetores auditivos pertencem à categoria dos equipamentos de proteção individual (EPIs) e o seu uso visa proteger os trabalhadores dos ruídos industriais e demais ruídos ambientes que poderiam vir a provocar algum tipo de perda auditiva temporária ou permanente. Este trabalho tem como objetivo principal esclarecer a influência das variáveis do processo de fabricação dos protetores auditivos de espuma de poliuretano nas propriedades de densidade aparente, força de equilíbrio e tempo de retenção da espuma relacionadas ao seu desempenho. Para isso, foram utilizados planejamentos fatoriais como: fracionário  $2^{7-4}$ ,  $2^4$  com ponto central,  $2^4$  bloqueado e  $3^2$  com replicata. O planejamento  $2^{7-4}$  e  $2^4$  indicaram que o fluxo de solução de água e reticulante era o fator mais significativo para as propriedades estudadas. O planejamento  $2^4$  bloqueado mostrou que, além deste fator, havia outra fonte de umidade importante no sistema: a água contida nos polióis. Ao final da execução do planejamento  $3^2$  foram definidos modelos empíricos e superfícies de respostas para todas as propriedades estudadas. Também foi feito um gráfico de superposição de curvas de nível das três respostas que possibilitou a visualização de uma região ótima de processamento. Também, foi encontrada uma correlação entre estas três respostas o que possibilitaria o controle do processo através do monitoramento de apenas uma; a densidade. Uma diferença de 960 ppm de água na formulação final foi suficiente para causar alterações nas características morfológicas da espuma avaliadas (porosidade, diâmetro médio das células e número de células contabilizadas por micrografia).

# ***Experimental Design Applied to a Polyurethane Foam Earplug Production Process***

## **ABSTRACT**

Foam earplugs are Personal Protection Equipments and are responsible for worker's protection against industrial or environmental noises that could cause any kind of hearing loss. In this work, the influence of foam earplug process variables on the final properties of the foam was investigated. The foam properties studied were apparent density, equilibrium pressure and recovery time, all being related to the good performance of foam earplugs. Experimental designs selected for this study were the  $2^{7-4}$  fractional factorial, the  $2^4$  factorial with five central points, the  $2^4$  factorial with two blocks and the  $3^2$  factorial with one replicate. The  $2^{7-4}$  and  $2^4$  factorials indicated that the water/curing agent solution flow was the most significant factor for the three properties. Then  $2^4$  factorial with two blocks was used to show that besides the water/curing agent solution flow, the water content of the polyols also had a significant influence upon foam properties. After the execution of the  $3^2$  factorial, polynomial equations and response surfaces were defined for each response. The overlaid contour plot shows the existence of a region where all desired limits for the three responses are attained. The existence of a correlation among the three responses indicated that the process control could be monitored using just one of them (density). This system is water sensitive and differences of around 960 ppm of water in the final formulation is enough to modify some morphological characteristics of the foam like porosity, average diameter of the cells and number of cells per area.

# Curriculum Vitae

## Dados Pessoais

Nome: Luciana Matsuyama Sato  
Nascimento: 17/10/1973 Local: São Paulo

## Formação

1991–1996  
Universidade Estadual de Campinas – IQ - UNICAMP  
Bacharel em Química

1997–2002  
Universidade Estadual de Campinas – IQ - UNICAMP  
Mestrado em Química

## Bolsas Concedidas

1995-1996  
Departamento de Química Orgânica – IQ – UNICAMP  
Iniciação científica – FAPESP  
Antitumorais e antichagásicos: síntese de 1-(β-D-glicopiranosil)-indóis e 1-(α-L-arabinopiranosil)-indóis

1994-1995  
Departamento. De Geociências – IG – UNICAMP  
Iniciação científica – CNPq  
Análise de rochas basálticas da região de Campinas-São Paulo

1993-1994  
Departamento. de Química Orgânica – IQ – UNICAMP  
Iniciação científica – CNPq  
Estudos de reações de brometos de alílicos com diisopropilamido de lítio

## Trabalhos Apresentados em Congressos

19ª Reunião Anual SBQ  
Antitumorais e antichagásicos: síntese de 1-(β-D-glicopiranosil)-indóis e 1-(α-L-arabinopiranosil)-indóis

II Congresso de Iniciação Científica – UNICAMP  
Evidências geoquímicas de fracionamento de olivina em sills básicos da região de Campinas e implicações metalogenéticas

V Congresso Brasileiro de Geoquímica e III Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa

## Publicação

Durán, N.; Sato, L. M.; Jardim, L. S. A.; Moraes, S. G.; Conti, R.; Nuevo método de síntesis de n-indol- glicosidos com actividad antimicrobiana, Bol. Soc. Chil. Quím., 43, 1998, 91-95

## Experiência Profissional

1997–1998 3M do Brasil Ltda. Sumaré - SP  
Trainee de área técnica  
Participação em projetos nas áreas de manufatura, *supply chain* e finanças

1999-2002 3M do Brasil Ltda. Sumaré - SP  
**Químico de desenvolvimento**  
- Estruturação do laboratório de desenvolvimento de produtos para proteção respiratório no Brasil  
- Estabelecimento da rotina de ensaios de cartuchos químicos, filtros mecânicos e respiradores  
Criação de um banco de dados de produtos para proteção respiratória concorrentes  
- Participação em times internacionais de desenvolvimento de novos produtos para proteção auditiva  
- Estruturação do laboratório global de desenvolvimento de produtos para proteção auditiva  
- Coordenação de projetos de desenvolvimento de novos produtos para proteção auditiva para o mercado global dentre eles: novo protetor auditivo reutilizável de borracha, novo protetor auditivo reutilizável de silicone, protetor auditivo tipo concha com espuma de PU pele integral, novo protetor auditivo de espuma reutilizável e não roletável  
- Determinação de ensaios acústicos de protetores auditivos junto à Universidade Estadual de Santa Catarina, Laboratório de Ruído Industrial - LARI

*É com muito amor de carinho que eu dedico este trabalho aos meus pais Natal e Yuriko que, além de grandes motivadores, foram para mim, verdadeiros exemplos de determinação, dignidade, honestidade e respeito ao próximo.*

***“A mente é como um pára-quadras,  
só funciona quando está aberta”***

***Orson Welles***

## ***Agradecimentos Especiais***

Aos meus pais, Natal e Yuriko, que nunca mediram esforços para me ajudar a alcançar todos os objetivos almejados, que acreditaram em cada um deles e que não me deixaram desistir mesmo nas horas mais críticas.

Ao Carlos, meu grande amigo e companheiro, por me mostrar o Sol nos dias de tempestade. Por trazer alegria e otimismo ao nosso dia-a-dia. Por nunca me deixar faltar compreensão, amor e carinho. Por toda paciência e suporte ao longo deste trabalho.

A minha irmã Flávia pelo indispensável apoio, pela torcida e pelo pensamento positivo, ainda que à distância.

À 3M pela oportunidade única de conciliar o mestrado às responsabilidades internas da companhia disponibilizando tempo e recursos para que esse trabalho fosse concluído.

Ao Instituto de Química da Unicamp que disponibilizou recursos, conhecimento e informação de forma eficaz possibilitando o aprimoramento da minha formação acadêmica e profissional.

Ao Prof. Bruns que, mesmo sabendo das minhas limitações de tempo, me aceitou em seu grupo acreditando na proposta deste trabalho e na minha capacidade pessoal. Que me orientou de maneira clara e objetiva e proporcionou momentos de muita descontração em meio aos trabalhos.

À Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti por todas as observações, comentários, discussões, sugestões, por me estimular a reflexão e sempre me fazer pensar “diferente”.

À Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves pelo suporte para obtenção das micrografias.

Ao Bueno, Freitas, Miranda, Cristiano, René, Cláudio, Antônio Carlos, Circe, Suzana, Célio e todos os amigos da planta de Itapetininga que me apoiaram durante a realização dos experimentos na produção.

Ao Daniel pela obtenção das micrografias.

Ao Marco que, com muita boa vontade e prontidão, se disponibilizou a me auxiliar no uso do programa Image Pro-Plus.

Ao Roberto, João, Cleber e Luciana que além de compartilharem o espaço físico comigo, me ajudaram a encontrar o caminho das pedras por diversas vezes.

Aos amigos do departamento de OH&ESD da 3M Sumaré pelo incentivo, amizade e companheirismo.

A todos os amigos que, assim como eu, estão se esforçando para conseguir conciliar os trabalhos da empresa e da universidade e que sempre estiveram dispostos a compartilhar comigo, não só as dificuldades, mas também as alegrias de cada pequena conquista. Aos amigos que, mesmo sem saber, tiveram uma participação muito importante para a conclusão deste trabalho com suas palavras de força e motivação.

## GLOSSÁRIO

ABHO	Associação Brasileira de Higienistas Ocupacionais
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
ANOVA	Acrônimo de Analysis of Variance
CFC	Clorofluorocarbono
DA	Densidade aparente: relacionada ao desempenho acústico da espuma
EPI	Equipamento de proteção individual
FE	Força de equilíbrio: relacionada à pressão exercida pelo protetor de espuma dentro do canal auditivo do usuário (conforto)
HCFC	Clorofluorocarbono hidrogenado
HFCs	Hidrocarbonetos perfluorados
HR	Alta resiliência
MDI	Diisocianato de difenilmetano
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MQep	Média quadrática devido ao erro puro
MQfaj	Média quadrática devido à falta de ajuste
MQR	Média quadrática em torno da média devido à regressão
MQr	Média quadrática dos resíduos
NCO	Grupo reativo dos isocianatos: $-N=C=O$
OH	Hidroxila
PU	Poliuretano
RSM	Metodologia de superfície de resposta
SQep	Soma quadrática devido ao erro puro
SQfaj	Soma quadrática devido à falta de ajuste
SQR	Soma quadrática em torno da média devido à regressão
SQr	Soma quadrática dos resíduos
TDI	Tolueno diisocianato
Tempo de crescimento	Tempo entre a deposição dos reagentes da espuma sobre os moldes e o ponto onde o crescimento máximo da espuma é atingido
TR	Tempo de retenção: relacionado ao tempo necessário para que o usuário seja capaz de realizar a inserção correta do protetor no canal auditivo

## ÍNDICE

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>Protetores Auditivos</b> .....	1
<b>Histórico das espumas de poliuretano</b> .....	2
<b>Breve descrição dos componentes da espuma de PU</b> .....	3
Polióis .....	3
Isocianatos .....	4
Pré-polímeros .....	6
Agentes de expansão .....	7
Catalisadores .....	8
Surfactantes .....	9
<b>Planejamentos de experimentos</b> .....	10
<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	12
<b>Processo de produção de espuma moldada</b> .....	12
Variáveis de processo estudadas e seus limites .....	15
Respostas estudadas e os seus significados .....	16
<b>Planejamento de experimento</b> .....	18
<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	19
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	21
<b>Planejamento <math>2^{7-4}</math></b> .....	21
Densidade aparente .....	21
Força de equilíbrio .....	24
Tempo de retenção .....	26
<b>Planejamento <math>2^4</math> com ponto central</b> .....	28
Densidade aparente .....	30
Força de equilíbrio .....	33
Tempo de retenção .....	36
<b>Comparação entre os planejamentos <math>2^{7-4}</math> e <math>2^4</math> com ponto central</b> .....	39
<b>Planejamento <math>2^4</math> bloqueado</b> .....	40
Densidade aparente .....	41
Força de equilíbrio .....	43
Tempo de retenção .....	44
<b>Planejamento <math>3^2</math></b> .....	46
Densidade aparente .....	48
Força de equilíbrio .....	53
Tempo de retenção .....	58
Logaritmo do tempo de retenção .....	60
Superposição de curvas de nível para as três respostas estudadas .....	65
<b>Relação entre a quantidade de água total do sistema e as três respostas estudadas</b> .....	67
<b>Correlação entre densidade aparente, força de equilíbrio e logaritmo do tempo de retenção</b> .....	73
<b>Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	78
<b>CONCLUSÕES</b> .....	84
<b>TRABALHOS FUTUROS</b> .....	85
<b>Controle de umidade contida nos polióis</b> .....	85
<b>Propriedades da espuma</b> .....	86
<b>Quilometria</b> .....	86
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	87

## INTRODUÇÃO

### Protetores Auditivos

O uso do protetor auditivo como Equipamento de Proteção Individual (EPI) apresenta-se como um dos métodos mais práticos e comuns para a redução da dose de ruído quando ações técnicas de controle não se encontram disponíveis de imediato para redução do ruído até limites permitidos.<sup>1, 2</sup> Em outras palavras, os protetores auditivos são barreiras acústicas que devem reduzir a um nível aceitável, os ruídos excessivos aos quais o usuário está exposto, protegendo-o de uma possível perda auditiva temporária ou permanente.

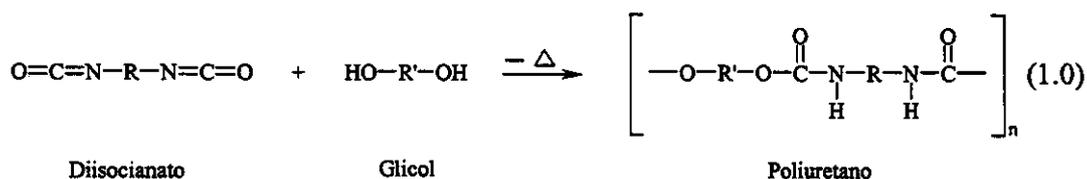
Existem vários tipos, marcas e modelos de protetores auditivos com cerca de 1000 modelos no mercado internacional, mas de uma maneira geral eles podem ser classificados em:<sup>3</sup>

- Protetor auditivo de inserção moldável: algodão parafinado, espuma (PVC ou PU) e tipos especiais de fibra de vidro, como material de preenchimento. Geralmente descartáveis.
- Protetor de inserção do tipo pré-moldado: geralmente fabricados com materiais termoplásticos. Podem ser lavados e reutilizados.
- Protetor auditivo tipo concha: constituído de um material rígido, revestido com colchão circular de espuma, especialmente projetado para cobrir completamente as orelhas.
- Protetor auditivo tipo capa de canal: no caso destes protetores, a vedação ocorre na entrada do canal auditivo e não dentro do canal como no caso dos protetores de inserção, ou ao redor das orelhas como no caso dos protetores tipo concha. Possui uma haste flexível utilizada abaixo do queixo ou atrás do pescoço.

No Brasil, a obrigatoriedade do uso do protetor auditivo pelos trabalhadores, assim como a responsabilidade do seu fornecimento pelos empregadores está prevista na Norma Regulamentadora NR-6 – Equipamentos de Proteção Individual (EPIs) (206.000-0/10) do Ministério do Trabalho e Emprego.<sup>4</sup>

### Histórico das espumas de poliuretano

Em 1937, o Prof. Otto Bayer e seus colaboradores nos laboratórios da indústria alemã I. G. Farben Industrie,<sup>5</sup> descobriram a reação de poliadição de diisocianatos com diaminas e com glicóis que resultou na preparação de vários tipos de poliuréias e poliuretanos, respectivamente. Se, por um lado, as poliuréias mostraram-se extremamente hidrofílicas e de difícil fusão, por outro lado, os poliuretanos apresentaram propriedades favoráveis ao processamento, o que os tornaram interessantes para as indústrias de plásticos e fibras.<sup>6,7</sup>



Espumas rígidas de poliuretano foram desenvolvidas na Alemanha antes de 1945 e reportadas por O. Bayer em 1947. Pesquisas adicionais nos laboratórios da Farbriken Bayer levaram ao desenvolvimento de um sistema espuma flexível de poliuretano anunciado em 1952 pela Höchtlen. Foi o desenvolvimento deste sistema que assegurou o sucesso da comercialização do poliuretano no mercado industrial que teve seu início dois anos depois, em 1954.<sup>7,8</sup>

Diversas companhias internacionais, fizeram uso da tecnologia alemã com o intuito de suprir as necessidades dos mercados industrial e de consumo. Em 1957, as companhias BASF Wyandotte e Dow Chemical, introduziram os polióis poliéteres no mercado de espumas de poliuretano que possibilitavam a obtenção de espumas menos suscetíveis à hidrólise, mais confortáveis e de maior durabilidade.<sup>9</sup>

Por volta de 1958, a combinação de polióis poliéteres, novos catalisadores e surfactantes à base de silicone, viabilizou o desenvolvimento de uma nova tecnologia denominada processo em uma etapa, na qual todos os reagentes são misturados simultaneamente para a obtenção da espuma sem que ocorra reação prévia entre o isocianato e o poliól. Neste processo, a reação inicia-se imediatamente após a mistura de todos os reagentes. A espuma inicia o seu crescimento em aproximadamente dez segundos, continuando a sua cura por várias horas. Esta nova tecnologia popularizou a espuma de poliuretano no mercado internacional aumentando a sua produtividade e diminuindo o seu custo com uma melhoria significativa das suas propriedades físicas.<sup>9,10</sup>

Em 1964, surgiram as espumas de alta resiliência (HR), curadas a frio, utilizando uma mistura de TDI e MDI polimérico com polióis poliéteres de alta reatividade terminados com hidroxilas primárias. Nesta mesma época surgiram as espumas semi rígidas com propriedades específicas de amortecimento, utilizando MDI polimérico. Na década de 70 foram comercializadas as espumas flexíveis produzidas com ar para aplicação em base de carpetes. Nos anos 80 surgiram as espumas feitas com polióis poliéteres copoliméricos com estireno e acrilonitrila.<sup>11, 12</sup>

Em 1994, o consumo de poliuretano no Brasil alcançou a marca de mais de 160 mil toneladas dos quais 115 mil foram destinadas às espumas flexíveis. Em 1995 o consumo mundial de espumas flexíveis de poliuretano já atingia cerca de 4,5 milhões de toneladas, ocupando a sexta posição entre os principais termoplásticos comercializados.<sup>13</sup>

Dependendo de suas propriedades elásticas, as espumas flexíveis de poliuretano podem ser classificadas em: convencional, alta resiliência, semi-flexível e pele integral.<sup>9</sup>

Os processos comerciais normalmente encontrados para a fabricação de espumas flexíveis podem ser agrupados da seguinte forma:<sup>13</sup>

- Produção de espuma em bloco: processo descontínuo (caixote), convencional, Maxifoam ou Vertifoam
- Produção de espuma moldada: processo de moldagem a quente ou a frio (maioria das espumas HR) ou de espumas especiais (semi-flexíveis e pele integral)
- Aplicação de espuma na base de carpetes: cobrimento direto ou reverso

### **Breve descrição dos componentes da espuma de PU**

#### **Polióis**

Os polióis são provedores de hidroxilas reativas ao isocianato e sua natureza pode influenciar drasticamente as condições de processamento da espuma bem como as suas propriedades finais. Hoje, 90% de todas as espumas flexíveis produzidas no mundo utilizam polióis poliéteres em suas composições. Os polióis poliéteres de massa molar entre 1000 a 6000 g/mol e funcionalidade entre 1,8 a 3,0 compõe os segmentos flexíveis de elastômeros e espumas flexíveis de PU. São eles os principais contribuintes para as propriedades finais da espuma. Já os polióis de baixa massa molar (entre 250 e 1000

g/mol) e alta funcionalidade (>3) são caracterizados como agentes de cura ou reticulantes. Os reticulantes são responsáveis pelo aumento da densidade de ligações cruzadas e pela formação de domínios rígidos que podem conferir melhorias nas propriedades mecânicas da espuma. A funcionalidade dos polióis também exerce influência sobre as propriedades físicas, mecânicas e morfológicas da espuma como temperatura de transição vítrea, abrasão, tamanho das células dentre outras.<sup>10, 14, 15</sup> Além da massa molar e da funcionalidade, os polióis podem ser caracterizados pelo seu número de hidroxilas, número de hidroxilas primárias, equivalente em massa (massa molar/funcionalidade), viscosidade, pH, solubilidade em água e reatividade.

### Isocianatos

Os isocianatos são provedores de grupos NCO que reagem com as hidroxilas presentes na solução e podem ser divididos em dois grandes grupos, aromáticos e alifáticos, sendo o primeiro deles o mais importante do ponto de vista econômico. Dentre todos eles, o mais comum e mais utilizado no mundo inteiro é o tolueno diisocianato (TDI), geralmente comercializado na forma de mistura de seus isômeros mais comuns 2,4 e 2,6 (Figura 1). As composições mais comuns para as misturas comerciais são 80% de 2,4 e 20% de 2,6 ou 65% de 2,4 e 35% de 2,6.<sup>9, 10, 11</sup>

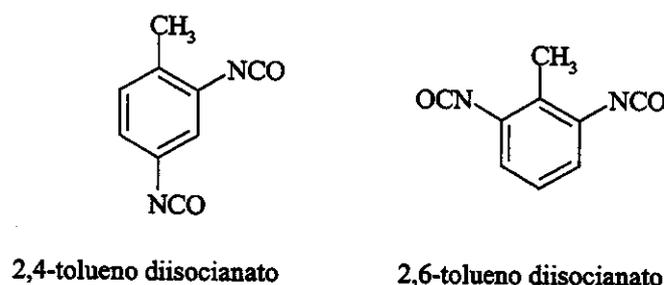


Figura 1: 2,4 e 2,6-tolueno diisocianato (TDI)

À temperatura ambiente, o grupo NCO do isômero 2,4 situado na posição *para*, em relação à metila é significativamente mais reativo do que o grupo NCO situado na posição *orto*. Entretanto, à temperatura de 100°C os efeitos estéricos são sobrepostos e ambas as posições passam a ter a mesma reatividade. Já os grupos NCO do isômero 2,6 possuem igual reatividade mesmo à temperatura ambiente.<sup>16</sup>

Além da sua reatividade, os isocianatos podem diferenciar-se pela sua funcionalidade e viscosidade.

O difenilmetano diisocianato (MDI), por sua vez, é o segundo isocianato aromático mais utilizado no mundo e a sua maior aplicação encontra-se na fabricação de espumas semiflexíveis e de alta resiliência (HR). O MDI comercial pode ser encontrado na forma de misturas de isômeros e MDIs poliméricos (Figura 2).<sup>9, 10, 11</sup>

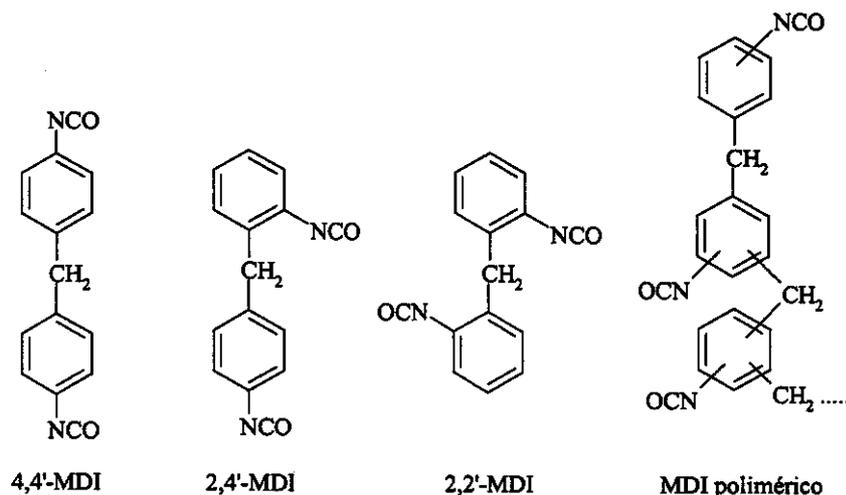


Figura 2: Isômeros do MDI puro e representação genérica do MDI polimérico

O isômero puro 4,4'-MDI é usado preferencialmente na produção de poliuretanos elastoméricos de alto desempenho. O MDI polimérico é a base da maioria das formulações de espumas rígidas e os isômeros 2,4' e 2,2' podem ser usados na preparação de espumas flexíveis.

Os isocianatos mais importantes das séries alifático e cicloalifático são o 1,6-hexametileno diisocianato (HDI) e a isoforona diisocianato (1-isocianato-3-(metilisocianato)-3,5,5-trimetil-ciclohexano) (IPDI), mostrados na Figura 3. Eles são utilizados principalmente na produção de poliuretanos de revestimento como por exemplo as tintas de transferência.<sup>9, 10, 11</sup>

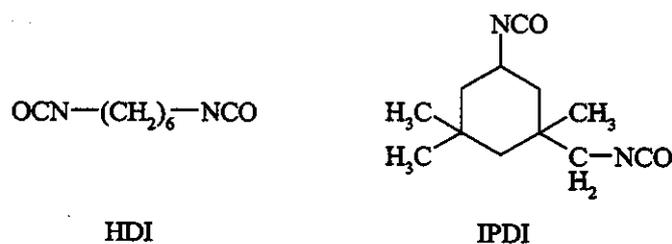


Figura 3: Isocianatos alifáticos mais importantes HDI, IPDI

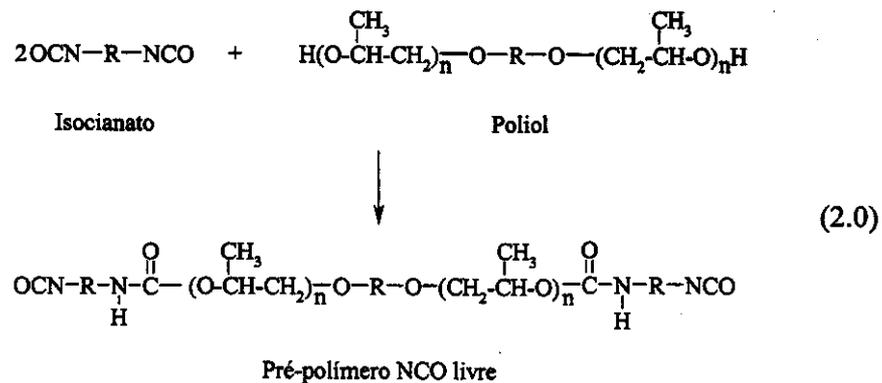
A porcentagem de grupos NCO livres influencia várias propriedades físicas e mecânicas do material poroso. Exemplo: o aumento da porcentagem de NCO pode levar ao aumento da dureza do material, da densidade de ligações cruzadas covalentes e da tensão de ruptura e de alongamento.<sup>17</sup>

A razão NCO/OH também exerce influência sobre as propriedades morfológicas da espuma. Materiais com  $NCO/OH < 1$  exibem separação de fases em segmentos rígidos e flexíveis, enquanto que razões  $NCO/OH > 1$  apresentam um número substancial de domínios rígidos dissolvidos em uma matriz flexível. A incorporação de segmentos rígidos nas partes flexíveis do material reduz a mobilidade das moléculas e dificulta a formação de regiões cristalinas.<sup>18</sup>

O maior risco envolvido na produção de compostos de PU consiste na possibilidade de inalação do vapor ou da névoa dos isocianatos. Todos os isocianatos são irritantes ao sistema respiratório e sensibilizantes em potencial, isto é, podem causar reações alérgicas em pessoas suscetíveis. Os limites de exposição recomendados pela American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) foram traduzidos para o português pela Associação Brasileira de Higienistas Ocupacionais (ABHO)<sup>1</sup> e são utilizados como guias de boas práticas no ambiente de trabalho. No caso do TDI, o limite de exposição determinado pela ACGIH para oito horas de trabalho por dia e cinco dias de trabalho na semana é  $0,04 \text{ mg/m}^3$ .

### Pré-polímeros

Um método alternativo de produção de espuma de poliuretano envolve a síntese de um pré-polímero. Pré-polímeros são líquidos intermediários entre monômeros e polímeros finais, formados pela reação de um excesso de polioliol ou de isocianato e que contém o grupo terminal reativo do reagente em excesso. No caso da ilustração a seguir, o pré-polímero final reage da mesma forma que os isocianatos.<sup>9</sup>



Algumas vantagens atribuídas a este tipo de processo:<sup>9</sup>

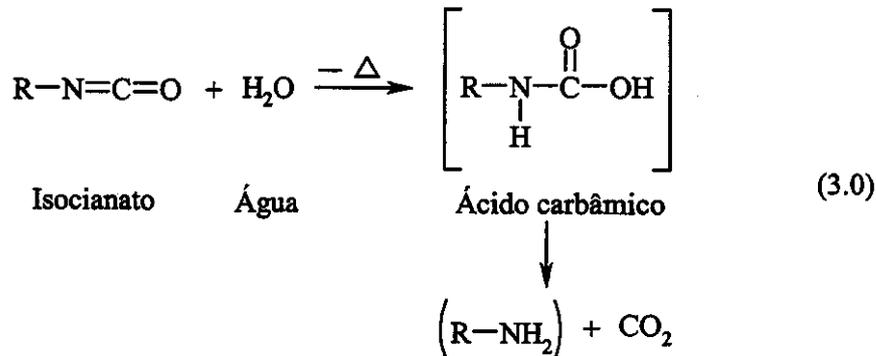
- Redução de emissão de vapores nocivos devido ao aumento da massa molar do isocianato;
- Aumento da viscosidade da mistura levando a uma melhor homogeneização dos componentes da espuma;
- Melhor controle de reações desejáveis e indesejáveis pela reação prévia de alguns reagentes.

#### Agentes de expansão

No passado, os agentes de expansão tradicionalmente utilizados para a produção de espumas de PU são a água e os clorofluorocarbonos (CFCs), que são volatilizados pelo calor desprendido durante a reação de formação dos poliuretanos. Com o aumento da evidência de que os clorofluorocarbonos são os principais responsáveis pela destruição da camada de ozônio terrestre, têm sido estudadas alternativas levando-se em conta a toxicidade, inflamabilidade, impacto ambiental, custo e propriedades físicas. Os agentes de expansão alternativos mais estudados para emprego em espumas de PU são a água, os clorofluorocarbonos hidrogenados (HCFCs), o ácido fórmico, os hidrocarbonetos perfluorados (HFCs), os pentanos, o gás carbônico e o nitrogênio dentre outros.<sup>13</sup>

A água atua como um agente de expansão da espuma provendo hidrogênios reativos ao isocianato. Esta reação gera gás carbônico que por sua vez é difundido pela mistura reativa proporcionando a sua expansão. Além do gás carbônico, são geradas moléculas de poliuréia que contribuem para a formação de segmentos rígidos e,

portanto, para as propriedades da espuma. A liberação do calor gerado pela reação da água com o isocianato também contribui para a expansão da espuma.<sup>10</sup>



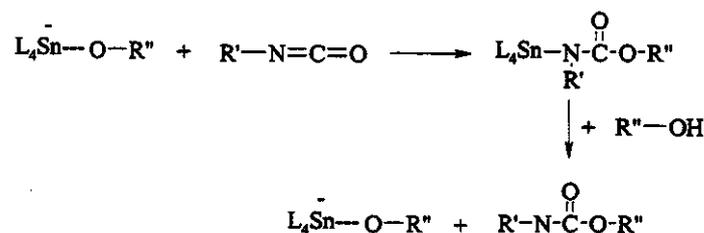
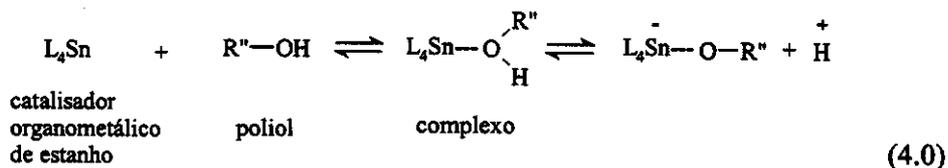
### Catalisadores

Os catalisadores utilizados na obtenção de compostos de PU podem ser divididos em quatro grandes grupos:

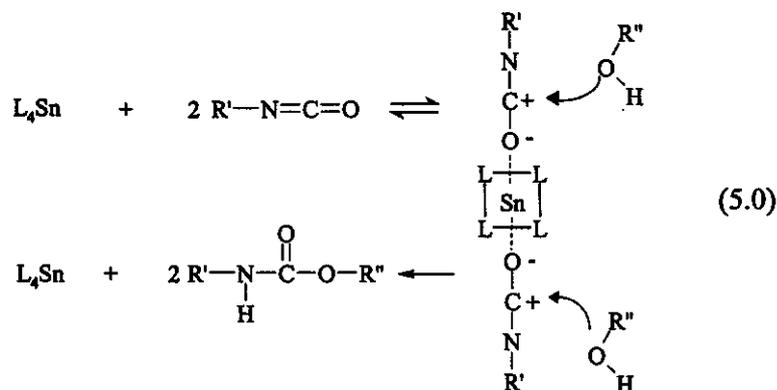
- Catalisadores de polimerização ou gelificação (aminas terciárias sem impedimento estérico ou organometálicos)
- Catalisadores de expansão (aminas terciárias)
- Catalisadores de ação retardada (sais de aminas terciárias com ácidos orgânicos)
- Catalisadores de cura da pele (aminas terciárias com alta pressão de vapor)

Os catalisadores organometálicos de polimerização ou gelificação promovem a reação do isocianato com os polióis, ou seja, a reação de formação dos poliuretanos. Estes catalisadores agem como ácido de Lewis podendo agir de duas maneiras:

#### A) Interagindo com os sítios básicos dos polióis:



B) Interagindo com os sítios básicos dos isocianatos:



Os catalisadores de expansão promovem a reação do isocianato com a água, resultando na formação de uréia e liberação de gás carbônico responsável pela expansão da espuma.

Os catalisadores de ação retardada são pouco ativos à temperatura ambiente, podendo ser tanto de expansão quanto de gelificação. Esse tipo de catalisador é, normalmente, utilizado quando a taxa de expansão inicial da espuma é demasiadamente acelerada, o que poderia ocasionar um colapso da sua estrutura. Outra situação em que o catalisador de ação retardada é aplicado seria quando a velocidade de polimerização é muito rápida, o que resultaria em uma mistura reativa de viscosidade muito alta prejudicando o cobrimento dos moldes.

Por fim, existem duas categorias de catalisadores de cura da pele. A primeira inclui aminas terciárias de alta pressão de vapor que são volatilizadas durante a expansão da espuma concentrando-se nas superfícies mais frias do molde e, desta forma, promovendo um maior efeito catalítico na superfície da peça. O segundo grupo inclui as aminas terciárias que são incompatíveis com a espuma em expansão e migram para a superfície do molde apresentando, então, o mesmo efeito catalítico das aminas terciárias de alta pressão de vapor.

### Surfactantes

Os surfactantes são responsáveis pela diminuição da tensão superficial da mistura reativa, emulsificação e compatibilização dos reagentes, nucleação e formação de bolhas durante a homogeneização da mistura e, finalmente, pela estabilização da

expansão da espuma permitindo a diminuição da espessura das paredes das células sem que haja ruptura.

Os primeiros polímeros de silicone usados na produção de espumas foram os polidimetilssiloxano (PDMS) e o polifenilmetiloxano. As suas características podem ser mudadas tanto pela variação do comprimento da cadeia principal de PDMS (parte hidrofóbica), quanto pelo tamanho e composição dos segmentos de poliéter (parte hidrofílica).

Os surfactantes possuem um papel principal na maneira como a precipitação da uréia ocorre, atuando na estabilização da dispersão destes precipitados rígidos através da matriz polimérica. A separação de fases do estado sólido por sua vez está intimamente relacionada às características morfológicas do material.<sup>19, 20, 21</sup>

O resultado prático disto é a estabilização das paredes das células da espuma sem que haja uma coalescência catastrófica. Em outras palavras, o surfactante previne a coalescência das células que são formadas muito rapidamente até que, pela reação de polimerização, elas tenham adquirido resistência suficiente para se auto-sustentarem.

### **Planejamentos de experimentos**

A utilização de planejamentos de experimentos baseados em princípios estatísticos é, em geral, a maneira mais eficiente para estimar os efeitos de várias variáveis simultaneamente. Com esta ferramenta, os pesquisadores podem extrair do sistema em estudo, o máximo de informações úteis com um número mínimo de ensaios.<sup>24</sup> Na prática, isso significa diminuição de horas trabalhadas, de gastos com reagentes e de tempo de máquina para experimentos em produção, mais agilidade nos desenvolvimentos de novos produtos e no entendimento do processo, melhor controle do processo e, conseqüentemente, da qualidade do produto, dentre outras vantagens.

A evolução de um planejamento de experimento, desde uma situação de completa falta de informação sobre o sistema até a construção de um modelo hipotético, caminha ao longo de uma ordem lógica apresentada na Tabela 1.<sup>25</sup>

**Tabela 1:** Evolução de um estudo empírico. O conhecimento do sistema estudado aumenta em direção à última linha da tabela<sup>25</sup>

Técnica	Objetivo
Planejamentos fatoriais fracionários	Triagem de variáveis
Planejamentos fatoriais completos	Avaliação da influência das variáveis
Modelagem por mínimos quadrados	Construção de modelos empíricos
RSM, Simplex	Otimização
Dedução a partir de princípios gerais	Construção de modelos mecanísticos

O planejamento de experimento não propõe uma rota única a ser seguida. É possível para um cientista, conduzir uma investigação sem a estatística, no entanto, seria impossível para um estatístico, conduzir uma investigação sem o conhecimento científico.<sup>26</sup> Portanto, o uso de tais ferramentas estatísticas potencializam o conhecimento científico do investigador que, por sua vez, deve:<sup>24</sup>

1. Selecionar as variáveis independentes a serem avaliadas;
2. Selecionar os níveis máximo e mínimo para cada variável que possibilitem a obtenção de amostras cuja variação dos resultados seja perceptível e mensurável;
3. Projetar o planejamento de experimento de forma que ele possa fornecer exatamente o tipo de informação desejada.

Neste trabalho, o planejamento de experimento foi aplicado a um equipamento de produção de protetores auditivos de espuma de poliuretano utilizado para produção em pequenas escalas, com o intuito de elucidar a influência das variáveis de processo sobre as propriedades finais da espuma, além de construir modelos empíricos para este processo. Todas as propriedades escolhidas relacionam-se ao desempenho do protetor auditivo quando em uso:

Densidade aparente: relacionada ao desempenho acústico da espuma.

Força de equilíbrio: relacionada ao conforto proporcionado pelo protetor quando inserido no canal auditivo.

Tempo de retenção: medida do tempo necessário para que o usuário realize, corretamente, a inserção do protetor no canal auditivo.

Detalhes sobre as variáveis de processo e as respostas estudadas encontram-se no capítulo Parte Experimental.

---

---

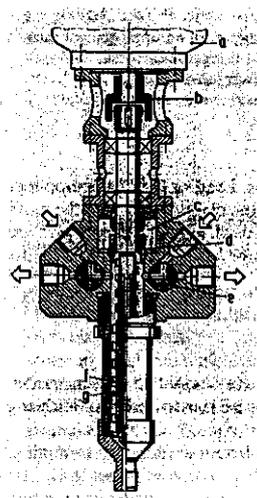
**PARTE EXPERIMENTAL****Processo de produção de espuma moldada**

Todos os planejamentos foram realizados em um equipamento piloto de injeção de espuma à baixa pressão pertencente a 3M do Brasil Ltda. Este equipamento é constituído de quatro tanques com capacidades que variam entre cinco e quarenta quilos de material como mostra a Figura 4. Cada tanque possui uma bomba e um controlador de fluxo. Todos os fluxos são bombeados para uma cabeça misturadora cuja estrutura é semelhante à apresentada no diagrama da Figura 5.<sup>10</sup> Todas as cabeças misturadoras convencionais assemelham-se no sentido de que todas possuem um agitador que gira em torno de um eixo dentro de um cilindro polido.

Neste caso, todos os fluxos de materiais entram na cabeça misturadora simultaneamente através de válvulas que controlam a passagem de material para dentro da câmara de mistura ou de volta ao tanque original como em um refluxo. A mistura é feita sob uma rotação constante de aproximadamente 5000 rpm. Após a injeção da mistura reativa sobre os moldes pré-aquecidos, a câmara onde é feita a mistura e que contém o agitador deve ser imediatamente purgada com solvente e em seguida ar seco.



**Figura 4:** Tanques que armazenam os reagentes ou mesmo as pré soluções utilizadas na produção da espuma



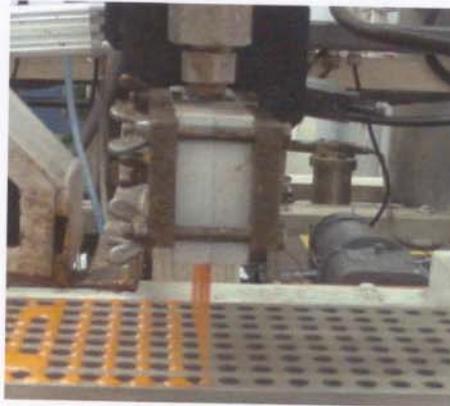
**Figura 5:** Cabeça misturadora convencional. a) motor, b) conector, c) lubrificante, d) selagem, e) divisor de fluxo, f) agitador, g) compartimento de mistura

O processo de produção de espuma em questão, envolveu a preparação prévia de três soluções que são armazenadas nos tanques da Figura 4 e misturadas a um pré-polímero contendo grupos NCO livres. A seguir, encontram-se as descrições de cada uma das pré-soluções:

- 1) Solução de polióis: constituída em sua maioria por polióis e, portanto, é provedora de grupos hidroxilas reativas ao isocianato.
  - Polioli poliéter de massa molar 1000 g/mol e funcionalidade 2
  - Polioli poliéter de massa molar 547 g/mol e funcionalidade 2
  - Surfactante
  - Pigmento
- 2) Solução de água e reticulante: contém uma pequena porcentagem de água em meio a um veículo.
  - Polioli poliéter de massa molar 547 g/mol e funcionalidade 4
  - Água destilada
- 3) Solução de catalisador e extensor de cadeia: constituída de uma pequena porcentagem de catalisador à base de estanho em um veículo.
  - Polioli poliéter de massa molar 1000 g/mol e funcionalidade 2
  - Catalisador

O pré-polímero, por sua vez possui uma certa porcentagem de isocianatos livres que vão reagir com as hidroxilas presentes na mistura reativa.

Assim que essas três soluções mais o pré-polímero entram em contato e são misturados pelo agitador, a mistura reativa é derramada sobre os moldes do protetor auditivo como mostrado na Figura 6:



**Figura 6:** Cobrimento das cavidades dos moldes de pré aquecidos com a mistura reativa gerada pela cabeça misturadora

A espuma, ainda em fase de gelificação, é conduzida até uma estufa, onde ela tem a sua cura finalizada. Em seguida, o excedente de espuma é cortado, as peças são retiradas do molde e por fim são comprimidas entre dois rolos compressores a fim de terem suas células abertas mecanicamente. As amostras são acumuladas em um coletor e em seguida submetidas, por amostragem, aos testes de densidade aparente, força de equilíbrio e tempo de retenção.



**Figura 7:** Amostras de protetores auditivos coletadas após o processo de desmoldagem e abertura mecânica das células

Variáveis de processo estudadas e seus limites

As variáveis de processo para o início da investigação foram escolhidas com base em conhecimentos adquiridos ao longo do tempo, em relatos dos engenheiros de processo, encarregados e operadores responsáveis pelas máquinas. A velocidade de agitação não pôde ser alterada, pois velocidades menores do que 5000 rpm causaram o aparecimento de manchas ao longo das peças indicando uma homogeneização insatisfatória. Por outro lado, o equipamento não é estável a rotações superiores à 5000rpm. Portanto, essa variável de processo foi mantida constante em 5000 rpm.

O estabelecimento dos limites máximo e mínimo nem sempre é trivial e pode requerer tempo e material para realização de alguns experimentos prévios. Neste trabalho, o procedimento seguido consistiu em iniciar os planejamentos pelos ensaios que representavam os extremos mínimo e máximo do planejamento. Por exemplo, no caso do planejamento  $2^{7-4}$ , foram realizados primeiramente os ensaios (-, -, -, -, -, -) e (+, +, +, +, +, +, +) a fim de verificar se as espumas resultantes destes ensaios apresentavam propriedades suficientemente distintas e mensuráveis. Foi preciso diminuir a amplitude de alguns dos fatores como, por exemplo, o fluxo de pré-polímero e solução de água e reticulante mas, assim como aconteceu neste trabalho, é comum o condutor dos experimentos passar pelas situações 1 e 2 descritas abaixo até alcançar a situação 3 em que os limites máximo e mínimo dos planejamentos vão resultar em um planejamento bem sucedido.

1. Amostras com propriedades mensuráveis, porém sem diferenças expressivas entre si
2. Amostras com propriedades não mensuráveis
3. Amostras com propriedades satisfatoriamente distintas e mensuráveis

A Tabela 2 mostra os melhores valores encontrados para os limites mínimo e máximo para cada um dos fatores estudados.

**Tabela 2:** Variáveis de processo e seus respectivos limites máximo e mínimo escolhidos para o início da investigação

	Mínimo	Máximo
Fluxo da solução de polióis (g/min)	446	454
Fluxo de Pré-polímero (g/min)	318	324
Fluxo da sol. de catalisador e extensor (g/min)	32	36
Fluxo da solução de água e reticulante (g/min)	15	23
Temperatura do molde (°C)	56	73
Temperatura de cura (°C)	93	149
Tempo de cura	2' 50"	5' 35"

O limite superior da temperatura do molde pré-aquecido foi definido em função de limitações conferidas à etapa de *desmoldagem*. A *desmoldagem* das peças se passa com a abertura das cavidades do molde voltada para baixo. Temperaturas de molde superiores à 73<sup>o</sup>C faziam com que as peças se desprendessem dos moldes com muita facilidade impedindo-as de alcançarem os rolos compressores para terem as suas células abertas, resultando em perda muito grande de amostras.

O tempo de cura foi limitado pelas velocidades mínima e máxima da esteira que conduz os moldes dentro da estufa de cura.

A temperatura de cura também teve o seu limite máximo estabelecido segundo limitações do equipamento.

#### Respostas estudadas e os seus significados

Os protetores auditivos de espuma, assim como os materiais porosos utilizados no controle de ruído e vibração no interior de veículos, são utilizados para absorver o ruído ambiente. Um dos fatores que interferem no coeficiente de absorção de ruído do material poroso é a densidade. Ela exerce influência sobre a absorção de ruído de forma similar ao módulo de Young. Em outras palavras, quanto maior a densidade do material e quanto maior o seu módulo de Young, melhor será a sua absorção de ruído principalmente para baixas frequências (125 a 500Hz).<sup>3, 27</sup>

A densidade aparente da espuma foi calculada a partir da média das massas de cinco peças dividida pelo o volume da peça cônica calculado a partir do desenho técnico do protetor auditivo. Ainda que o processo possua bons controles de fluxo de material, sempre há variações dentro de um mesmo lote. Portanto, com base no ASTM D1622-98, foi estipulada uma quantidade de cinco amostras por lote para a obtenção de um resultado representativo.<sup>28</sup>

Além da densidade do material há outra característica muito importante para o bom desempenho do protetor auditivo de espuma quando em uso. Trata-se do tempo de retenção, isto é, o tempo que a espuma leva para retornar ao seu formato original após ter sido *roletado* pelo usuário como mostrado na Figura 8.



**Figura 8:** Instruções de colocação dos protetores auditivos de espuma da 3M presentes em suas embalagens

A espuma deve permanecer deformada, isto é, *roletada* por um intervalo de tempo suficiente para que o usuário possa fazer a inserção correta do protetor em seu canal auditivo. Após inserido, o protetor continua a expandir lentamente dentro do canal auditivo vedando-o por completo. Por essa razão, foi desenvolvida uma metodologia de teste para o monitoramento do tempo de retenção. Esse teste é realizado em uma sala cuja umidade e temperatura são controladas. O aparelho, desenvolvido internamente pela 3M, *roleta* o protetor a uma velocidade constante e em seguida deposita o corpo de prova em uma célula de carga dimensionada especificamente para peças no formato cônico do protetor auditivo de espuma da 3M. Assim que o protetor é depositado na célula de carga, a contagem do tempo é iniciada e quando a o protetor atinge 0,030 lb ou 0,133 N o tempo de retenção é anotado. A sensibilidade do equipamento não nos permite trabalhar com forças inferiores a 0,030 lb com confiança, por isso esse patamar foi fixado para definir tempo de retenção. O tempo de retenção, assim como a densidade aparente, é determinada pela média de cinco amostras.

O conforto é sempre um quesito muito importante quando se trata de um equipamento de proteção individual, por se tratar de um corpo estranho em contato com o usuário durante várias horas diárias. Para que um protetor auditivo seja eficiente na atenuação do ruído, além de ser confortável, é necessário que o protetor exerça uma pressão dentro do canal auditivo suficientemente alta para vedá-lo evitando, assim, o seu deslocamento para fora do canal auditivo após inserido. Por outro lado, se a pressão exercida pelo protetor for demasiadamente elevada, ele irá conferir desconforto ao usuário podendo causar-lhe muita dor. Pensando no conforto e na capacidade de vedação do protetor auditivo, foi desenvolvida, internamente, uma metodologia de teste para medição da força exercida pela espuma após um determinado intervalo de tempo. Essa força é medida simultaneamente ao tempo de retenção. Após atingir 0,030 lb, o equipamento continua medindo a força da espuma por mais 30 segundos. A força observada ao final deste intervalo de tempo é, então, denominada força de equilíbrio.

Assim como no caso do tempo de retenção, a força de equilíbrio foi obtida a partir da média de cinco amostras.

### **Planejamento de experimento**

A estratégia adotada seguiu a seguinte seqüência:

#### **1. Planejamento $2^{7-4}$ :**

Este primeiro planejamento teve como intuito, realizar uma triagem das principais variáveis de processo. Assim sendo, foram selecionadas sete variáveis consideradas importantes para o processo. Dentre elas estão: os fluxos de pré-polímero e das soluções de polioli, catalisador e água, a temperatura e o tempo de cura da espuma e finalmente a temperatura dos moldes.

#### **2. Planejamento $2^4$ com ponto central:**

Este planejamento foi realizado com os fluxos de pré-polímero e das soluções de polioli, catalisador e água, com o intuito de se estudar com mais detalhes a influência destes fatores nas respostas finais da espuma.

#### **3. Planejamento $2^4$ bloqueado:**

Este planejamento teve como intuito identificar a relevância da água contida nas matérias-primas e esclarecer qual a fonte de água mais importante para o sistema: a água na contida nas matérias-primas ou o fluxo de solução de água mais reticulante.

#### **4. Planejamento $3^2$ :**

Com este planejamento foi possível construir um modelo empírico mais sofisticado do sistema e delinear superfícies de resposta para cada uma das respostas. Os resultados deste planejamento também possibilitaram a obtenção de um gráfico de superposição das curvas de nível da densidade e da força de equilíbrio que pôde ser utilizado para definir uma região ótima de trabalho para essas duas respostas.

### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para verificar a ocorrência de alterações na morfologia da espuma devido às alterações do processo. As amostras selecionadas para análise foram as espumas obtidas nos seguintes ensaios do planejamento  $3^2$ : 1 (-, -), 5 (0, 0) e 9 (+, +). A escolha destes ensaios para a obtenção das imagens levou em consideração o fato de os ensaios 1 e 9 representarem os extremos do planejamento  $3^2$  e o ensaio 5 o ponto central.

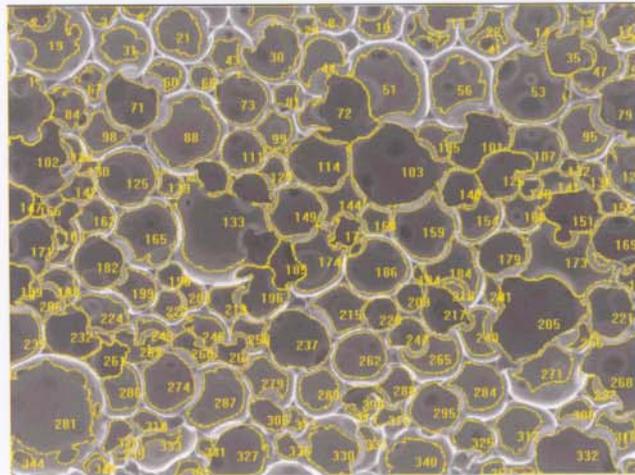
Foram feitas criofraturas de aproximadamente 2mm de espessura extraídas da região central das peças tanto no sentido transversal quanto no longitudinal. Após fixadas nos porta-amostras, as amostras foram cobertas com uma fina camada de ouro de aproximadamente 10nm de espessura utilizando-se o equipamento Baltec MED 020 Coating System.

O equipamento utilizado para obtenção fotomicrografias foi o JEOL JSM-T300 Scanning Microscope. As micrografias apresentadas nas Figuras 48 a 50 foram obtidas sob as mesmas condições de observação para que a comparação entre as elas fosse possível. Portanto, aceleração de 20keV e ângulo de incidência de  $90^\circ$ . As seções foram selecionadas de forma a excluir aberrações como, por exemplo, células extremamente grandes que distorceriam os resultados. As micrografias ilustradas nas Figuras 43 a 45 foram obtidas com ângulos de incidência de  $45^\circ$  e  $70^\circ$  conforme descrito na página 78.

A análise das imagens foi realizada com o auxílio do programa Image Pro-Plus versão 3.0 (1996) da Media Cybernetics.<sup>29</sup>

A metodologia aplicada consistiu em ajustar manualmente o contraste aplicado pelo programa a cada uma das imagens de forma a possibilitar a contagem apenas das áreas escuras. Foram selecionadas as opções para contagem do número de células, para o cálculo da área e para o cálculo do diâmetro médio de cada uma das células. Algumas correções manuais tiveram de ser feitas para que os resultados fossem otimizados.<sup>30,31</sup>

A Figura 9 a seguir mostra a precisão alcançada pelo programa na identificação das áreas escuras das imagens contabilizadas nos cálculos de quantidade total de células, área e diâmetro de cada célula.



**Figura 9:** Demonstração da precisão do programa Image Pro-Plus 3.0 para identificação das células da espuma de PU após correções manuais

Com estes dados foram calculadas a fração porosa das amostras como mostrado abaixo:

$$\text{Fração porosa} = \frac{\sum \text{área de cada célula}}{\text{área da imagem}}$$

Uma vez que os parâmetros utilizados para obtenção das imagens foi mantido para todas elas, a área total de cada imagem também permaneceu constante para todas elas (1,22 mm<sup>2</sup>).

Para o diâmetro médio, foi simplesmente calculada a média dos diâmetros das células contabilizadas para cada uma das imagens.

$$\text{Diâmetro médio} = \frac{\sum \text{diâmetro de cada célula}}{\text{número de células contabilizadas}}$$

Não foi aplicado nenhum tratamento estatístico na interpretação das imagens, pois para isso seria necessário analisar um número muito maior de amostras, sendo que o intuito principal das análises realizadas era apenas verificar a ocorrência de alterações na estrutura celular devido às alterações do processo.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Planejamento  $2^{7-4}$

O processo de fabricação dos protetores auditivos envolve sete principais variáveis de processo listadas na Tabela 3.

Foi utilizado um fatorial fracionário  $2^{7-4}_{III}$  mostrado na Tabela 3 como a melhor opção para se realizar uma triagem eficaz das 7 variáveis em questão com o menor número de ensaios possível. O experimento  $2^{7-4}_{III}$  corresponde a 1/16 do planejamento  $2^7$  e por isso mesmo só necessita  $2^3$  observações independentes.

Tabela 3: Resultados do planejamento  $2^{7-4}$  para estudar o efeito de sete fatores nos valores de densidade, tempo de retenção e força de equilíbrio

Fatores:	A = Fluxo de solução de polióis (g/min)	(-)	(+)
	B = Fluxo de pré-polímero (g/min)	446	454
	C = Fluxo de sol. de catalisador e extensor (g/min)	318	324
	D = Fluxo de sol. de água e reticulante (g/min)	32	36
	E = Temperatura do molde ( $^{\circ}$ C)	15	23
	F = Temperatura de cura ( $^{\circ}$ C)	56	73
	G = tempo de cura	93	149
		2' 50"	5' 35"

Respostas: DA = Densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ )  
 FE = Força de equilíbrio (lb)\*  
 TR = Tempo de retenção (s)

Ensaio	A	B	C	D	E	F	G	DA	FE	TR
1	-	-	-	+	+	+	-	0,122	0,089	8,910
2	+	-	-	-	-	+	+	0,178	0,275	0,226
3	-	+	-	-	+	-	+	0,168	0,331	0,255
4	+	+	-	+	-	-	-	0,137	0,116	6,720
5	-	-	+	+	-	-	+	0,131	0,082	10,150
6	+	-	+	-	+	-	-	0,165	0,234	1,470
7	-	+	+	-	-	+	-	0,176	0,363	0,260
8	+	+	+	+	+	+	+	0,123	0,091	9,500

\* 1 lb = 4,448 N

Densidade aparente

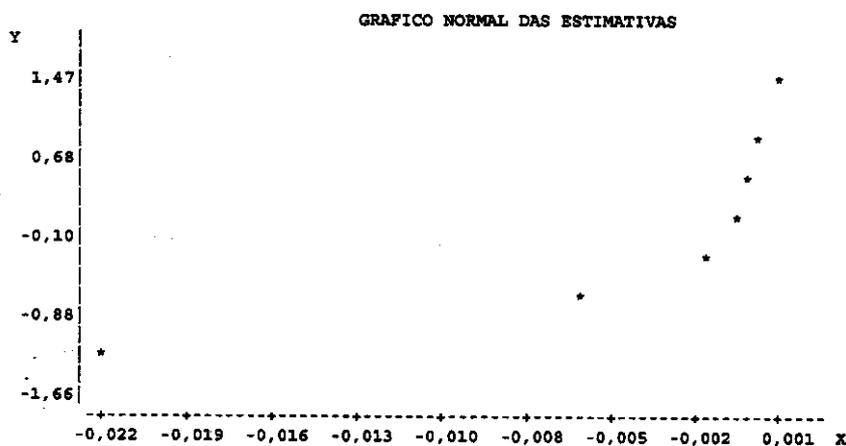
Os contrastes calculados para a resposta são representados por  $\ell$ . Os valores obtidos para cada contraste e suas expressões em termos de efeitos principais e

interações binárias de um fatorial completo, encontram-se listados na Tabela 4. Os resultados sugerem dois contrastes significativos:  $l_D$  (fluxo de solução de água e reticulante) e  $l_E$  (temperatura do molde).

**Tabela 4:** Contrastes calculados para a resposta densidade na fração  $2^{7-4}$  e suas expressões em termos de efeitos principais e das interações binárias (dois efeitos principais) de um fatorial  $2^7$

Média:		0,1499	
Fluxo de solução de polióis	$l_A =$	0,0013	$\rightarrow A + BD + CE + FG$
Fluxo de pré-polímero	$l_B =$	0,0020	$\rightarrow B + AD + CF + EG$
Fluxo de sol. de catalisador e extensor	$l_C =$	-0,0029	$\rightarrow C + AE + BF + DG$
Fluxo de sol. de água e reticulante	$l_D =$	-0,0439	$\rightarrow D + AB + EF + CG$
Temperatura do molde	$l_E =$	-0,0111	$\rightarrow E + AC + DF + BG$
Temperatura de cura	$l_F =$	-0,0004	$\rightarrow F + BC + DE + AG$
tempo de cura	$l_G =$	0,0004	$\rightarrow G + CD + BE + AF$

O gráfico de probabilidade acumulada (Figura 10), cuja ordenada é a probabilidade acumulada e a abscissa o meio-efeito dos contrastes da Tabela 3, mostra que os pontos que representam  $l_D$  (fluxo de solução de água e reticulante) e  $l_E$  (temperatura do molde) aparecem distantes da região de probabilidade acumulada de 50% e meio-efeito igual a zero. Os contrastes representados pelos pontos próximos da reta imaginária que passa pelo ponto (0; 0) vieram de uma população normal e seus valores são resultantes de erros experimentais. Os dois pontos que representam  $l_D$  e  $l_E$  não caíram nesta reta e por isso vieram de uma outra população, indicando que seus contrastes têm algum significado físico.



**Figura 10:** Gráfico de probabilidade acumulada para densidade, utilizando-se o modelo linear

O contraste  $\ell_D$  (fluxo de solução de água e reticulante), que apresenta o valor mais significativo dentre todos os demais, recebe a contribuição das interações AB, EF e CG. Entretanto, como os valores dos contrastes individuais  $\ell_A$ ,  $\ell_B$ ,  $\ell_C$ ,  $\ell_E$ ,  $\ell_F$  e  $\ell_G$  são pequenos comparados a  $\ell_D$ , a hipótese mais provável é que  $\ell_D$  represente somente o efeito do fator individual D (fluxo de solução de água e reticulante) no resultado de densidade do protetor auditivo. Desta forma, quanto maior o fluxo de solução de água e reticulante menor a densidade obtida para o protetor auditivo. A reação da água com o isocianato gera gás carbônico, que é o único agente de expansão desta formulação.

O valor do contraste  $\ell_E$  (temperatura do molde) é o segundo mais significativo para densidade. Ele pode receber contribuições das interações AC, DF e BG. Uma vez que os valores dos contrastes individuais  $\ell_A$ ,  $\ell_C$ ,  $\ell_F$  e  $\ell_G$  não são significativos para os resultados de densidade, as interações AC e BG também não são consideradas importantes. O mesmo não pode ser dito para a interação DF (fluxo de solução de água e reticulante e temperatura de cura), uma vez que o contraste individual  $\ell_D$  possui um valor e significativo.

Do ponto de vista de manufatura, é pouco provável que a interação DF (fluxo de solução de água e reticulante e temperatura de cura) seja realmente importante. Embora não tenha sido observado, é mais coerente dizer que a interação DE (fluxo de água e temperatura do molde) é mais importante para a densidade, uma vez que a expansão da espuma ocorre sobre os moldes aquecidos antes mesmo deles adentrarem a estufa de cura.

A temperatura do molde, porém, teve de ser ajustada segundo um outro parâmetro que não foi considerado neste planejamento: a *desmoldagem* das peças. O processo de *desmoldagem* das peças é feito com os moldes posicionados com as aberturas de suas cavidades voltadas para baixo. As peças devem permanecer aderidas ao molde até que estes atinjam os bicos de ar que, com um forte jato de ar direcionado, efetuam a *desmoldagem* das peças. Para os experimentos realizados à temperatura mais alta (73°C), foram perdidas várias peças durante esse procedimento por elas se deslocarem dos moldes antes deles alcançarem os bicos de ar acarretando em uma perda de produtividade de aproximadamente 25%. Além disso, o acabamento do corte da rebarba, isto é do excesso, mostrou-se muito inferior às amostras produzidas à temperatura mais baixa (56°C). Desta forma, a melhor opção seria adotar temperaturas mais baixas que 73°C para um melhor resultado de qualidade e produtividade.

Uma possível alternativa para *desconfundir* os efeitos de D e DF, caso fosse necessário, seria realizar o mesmo planejamento empregando a relação  $E = -AC$ , ao invés de  $E = AC$ . Desta forma o valor do efeito principal E seria separado da soma  $AC + DF + BG$ .

Os contrastes  $\ell_F$  e  $\ell_G$  (temperatura e tempo de cura respectivamente), que estão relacionados com a etapa cura da espuma, são os menos importantes para o resultado de densidade. Essa interpretação é coerente com o fato de que a expansão máxima da espuma é atingida antes mesmo dos moldes adentrarem a estufa, onde ocorre a cura da espuma. A etapa de cura ainda se faz necessária para garantir o término da reação, possibilitar a *desmoldagem* das peças e atribuir um bom acabamento aos protetores auditivos. Seguindo este mesmo raciocínio, é possível considerar a interação FG, temperatura de cura e tempo de cura, pouco importante para o resultado de densidade uma vez que os efeitos individuais F e G são os menos significativos comparados com os demais fatores individuais. Isso é, consistente como valor relativamente pequeno de  $\ell_A$  (fluxo de solução de polióis) uma vez que este contraste recebe a contribuição da interação FG.

Na prática, essas conclusões indicam que o processo atual poderia ser otimizado através da redução do tempo de cura para o limite mínimo de 2'50" e também com a redução da temperatura de cura para 93°C, proporcionando um aumento na produtividade e possível redução de custo de produção sem alteração significativa das características de densidade da espuma.

#### Força de equilíbrio

Os valores dos contrastes obtidos para a resposta força de equilíbrio e suas expressões em termos de efeitos principais e interações binárias, encontram-se listados na Tabela 5.

Tabela 5: Efeitos calculados para o planejamento  $2^{7-4}$  para a resposta força de equilíbrio

Média:			0,1976		
Poliol:	$l_A$	=	-0,0373	→	A + BD + CE + FG
Pré-polímero:	$l_B$	=	0,0552	→	B + AD + CF + EG
Catalisador e extensor:	$l_C$	=	-0,0102	→	C + AE + BF + DG
Água e reticulante:	$l_D$	=	-0,2063	→	D + AB + EF + CG
Temperatura do molde:	$l_E$	=	-0,0228	→	E + AC + DF + BG
Temperatura de cura:	$l_F$	=	0,0137	→	F + BC + DE + AG
tempo de cura:	$l_G$	=	-0,0058	→	G + CD + BE + AF

Analisando os valores mostrados na Tabela 5 é possível identificar apenas um contraste significativo:  $l_D$  (fluxo de solução de água e reticulante). O gráfico normal das estimativas (Figura 11) confirma a presença de apenas um contraste significativo,  $l_D$ .

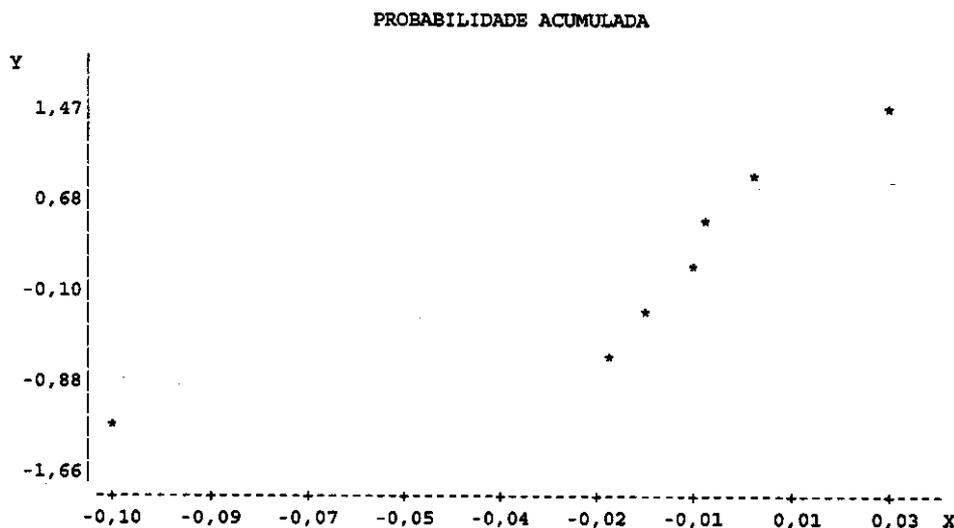


Figura 11: Gráfico de probabilidade acumulada para força de equilíbrio, utilizando-se o modelo linear

Assim como no caso da densidade, apesar do contraste  $l_B$  ter sido o segundo mais significativo, todos os contrastes individuais  $l_A$ ,  $l_B$ ,  $l_C$ ,  $l_E$ ,  $l_F$  e  $l_G$  apresentam valores pequenos comparados a  $l_D$  e portanto, a hipótese mais provável é de que  $l_D$  esteja representando somente o efeito do fator individual D (fluxo de solução de água e reticulante) no resultado de força de equilíbrio. Desta forma, quanto maior o fluxo de solução de água e reticulante menor a força de equilíbrio observada para o protetor auditivo.

Os contrastes  $l_F$  e  $l_G$  apresentam pouca influência para força de equilíbrio. Isso significa que a proposta de redução do tempo de cura para 2' 50" e da temperatura de cura em 93°C (200F) não ocasionaria alteração significativa na característica desta resposta.

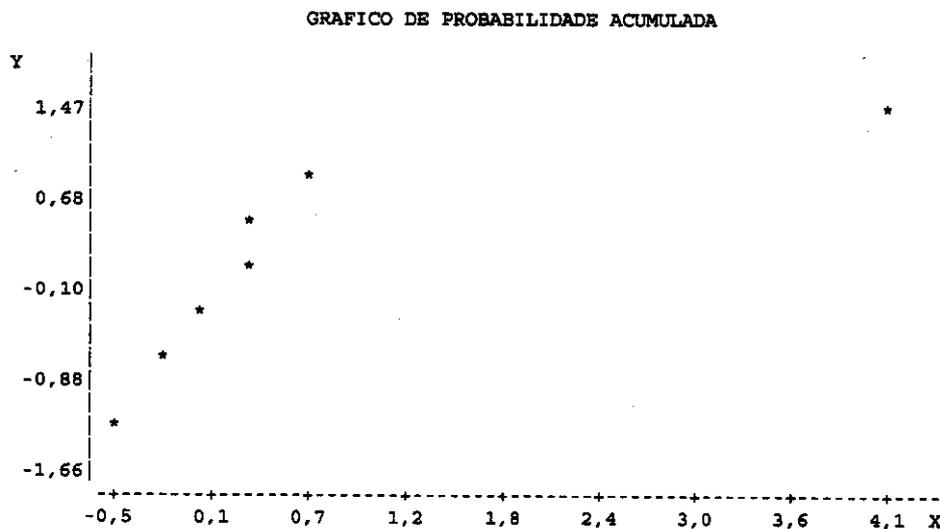
#### Tempo de retenção

Os valores dos contrastes obtidos para a resposta tempo de retenção e suas expressões em termos de efeitos principais e interações binárias, encontram-se listados na Tabela 6.

**Tabela 6:** Efeitos calculados para o planejamento  $2^{7-4}$  para a resposta tempo de retenção

Média:		4,6864	
Poliol:	$l_A$	= -0,4148	→ A + BD + CE + FG
Pré-polímero:	$l_B$	= -1,0053	→ B + AD + CF + EG
Catalisador e extensor:	$l_C$	= 1,3173	→ C + AE + BF + DG
Água e reticulante:	$l_D$	= 8,2673	→ D + AB + EF + CG
Temperatura do molde:	$l_E$	= 0,6948	→ E + AC + DF + BG
Temperatura de cura:	$l_F$	= 0,0753	→ F + BC + DE + AG
Tempo de cura:	$l_G$	= 0,6928	→ G + CD + BE + AF

Os valores dos contrastes observados na Tabela 6 indicam a presença de apenas um contraste com valor absoluto grande em relação aos outros:  $l_D$  (fluxo de solução de água e reticulante). O gráfico probabilidade acumulada (Figura 12) comprova a existência de apenas  $l_D$  como sendo um contraste significativo para o tempo de retenção.



**Figura 12:** Gráfico de probabilidade acumulada para tempo de retenção, utilizando-se o modelo linear

No caso da resposta tempo de retenção, é possível destacar  $l_D$  (fluxo de solução de água e reticulante) como um contraste significativo. Em segundo lugar, aparecem os contrastes  $l_C$  (fluxo de solução de catalisador e extensor de cadeia) e  $l_B$  (fluxo de pré-polímero). O valor de  $l_D$  é muito maior do que a dos demais contrastes e portanto pode ser representado apenas pelo fator individual D. Se esta hipótese for verdadeira, pode-se supor que  $l_C$  e  $l_B$  estão sendo influenciados pelas interações DG e AD mais do que pelos fatores individuais C e B respectivamente. Desta forma, seria necessário um novo planejamento para *desconfundir* os efeitos de C (fluxo de solução de catalisador e de cadeia) de DG e B (fluxo de pré-polímero) de AD.

Em suma, o fator fluxo de solução de água e reticulante nos níveis 15g/min e 23g/min, mostrou ser o mais importante dentre todos os demais para as três repostas estudadas. O aumento do fluxo de solução de água e reticulante ocasiona diminuição da densidade, redução da força de equilíbrio e aumento do tempo de retenção. O contraste  $l_E$  (temperatura do molde) mostrou ser o segundo mais significativo para densidade e o contraste  $l_B$  (fluxo de pré-polímero), o segundo mais significativo tanto para força de equilíbrio quanto para tempo de retenção.

Para uma investigação mais detalhada dos efeitos de A, B, C e D sob as repostas densidade, tempo de retenção e força de equilíbrio, foi executado um planejamento  $2^4$  com ponto central envolvendo apenas os quatro fluxos de matérias-

primas como mostra Tabela 7. As demais variáveis de processo foram fixadas em seus valores médios entre os limites máximo e mínimo.

Temperatura de molde	64 <sup>o</sup> C
Temperatura de cura	121,1 <sup>o</sup> C (250 F)
Tempo de cura	4'12"

Apesar do fluxo de solução de catalisador e extensor de cadeia não ter se mostrado importante para as respostas estudadas, a facilidade de se alterar os níveis dos fluxos durante o experimento, possibilitou a inclusão deste último no planejamento 2<sup>4</sup> com ponto central.

#### **Planejamento 2<sup>4</sup> com ponto central**

Este segundo planejamento tem como objetivo analisar a importância dos efeitos dos fluxos de matérias-primas do processo e das suas interações para as respostas de densidade, tempo de retenção e força de equilíbrio. Os limites mínimos e máximos utilizados bem como os resultados observados para os ensaios encontram-se na Tabela 7.

A utilização de repetições no ponto central teve como intuito viabilizar o cálculo do erro experimental e conseqüentemente a verificação da existência de falta de ajuste para o modelo linear, com o menor número de ensaios possível. Duas repetições seriam suficientes para o cálculo de erro experimental e a escolha de cinco repetições teve como intuito obter uma estimativa mais precisa do erro.

**Tabela 7:** Resultados do planejamento  $2^4$  com ponto central para estudar o efeito de quatro fatores nos valores de densidade, força de equilíbrio e tempo de retenção

		(-)	(0)	(+)
Fatores:	A = Polioliol (g/min)	446	450	454
	B = Pré-polímero (g/min)	318	321	324
	C = Catalisador e extensor (g/min)	32	34	36
	D = Água e reticulante (g/min)	15	19	23
Respostas:	DA = Densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ )			
	TR = Tempo de retenção (s)			
	FE = Força de equilíbrio (lb)*			

Ensaio	A	B	C	D	DA	TR	FE
1	-	-	-	-	0,151	2,59	0,177
2	+	-	-	-	0,153	2,868	0,182
3	-	+	-	-	0,152	1,616	0,219
4	+	+	-	-	0,158	1,778	0,199
5	-	-	+	-	0,149	2,59	0,172
6	+	-	+	-	0,154	3,532	0,159
7	-	+	+	-	0,158	1,376	0,206
8	+	+	+	-	0,157	1,984	0,195
9	-	-	-	+	0,122	30,032	0,057
10	+	-	-	+	0,118	71,962	0,036
11	-	+	-	+	0,114	28,788	0,051
12	+	+	-	+	0,119	34,838	0,048
13	-	-	+	+	0,118	47,078	0,043
14	+	-	+	+	0,118	67,78	0,037
15	-	+	+	+	0,114	36,682	0,049
16	+	+	+	+	0,117	51,278	0,042
17	0	0	0	0	0,135	8,216	0,103
18	0	0	0	0	0,132	8,682	0,104
19	0	0	0	0	0,133	8,712	0,098
20	0	0	0	0	0,133	9,222	0,090
21	0	0	0	0	0,136	10,106	0,102

\* 1 lb = 4,448 N

Antes mesmo de se iniciar os cálculos dos efeitos e a Análise de variância (ANOVA) foi possível perceber a existência de três grupos distintos para os resultados de densidade, tempo de retenção e força de equilíbrio (Tabela 8) que se distinguem de acordo com a variação do nível de D (fluxo de solução de água e reticulante).

**Tabela 8:** Três grupos distintos para os resultados de densidade, força de equilíbrio e tempo de retenção

Ensaio	Fluxo sol. água e reticulante (g/min)	DA (g/cm <sup>3</sup> )		FE (lb)*		TR (s)	
		Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.
9-16	15	0,117	0,002	0,045	0,007	46,055	16,648
17-21	19	0,134	0,002	0,099	0,006	8,988	0,719
1-8	23	0,154	0,003	0,189	0,020	2,292	0,727

\* 1 lb = 4,448 N

As diferenças das médias mostradas na Tabela 8 são bem maiores do que os valores dos seus respectivos desvios padrão, indicando que o fluxo de solução de água e reticulante possui grande influência sobre as respostas de densidade, força de equilíbrio e tempo de retenção.

No caso da densidade e da força de equilíbrio, observou-se que seus valores intermediários são muito próximos das suas respectivas médias entre os valores baixo e alto, indicando que o modelo linear possivelmente explica estes experimentos para as respostas densidade e força de equilíbrio.

#### Densidade aparente

A Tabela 9 a seguir, mostra os efeitos calculados para os fatores isolados, para as interações entre eles nos seus vários níveis, além dos seus respectivos erros padrão calculados a partir dos resultados da replicata do ponto central.

Tabela 9: Efeitos e erros padrão calculados para o planejamento  $2^4$  com ponto central para a resposta densidade

Média:	0,13535 ± 0,00036	
Efeitos Principais:		
A = Poliol	0,00193 ± 0,00083	
B = Pré-polímero	0,00085 ± 0,00083	
C = Catalisador e extensor	-0,00004 ± 0,00083	
D = Água e reticulante	-0,03669 ± 0,00083	
Interação de dois fatores:		
AB	0,00094 ± 0,00083	AD -0,00094 ± 0,00083
AC	-0,00031 ± 0,00083	BD -0,00363 ± 0,00083
BC	0,00076 ± 0,00083	CD -0,00148 ± 0,00083
Interação de três fatores:		
ABC	-0,00184 ± 0,00083	ACD 0,00076 ± 0,00083
ABD	0,00184 ± 0,00083	BCD -0,00049 ± 0,00083
Interação de quatro fatores:		
ABCD	0,00049 ± 0,00083	

Intervalo de 95% de confiança para os efeitos principais: ± 0,00235

Analisando a Tabela 9, observou-se que apenas o efeito principal D (fluxo de solução de água e reticulante) foi realmente significativo para a densidade. O valor de D (-0,0367) aproxima-se do valor do contraste  $\ell_D = -0,0439$  da Tabela 4 obtido para densidade no experimento  $2^{7-4}_{III}$ , confirmando a hipótese de que  $\ell_D$  representa apenas o efeito de D.

O efeito da interação BD mostrou ser o segundo mais significativo para densidade o que pode ser explicado pela reação que ocorre entre a água e o pré-polímero (esquema 3.0). Essa reação é responsável pela geração de gás carbônico responsável pela expansão da espuma e conseqüentemente pelo resultado de densidade da espuma.

Os valores dos efeitos da Tabela 9 podem ser usados para construir um modelo para a densidade aparente em função dos níveis dos quatro fatores. Incluindo somente os efeitos principais destes quatro fatores, temos um modelo linear para a densidade aparente.

$$DA = 0,13535 + 0,00096x_A + 0,00043x_B - 0,00002x_C - 0,01835x_D \quad (6.0)$$

$(\pm 0,0010)$      $(\pm 0,0011)$      $(\pm 0,0011)$      $(\pm 0,0011)$      $(\pm 0,0011)$

Os valores entre parênteses representam os valores dos intervalos de confiança IC(b<sub>i</sub>) no nível de 95% de confiança para a média dos valores de densidade e para cada um dos demais parâmetros da polinômio. Isso significa que há 95% de chance do verdadeiro valor do parâmetro b<sub>i</sub> estar dentro deste intervalo.

Uma vez que todos os valores entre os intervalos possuem a mesma probabilidade de ocorrência, os intervalos que incluem o valor zero, isto é, limites com sinais contrários, podem ser excluídos, pois estes tornam a igualdade b<sub>i</sub> = 0 possível. Assim sendo, os valores de b<sub>A</sub>, b<sub>B</sub> e b<sub>C</sub> não foram considerados estatisticamente significativos e a equação do modelo linear reduziu-se a uma equação de simples interpretação:

$$DA = 0,13578 - 0,01835 x_D \quad (7.0)$$

$(\pm 0,0010)$        $(\pm 0,0011)$

A Tabela 10 mostra a análise de variância para a resposta densidade do experimento 2<sup>4</sup> com ponto central.

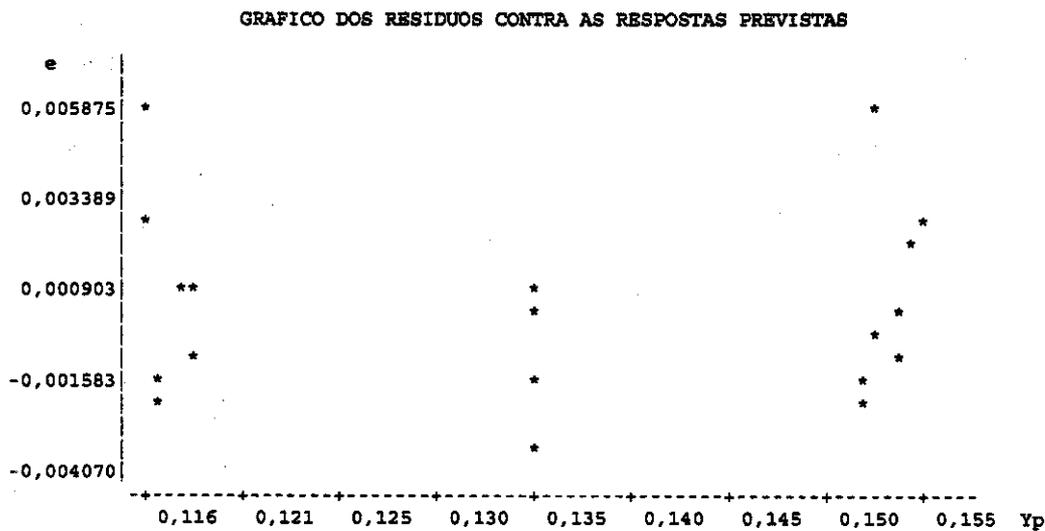
**Tabela 10:** Análise da variância para o ajuste do modelo linear aos dados de densidade da Tabela 7

Fonte de variação	Soma Quadrática	No de G.L.	Média Quadrática	Teste F
Regressão	0,005403	4	0,001351	171,99
Resíduos	0,000126	16	0,000008	
Falta de Ajuste	0,000115	12	0,000010	3,51
Erro Puro	0,000011	4	0,000003	
<b>TOTAL</b>	<b>0,005529</b>	<b>20</b>		

% DE VARIANCIA EXPLICADA = 97,73

% MAXIMA DE VARIANCIA EXPLICAVEL = 99,80

A verificação de falta de ajuste do modelo foi realizada em primeiro lugar pelo teste F e em segundo lugar pela análise visual do gráfico de distribuição de resíduos. O teste F mostrou que o valor da razão MQ<sub>faj</sub>/MQ<sub>ep</sub> (3,51) é menor do que o valor de F<sub>12;4</sub> (5,91) e isso significa que o modelo não apresenta falta de ajuste no nível de 95% de confiança. Com a análise visual da distribuição dos resíduos mostrada na Figura 13, observou-se um possível comportamento parabólico que poderia ser atribuído a uma pequena falta de ajuste do modelo linear.



**Figura 13:** Gráfico de resíduos contra respostas previstas de densidade para o modelo linear do planejamento  $2^4$  com ponto central

O percentual de variação explicada de 97,73% é expressivo. Como não há modelos que consigam reproduzir a soma quadrática do erro puro, o valor máximo explicável é a diferença entre soma quadrática total e  $SQ_{ep}$ . Portanto, este valor de variância explicada não deve ser comparado com 100% por causa da contribuição devido ao erro puro, mas sim a 99,80% que representa a variação máxima explicável.

Uma vez que o valor de  $MQR/MQr$  (171,99) é muito maior do que o valor de  $F_{4;16}$  (3,01), a regressão é considerada significativa e pode-se considerar a utilização dos efeitos para a construção de um modelo quantitativo para densidade. Essa comparação só deve ser feita quando não for observada nenhuma evidência de falta de ajuste para o modelo.

### Força de equilíbrio

A Tabela 11 a seguir, mostra os efeitos calculados para os fatores isolados, para as interações entre eles nos seus vários níveis e também os erros padrão calculados do fatorial  $2^4$  para força de equilíbrio.

**Tabela 11:** Efeitos calculados para o planejamento  $2^4$  com ponto central para a resposta força de equilíbrio

Média:	0,1128 ± 0,0013	
<b>Efeitos Principais:</b>		
A = Poliol	-0,0095 ± 0,0029	
B = Pré-polímero	0,0183 ± 0,0029	
C = Catalisador e extensor	-0,0083 ± 0,0029	
D = Água e reticulante	-0,1433 ± 0,0029	
<b>Interação de dois fatores:</b>		
AB	-0,0008 ± 0,0029	AD 0,0008 ± 0,0029
AC	0,0003 ± 0,0029	BD -0,0140 ± 0,0029
BC	0,0020 ± 0,0029	CD 0,0030 ± 0,0029
<b>Interação de três fatores:</b>		
ABC	0,0010 ± 0,0029	ACD 0,0025 ± 0,0029
ABD	0,0050 ± 0,0029	BCD -0,0008 ± 0,0029
<b>Interação de quatro fatores:</b>		
ABCD	-0,0058 ± 0,0029	
<b>Intervalo de 95% de confiança para os efeitos: ± 0,0082</b>		

De acordo com os dados da Tabela 11, o efeito de D (fluxo de solução de água e reticulante) é o mais significativo para a resposta de força de equilíbrio. Em segundo lugar encontra-se o efeito de B (fluxo de pré-polímero) e em seguida o efeito da interação BD.

A equação completa do modelo linear com a interação BD pode então ser escrita da seguinte forma:

$$FE = 0,1128 - 0,0048x_A + 0,0091x_B - 0,0041x_C - 0,0716x_D + 0,0070x_Bx_D \quad (8.0)$$

(±0,00347)    (±0,00407)    (±0,0040)    (±0,0040)    (±0,0040)    (±0,0040)

Uma maneira para se testar a necessidade de inclusão dos termos quadráticos  $x_A^2$  e  $x_B^2$  no modelo linear para que este explique os dados adequadamente, é a verificação de evidência de curvatura. O modelo linear é considerado válido se a média dos resultados do fatorial for igual a média dos resultados no ponto central, ou seja, se a diferença entre as médias for igual a zero.

Para o caso da força de equilíbrio temos,

$$\bar{y}_f - \bar{y}_c = \frac{1,872}{16} - \frac{0,099}{5} \quad (9.0)$$

$$\bar{y}_f - \bar{y}_c = 0,097$$

Para o qual  $\bar{y}_f$  refere-se à média dos resultados dos dezesseis ensaios do planejamento  $2^4$  e  $\bar{y}_c$  à média dos resultados dos cinco pontos centrais.

O valor calculado para o erro padrão de  $\bar{y}_f - \bar{y}_c$  foi de 0,007 e portanto:

$$\bar{y}_f - \bar{y}_c = 0,097 \pm 0,007 \quad (10.0)$$

Assim sendo, o teste de evidência de curvatura mostra que a diferença  $\bar{y}_f - \bar{y}_c$  é significativa para força de equilíbrio, sugerindo que existe curvatura e que os termos quadráticos  $x_A^2$  e  $x_B^2$  devam ser incluídos na equação do polinômio para que o modelo possa explicar o planejamento significativamente.

Não é possível determinar um modelo quadrático para os resultados de um planejamento  $2^4$  com ponto central. Seria necessário completar os resultados deste planejamento com resultados de um planejamento em estrela. Nesta etapa de investigação foi considerada prematura esta iniciativa.

A Tabela 12 a seguir, mostra a ANOVA realizada do modelo linear para a resposta força de equilíbrio do planejamento  $2^4$  com ponto central.

**Tabela 12:** Análise da variância para o ajuste do modelo linear aos dados de força de equilíbrio da Tabela 7

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de G.L.	Média Quadrática	Teste F
Regressão	0,084048	4	0,021012	139,29
Resíduos	0,002414	16	0,000151	
Falta de Ajuste	0,002282	12	0,000190	5,80
Erro Puro	0,000131	4	0,000033	
<b>TOTAL</b>	<b>0,086461</b>	<b>20</b>		

% DE VARIANCIA EXPLICADA = 97,21

% MAXIMA DE VARIANCIA EXPLICAVEL = 99,85

Com a realização do teste F para avaliação da falta de ajuste, o modelo linear pode ser considerado adequado para representar os dados. Entretanto, pelo fato de os valores de  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  (5,80) e  $F_{12;4}$  (5,91) serem muito próximos no nível de 95% de confiança, o modelo quadrático explica o experimentos adequadamente.

O gráfico de distribuição de resíduos do modelo linear indica uma pequena falta de ajuste através de uma distribuição parabólica.

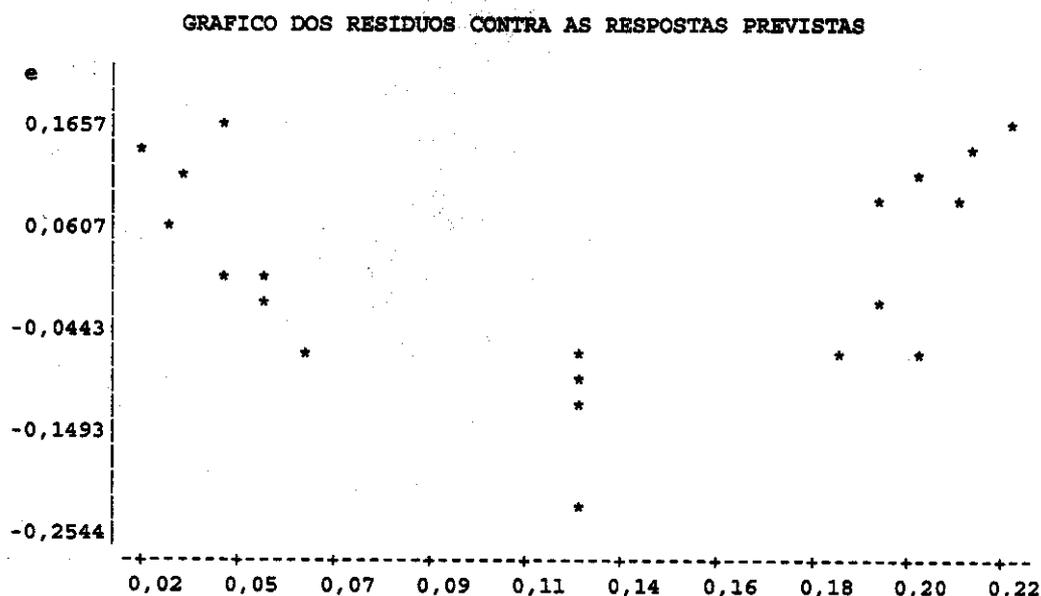


Figura 14: Gráfico de resíduos contra respostas previstas de força de equilíbrio para o modelo linear do planejamento  $2^4$  com ponto central

O valor da razão  $MQ_R/MQ_r$  deve ser no mínimo cinco vezes maior que  $F_{R,r}$  para que a o modelo possa ser usado para previsões quantitativas. Segundo os dados da Tabela 12, essa condição é amplamente satisfeita neste uma vez que o valor de  $MQ_R/MQ_r = 139,29$  é muito maior que o valor de  $F_{4;16}$  de 3,01. Além disso, o percentual de variação explicada de pelo modelo linear é de 97,21%. Assim sendo, o modelo linear explica significativamente o experimento não prevendo apenas 2,64% das respostas de força de equilíbrio medidas.

#### Tempo de retenção

A Tabela 13 a seguir, mostra os efeitos calculados para os fatores isolados, para as interações entre eles nos seus vários níveis e também os erros padrão calculados para o tempo de retenção.

**Tabela 13:** Efeitos calculados para o planejamento  $2^4$  com ponto central para a resposta tempo de retenção

Média:	20,5576 ± 0,1570		
<b>Efeitos Principais:</b>			
A = Poliol	10,6585 ± 0,3597		
B = Pré-polímero	-8,7615 ± 0,3597		
C = Catalisador e extensor	4,7285 ± 0,3597		
D = Água e reticulante	43,7630 ± 0,3597		
<b>Interação de dois fatores:</b>			
AB	-5,3045 ± 0,3597	AD	10,1610 ± 0,3597
AC	-1,4465 ± 0,3597	BD	-7,5550 ± 0,3597
BC	1,3465 ± 0,3597	CD	4,5710 ± 0,3597
<b>Interação de três fatores:</b>			
ABC	3,6945 ± 0,3597	ACD	-1,7240 ± 0,3597
ABD	-5,1920 ± 0,3597	BCD	1,5210 ± 0,3597
<b>Interação de quatro fatores:</b>			
ABCD	3,7490 ± 0,3597		
<b>Intervalo de 95% de confiança para os efeitos: ± 0,5116</b>			

Analisando os valores dos efeitos mostrados na Tabela 13, notou-se que o efeito D (fluxo de solução de água e reticulante) foi o mais significativo para o tempo de retenção assim como fora para densidade e para força de equilíbrio. Em segundo lugar, os efeitos mais significativos foram o efeito A (fluxo de solução de polióis) e o efeito da interação binária AD.

O gráfico de distribuição de resíduos mostra um comportamento parabólico pronunciado devido à falta de ajuste do modelo do modelo linear.

GRAFICO DOS RESIDUOS CONTRA AS RESPOSTAS PREVISTAS

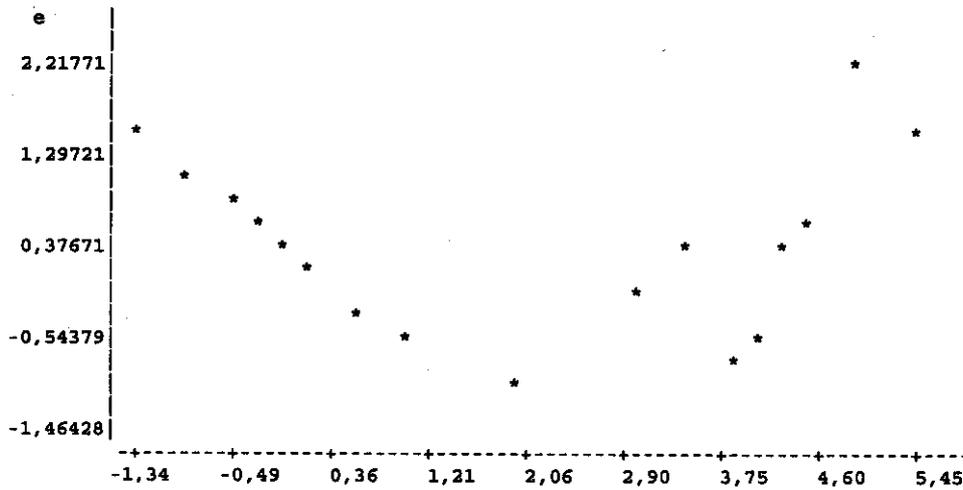


Figura 15: Gráfico de resíduos contra respostas previstas de tempo de retenção para o modelo linear do planejamento  $2^4$  com ponto central

A verificação de evidência de curvatura mostrou que  $\bar{y}_f - \bar{y}_c$  é significativo, comprovando a falta de ajuste do modelo linear. Um modelo incluindo termos  $x_A^2$  e  $x_B^2$  é necessário para que ele explique adequadamente os dados.

$$\begin{aligned} \bar{y}_f - \bar{y}_c &= \frac{386,772}{16} - \frac{44,938}{5} \\ \bar{y}_f - \bar{y}_c &= 15,186 \end{aligned} \quad (11.0)$$

O valor do erro padrão calculado para  $\bar{y}_f - \bar{y}_c$  foi 0,905 e portanto:

$$\bar{y}_f - \bar{y}_c = 15,186 \pm 0,905 \quad (12.0)$$

Infelizmente, o planejamento  $2^4$  com ponto central não possui um número de ensaios distintos suficiente para avaliar os coeficientes de um modelo quadrático.

Em suma, no planejamento  $2^4$  com ponto central, o modelo linear não apresentou falta de ajuste para a resposta densidade explicando significativamente os experimentos no nível de 95% de confiança. A ANOVA também mostrou que o modelo linear explica satisfatoriamente os experimentos para a força de equilíbrio no nível de 95% de confiança, entretanto o teste de evidência de curvatura e o gráfico de distribuição de resíduos indicam que, possivelmente, o modelo quadrático seria mais adequado para explicar os dados de força de equilíbrio. Para o tempo de retenção, a ANOVA mostrou falta de ajuste do modelo linear, o gráfico de resíduos comprova essa afirmação com uma distribuição parabólica dos dados e o teste de evidência de curvatura mostrou a necessidade de inclusão dos termos  $x_A^2$  e  $x_B^2$ . O efeito de D (fluxo

de solução de água e reticulante) mostrou ser o mais significativo para as três respostas estudadas.

**Comparação entre os planejamentos  $2^{7-4}$  e  $2^4$  com ponto central**

A Tabela 14 a seguir mostra a comparação dos valores de densidade, força de equilíbrio e tempo de retenção obtidos nos planejamentos  $2^{7-4}$  e  $2^4$ .

**Tabela 14:** Resultados dos planejamentos  $2^{7-4}$  e  $2^4$  para as respostas de densidade, força de equilíbrio e tempo de retenção

	A	B	C	D	Planejamento $2^{7-4}$			Planejamento $2^4$		
					DA	FE	TR	DA	FE	TR
	+	-	-	-	0,178	0,275	0,226	0,153	0,182	2,868
	-	+	-	-	0,168	0,331	0,255	0,152	0,219	1,616
	+	-	+	-	0,164	0,234	1,466	0,154	0,159	3,532
	-	+	+	-	0,176	0,363	0,260	0,158	0,206	1,376
	-	-	-	+	0,122	0,089	8,908	0,122	0,057	30,032
	+	+	-	+	0,137	0,116	6,658	0,119	0,048	34,838
	-	-	+	+	0,131	0,082	10,154	0,118	0,043	47,078
	+	+	+	+	0,123	0,091	9,496	0,117	0,042	51,278
				Média	0,150	0,198	4,678	0,137	0,120	21,577
				Desv. Pad.	0,024	0,117	4,539	0,019	0,079	21,587

O comportamento esperado para os planejamentos  $2^{7-4}$  e  $2^4$  era de que os resultados do ensaios equivalentes fossem iguais, descontado o erro experimental. Entretanto, há uma diferença sistemática entre eles. Os valores da densidade aparente do planejamento  $2^{7-4}$  são sempre maiores do que aqueles encontrados para o planejamento  $2^4$ , exceto para os resultados dos ensaios (-, -, -, +) que são iguais em ambos os planejamentos. Os resultados da força de equilíbrio para o planejamento fatorial  $2^{7-4}$ , assim como para densidade, são sempre maiores do que os valores correspondentes ao planejamento  $2^4$ . Além disso, os resultados para tempo de retenção do planejamento  $2^{7-4}$  são sempre menores do que aqueles do planejamento  $2^4$ . Portanto, erros experimentais aleatórios não explicam estas variações e deve existir um ou mais tipos de variações responsáveis pelas alterações sistemáticas dos ensaios.

No processo em questão, existem duas fontes de água principais: a primeira consiste na umidade contida nas matérias-primas, principalmente nos polióis e a

segunda, na própria água adicionada à solução de água e reticulante como agente de expansão da espuma. Para estabelecer uma distinção entre ambas as fontes de água do processo e compreender a importância de cada uma delas nos resultados de densidade, força de equilíbrio e tempo de retenção, foi realizado um planejamento 2<sup>4</sup> blocado.

#### **Planejamento 2<sup>4</sup> blocado**

Este planejamento tem como intuito principal verificar a influência da água contida nas matérias-primas, bem como a influência do fluxo de solução de água e reticulante nas propriedades finais da espuma. Para isso, foram utilizadas duas soluções de polioliol distintas, sendo a primeira sem água adicional e a segunda com 500 ppm de água adicional. Os limites máximos e mínimos dos fluxos de solução de polióis (A), pré-polímero (B), solução de catalisador e extensor de cadeia (C) e solução de água e reticulante (D) foram mantidos e os dezesseis ensaios foram divididos em dois blocos de oito discriminados pela notação I e II como mostra a Tabela 15.

O primeiro bloco (I), corresponde aos ensaios realizados com a solução de polióis com 0,05% água adicional. Quando os sinais das quatro colunas A, B, C e D são multiplicados, o resultado é negativo para todos os ensaios deste bloco. O segundo bloco (II), corresponde aos ensaios realizados com a solução de polióis sem água adicional e cujos resultados  $A \times B \times C \times D$  são positivos.

O limite máximo 500 ppm de água adicionada à solução de polioliol foi determinada através de experimentos prévios. Não foi possível obter amostras com propriedades mensuráveis com quantidades superiores a esta.

**Tabela 15:** Resultados do planejamento  $2^4$  blocado para estudar o efeito de quatro fatores nos valores de densidade, tempo de retenção e força de equilíbrio

Fatores:	A = Poliol (g/min)	(-)	(+)
	B = Pré-polímero (g/min)	446	454
	C = Catalisador e extensor (g/min)	318	324
	D = Água e reticulante (g/min)	32	36
		15	23
Respostas:	DA = Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )		
	TR = Tempo de retenção (s)		
	FE = Força de equilíbrio (lb)*		
Blocos:	I = Com 500 ppm de água na solução de poliol		
	II = Sem água adicional		

Ensaio	A	B	C	D	ABCD	Blocos	DA	FE	TR
1	-	-	-	-	+	II	0,170	0,212	2,35
2	+	-	-	-	-	I	0,156	0,136	5,05
3	-	+	-	-	-	I	0,163	0,187	2,234
4	+	+	-	-	+	II	0,174	0,249	1,71
5	-	-	+	-	-	I	0,161	0,167	3,98
6	+	-	+	-	+	II	0,172	0,187	2,62
7	-	+	+	-	+	II	0,175	0,237	1,73
8	+	+	+	-	-	I	0,162	0,17	3,174
9	-	-	-	+	-	I	0,122	0,042	41,62
10	+	-	-	+	+	II	0,135	0,045	43,06
11	-	+	-	+	+	II	0,130	0,063	20,38
12	+	+	-	+	-	I	0,126	0,046	36,16
13	-	-	+	+	+	II	0,130	0,045	40,72
14	+	-	+	+	-	I	0,130	0,034	104,29
15	-	+	+	+	-	I	0,127	0,043	44,17
16	+	+	+	+	+	II	0,134	0,054	27,21

\* 1 lb = 4,448 N

#### Densidade aparente

A Tabela 16 a seguir, mostra os valores dos efeitos dos fatores e de suas interações obtidos para a resposta densidade utilizando-se o modelo linear.

Tabela 16: Efeitos calculados para o planejamento  $2^4$  bloqueado para a resposta densidade

Média:	0,14897		
Efeitos Principais:			
A = Poliol	0,00140		
B = Pré-polímero	0,00177		
C = Catalisador e extensor	0,00188		
D = Água e reticulante	-0,03720		
Interação de dois fatores:			
	AB	-0,00115	AD 0,00256
	AC	-0,00007	BD -0,00186
	BC	-0,00084	CD -0,00007
Interação de três fatores:			
	ABC	-0,00315	ACD -0,00020
	ABD	-0,00152	BCD 0,00104
Interação de quatro fatores:			
	ABCD	0,00902	

A Tabela 16 indica a existência de dois fatores significativos para densidade: o fluxo de solução de água e reticulante (D) e a interação ABCD. O valor do efeito do fluxo de solução de água e reticulante (D) é similar àqueles obtidos anteriormente e também é o mais importante dentre todos os demais. Ele se relaciona com a densidade da seguinte forma: quanto maior o fluxo de solução de água e reticulante, menor a densidade da espuma.

O efeito da interação ABCD, por sua vez, representa o efeito da blocagem, isto é, da diferença da quantidade de água das duas soluções de poliol. Portanto, o resultado obtido para o efeito de ABCD mostrado na Tabela 16 mostra que, além do fluxo de solução de água e reticulante, a quantidade de água contida nas matérias-primas utilizadas na formulação também influencia significativamente a densidade da espuma.

Uma vez que o bloco II refere-se ao sinal positivo da coluna ABCD e que ele representa a solução de polióis sem água adicional, a relação entre a água contida na solução de polióis e a densidade se dará da seguinte forma: tanto menor será a densidade da espuma (densidade) quanto maior a quantidade de água contida na solução de polióis.

O gráfico de probabilidade acumulada reforça as conclusões extraídas da Tabela 16 mostrando claramente a existência de dois fatores significativos referentes ao fluxo de solução de água e reticulante e à interação ABCD.

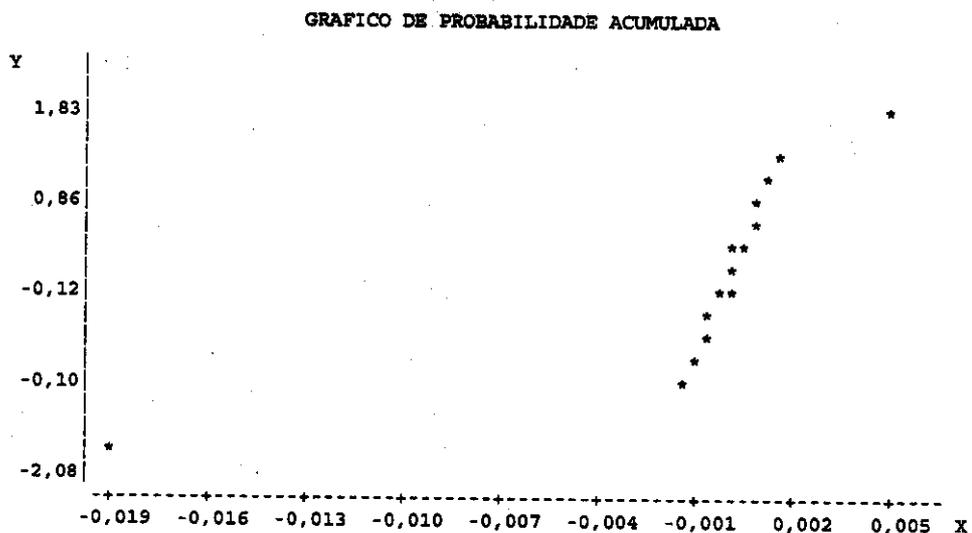


Figura 16: Gráfico de probabilidade acumulada dos efeitos de densidade para o planejamento  $2^4$  com ponto central.

Força de equilíbrio

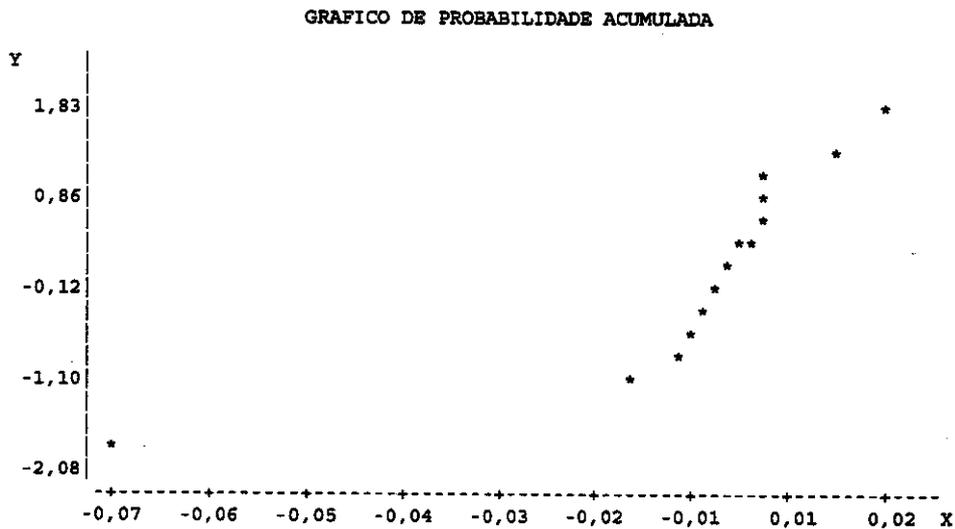
A Tabela 17 a seguir mostra os resultados dos efeitos dos fatores e de suas interações para a força de equilíbrio no planejamento  $2^4$  bloqueado.

Tabela 17: Efeitos calculados para o planejamento  $2^4$  bloqueado para a resposta força de equilíbrio

Média:	0,1198	
Efeitos Principais:		
A = Poliol	-0,0094	
B = Pré-polímero	0,0226	
C = Catalisador e extensor	-0,0054	
D = Água e reticulante	-0,1466	
Interação de dois fatores:		
AB	0,0066	AD 0,0059
AC	-0,0024	BD -0,0126
BC	-0,0049	CD 0,0004
Interação de três fatores:		
ABC	-0,0229	ACD 0,0059
ABD	-0,0061	BCD 0,0039
Interação de quatro fatores:		
ABCD	0,0334	

Os resultados da Tabela 17 mostram que o fluxo de solução de água e reticulante é o fator mais importante para força de equilíbrio assim como fora para densidade. A quantidade de água adicionada à solução de polióis, representado pela interação ABCD, também mostrou ser importante para a força de equilíbrio, dentro dos limites máximos e mínimos estipulados para este fator.

O gráfico de probabilidade acumulada da Figura 17 mostra com clareza o fluxo de solução de água e reticulante (D) como sendo um fator significativo para a força de equilíbrio. A análise visual deste gráfico não deixa evidente a relevância da quantidade de água na solução de polióis à força de equilíbrio, entretanto os dados da Tabela 17 mostram que este fator também é importante para esta resposta e não deve ser negligenciado.



**Figura 17:** Gráfico de probabilidade acumulada de força de equilíbrio do planejamento  $2^4$  bloqueado

#### Tempo de retenção

A Tabela 18 a seguir mostra os efeitos dos fatores e de suas interações para a resposta tempo de retenção.

Tabela 18: Efeitos calculados para o planejamento  $2^4$  blocado para a resposta tempo de retenção

Média:	23,7786		
Efeitos Principais:			
A = Poliol	8,2613		
B = Pré-polímero	-13,3653		
C = Catalisador e extensor	9,4162		
D = Água e reticulante	41,8453		
Interação de dois fatores:			
AB	-8,3263	AD	7,6963
AC	3,4123	BD	-12,0773
BC	-5,4662	CD	9,3762
Interação de três fatores:			
ABC	-11,1053	ACD	3,9353
ABD	-8,2213	BCD	-5,9062
Interação de quatro fatores:			
ABCD	-12,6123		

O fluxo de água (D) é o fator mais importante também para o tempo de retenção. Outros fatores como por exemplo o fluxo de pré-polímero (B), a interação binária BD, a interação ABC e a água contida na solução de polióis (ABCD), também mostram-se importantes segundo os valores da Tabela 18.

No gráfico de probabilidade acumulada da Figura 18, é possível visualizar com clareza o efeito do fluxo de solução de água e reticulante (D) como sendo o mais significativo para o tempo de retenção.

GRAFICO DE PROBABILIDADE ACUMULADA

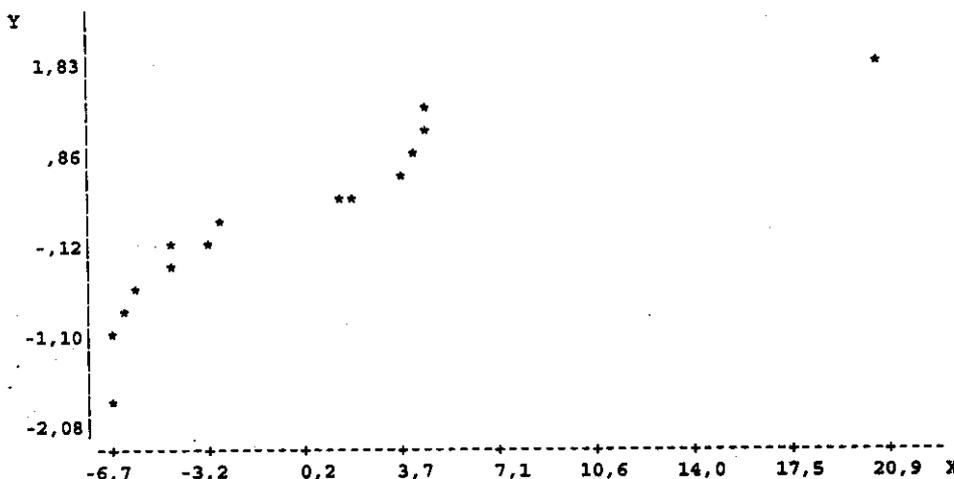


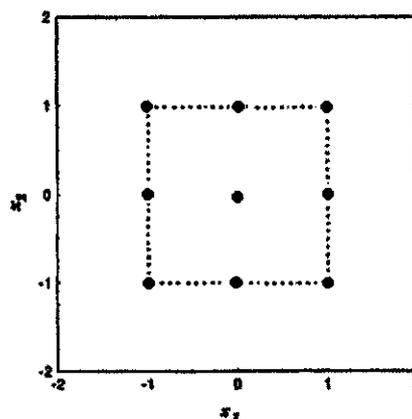
Figura 18: Gráfico de probabilidade acumulada de tempo de retenção do planejamento  $2^4$  blocado

Dentro dos limites máximos e mínimos estipulados para a quantidade de água adicionada à solução de polióis e para o fluxo de solução de água e reticulante, foi constatado que o segundo é o parâmetro de processo mais relevante para os resultados de densidade, força de equilíbrio e tempo de retenção. Entretanto, a quantidade de água contida na solução de polióis deve ser levada em consideração para as três respostas mesmo quando em quantidades tão baixas como 0,05% da solução de polióis.

Uma vez concluído que as duas fontes de água do sistema, quantidade de água na solução de polióis e fluxo de solução de água e reticulante, são os fatores mais significativos para as três respostas estudadas, é possível fazer uso da análise de superfície de resposta para modelar o processo em questão e encontrar a região ótima de trabalho para as três repostas simultaneamente. Para tanto, foi proposto o planejamento  $3^2$  descrito a seguir.

### Planejamento $3^2$

A modelagem do processo envolvendo o fluxo de solução de água e reticulante e a quantidade de água da solução de polióis com a possibilidade de tratar efeitos não lineares, pode ser obtida através de um planejamento composto central, isto é,  $2^2$  com ponto central e pontos de um planejamento em estrela. Um caso especial é o fatorial  $3^2$  representado graficamente na Figura 19, onde os pontos do planejamento estrela complementam um quadrado para o fatorial  $2^2$ .



**Figura 19:** Representação gráfica do planejamento em estrela para duas variáveis codificadas e do planejamento  $3^2$  com ponto central correspondente à Tabela 19, identificado pelos pontos em negrito.

A Tabela 19 a seguir mostra os resultados do planejamento  $3^2$  com uma replicata proposto para modelagem do processo envolvendo dois fatores, três níveis e três respostas. Neste planejamento, as demais variáveis foram mantidas constantes em seus pontos médios, conforme segue abaixo:

Fluxo da solução de polióis (g/min)	450
Fluxo de Pré-polímero (g/min)	321
Fluxo da sol. de catalisador e extensor (g/min)	34
Temperatura do molde ( $^{\circ}$ C)	64
Temperatura de cura ( $^{\circ}$ C)	121,1
Tempo de cura	4' 12"

**Tabela 19:** Resultados do planejamento  $3^2$  para estudar o efeito de dois fatores nos valores de densidade, força de equilíbrio e tempo de retenção

		(-)	(0)	(+)
Fatores:	A = Fluxo sol. de água e reticulante (g/min)	15	19	23
	B = Qtde. de água na solução de polióis (%)	0	0,05	0,1
Respostas:	DA = Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )			
	PE = Força de equilíbrio (lb)*			
	TR = Tempo de retenção (s)			

Ensaio	A	B	DA	FE	TR
1	-	-	0,167	0,190	2,062
2	-	0	0,169	0,183	2,298
3	-	+	0,156	0,145	5,292
4	0	-	0,148	0,100	7,114
5	0	0	0,142	0,097	6,870
6	0	+	0,134	0,053	30,666
7	+	-	0,127	0,046	31,154
8	+	0	0,126	0,045	41,228
9	+	+	0,124	0,035	95,128
10	-	-	0,166	0,179	1,836
11	-	0	0,154	0,163	3,172
12	-	+	0,148	0,120	5,080
13	0	-	0,143	0,099	6,788
14	0	0	0,137	0,082	9,480
15	0	+	0,137	0,065	23,646
16	+	-	0,132	0,054	23,240
17	+	0	0,125	0,044	39,800
18	+	+	0,122	0,034	102,097

1 lb = 4,448 N

O programa Statistica foi utilizado para obtenção dos modelos, gráficos e ANOVA do planejamento  $3^{2,32}$ .

Densidade aparente

O modelo linear para os resultados de densidade aparente mostrados na Tabela 19 pode ser descrito pela equação 13.0. O termo  $x_A x_B$  foi omitido, pois o intervalo de confiança calculado (0,004) foi maior que o seu coeficiente (0,002), indicando que este termo não era significativo.

$$DA = 0,1421 - 0,0170x_A - 0,0054x_B \quad (13.0)$$

$(\pm 0,0024)$      $(\pm 0,0029)$      $(\pm 0,0029)$

A equação polinomial completa do modelo quadrático, por sua vez, pode ser escrita da seguinte forma:

$$DA = 0,1404 - 0,0170x_A + 0,0028x_A^2 - 0,0054x_B - 0,0003x_B^2 + 0,0019x_A x_B \quad (14.0)$$

$(\pm 0,0053)$      $(\pm 0,0029)$      $(\pm 0,0050)$      $(\pm 0,0029)$      $(\pm 0,0050)$      $(\pm 0,0036)$

Analisando os intervalos de confiança mostrados entre parênteses, abaixo de cada um dos parâmetros do modelo, é possível concluir que os termos  $x_A^2$ ,  $x_B^2$  e  $x_A x_B$  não são significativos no nível de 95% de confiança. Assim sendo, estes termos podem ser eliminados e o modelo é reduzido à equação 15.0 muito próxima do modelo linear descrito pela equação 13.0:

$$DA = 0,1404 - 0,0170x_A - 0,0054x_B \quad (15.0)$$

$(\pm 0,0053)$      $(\pm 0,0029)$      $(\pm 0,0029)$

As Tabelas 20 e 21, referentes à resposta densidade, mostram a ANOVA para os modelos linear e quadrático respectivamente.

**Tabela 20:** Análise da variância para o ajuste do modelo linear (equação 13.0) aos dados densidade da Tabela 19

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de G.L.	Média Quadrática	Teste F
Regressão	0,003822	2	0,001911	113,97
Resíduos	0,000251	15	0,000017	
Falta de ajuste	0,000072	6	0,000012	0,61
Erro puro	0,000179	9	0,000020	
Total	0,004073	17		

% DE VARIANCA EXPLICADA = 93,83

% MAXIMA DE VARIANCA EXPLICAVEL = 95,61

**Tabela 21:** Análise da variância para o ajuste do modelo quadrático (equação 14.0) aos dados de densidade da Tabela 19

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de G.L.	Média Quadrática	Teste F
Regressão	0,003883	5	0,000777	
Resíduos	0,000190	12	0,000016	49,12
Falta de Ajuste	0,000011	3	0,000004	
Erro Puro	0,000179	9	0,000020	0,18
<b>TOTAL</b>	<b>0,004073</b>	<b>17</b>		

% DE VARIANCIA EXPLICADA = 95,34

% MAXIMA DE VARIANCIA EXPLICAVEL = 95,61

O teste F para verificação de falta de ajuste dos modelos, comprovou não haver falta de ajuste considerável tanto para o modelo linear quanto para o quadrático no nível de 95% de confiança. Os resultados de  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  calculados para ambos os modelos foram bem menores que  $F_{v_{faj}/v_{ep}}$ , para o qual  $v_{faj}$  e  $v_{ep}$  são os números de graus de liberdade para falta de ajuste e para erro puro respectivamente. Entretanto, o modelo quadrático é ainda mais significativo do que o linear para a reposta densidade como mostra a Tabela 22.

**Tabela 22:** Comparação entre os valores de  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  e  $F_{v_{faj}/v_{ep}}$  dos modelos linear e quadrático do planejamento  $3^2$  com replicata para densidade

	$MQ_{faj}/MQ_{ep}$	$F_{v_{faj}/v_{ep}}$
Modelo Linear	0,61	3,37
Modelo Quadrático	0,18	3,86

A análise visual dos gráficos de resíduos versus respostas previstas do modelo linear Figura 20 mostrou ser mais sensível do que a análise de variância, apresentando uma pequena falta de ajuste que não foi detectada na ANOVA da Tabela 20. O gráfico da Figura 21, por outro lado, não apresentou evidência de falta de ajuste do modelo quadrático para densidade, apenas a heteroscedasticidade das amostras estudadas. Em outras palavras, a variância dos erros não dos ensaios não foi constante ao longo de toda faixa estudada.

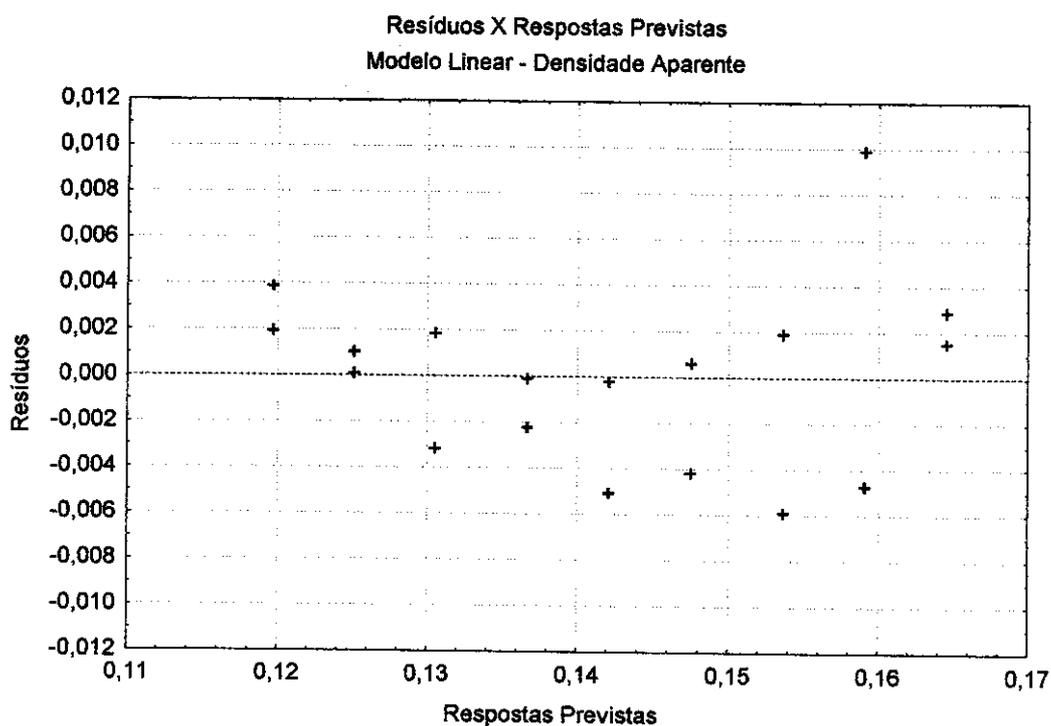


Figura 20: Gráfico de resíduos contra respostas previstas do modelo linear (equação 13.0) do planejamento  $3^2$  para de densidade aparente

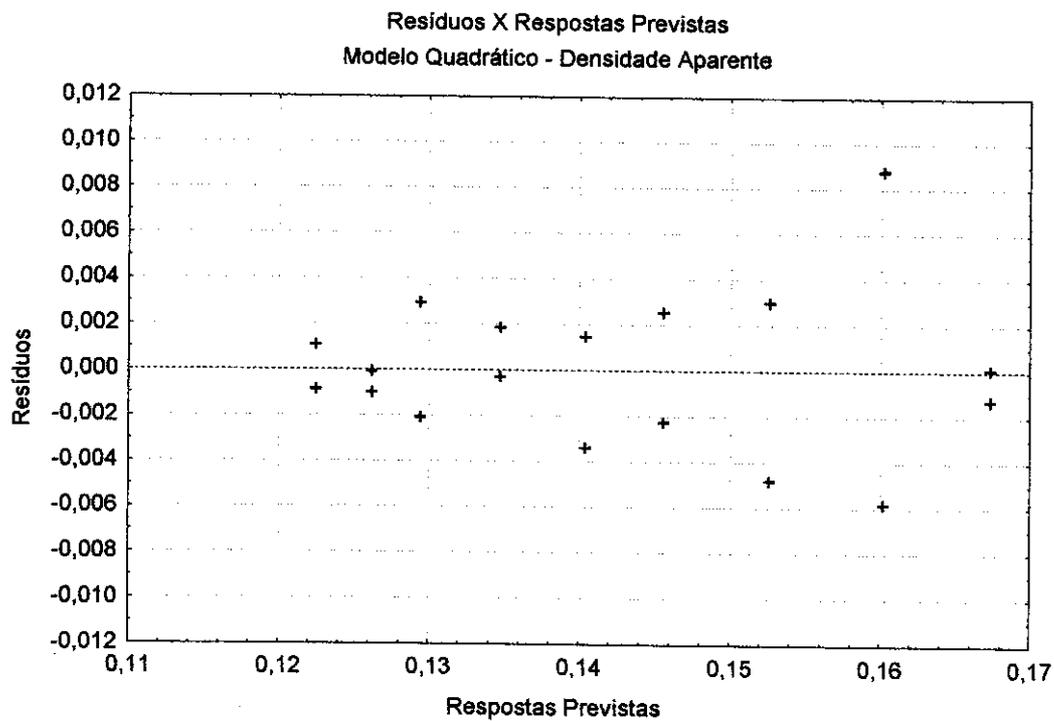


Figura 21: Gráfico de resíduos contra respostas previstas do modelo quadrático (equação 14.0) do planejamento  $3^2$  para de densidade aparente

Os valores de  $MQ_R/MQ_r$ , tanto para o modelo linear quanto para o modelo quadrático, satisfazem plenamente a condição de que  $MQ_R/MQ_r$  seja no mínimo cinco vezes maior do que o valor de  $F_{v_R/v_r}$  para que a regressão seja estatisticamente significativa.  $v_R$  e  $v_r$  são os números de graus de liberdade devido à regressão e resíduos respectivamente.

Tabela 23: Comparação entre os valores de  $MQ_R/MQ_r$  e  $F_{v_R/v_r}$  dos modelos linear e quadrático do planejamento  $3^2$  com replicata para densidade

	$MQ_R/MQ_r$	$F_{v_R/v_r}$
Modelo Linear	113,97	3,68
Modelo Quadrático	49,12	3,11

Quando os valores de  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  dos modelos linear e quadrático são comparados com os seus respectivos valores de  $F_{v_{faj}/v_{ep}}$ , verifica-se que ambos os modelos não apresentam falta de ajuste (Tabela 22). Da mesma forma, quando comparamos os valores de  $MQ_R/MQ_r$  dos modelos linear e quadrático com os seus respectivos valores de  $F_{v_R/v_r}$ , nota-se que ambos os modelos também são significativos (Tabela 23). A opção pelo modelo quadrático, no entanto, implica na transferência de um pelo menos grau de liberdade da soma quadrática residual para a soma quadrática da regressão devido ao acréscimo de parâmetros no modelo. O teste F descrito a seguir pode ser utilizado para decidir se essa operação realmente vale a pena. Nesse teste, a redução do valor residual causada pela ampliação do modelo e a média residual do modelo mais extenso são comparadas. Caso o teste seja significativo, isso significa que valeu a pena introduzir mais parâmetros no modelo.

$$F = \frac{(SQ_{r,lin} - SQ_{r,quad})/d}{MQ_{r,quad}} \quad (16.0)$$

Para o qual  $d$  = diferença no número de parâmetros nos modelos

$SQ_{r,lin}$  = soma quadrática dos resíduos do modelo linear

$SQ_{r,quad}$  = soma quadrática dos resíduos do modelo quadrático

$MQ_{r,quad}$  = média quadrática dos resíduos do modelo quadrático

Número de parâmetros do modelo linear = 3

Número de parâmetros do modelo quadrático = 6

Portanto, utilizando os resultados das Tabelas 20 e 21, temos:

$$F = \frac{(0,000251 - 0,000190)/3}{0,000016} = 1,27 \quad (17.0)$$

Uma vez que o valor de F calculado (1,27) é menor que  $F_{3;12}$  tabelado (3,49), o teste F não é significativo e o modelo mais simples (linear) é considerado o mais indicado para explicar os experimentos no caso da densidade aparente.

A superfície de resposta gerada pela equação 13.0 tem seu vértice mais elevado na ausência de água na solução de polióis e na utilização de um baixo fluxo de solução e água durante o processo de produção da espuma.

Superfície de resposta do modelo linear para densidade aparente

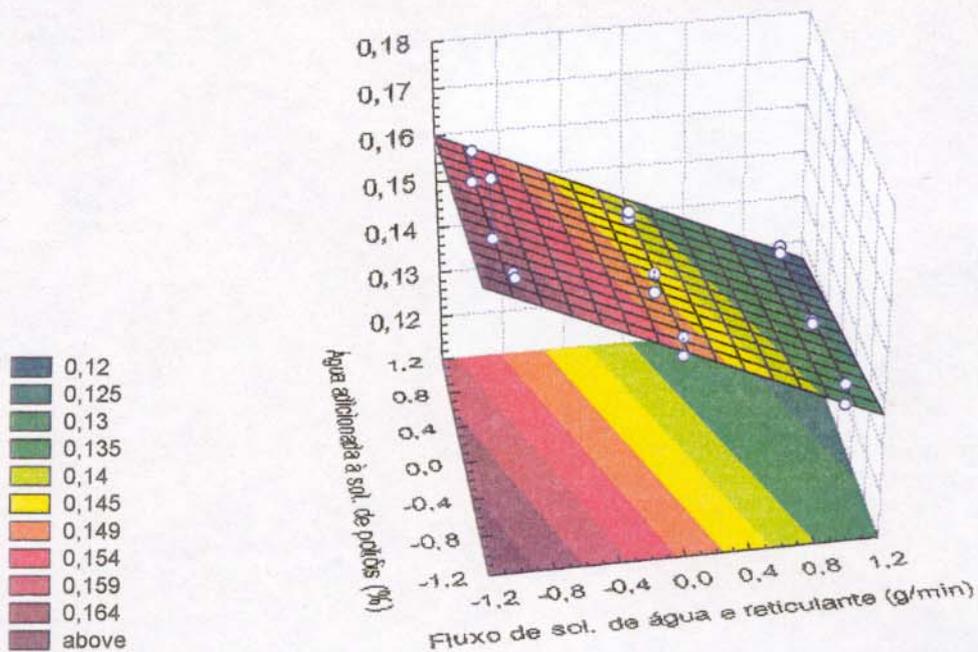
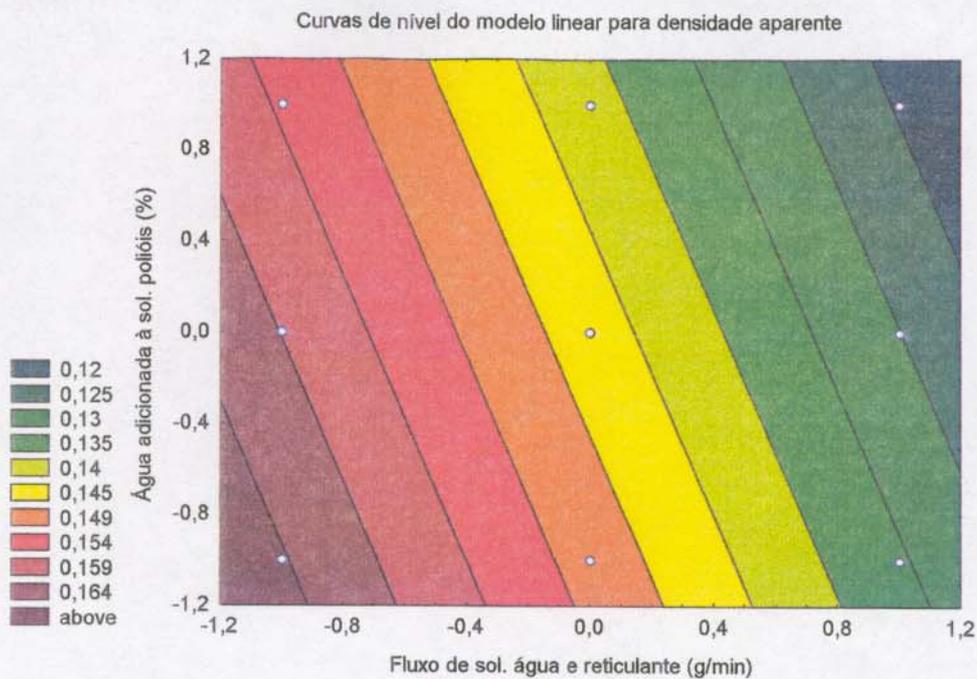


Figura 22: Superfície de resposta do planejamento  $3^2$  com replicata, modelo linear (equação 13.0), para densidade



**Figura 23:** Curvas de nível do planejamento  $3^2$  com replicata, modelo linear (equação 13.0), para densidade

#### Força de equilíbrio

A mesma metodologia seguida para densidade, foi utilizada para força de equilíbrio. A equação do modelo linear para força de equilíbrio em função do fluxo de solução de água mais reticulante e quantidade de água adicionada na solução de polióis pode ser descrito da seguinte forma:

$$FE = 0,0963 - 0,0604x_A - 0,0181x_B + 0,0092x_Ax_B \quad (18.0)$$

$(\pm 0,0050)$      $(\pm 0,0061)$      $(\pm 0,0061)$      $(\pm 0,0075)$

A o modelo quadrático, por sua vez, pode ser descrito pela equação polinomial a seguir:

$$FE = 0,0886 - 0,0604x_A + 0,0205x_A^2 - 0,0181x_B - 0,0089x_B^2 + 0,0092x_Ax_B \quad (19.0)$$

$(\pm 0,0112)$      $(\pm 0,0061)$      $(\pm 0,0106)$      $(\pm 0,0061)$      $(\pm 0,0106)$      $(\pm 0,0075)$

Analisando os intervalos de confiança entre parênteses, verifica-se que o termo  $x_B^2$  verifica-se não é significativo e por essa razão a equação final do modelo quadrático pode ser descrita da seguinte forma:

$$FE = 0,0886 - 0,0604 x_A + 0,0205 x_A^2 - 0,0181 x_B + 0,0092 x_A x_B \quad (20.0)$$

$(\pm 0,0112)$      $(\pm 0,0061)$      $(\pm 0,0106)$      $(\pm 0,0061)$      $(\pm 0,0075)$

O gráfico de resíduos versus respostas previstas dos modelos linear Figura 24, mostra uma tendência a uma distribuição parabólica para o modelo linear. Em contrapartida, o mesmo gráfico para o modelo quadrático não apresenta nenhum tipo de comportamento sistemático da distribuição de resíduos, sugerindo que o modelo quadrático não tem falta de ajuste e é o mais adequado para o caso da força de equilíbrio.

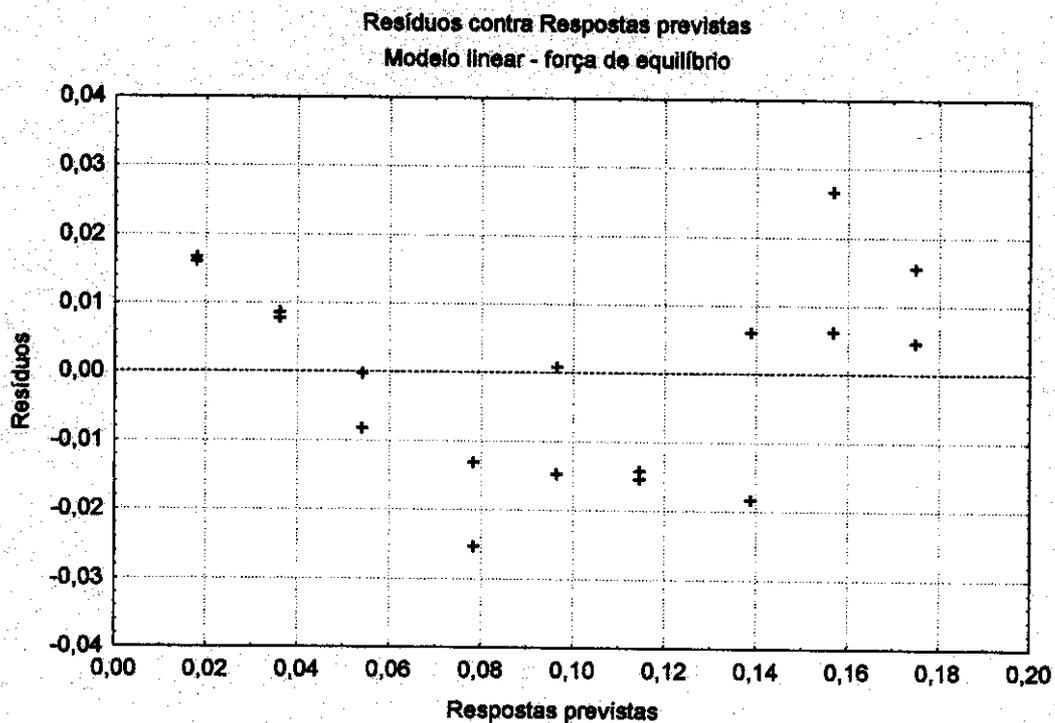
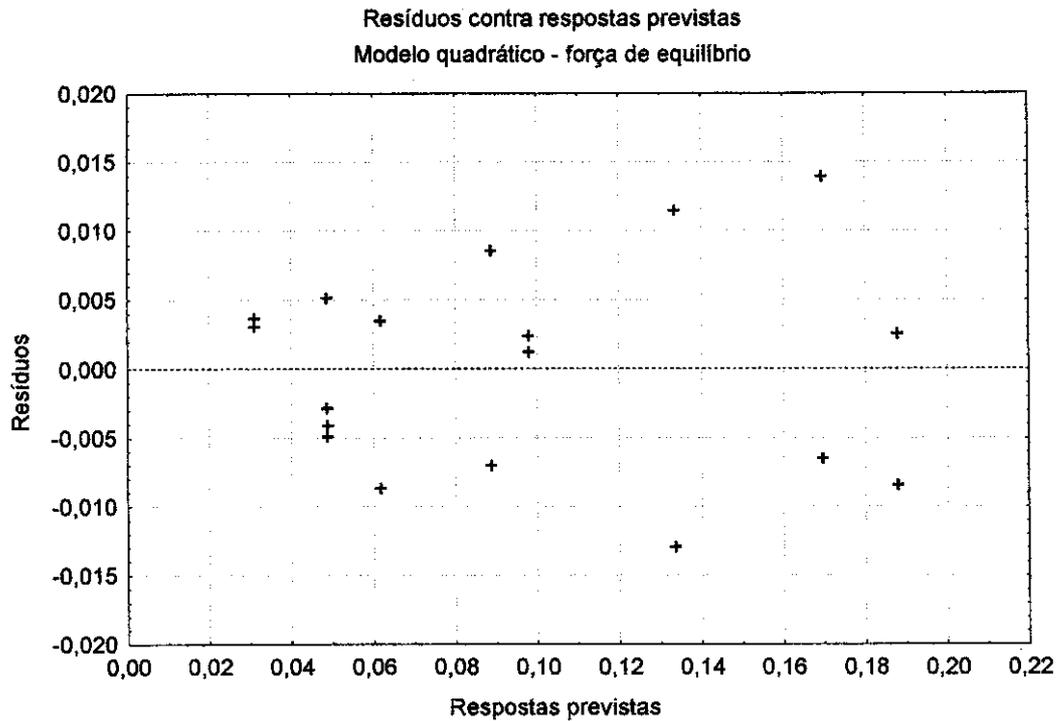


Figura 24: Gráfico de resíduos contra respostas previstas do modelo linear (equação 18.0) do planejamento  $3^2$  para força de equilíbrio



**Figura 25:** Gráfico de resíduos contra respostas previstas do modelo quadrático (equação 19.0) do planejamento  $3^2$  para força de equilíbrio

As Tabelas 24 e 25 a seguir mostram as ANOVAs realizadas para os modelos linear e quadrático respectivamente. Com elas, é possível estabelecer uma comparação entre ambos os modelos para força de equilíbrio.

**Tabela 24:** Análise da variância para o ajuste do modelo linear (equação 18.0) aos dados de força de equilíbrio da Tabela 19

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de G.L.	Média Quadrática	Teste F
Regressão	0,047688	2	0,023844	99,45
Resíduos	0,003597	15	0,000240	
Falta de ajuste	0,002801	6	0,000467	5,28
Erro Puro	0,000796	9	0,000088	
Total	0,051284	17		

% DE VARIANCIA EXPLICADA = 92,99

% MAXIMA DE VARIANCIA EXPLICAVEL = 98,45

**Tabela 25:** Análise da variância para o ajuste do modelo quadrático (equação 19.0) aos dados de força de equilíbrio da Tabela 19

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de G.L.	Média Quadrática	Teste F
Regressão	0,050356	5	0,010071	130,20
Resíduos	0,000928	12	0,000077	
Falta de ajuste	0,000133	3	0,000044	0,50
Erro puro	0,000796	9	0,000088	
<b>Total</b>	<b>0,051284</b>	<b>17</b>		

% DE VARIANCIA EXPLICADA = 98,19

% MAXIMA DE VARIANCIA EXPLICAVEL = 98,45

O teste F para verificação de falta de ajuste dos modelos, indica uma ligeira falta de ajuste para o modelo linear cujo valor de  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  é um pouco maior do que o valor de  $F_{6,9}$ . O modelo quadrático, por outro lado, não apresentou indicações de falta de ajuste no nível de 95% de confiança.

**Tabela 26:** Comparação entre os valores de  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  e  $F_{v_{faj}/v_{ep}}$  dos modelos linear e quadrático do planejamento  $3^2$  com replicata para força de equilíbrio

	$MQ_{faj}/MQ_{ep}$	$F_{v_{faj}/v_{ep}}$
Modelo Linear	5,28	3,37
Modelo Quadrático	0,50	3,86

Analisando a regressão de ambos os modelos linear e quadrático para a resposta força de equilíbrio, pode-se afirmar que ambos satisfazem plenamente a condição de que  $MQ_R/MQ_T$  seja maior do que o valor de  $F_{v_R/v_T}$  para que a regressão seja estatisticamente significativa.

**Tabela 27:** Comparação entre os valores de  $MQ_R/MQ_T$  e  $F_{v_R/v_T}$  dos modelos linear e quadrático do planejamento  $3^2$  com replicata para força de equilíbrio

	$MQ_R/MQ_T$	$F_{v_R/v_T}$
Modelo Linear	99,45	3,68
Modelo Quadrático	130,20	3,11

A redução no valor da soma quadrática dos resíduos é significativa quando utilizado o modelo quadrático ao invés do modelo linear como mostra o teste F, o que significa que o modelo quadrático (mais complexo) é mais indicado para explicar os experimentos no caso da força de equilíbrio.

$$F = \frac{(0,003597 - 0,000928)/3}{0,000077} = 11,55$$

$$11,55 > F_{3;12}(3,49) \tag{21.0}$$

A superfície de resposta da força de equilíbrio gerada pela equação 18.0 encontra-se ilustrada na Figura 26 e suas curvas de nível na Figura 27. É possível notar que a força de equilíbrio diminui substancialmente quando o fluxo de solução de água e reticulante e a quantidade de água adicionada à solução de polióis são aumentados.

Superfície de resposta do modelo quadrático para força de equilíbrio

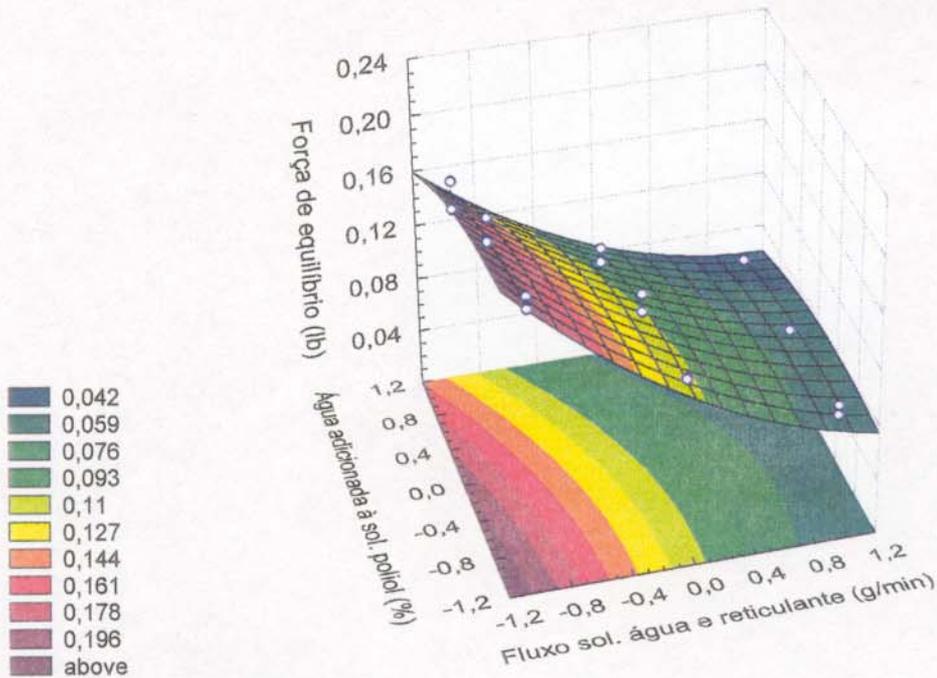
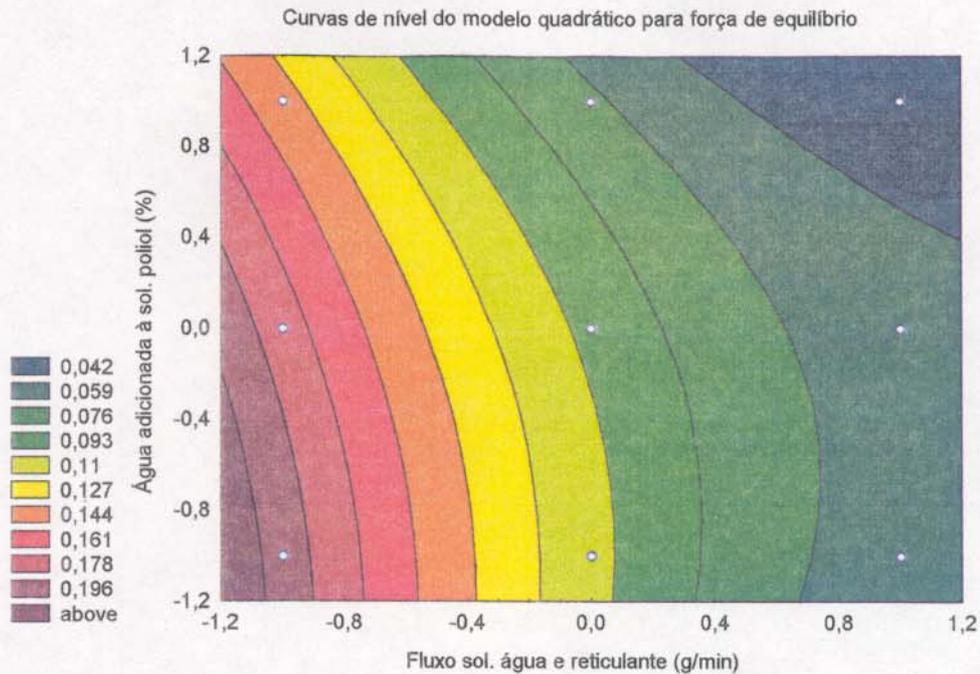


Figura 26: Superfície de resposta do planejamento 3<sup>2</sup> com replicata modelo quadrático (equação 19), para força de equilíbrio



**Figura 27:** Curvas de nível do planejamento  $3^2$  com replicata, modelo quadrático (equação 19.0), para força de equilíbrio

#### Tempo de retenção

O modelo linear determinado para os resultados de tempo de retenção da Tabela 19 apresentou muita falta de ajuste, pois o valor calculado para  $MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$  (40,23) foi superior ao valor tabelado de  $F_{5,9}$  (3,48). Desta forma, as análises foram levadas adiante definindo-se um modelo quadrático para o tempo de retenção, cuja equação polinomial pode ser descrita da seguinte forma:

$$TR = 6,9603 + 26,0756 x_A + 15,2716 x_A^2 + 15,8096 x_B + 10,7006 x_B^2 + 17,0446 x_A x_B \quad (22.0)$$

$(\pm 3,6669)$      $(\pm 2,0085)$      $(\pm 3,4787)$      $(\pm 2,0085)$      $(\pm 3,4787)$      $(\pm 2,4598)$

Considerando-se os valores dos intervalos de confiança entre parênteses, todos os termos da equação polinomial são significativos para a resposta tempo de retenção.

O gráfico de resíduos versus respostas previstas do modelo quadrático (Figura 29) não demonstra nenhuma tendência clara de comportamento sistemático na distribuição de seus valores. Contudo, no caso do modelo linear (Figura 28) a distribuição dos valores é nitidamente parabólica, o que é coerente com a afirmação anterior de que o modelo linear apresenta falta de ajuste.

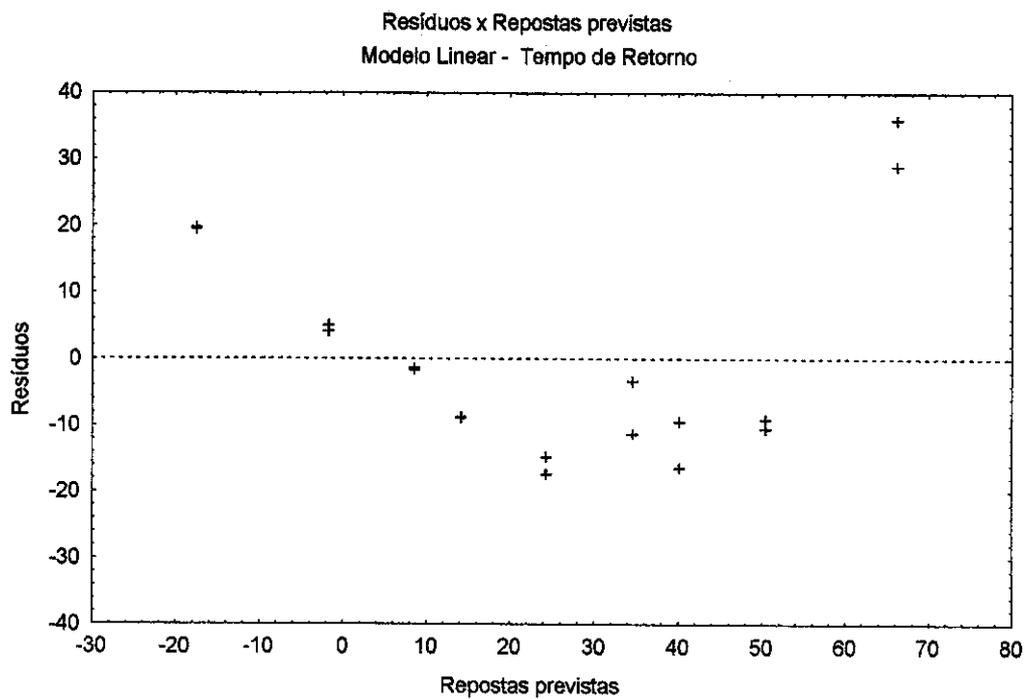


Figura 28: Gráfico de resíduos contra respostas previstas do modelo linear do planejamento  $3^2$  para tempo de retenção

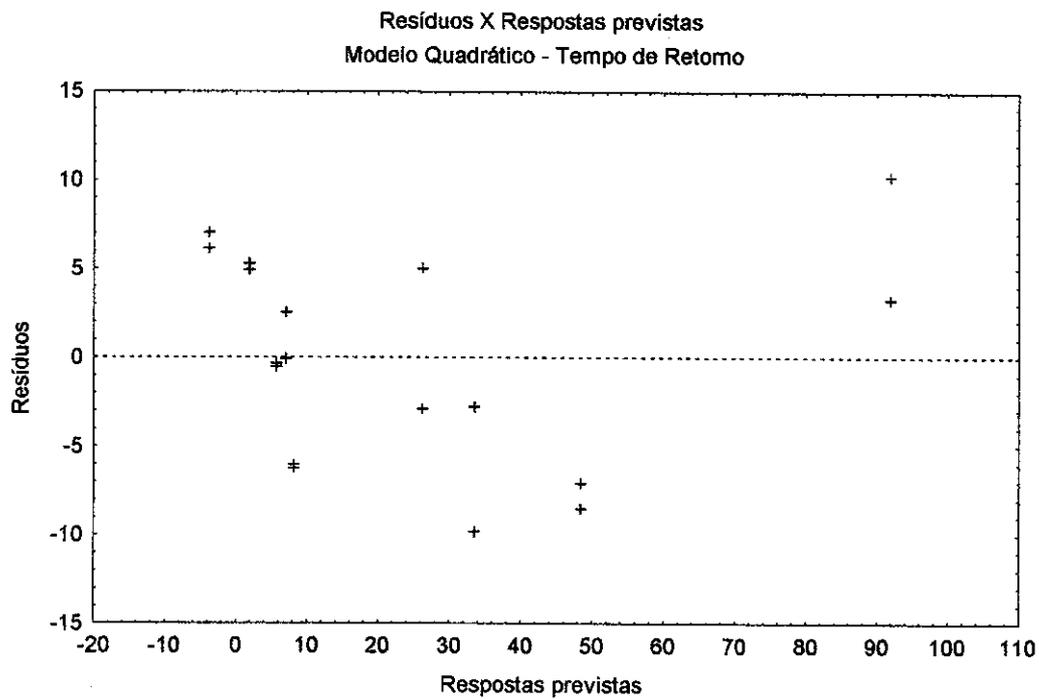


Figura 29: Gráfico de resíduos contra respostas previstas do modelo quadrático (equação 22.0) do planejamento  $3^2$  para tempo de retenção

A ANOVA apresentada na Tabela 28 também indica a existência de falta de ajuste do modelo quadrático para tempo de retenção, pois o valor de  $F_{3,9}(3,86)$  é menor do que o valor calculado para  $MQ_{aj}/MQ_{ep}$  (18,04).

**Tabela 28:** Análise da variância para o ajuste do modelo quadrático (equação 22.0) aos dados de tempo de retenção (s) da Tabela 19

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de G.L.	Média Quadrática	Teste F
Regressão	14873,5515	5	2974,7103	
Resíduos	597,0448	12	49,7537	59,79
Falta de ajuste	511,8990	3	170,6330	
Erro puro	85,1458	9	9,4606	18,04
Total	15470,5963	17		

% DE VARIANCIA EXPLICADA = 96,14

% MAXIMA DE VARIANCIA EXPLICAVEL = 99,45

Portanto, nem mesmo o modelo quadrático apresentou um ajuste satisfatório para o tempo de retenção. Por outro lado, com o número de níveis existente no planejamento  $3^2$ , isto é, com o número de graus de liberdade deste planejamento não é possível definir modelos mais complexos do que o quadrático. Desta forma, foram realizados novos estudos para o logaritmo do tempo de retenção na tentativa de se determinar um modelo para esta característica.

#### Logaritmo do tempo de retenção

O modelo linear para o logaritmo do tempo de retenção pode ser descrito pela seguinte equação polinomial:

$$\log TR = 1,0717 + 0,5993x_A + 0,2630x_B \quad (23.0)$$

$(\pm 0,0492)$      $(\pm 0,060)$      $(\pm 0,060)$

A equação completa do modelo quadrático, por sua vez, pode ser descrita da seguinte forma:

$$\log TR = 0,9699 + 0,5993x_A + 0,2630x_B + 0,0180x_A^2 + 0,1347x_B^2 + 0,0345x_Ax_B \quad (24.0)$$

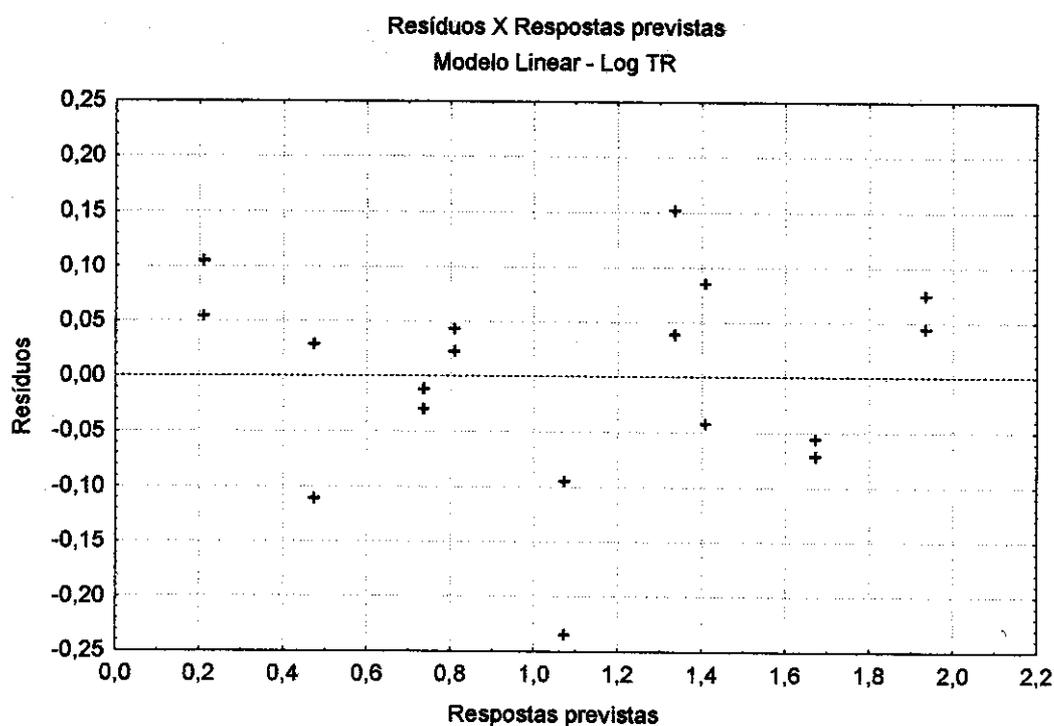
$(\pm 0,0757)$      $(\pm 0,0415)$      $(\pm 0,0415)$      $(\pm 0,0718)$      $(\pm 0,0718)$      $(\pm 0,0508)$

Os valores de intervalo de 95% de confiança indicam que os termos  $x_A^2$  e  $x_A x_B$  não são significativos e portanto, a equação 23.0 pode ser reduzida a:

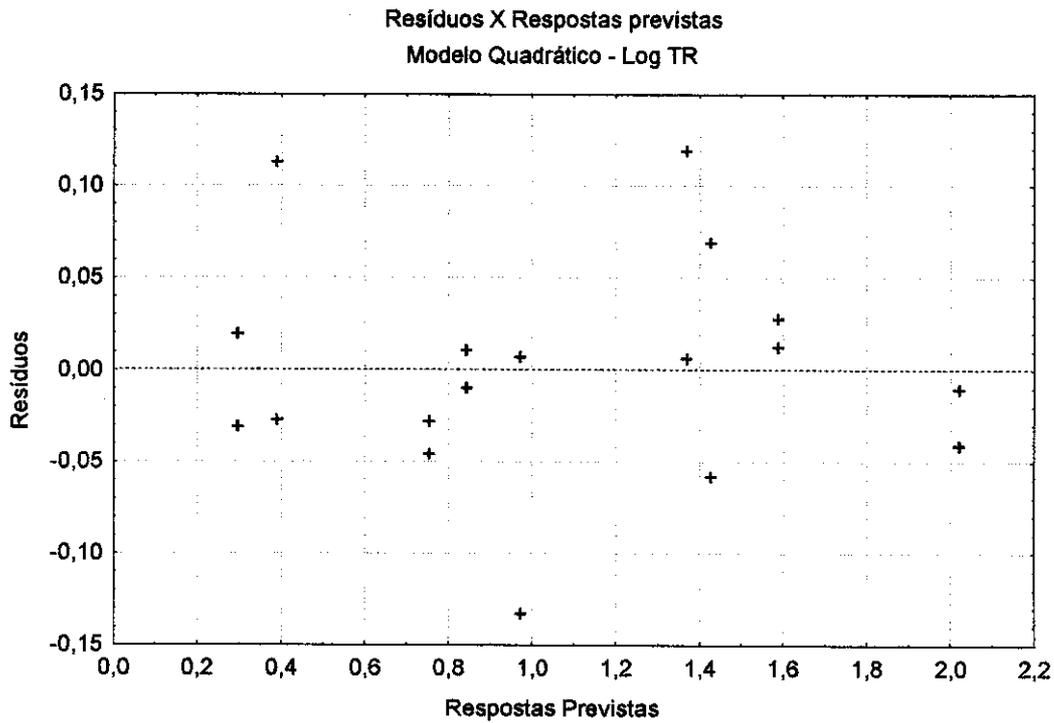
$$\log TR = 0,9699 + 0,5993x_A + 0,2630x_B + 0,1347x_B^2 \quad (25.0)$$

$(\pm 0,0737)$      $(\pm 0,0415)$      $(\pm 0,0415)$      $(\pm 0,0718)$

As Figuras 30 e 31 a seguir mostram os gráficos de resíduos contra respostas previstas dos modelos linear e quadrático, respectivamente, para o logaritmo do tempo de retenção. Ambos não apresentam nenhuma tendência a uma distribuição sistemática.



**Figura 30:** Gráfico de resíduos contra respostas previstas do modelo linear (equação 23.0) do planejamento  $3^2$  para logaritmo tempo de retenção



**Figura 31:** Gráfico de resíduos contra respostas previstas do modelo quadrático (equação 24.0) do planejamento  $3^2$  para logaritmo tempo de retenção

Uma vez que os gráficos de resíduos contra respostas previstas não deixam claro a diferença entre os modelos linear e quadrático para o logTR, é possível utilizar a análise de variância de ambos os modelos para que seja identificada a existência de falta de ajuste.

**Tabela 29:** Análise da variância para o ajuste do modelo linear (equação 23.0) aos dados de logaritmo do tempo de retenção

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de G.L.	Média Quadrática	Teste F
Regressão	5,13993	2	2,56996	267,50
Resíduos	0,14411	15	0,00961	
Falta de ajuste	0,10783	6	0,01797	4,46
Erro puro	0,03627	9	0,00403	
Total	5,28403	17		

% DE VARIANCIA EXPLICADA = 97,27

% MAXIMA DE VARIANCIA EXPLICAVEL = 99,31

**Tabela 30:** Análise da variância para o ajuste do modelo quadrático (equação 24.0) aos dados de logTR

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de G.L.	Média Quadrática	Teste F
Regressão	5,22330	5	1,04466	206,41
Resíduos	0,06073	12	0,00506	
Falta de ajuste	0,02446	3	0,00815	2,02
Erro puro	0,03627	9	0,00403	
Total	5,28404	17		

% DE VARIANCIA EXPLICADA = 98,85

% MAXIMA DE VARIANCIA EXPLICAVEL = 99,31

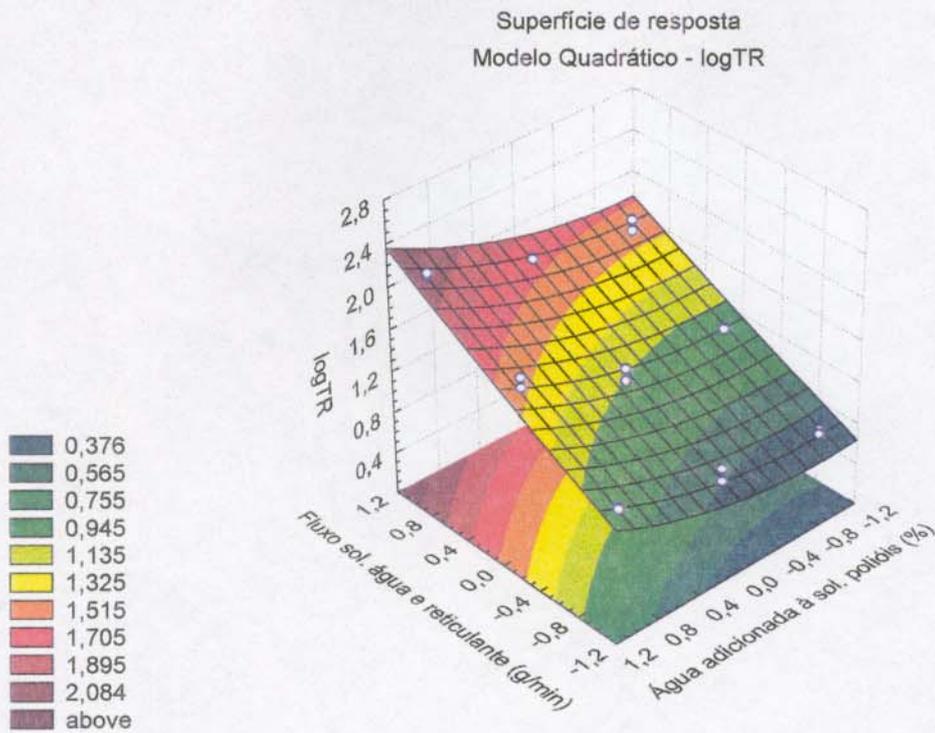
O teste F para verificação de falta de ajuste dos modelos, indica uma ligeira falta de ajuste para o modelo linear cujo valor de  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  (4,46) é maior do que o valor de  $F_{6,9}$  (3,37). O modelo quadrático, por outro lado, não apresentou indicações de falta de ajuste no nível de 95% de confiança, uma vez que  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  (2,02) é menor que  $F_{3,9}$  (3,86). Portanto o modelo quadrático é o modelo indicado para explicar os resultados do logTR.

**Tabela 31:** Comparação entre os valores de  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  e  $F_{v_{faj}/v_{ep}}$  dos modelos linear e quadrático do planejamento  $3^2$  com replicata para logTR

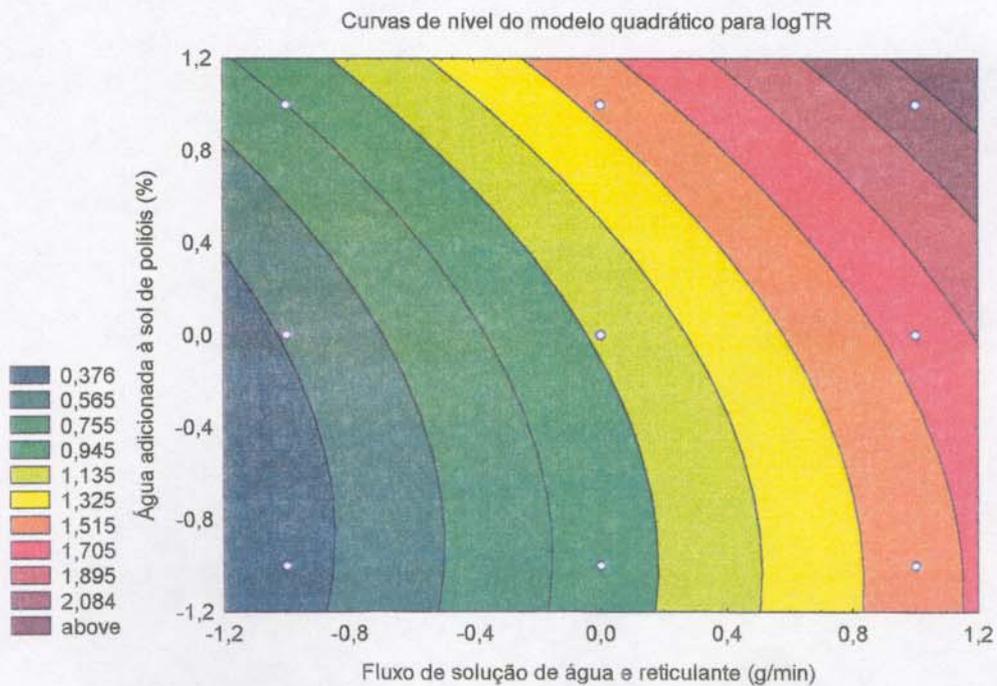
	$MQ_{faj}/MQ_{ep}$	$F_{v_{faj}/v_{ep}}$
Modelo Linear	4,46	3,37
Modelo Quadrático	2,02	3,86

A porcentagem de variância explicada pelo modelo quadrático (98,85%) também é próxima à porcentagem de variância máxima explicada (99,31%).

A superfície de resposta gerada pela equação 24.0 pode ser melhor visualizada no gráfico de superfície de resposta da Figura 32, onde o logaritmo do tempo de retenção diminui com a diminuição de água total do sistema. Segundo a equação 24.0, o fluxo de solução de água e reticulante exerce maior influência sobre o logTR do que a quantidade de água adicionada à solução de polióis, pois o coeficiente de  $x_A$  (0,5993) é maior do que os coeficiente de  $x_B$  (0,2630) em termos absolutos. Assim sendo, o logTR aumentará com o aumento do fluxo de solução de água mais reticulante e com a quantidade de água adicionada à solução de polióis como ilustram as Figuras 32 e 33 a seguir.



**Figura 32:** Superfície de resposta do planejamento  $3^2$  com replicata, modelo quadrático (equação 24.0), para logaritmo do tempo de retenção



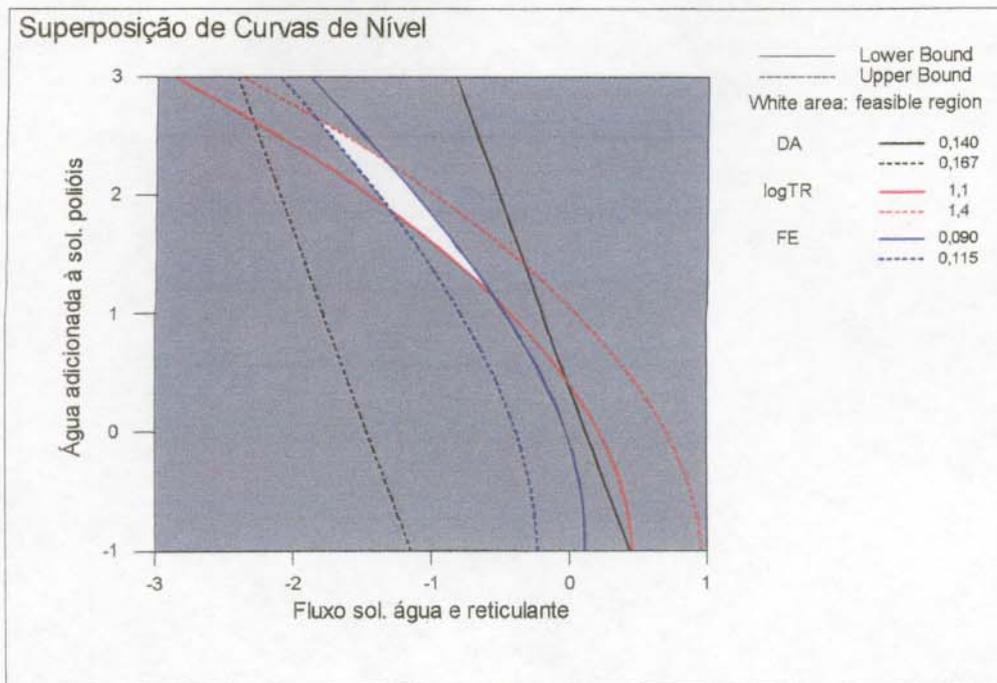
**Figura 33:** Curvas de nível do planejamento  $3^2$  com replicata, modelo quadrático (equação 24.0), para o logaritmo do tempo de retenção

Reunindo as informações das três análises feitas para densidade, força de equilíbrio e logaritmo do tempo de retenção, pode-se dizer que, em linhas gerais, o aumento da quantidade de água na solução de polióis em conjunto com o aumento do fluxo de solução de água e reticulante, resulta em uma espuma de menor densidade, menor força de equilíbrio e tempo de retenção mais prolongado. A densidade da espuma varia linearmente com a variação destes dois fatores. Já a força de equilíbrio e o logaritmo do tempo de retenção variam segundo equações polinomiais de segundo grau.

### Superposição de curvas de nível para as três respostas estudadas

As três respostas estudadas neste trabalho nos dizem pouco a respeito da performance do protetor auditivo quando analisadas isoladamente, por isso devem ser consideradas simultaneamente. Para isso, foi utilizado o gráfico de superposição de curvas de nível elaborado pelo programa Minitab<sup>33</sup> e mostrado na Figura 34. Este gráfico sobrepõe as curvas de nível geradas no planejamento  $3^2$  para cada uma das respostas estudadas e permite que sejam definidos limites máximos e mínimos para cada uma delas. Desta forma, é possível definir uma região do gráfico que atende as limitações de todas as respostas simultaneamente além das faixas de trabalho ideais para cada um dos fatores estudados.

A região branca do gráfico da Figura 34, indica que as características desejadas de densidade, força de equilíbrio e tempo de retenção podem ser alcançadas simultaneamente quando for adicionada uma quantidade de aproximadamente 1500 ppm de água à solução de polióis com o fluxo da solução de água e reticulante mantido ao redor de 14 g/min. É interessante notar que a região branca do gráfico sugere a utilização de uma quantidade maior de água nas matérias-primas e a redução do fluxo de água mais reticulante como sendo a melhor condição de processamento.



**Figura 34:** Superposição de curvas de nível correspondentes às equações 13.0 (linhas pretas), 19.0 (linhas azuis) e 24.0 (linhas vermelhas), que relacionam respectivamente densidade, força de equilíbrio e tempo de retenção ao fluxo de solução de água e reticulante e a água adicionada à solução de polióis

Os materiais que atuam como barreiras contra ruídos possuem uma propriedade denominada perda de transmissão, que consistem na capacidade do material em resistir ao fluxo de energia vibracional através do material. A principal característica física de material relacionada à perda de transmissão de ruído é a sua densidade. A perda de transmissão de ruído do material será alta, tão alta seja a sua densidade.<sup>3</sup> Desta forma, quanto maior a densidade da espuma melhor será a sua perda de transmissão de ruído, o que é muito positivo para o desempenho do protetor auditivo. Dentro dos experimentos realizados no planejamento 3<sup>2</sup> o nível mais alto de densidade girava em torno de 0,169g/cm<sup>3</sup> e o nível intermediário em torno de 0,140g/cm<sup>3</sup>. Esses dois valores foram, então, definidos como limite máximo e mínimo para densidade respectivamente.

A força de equilíbrio do protetor deve ser suficientemente alta para manter o protetor fixo ao canal auditivo sem causar dor ou desconforto ao usuário e também deve proporcionar uma boa vedação ao canal auditivo. Conforme observações de campo com usuários, foi possível definir uma faixa ideal para força de equilíbrio para o protetor auditivo em questão: 0,090 lb a 0,115 lb ou 0,400 N a 0,512 N.

O usuário também deve ter tempo suficiente para realizar a correta colocação do protetor no canal auditivo. Por outro lado, a expansão da espuma não pode ser lenta demais a ponto de permitir que o protetor se desloque ou caia do canal auditivo após a sua inserção. Portanto, o tempo de retenção ideal para o protetor auditivo em questão estaria entre 10 e 25 segundos (logTR: 1 a 1,4).

**Relação entre a quantidade de água total do sistema e as três respostas estudadas**

Outra maneira de controle das propriedades da espuma consiste no monitoramento da quantidade de água total do sistema. Para isso, é necessário definir a relação entre densidade, força de equilíbrio e tempo de retenção com a quantidade de água total do sistema.

A Tabela 32 mostra a quantidade total de água do sistema em porcentagem calculada para cada um dos ensaios do planejamento 3<sup>2</sup> com replicata e os respectivos resultados obtidos para densidade, força de equilíbrio e tempo de retenção.

**Tabela 32:** Dados de quantidade de água total formulação (%) e os resultados obtidos para densidade (g/cm<sup>3</sup>), força de equilíbrio (lb) e logTR no planejamento 3<sup>2</sup>

Ensaio	H <sub>2</sub> O (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )	FE (lb)*	LogTR
1	0,274	0,167	0,190	0,314
2	0,304	0,169	0,183	0,361
3	0,329	0,156	0,145	0,724
4	0,346	0,148	0,100	0,852
5	0,375	0,142	0,097	0,837
6	0,400	0,134	0,053	1,487
7	0,417	0,127	0,046	1,494
8	0,446	0,126	0,045	1,615
9	0,471	0,124	0,035	1,978
10	0,274	0,166	0,179	0,264
11	0,304	0,154	0,163	0,501
12	0,329	0,148	0,120	0,706
13	0,346	0,143	0,099	0,832
14	0,375	0,137	0,082	0,977
15	0,400	0,137	0,065	1,374
16	0,417	0,132	0,054	1,366
17	0,446	0,125	0,044	1,600
18	0,471	0,122	0,034	2,009

\* 1 lb = 4,448 N

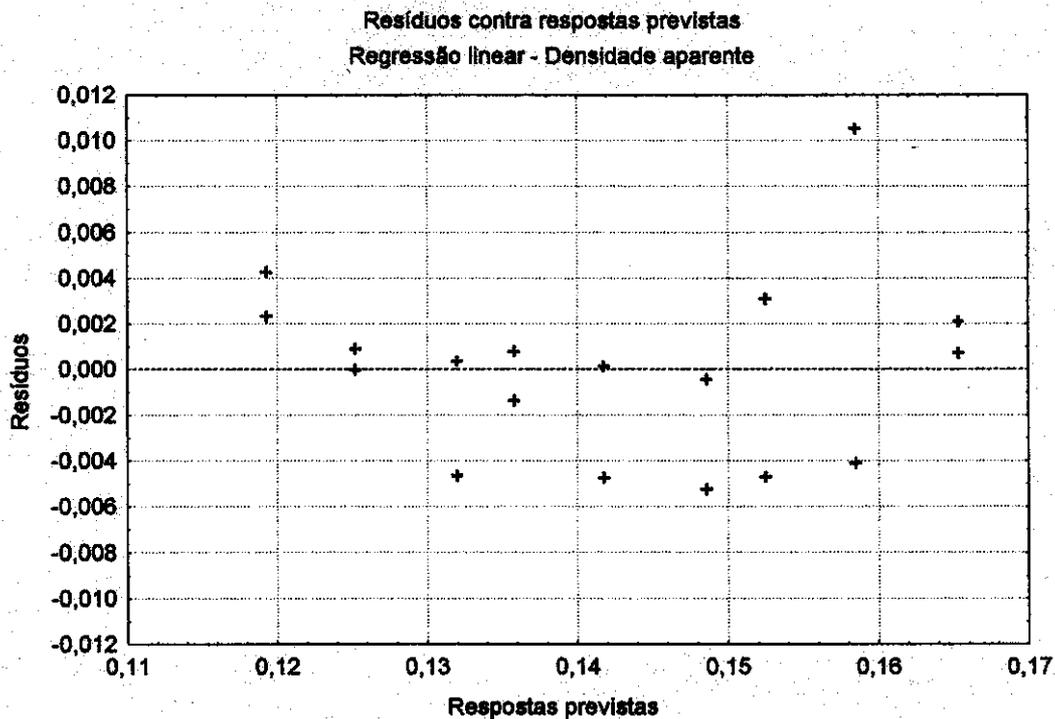
O modelo linear representado pela equação 26.0 sugere que a densidade da espuma aumente com a diminuição da quantidade total de água no sistema:

$$DA = 0,2296 - 0,2342x_{H_2O} \quad (26.0)$$

(±0,01449)      (±0,0383)

O modelo quadrático para densidade aparente também não apresentou falta de ajuste, pois  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  calculado para o modelo quadrático (0,25) foi menor do que o valor tabelado de  $F_{6,9}$  (3,37) para 95% de confiança. Entretanto, o teste F (equação 16.0) aplicado para avaliação dos modelos linear e quadrático, indicou que o modelo linear era o mais indicado para explicar os experimentos no caso da densidade aparente, uma vez que  $F_{calculado}$  (3,92) foi menor do que  $F_{1,15}$  (4,54). Desta forma, as discussões prosseguiram apenas para o modelo linear.

O gráfico de resíduos contra respostas previstas indica uma pequena falta de ajuste para o modelo linear representado pela equação 26.0.



**Figura 35:** Gráfico de resíduos contra respostas previstas do modelo linear (equação 26.0) para densidade aparente

A ANOVA da Tabela 33, no entanto, não mostrou nenhuma evidência de falta de ajuste do modelo linear para densidade uma vez que  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  (0,62) é muito

menor que  $F_{7,9}$  (3,29). A regressão também foi altamente significativa pois  $MQ_R/MQ_T$  (231,60) é muito maior que  $F_{1,16}$  (4,49).

**Tabela 33:** Análise de variância para o modelo linear de densidade contra quantidade de água total do sistema (equação 26.0)

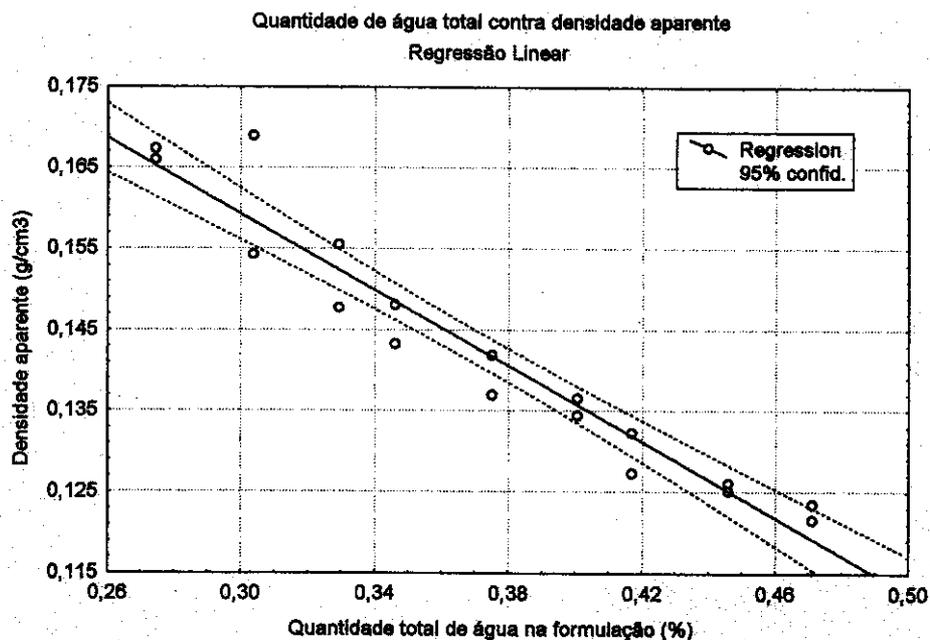
Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de G.L.	Média Quadrática	Teste F
Regressão	0,003810	1	0,003810	231,60
Resíduos	0,000263	16	0,000016	
Falta de Ajuste	0,000084	7	0,000012	0,60
Erro Puro	0,000179	9	0,000020	
Total	0,004073	17		

% DE VARIANCIA EXPLICADA = 93,54

% MAXIMA DE VARIANCIA EXPLICAVEL = 95,61

Neste caso, para esclarecer se o modelo linear seria o mais adequado, o teste F foi novamente aplicado. O valor calculado para  $F_{1,15}$  foi 3,92, enquanto que o tabelado é 4,54 (95% de confiança). Desta forma, o modelo linear mais simples foi considerado o mais adequado para explicar os resultados de densidade aparente em função da quantidade de água total do sistema.

A Figura 36 a seguir mostra a regressão do modelo linear (equação 26.0) que explica 93,54% da variação total dos dados de densidade mostrados na Tabela 32.



**Figura 36:** Modelo linear para densidade aparente em função da quantidade total de água do sistema (equação 26.0)

No caso da força de equilíbrio, o modelo linear apresentou falta de ajuste, pois o valor calculado para  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  (5,06) foi maior do que o valor tabelado de  $F_{7,9}$  (3,29). Por essa razão, foi escolhido o modelo quadrático para estabelecer a relação entre a força de equilíbrio e a quantidade total de água do sistema.

$$FE = 0,7981 - 2,9938 x_{H_2O} + 2,9047 x_{H_2O}^2 \quad (27.0)$$

$(\pm 0,1948) \quad (\pm 1,0633) \quad (\pm 1,4205)$

O gráfico de resíduos contra respostas previstas mostrado na Figura 37, não evidencia nenhum comportamento sistemático para a distribuição dos valores, sugerindo que o modelo não apresenta falta de ajuste. Esta observação está coerente com a afirmação de que o modelo quadrático seria o mais indicado para explicar os resultados da força de equilíbrio em função da quantidade de água total do sistema.

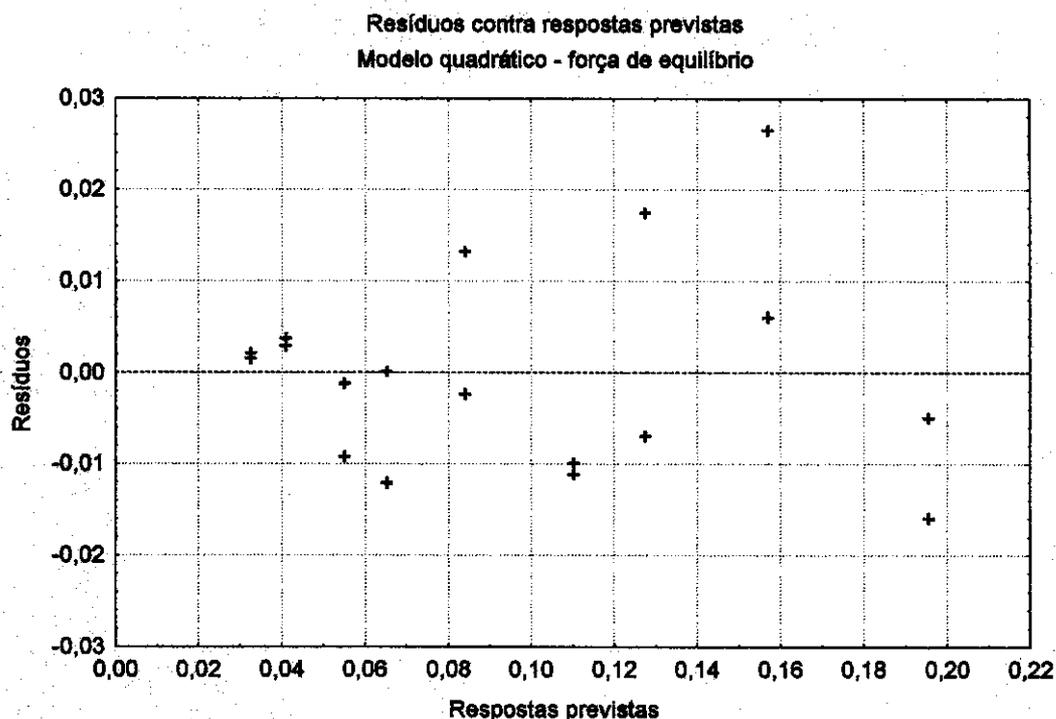


Figura 37: Gráfico de resíduos contra respostas previstas do modelo quadrático (equação 27.0) para força de equilíbrio

O teste F mostrado na Tabela 34 está consistente com o gráfico de resíduos contra respostas previstas e comprova que o modelo quadrático não apresenta falta de ajuste, pois  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  (2,34) é menor que  $F_{6,9}$  (3,37). Além disso, a regressão mostrou

ser altamente significativa uma vez que  $MQ_R/MQ_r$  (182,41) é muito maior que  $F_{2,15}$  (3,68).

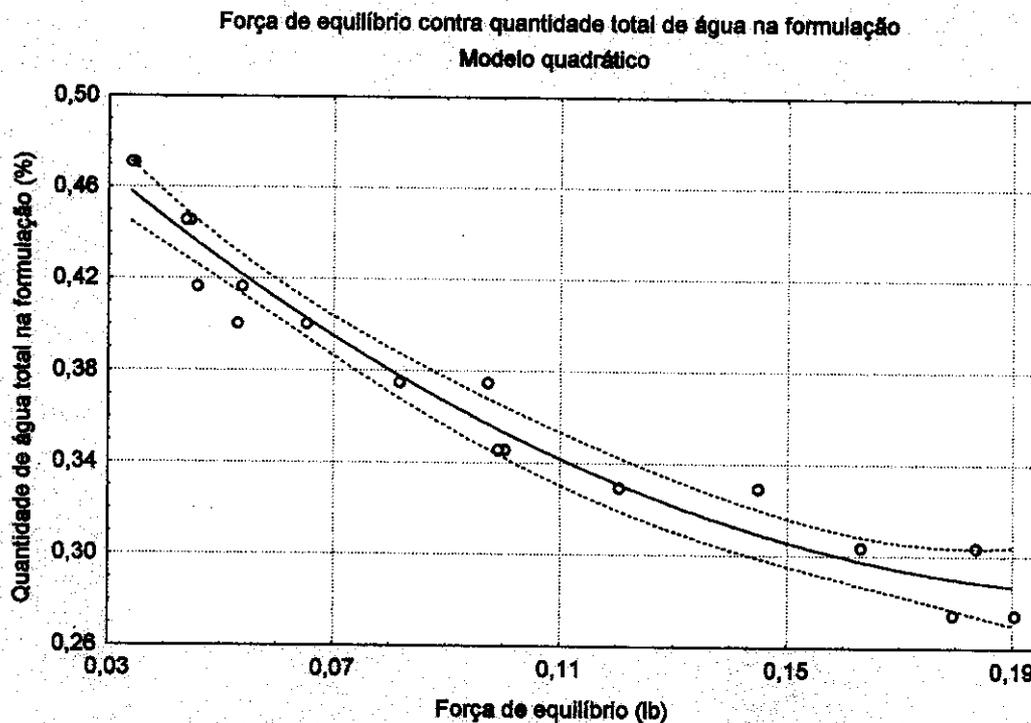
**Tabela 34:** Análise de variância do modelo quadrático para força de equilíbrio em função quantidade total de água do sistema (equação 27.0)

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de G.L.	Média Quadrática	Teste F
Regressão	0,04957	2	0,02478	
Resíduos	0,00204	15	0,00014	182,41
Falta de Ajuste	0,00124	6	0,00021	
Erro Puro	0,00080	9	0,00009	2,34
TOTAL	0,05128	17		

% DE VARIANCIA EXPLICADA = 96,65

% MAXIMA DE VARIANCIA EXPLICAVEL = 98,45

A representação gráfica do modelo quadrático (equação 27.0) para a força de equilíbrio em função da quantidade total de água na formulação encontra-se na Figura 38. Mais uma vez é possível verificar que a força de equilíbrio será maior quanto menor a quantidade de água total do sistema.



**Figura 38:** Modelo quadrático para força de equilíbrio em função da quantidade total de água no sistema (equação 27.0)

Para explicar os resultados do tempo de retenção em função da quantidade de água total do sistema, foi determinado o seguinte modelo linear:

$$\log TR = -2,1325 + 8,5781x_{H_2O} \quad (28.0)$$

$(\pm 0,2064)$        $(\pm 0,5430)$

No entanto, não foi possível definir um modelo quadrático para logTR uma vez que os valores calculados para os coeficientes dos termos da equação polinomial quadrática foram menores do que os valores dos seus respectivos intervalos de confiança como mostra a equação 29.0.

$$\log TR = -0,9514 + 2,0678x_{H_2O} + 8,7229x_{H_2O}^2 \quad (29.0)$$

$(\pm 1,3151)$        $(\pm 7,1798)$        $(\pm 9,5921)$

A representação gráfica da equação 28.0 encontra-se na Figura 39. Quanto maior a quantidade total de água do sistema, mais prolongado será o tempo de retenção da espuma.

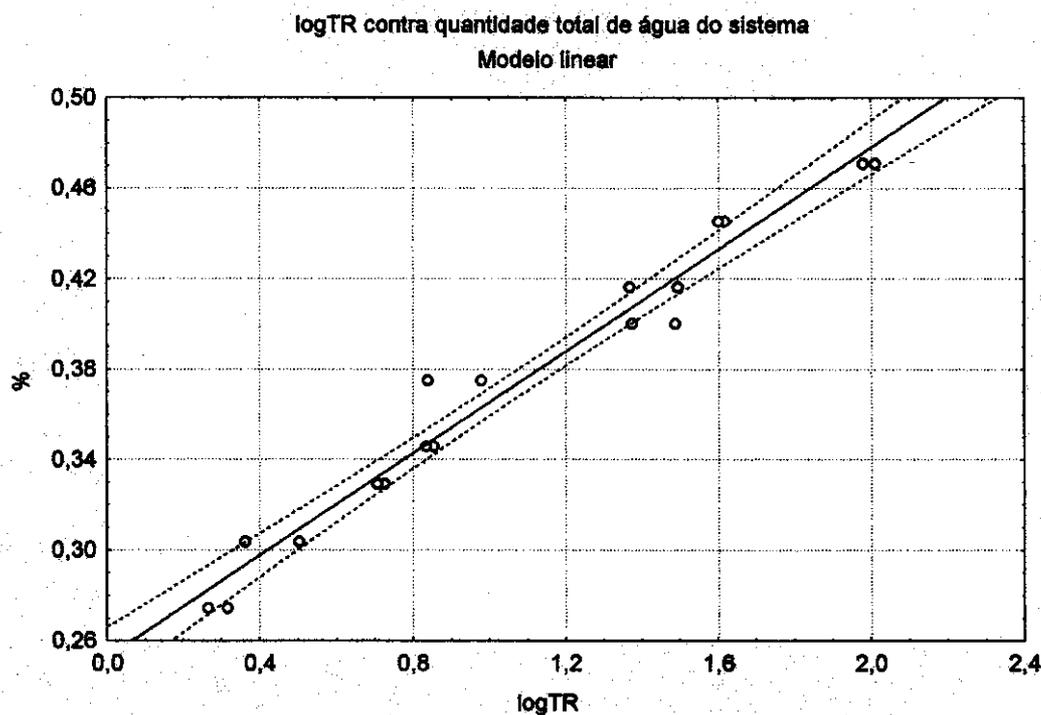


Figura 39: Modelo linear para logTR em função da quantidade total de água do sistema (equação 28.0)

Existe uma relação entre quantidade de água total do sistema e as propriedades de densidade, força de equilíbrio e tempo de retenção que podem ser expressas pelas equações 26.0, 27.0 e 28.0 respectivamente. Portanto, estas propriedades poderiam ser controladas através da quantidade total de água do sistema resultante da somatória da

umidade contida nas matérias-primas e do fluxo de água e reticulante do processo. Ambas as fontes de água do sistema já se mostraram importantes para as propriedades estudadas (planejamento 2<sup>4</sup> bloqueado). Lembrando que a região branca do gráfico de superposição de curvas de nível Figura 34 sugere a utilização de uma maior quantidade de água adicional na solução de polioli e um fluxo de água mais reticulante menor para que todas as características desejadas da espumas sejam alcançadas.

**Correlação entre densidade aparente, força de equilíbrio e logaritmo do tempo de retenção**

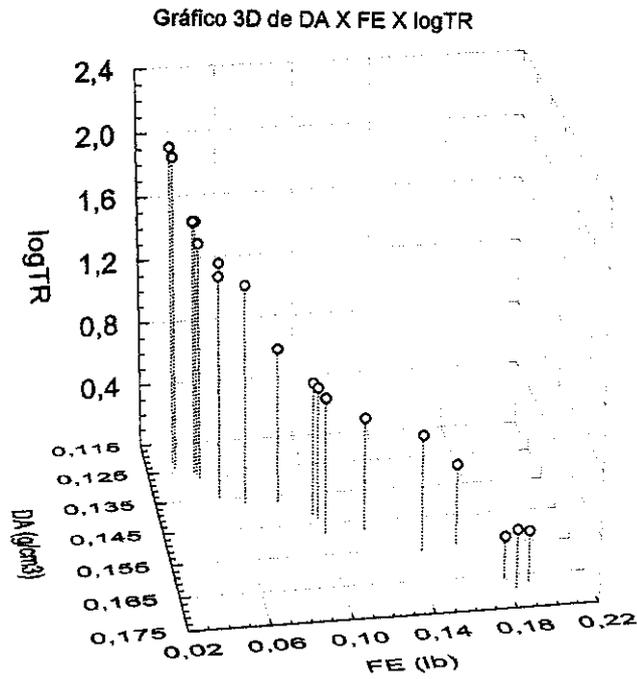
Para verificar a existência de correlação entre as respostas estudadas, primeiramente, foi calculada uma matriz de correlação mostrada na Tabela 35. Quanto mais próximo de 1 mais intensa será a correlação entre as respostas:

**Tabela 35:** Matriz de correlação entre as respostas densidade aparente, força de equilíbrio e logTR

	DA	PE	LogTR
DA	1,000	0,984	-0,955
PE	0,984	1,000	-0,952
LogTR	-0,955	-0,952	1,000

Os valores da matriz da Tabela 35 mostra a existência de uma forte correlação entre as três respostas. Segundo os seus valores, a densidade aparente aumenta com o aumento da força de equilíbrio e com a diminuição do logTR. A força de equilíbrio, por sua vez diminui com o logTR.

Esse comportamento, pode ser melhor visualizado no gráfico tridimensional de densidade aparente (DA) contra força de equilíbrio (FE) contra logaritmo do tempo de retenção (TR) mostrado na Figura 40:



**Figura 40:** Gráfico 3D de DA x FE x logTR gerado com os resultados obtidos no planejamento  $3^2$

A distribuição dos pontos do gráfico da Figura 40 mostra a existência de uma correlação entre as três respostas que pode ser resumida por uma reta. Para melhor visualizar as correlações entre as respostas, foram feitos gráficos bidimensionais correlacionando as respostas estudadas em pares. Estes gráficos encontram-se mostrados nas Figuras 41 e 42 que se seguem:

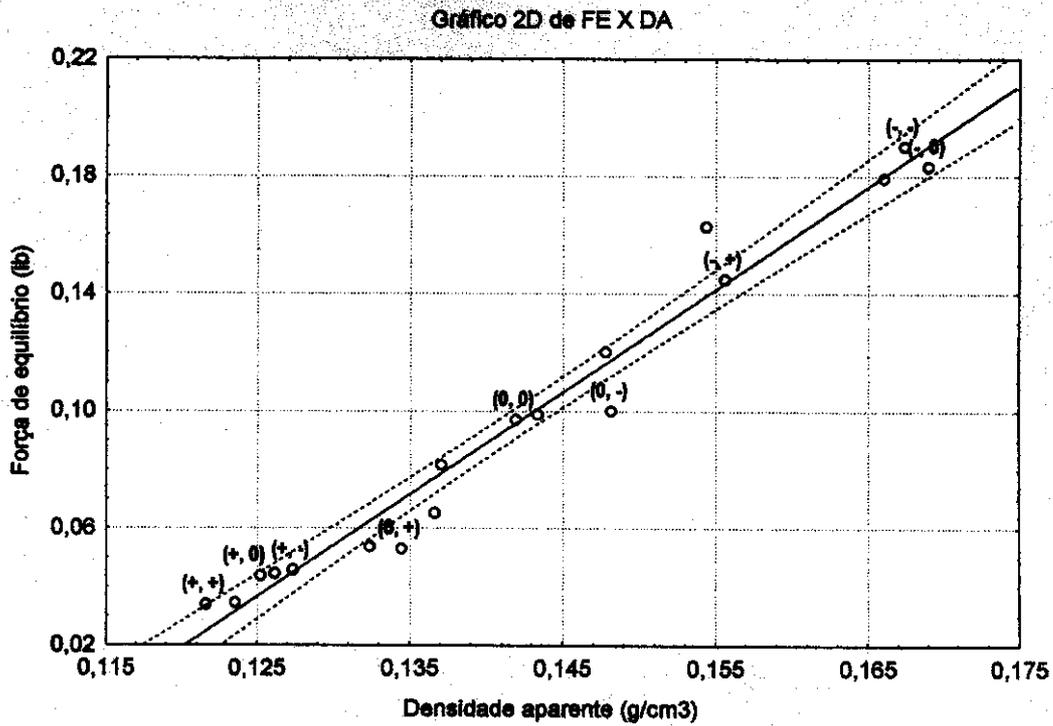


Figura 41: Gráfico de FE contra DA gerado com os resultados do planejamento 3<sup>2</sup>

O gráfico da Figura 41 mostra a existência de uma variação sistemática entre os resultados dos ensaios (+, +) (muita água) e (-, -) (pouca água) que se aproxima de uma reta ascendente tanto no sentido da densidade aparente quanto no sentido da força de equilíbrio. Isso comprova que a força de equilíbrio da espuma está linearmente relacionada com a sua densidade e que quanto maior a densidade da espuma, maior será a força de equilíbrio por ela exercida.

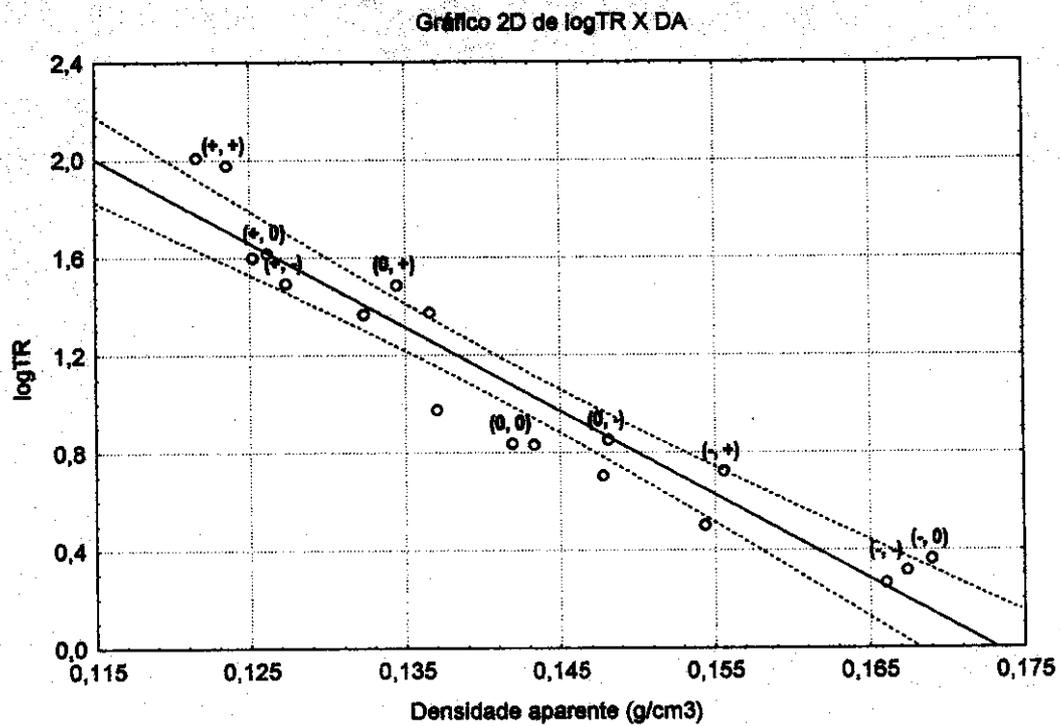


Figura 42: Gráfico de logTR x DA gerado com os resultados do planejamento  $3^2$

O gráfico da Figura 42 mostra a variação sistemática dos resultados dos ensaios (+, +) a (-, -), passando por (0, 0). Segundo este gráfico, o logTR varia linearmente com a densidade aparente da espuma. No entanto, ao contrário da correlação entre força de equilíbrio e densidade aparente, o logTR diminui com o aumento de DA.

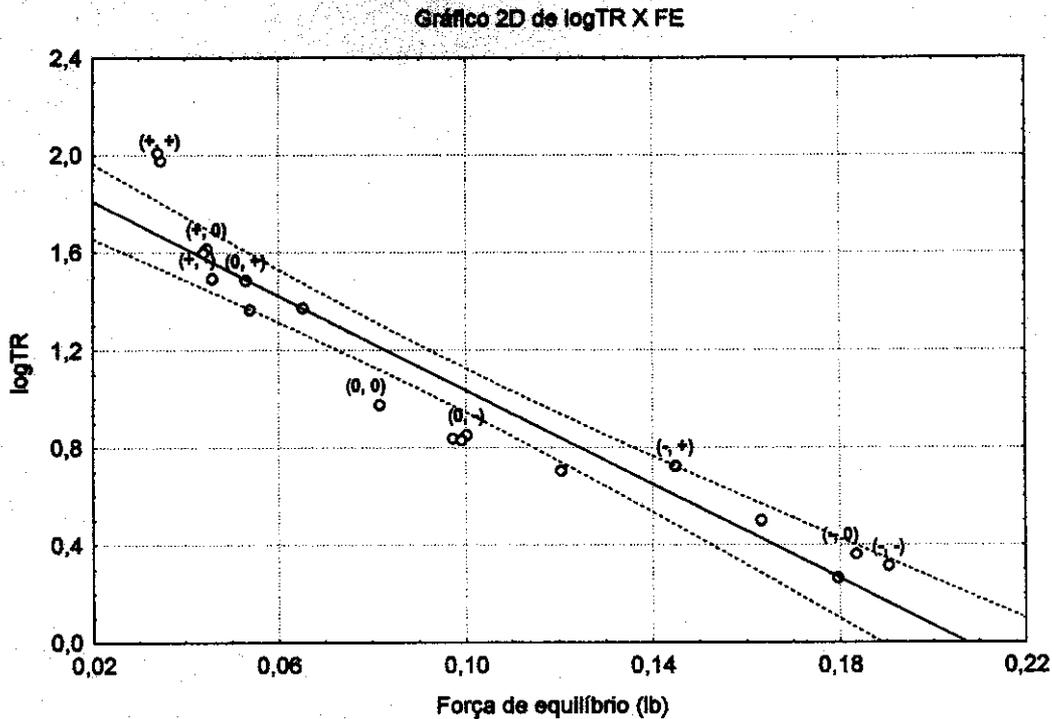


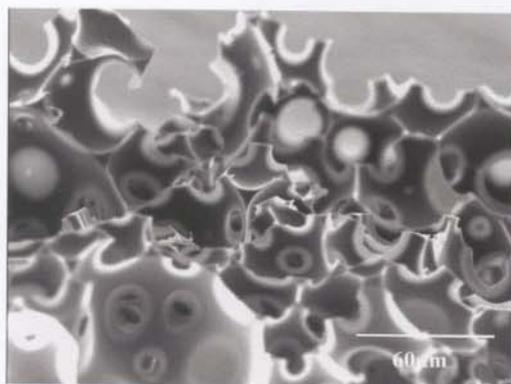
Figura 43: Gráfico de logTR x FE gerado com os resultados do planejamento  $3^2$

A correlação entre o logaritmo do tempo de retenção e a força de equilíbrio também pode ser representada por uma reta ascendente no sentido de FE e descendente no sentido de logTR.

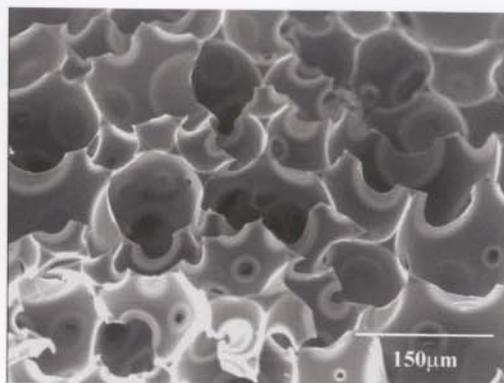
Na prática, a correlação encontrada para as três respostas estudadas sugere que elas possam ser previstas apenas por uma delas. Para os protetores auditivos, isso significa que é necessário apenas o monitoramento de uma das respostas para o controle do processo. Além de prática e rápida, a densidade aparente também é a resposta que apresentou menor erro experimental durante os planejamentos e, portanto, é a mais indicada para ser utilizada no controle do processo.

### Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura

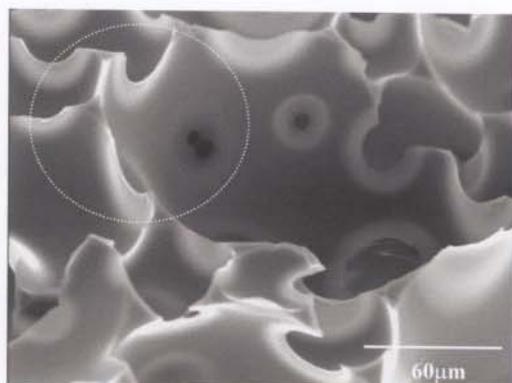
As fotomicrografias apresentadas nas Figuras 44 a 46 foram obtidas com aceleração de 20 keV e ângulos de incidência de 45 e 70<sup>o</sup> a partir de criofraturas de amostras do sentido longitudinal e transversal da peça do protetor auditivo.



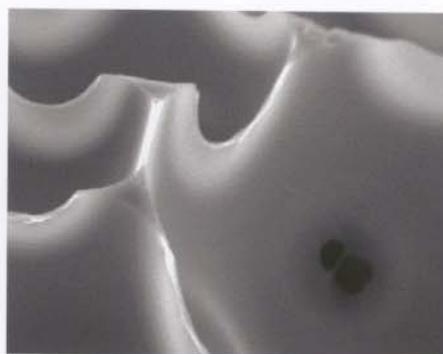
**Figura 44:** Fratura da seção longitudinal da amostra 9 (+, +), à 70<sup>o</sup> e 20 keV.



**Figura 45:** Fratura da seção transversal da amostra 5 (0, 0), à 45<sup>o</sup> e 20 keV.



a



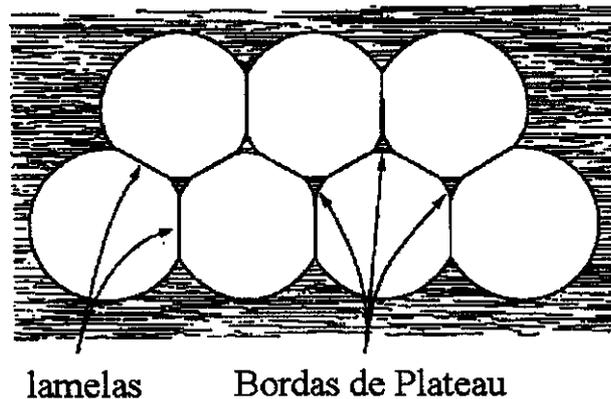
b

**Figura 46:** a) Fratura da seção longitudinal da amostra 1 (-, -), 45<sup>o</sup> e 20 keV. b) detalhe da estrutura da célula

As Figuras 44 e 45 mostram a estrutura celular da espuma que consiste em aglomerados tridimensionais de bolhas de gás (fase fluida) imersas em uma matriz polimérica (fase sólida).

Observando a estrutura celular da espuma nas Figuras 46a e 46b é possível identificar regiões mais finas do contorno das paredes celulares denominadas lamelas e outras mais espessas chamadas Bordas de Plateau. A expansão das células da espuma

faz com que elas se comprimam ocasionando a distorção do seu formato esférico original para o formato de um poliedro. À medida que as células em crescimento se comprimem, a massa polimérica é redistribuída entre os interstícios do poliedro e a superfície da bolha. Com o aumento do volume das células, ocorre a diminuição da espessura das lamelas celulares e a massa polimérica é drenada em direção às Bordas de Plateau. A Figura 47 mostra uma representação gráfica das lamelas e Bordas de Plateau semelhantes às observadas nas Figuras 46a e 46b.



**Figura 47:** Representação das lamelas e Bordas de Plateau presentes na estrutura das paredes celulares da espuma

As espumas analisadas não chegam a ter o seu formato esférico distorcido, no entanto nota-se a formação de pequenas janelas que interligam uma célula a outra. A maior parte destas janelas estão completamente vazadas e por isso podem ser denominadas “abertas”. Há também algumas janelas “fechadas” recobertas por um fino filme que não foi rompido antes da estabilização da estrutura celular.<sup>34, 35</sup>

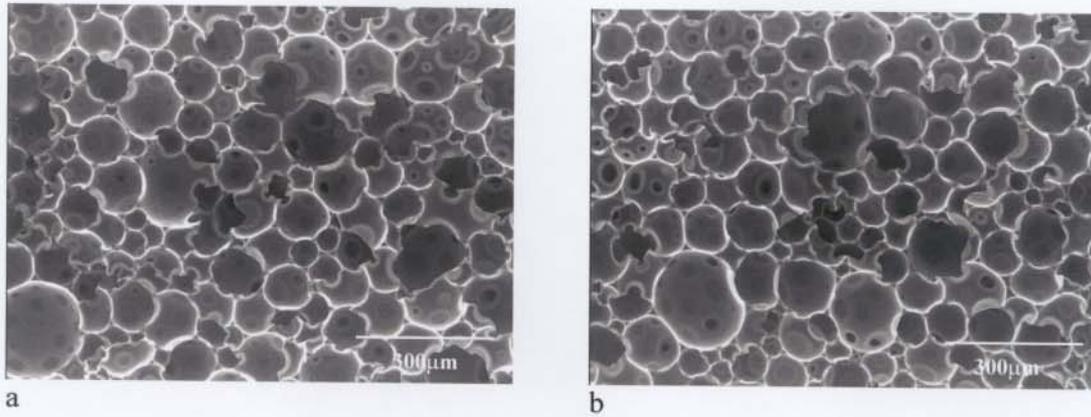
A abertura das células sempre ocorre alguns segundos após a separação de fase da uréia independentemente do tipo de surfactante utilizado. Isso implica que a abertura das células é iniciada pela precipitação de uréia.<sup>36</sup>

A uréia, por sua vez, é gerada a partir da reação da água com o isocianato. O ácido carbâmico resultante desta reação decompõe-se em gás carbônico e sua respectiva amina (esquema 3.0). Essa amina reage com grupos isocianatos presentes na mistura reativa gerando a uréia dissubstituída (esquema 30.0). Isso resulta na formação de segmentos rígidos compostos de grupos isocianatos ligados covalentemente à uréia e a precipitação destes segmentos rígidos em domínios rígidos podem vir a gerar uma separação de fases na fase sólida da espuma.

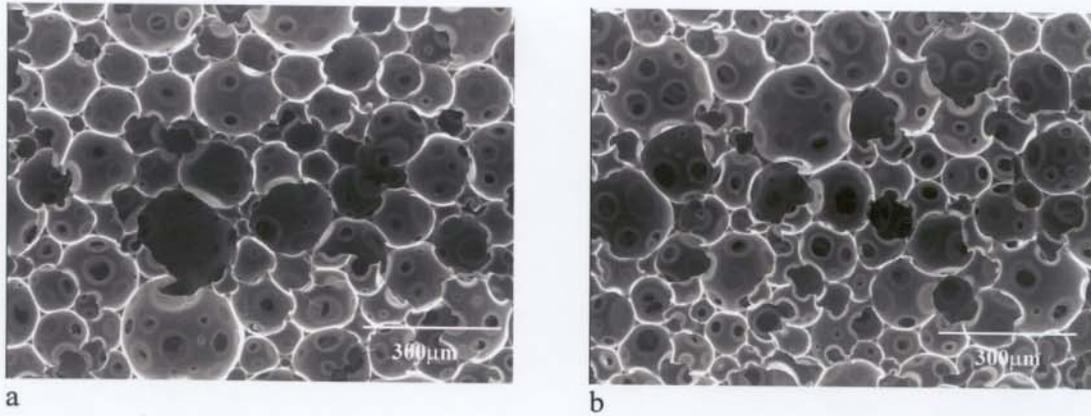


Uréia dissubstituída

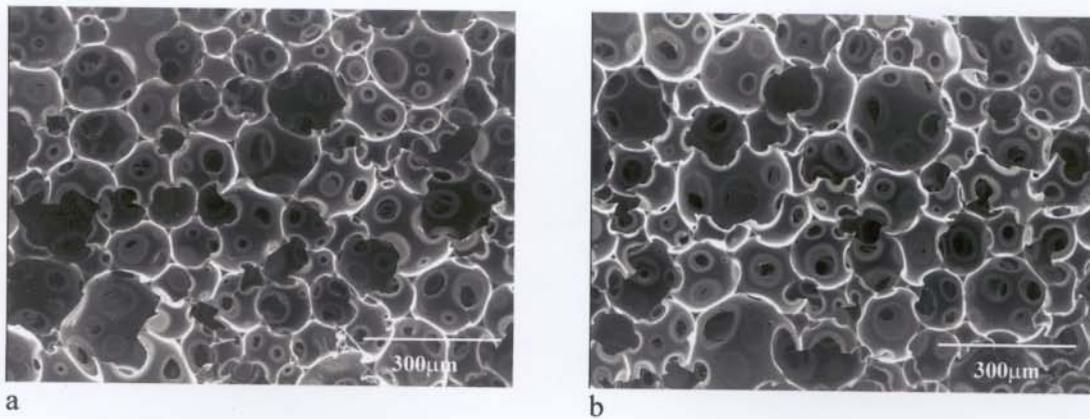
Para observar a ocorrência de alterações na estrutura celular das espumas ocasionadas pelas variações da quantidade de água adicionada à solução de polióis e do fluxo de solução de água mais reticulante, foram feitas imagens das fraturas transversal e longitudinal de amostras resultantes dos ensaios 1 (-, -), 5 (0, 0) e 9 (+, +). Estas amostras foram selecionadas por representarem os níveis mínimo, intermediário e máximo do planejamento  $3^2$ . Todas as imagens foram obtidas sob as mesmas condições experimentais, ou seja, aceleração de 20 keV e ângulo de incidência de  $90^\circ$ , com o intuito de se estabelecer uma comparação entre elas. As Figuras 48 a 50 a seguir ilustram as alterações de porosidade, diâmetro médio celular e número de células entre as amostras analisadas.



**Figura 48:** Espuma obtida no ensaio 1 (-, -). a) seção transversal. b) seção longitudinal



**Figura 49:** Espuma obtida no ensaio 5 (0, 0). a) seção transversal. b) seção longitudinal



**Figura 50:** Espuma obtida no ensaio 9 (+, +). a) seção transversal. b) seção longitudinal

As imagens das Figuras 48 a 50, não mostram nenhum sentido de crescimento da espuma em nenhum dos casos. Portanto, todas as espumas tiveram uma taxa de expansão que não induziu à orientação das células, resultando em espumas isotrópicas.

A amostra 1(-, -), cuja micrografia está apresentada na Figura 48, apresentou um número maior de células de menor tamanho e distribuídas de maneira mais uniforme quando comparada a amostra 9 (+, +) apresentada na Figura 50. Essa informação é confirmada pelos valores da fração porosa e do diâmetro médio células apresentados na Tabela 36.

**Tabela 36:** Fração porosa, diâmetro médio e número de células das espumas geradas pelos ensaios 1(-, -), 5(0, 0) e 9(+,+). Dados obtidos através do programa Image Pro-Plus 3.0

Amostra	Fração porosa (%)	Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )	Número de células/imagem
1(-, -)	69,1	73,2	159
5(0, 0)	72,8	88,0	114
9(+, +)	80,6	98,6	98

Entre as três amostras de espuma há uma diferença de aproximadamente 960 ppm de água de um nível para o nível seguinte. Portanto, diferenças dessa ordem de grandeza na quantidade de água total na formulação da espuma são suficientes para causar alterações notáveis na porosidade, no tamanho das células e o número de células da espuma.

As alterações de porosidade observadas na Tabela 36 condizem com as diferenças de densidade observadas para as mesmas amostras, ou seja, quanto maior a fração porosa do material, menor a sua densidade. Isso pode ser facilmente visualizado pelas micrografias das amostras 1 (-, -) e 9 (+, +) mostradas nas Figuras 48 e 50, respectivamente, nas quais é possível notar que a quantidade de material polimérico é maior para a amostra 1 do que para a amostra 9. Em outras palavras, quanto maior a quantidade de água na formulação maior será a quantidade de CO<sub>2</sub> gerada na mistura reativa e como consequência disso, a espuma apresentará um número menor de células, com um diâmetro médio celular e fração porosa maiores e, conseqüentemente, uma menor densidade.

Além da quantidade de água na formulação, o aumento da concentração de reticulante devido ao aumento do fluxo de solução de água mais reticulante também é responsável por elevar a densidade de ligações cruzadas. Portanto, era de se esperar que,

com o aumento da concentração de reticulante na formulação, houvesse também um aumento na densidade da espuma. Entretanto, este efeito está sendo compensado pelo aumento simultâneo de água e geração de CO<sub>2</sub> na mistura reativa.

De acordo com os dados da Tabela 32, os protetores auditivos analisados por microscopia eletrônica de varredura, apresentaram o seguinte comportamento para o tempo de retenção:

$$9 (+, +) > 5 (0, 0) > 1 (-, -)$$

E um seguinte comportamento contrário para a força de equilíbrio:

$$1 (-, -) > 5 (0, 0) > 9 (+, +)$$

O tempo de retenção está relacionado à variação dos tempos de relaxações que podem ocorrer nos diferentes segmentos da cadeia do PU que compõe os protetores auditivos. O maior tempo de retenção pode ser uma consequência da presença de segmentos de cadeia ou até mesmo de fases mais rígidas no material, às quais estão associadas maiores tempos de relaxação. Os segmentos rígidos ou fases rígidas são introduzidas pela reação entre os isocianatos e a água, gerando uréia e também pelas reações de reticulação. Assim, o maior teor de água e também o maior teor de isocianato, geram mais segmentos rígidos na cadeia do PU, levando ao aumento do tempo de retenção da espuma, como esperado.

Além do aumento do teor de água na formulação, ao elevar-se o fluxo de água e reticulante, há também o aumento do teor de reticulante na mistura. No caso da propriedade de densidade aparente, esse efeito deve estar sendo compensado pelo aumento do teor de água, pois a densidade da espuma diminui com o aumento do teor de reticulante, ao contrário do esperado.

## CONCLUSÕES

Dentre todas as variáveis de processo estudadas, o fluxo de solução de água mais reticulante mostrou ser a mais significativa para as características de massa, força de equilíbrio e tempo de retenção da espuma. O planejamento  $2^4$  bloqueado provou que, mesmo para níveis muito baixos de umidade dos polióis, a água contida nestas matérias-primas afeta significativamente as características finais da espuma. Com o planejamento  $3^2$  foi possível definir modelos empíricos que relacionam o fluxo de solução de água e a quantidade de água da solução de polioliol, com cada uma das respostas estudadas. Foi definido um modelo linear para densidade e modelos quadráticos para força de equilíbrio e para o logaritmo do tempo de retenção. A superposição das curvas de nível geradas por esses modelos mostrou que é possível alcançar as características de massa, força de equilíbrio e tempo de retenção desejados simultaneamente. A aplicação da metodologia de superfície de resposta foi bem sucedida neste processo produtivo. Há uma correlação entre as propriedades da espuma estudadas o que indica que o controle do processo poderia ser feito através de apenas uma delas (densidade).

A variação do teor de água na formulação provocou alterações nas propriedades físicas, mecânicas e morfológicas da espuma, bem como em sua estrutura celular. Quanto maior a quantidade de água na formulação, menor a densidade aparente e a força de equilíbrio da espuma. Por outro lado, o diâmetro médio das células, a porosidade e o tempo de retenção são aumentados.

**TRABALHOS FUTUROS****Controle de umidade contida nos polióis**

A quantidade de água total na formulação da espuma é um fator crítico para o controle das propriedades físicas e morfológicas da espuma que, por sua vez, estão relacionadas ao bom desempenho do produto quando em uso. Existem duas fontes de água no sistema: o fluxo de solução de água e reticulante e a umidade contida nos polióis utilizados como matéria-prima. Na produção, a cada novo lote de solução de polióis preparado é necessário fazer ajustes no fluxo de água e reticulante até que o produto se enquadre dentro dos padrões de liberação do produto. Desta forma, o aprimoramento do controle da umidade dos polióis levaria à diminuição da amplitude de variação do fluxo de água e reticulante necessária para adequar as propriedades da espuma aos padrões internos de liberação do produto no processo produtivo. Na prática, isso resultaria numa economia de tempo de ajuste de máquina a cada novo lote de solução de polióis preparado, além da diminuição da perda de material gerada durante os ajustes de máquina. Hoje existe um projeto na produção dos protetores auditivos para eliminar os tambores de estocagem dos polióis que, inclusive, eram mantidos abertos e substituí-los por tubulações que transportariam os polióis diretamente dos grandes reservatórios da fábrica sem que o produto entre em contato com ambiente. As conclusões alcançadas neste trabalho, certamente, auxiliarão a implementação deste projeto na fábrica da 3M – Itapetininga.

Outra medida de controle e umidade dos polióis a ser averiguada consiste na secagem dos polióis anteriormente à preparação das soluções utilizadas no processo. Este procedimento consiste em aquecer os polióis por algumas horas à temperaturas próximas de 100°C sob pressão negativa em relação à atmosfera.

O processo de preparação das soluções utilizadas na produção envolve a agitação mecânica dos reagentes, favorecendo a absorção de umidade pelos polióis. Houve, então, uma tentativa de prepará-las sob atmosfera de nitrogênio, no entanto, a agitação mecânica resultou na introdução do gás na solução provocando o acúmulo excessivo de bolhas que prejudicaram o controle do fluxo das soluções durante o cobrimento dos moldes.

O fluxo de solução de água e reticulante poderia vir a ser desnecessário caso o controle da umidade contida nos polióis fosse boa o suficiente para garantir diferenças menores do que 0,05% de umidade entre os lotes de solução de polióis.

### **Propriedades da espuma**

Além da densidade aparente, força de equilíbrio e tempo de retenção, existem outras características de grande interesse para os protetores auditivos relacionadas às propriedades acústicas da espuma e que também poderiam ser investigadas. Alguns exemplos são: tortuosidade e resistividade ao fluxo de ar. Os ensaios de porosidade realizados para as três amostras do planejamento 3<sup>2</sup> através da microscopia eletrônica de varredura também poderiam ser ampliados para um número maior de amostras a fim de se determinar com maior precisão a porosidade da espuma.<sup>37</sup> Com estes dados, seria possível utilizar programas computacionais para simular a eficiência dos protetores auditivos contra ruído.<sup>27</sup>

O protetor auditivo de espuma de PU sofre alterações em sua dureza quando exposto à temperaturas a baixo de 10<sup>0</sup>C, tornando-se extremamente rígido. Assim sendo, seria necessário realizar uma investigação mais profunda sobre as propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas da espuma a fim de se propor melhorias a esta característica da espuma.

### **Quimiometria**

Além das variáveis deste processo, a natureza dos reagentes também exerce importante influência sobre as propriedades da espuma. Portanto, seria possível utilizar planejamentos de misturas alterando a composição do pré-polímero ou da solução de polióis, por exemplo. Isso envolveria a troca dos polióis e do surfactante utilizados neste trabalho.

Caso haja interesse em se analisar outras propriedades físicas, mecânicas e acústicas da espuma, a metodologia de análise de componentes principais também poderia ser aplicada no estudo da correlação entre estas propriedades.

**BIBLIOGRAFIA**

- <sup>1</sup> Limites de Exposição (TLVs) para Substâncias Químicas e Agentes Físicos & Índices Biológicos de Exposição (BEIs), Associação Brasileira de Higienistas Ocupacionais (ABHO), 2002, 107-116
- <sup>2</sup> Norma Regulamentadora NR-15 – Atividades e Operações Insalubres (115.000-6), Ministério do Trabalho e Emprego, Secretaria de Inspeção do Trabalho, Departamento de Segurança e Saúde no Trabalho, 1974, Brasília, DF
- <sup>3</sup> Gerges, S. N. Y., Ruído – Fundamentos e Controle, Editora NR, 2000, Florianópolis
- <sup>4</sup> Norma Regulamentadora NR-6 – Equipamentos de Proteção Individual (206.000-0/10), Ministério do Trabalho e Emprego, Secretaria de Inspeção do Trabalho, Departamento de Segurança e Saúde no Trabalho, 2001, Brasília, DF
- <sup>5</sup> Bayer, O., Poliurethanes, Mod. Plast. 1947, 24, 149-152, 250-262
- <sup>6</sup> Saunders J. H., Frisch K. C., Polyurethanes Chemistry and Technology, volume XVI, part I. Chemistry, John Wiley & sons, 1962, New York
- <sup>7</sup> Frisch, K. C., Hystory of Science and Technology of Polymeric Foams, J. Macromol. Sci. Chem., 1981, A15(6), 1089-1112
- <sup>8</sup> Saunders, J. H. and Frisch, K. C., Polyurethanes Chemistry and Technology, Robert E. Krieger Publishing Co., 1987, Malabar
- <sup>9</sup> Herrington R., Hock K. & Col., Flexible Polyurethane Foams, Dow Chemical Company, 1997, Midland
- <sup>10</sup> Oertel G., Polyurethane Handbook, Chemistry – Raw Material – Processing – Application – Properties, Hanser Publishers, 1985, New York
- <sup>11</sup> Woods, G. The ICI Polyurethanes Book, Wiley and Sons, 1987, Chicester, England
- <sup>12</sup> Pigott, K. A., Encyclopedia of Polymer Science and Technology – Polyurethanes, vol. 11, Mark & Gaylard, Interscience Publishers, 1969, New York
- <sup>13</sup> Vilar W. D., Química e Tecnologia dos Poliuretanos, Vilar Consultoria Técnica Ltda., 1998/1999, Rio de Janeiro
- <sup>14</sup> Tabor, R., Lepovitz, J., Potts, W., Latham, D. and Latham L., The Effect of Polyol Functionality on Water Blown Rigid Foams, Journal of Cellular Plastics, vol. 33, 1997, 372-399

- <sup>15</sup> Zoran, S. P, Michal, I., Karel, D., Mladen, V., Ivan, J., Bozo, B., The Effect of Crosslinking on Properties of Polyurethane Elastomers, *Journal of Applied Polymer Science*, vol 42, **1991**, 391-398
- <sup>16</sup> Lenz, R. W., *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*; Interscience, New York, **1967**, 180-185
- <sup>17</sup> Dounis, D., Wilkes, G., Effect of Toluene Diisocyanate Index on Morphology and Physical Properties of Flexible Slabstock Polyurethane Foams, *Journal of Applied Polymer Science*, vol 66, **1997**, 2395-2408
- <sup>18</sup> Spathis, G., Niaounakis, M., Kontou E., Apekis, L., Christodoulides, C., Morphological Changes in Segmented Polyurethane Elastomer by Varying the NCO/OH Ratio, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1994**, vol 54, 831-842
- <sup>19</sup> Battice, D. R., Lopes, W. J., New Cell Opening Surfactants for Molded High Resiliency Polyurethane Foam, *J. Cell. Plast.*, **1987**, 158-167
- <sup>20</sup> Frey, J., Stanga, M. A., Design of a New Silicone Surfactant for Flexible Slabstock Polyurethane Foam, *J. Cell. Plast.*, **1997**, vol 33, 55-71
- <sup>21</sup> Kaushiva, B. D., McCartney, S. R., Rossmly, G. R., Wilkes, G. L., Surfactant Level Influences on Structure and Properties of Flexible Slabstock Polyurethane Foams, *Polymer*, vol 41, **2000**, 285-310
- <sup>22</sup> Desnier, M. C., Catalysts and surfactants for Flexible Polyurethane Slabstock Foams, *UTECH 96*, **1996**, paper 3
- <sup>23</sup> Dounis, D. V., Wilkes G. L., Dillard, D. A., Turner, R. B., The Mechanosorptive behavior of flexible water-blown polyurethane foams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1993**, vol 50, 293-301
- <sup>24</sup> Neuman R. C., Experimental Design for Non-statiscians, *Journal of Vinyl Technology*, march **1993**, vol 15(1), 34-37
- <sup>25</sup> Benício B. N., Scarminio I. S., Bruns R. E., *Como fazer experimentos*, Editora da Unicamp, **2001**, Campinas
- <sup>26</sup> Box G. E. P., Hunter W. G., Hunter J. S., *Statistics for Experimenters an Introduction to Design, Data Analysis and Model Building*, John Wiley & Sons Inc., **1978**, New York
- <sup>27</sup> Gerges, S. N. Y., Balvedi, A. M., Numerical Simulation and Experimental Tests of Multilayer Systems with Porous Materials, *Applied Acoustics*, vol. 58, **1999**, 403-418

- 
- <sup>28</sup> ASTM D1622-98, Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics, 2001, vol 8.01
- <sup>29</sup> Image Pro-Plus 3.0, Media Cybernetics, Silver Spring, MD, EUA
- <sup>30</sup> Chaffanjon, P., Verhelst, G., An Automated Image Analysis Method for the Characterisation of Flexible Foam Cellular Structure, Cellular Polymers, vol 11, 1992, 1-16
- <sup>31</sup> Irvin, D. J., Whinnery L., Rapid Quantification of Cell Size and Distribution in Polyurethane Foams, Polyurethane Expo '99, September 12-15, 1999, 589-590
- <sup>32</sup> Statistica 6.0, Statsoft Inc., 2300E – 14<sup>th</sup> – St. Tulsa, OK, EUA
- <sup>33</sup> Minitab Release 13.30, Minitab Inc. - Making Data Analysis Easier, 3081 Enterprise Drive, State college, PA, USA
- <sup>34</sup> Yasunaga, K., Neff, R. A., Zhang, X. D., Macosko, C. W., Study of Cell Opening in Flexible Polyurethane Foam, Journal of Cellular Plastics, vol 32, 1996, 427-448
- <sup>35</sup> Smits, G. F., Effect of Cell Size Reduction on Polyurethane Foam Physical Properties, J. Thermal Insul. And Bldg. Envs., vol 17, 1994, 309-329
- <sup>36</sup> Zhang, X. D., Davis, H. T., Macosko, C. W., A New Cell Opening Mechanism in Flexible Polyurethane Foam, Journal of Cellular Plastics, vol 35, 1999, 458-476
- <sup>37</sup> Reimann, K. A., Iglehart, M. L., Jourdan, J. S., Ajbani, M., Wujcik, S. E., Cell Size Determination in Flexible Urethane Foams, Polyurethanes Expo '96, Basf Corporation, 1996, 112-118