

# Painel avalia metilal como agente de expansão

Reunidos em São Paulo num evento de dois dias, especialistas de várias empresas explicaram as propriedades e desempenho de vários agentes de expansão alternativos ao HCFC-141b. O metilal, abordado nas apresentações a seguir, foi identificado como uma das alternativas para a substituição, com adoção de cuidados de manuseio. Veja a primeira parte da cobertura, sobre o metilal e o HFC-245fa e o HBA-2 ou 1233zd(E), da Honeywell

*Avaliação do uso de Metilal como agente de expansão em substituição ao HCFC em espumas de poliuretano – Propriedades e Usos Atuais (Michel Beaujean – Lambiotte)*

**T**ambém chamado de dimetóximetano, o Metilal, substância química da ordem dos acetais, foi apresentado como um agente de expansão físico de espumas de poliuretano. Produzido a partir do metanol e do formaldeído, sendo este também advindo do metanol, cuja fonte é o gás natural (material muito abundante na Terra), o metilal não utiliza, em sua fabricação, óleos não-renováveis, como acontece com os pentanos, por exemplo. A principal propriedade físico-química do metilal, que o indica para agente de expansão, é seu ponto de ebulição (à pressão de 760 torr) de 42,3° C, possuindo pressão de valor de 44.0 kPa a 20° C e 126.3 kPa a 50° C. Veja a seguir, na tabela 1, as propriedades de isolamento do metilal em fase gasosa comparadas às de diversos HFCs. Condutividade térmica mais baixa significa melhor isolamento térmico.

**Tabela 1 – Propriedades de isolamento comparativas**

Produto	$\Lambda$ ( $10^{-2} \cdot W/m \cdot K$ )	T (° C)	$\Lambda$ ( $10^{-2} \cdot W/m \cdot K$ )	T (° C)
Metilal	1.4530	41,85	2.0390	109,85
n-Pentano	1.5829	37,78	2.2542	104,44
Isopentano	1.6736	50	2.1757	100
Ciclopentano	1.5158	49,25	2.2722	117,01

Material inflamável, o metilal pertence, na Europa, à classe intermediária de inflamabilidade, sendo porém menos inflamável que o n-Pentano e o Isopentano, que são extremamente inflamáveis. A despeito disso, o uso do metilal como parte de blendas com polióis para produção de espumas de poliuretano faz com que, em quantidades moderadas, as blendas possuam alto ponto de fulgor ("Flash Point") e, em quantidades elevadas do produto, apresentem tendência a combustão menor que as observadas em blendas de pentanos com semelhante composição. O metilal é também usado para elevar a miscibilidade de agentes de expan-

são pouco solúveis em pólios, como os pentanos.

Material com um perfil toxicológico bem documentado, o metilal é uma substância registrada na Europa no REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals), sendo que tanto com esse padrão como pelo TLV (threshold limit value ou valor limite de tolerância) e pelo MAK (Maximale Arbeitsplatz-Konzentration ou máxima concentração no ambiente de trabalho) os patamares recomendados são de no máximo 1000 ppm. Esse valor é válido para a Alemanha, e foi confirmado em 2002/2003 pelas mesmas autoridades. Em termos toxicológicos, o metilal é bem classificado pelo WGK (Wassergefährdungsklasse, também alemão), atingindo 1 numa escala de 0 a 3 (0 é não tóxico).

Em termos de efeitos na atmosfera, o metilal reage pouca e lentamente com o radical hidroxila ( $4.6 \pm 0.1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), nada menos do que 14 vezes mais lentamente do que se fosse um éter. Já na atmosfera, o metilal migra às camadas superiores antes de formar ozônio e apenas contribui moderadamente à formação do ozônio troposférico. O metilal tem um baixo POCP (Photochemical Ozone Creation Potential ou potencial de criação do ozônio fotoquímico). Em MIR (Maximum Incremental Reactivity ou máxima reatividade incremental), que é uma forma de quantificar os impactos relativos ao ozônio no nível do terreno por parte de compostos orgânicos voláteis, o metilal apresenta resultado bem menor que os HFCs, conforme tabela 2 abaixo.

**Tabela 2 – Nível de MIR**

Agente expansor	MIR	% de aumento
Metilal	0.89	
n-Pentano	1.23	+ 38%
Isopentano	1.36	+ 53%
Ciclopentano	2.25	+ 153%

## HCFCs: CRONOGRAMA DE ELIMINAÇÃO

Em setembro de 2007, os países signatários do Protocolo de Montreal comprometeram-se a cumprir com um cronograma de redução gradativa do uso dos HCFCs. Os prazos para eliminação dos HCFCs para países do Artigo 5 do Protocolo de Montreal, como o Brasil, ficou assim definido:

É neste contexto que estudos vêm sendo executados em diferentes países do mundo com o objetivo de avaliar as possíveis tecnologias para substituição do HCFC-141b na produção de espumas de PU. No Brasil, dois projetos demonstrativos<sup>1</sup> foram realizados com este mesmo objetivo. Os resultados do projeto que avaliou o uso do metilal com alternativa ao HCFC-141b foram discutidos durante o Seminário Atualização sobre as Alternativas ao HCFC-141b, ocorrido em dezembro do último ano em São Paulo.

Considerando o atual cenário do país, com o início da implementação do Programa Brasileiro de Eliminação dos HCFCs que em sua primeira fase prevê a conversão do setor de espumas de PU, toda tecnologia pretendida por qualquer empresa deve ser avaliada individualmente pelo interessado, seja para formulação de sistemas, seja na linha de produção, levando em conta custo-benefício, fatores ocupacionais e de meio ambiente, segurança, estabilidade, processabilidade e ciclo de vida.

<sup>1</sup> O Brasil desenvolveu dois projetos pilotos no âmbito do Protocolo de Montreal: o Projeto Piloto de Validação do Metilal com Agente Expansor na Produção de Espumas de Poliuretano e o Projeto Piloto de Validação do Formiato de Metila com Agente Expansor na Produção de Espumas de Poliuretano.

Linha de Base = Média do consumo nos anos 2009 e 2010

2013 - congelamento no valor da linha de base

2015 - redução de 10% em relação à linha de base

2020 - redução de 35% em relação à linha de base

2025 - redução de 67,5% em relação à linha de base

2030\* - redução de 97,5% em relação à linha de base

2040 - redução de 100% em relação à linha de base

\* O consumo residual (2,5%) poderá ser usado apenas para o setor de serviço

Cronograma das reduções no consumo dos HCFCs.

O potencial de aquecimento global (GWP) do metilal é insignificante, assumindo apenas 3/5 partes do GWP de pentanos. Já em potencial de danos à camada de ozônio o patamar alcançado pelo metilal é de zero, por não conter qualquer átomo halogênio.

Estável termicamente por 7 dias a 200° C, o metilal não forma peróxidos e é estável, como todo acetal, em condições neutras e básicas, podendo hidrolizar em condições ácidas aquosas. Apesar disso, o metilal apresenta taxa muito baixa de hidrólise: após um ano num pH de 4, não há traços de hidrólise do metilal. O metilal é disponível em dois grades, de qualidade pura e de qualidade anidro. Veja tabela 3 abaixo.

Tabela 3 – Grades disponíveis do metilal

Componente	Qualidade pura	Qualidade anidro
Metilal	99,5% mínimo	99,9% mínimo
Metanol	< 0,05%	< 0,05%
Formaldeído	< 0,0005%	< 0,005%
Água	< 0,5%	< 0,03%

O metilal é inteiramente miscível com qualquer polioli, inclusive poliésteres aromáticos, sendo um forte redutor de viscosidade. Esse potencial depende também da viscosidade do próprio polioli: quanto mais alta a viscosidade, mais alta a redução. Veja a tabela 4 abaixo.

Tabela 4 – Efeito do metilal na viscosidade de blendas com polióis

Composição (% w/w)		Viscosidade (mPa.s)	
Poliol	Metilal	Tercarol 8092 (a 20° C)	Poliol (a 22° C)
100	0	21840	930
98	2	8740	700
96	4	4566	500
94	6	3183	380
92	8	1416	300
90	10	448	235
85	15	361	140

Blendas de polióis com metilal podem apresentar altos índices de ponto de fulgor em câmara fechada, sendo que o ponto de fulgor depende também da viscosidade e natureza do polioli: quanto mais altas suas viscosidades, mais altos seus pontos de fulgor. Veja na tabela 5 abaixo alguns resultados de ponto de fulgor para determinadas blendas.

**Tabela 5** – Pontos de fulgor em câmara fechada para blendas de polióis com metilal

Blenda % (w/w)		Ponto de fulgor (câmara fechada) (° C) com				
Poliol	Metilal	Poliol *	Teracarol 8092 **	Terate 2033	Terate 2541	Terate 7541
100	0					
99.5	0.5	> 70.0				
99	1	48.0		> 70.0	> 70.0	70.0
98.5	1.5	39.0		58.0	56.0	47.0
98	2	25.5	45.0	53.0	37.0	35.5
96	4	9.0	31.5			
94	6	2.0	22.0			
92	8	-3.0	12.5			
90	10	-10.0	7.5			

\* Viscosidade a 22° C: 930 mPa.s

\*\* Viscosidade a 25° C: 14500 mPa.s

O ponto de fulgor das blendas de metilal com poliol em câmaras abertas apresenta valores muito mais alto, tanto em espumas de spray (ponto de fulgor de 64° C) como em painéis (ponto de fulgor de 68° C), em relação às mesmas blendas em câmaras fechadas.

Em termos de combustibilidade, testes confirmam que somente a partir da proporção de 10% as blendas de metilal com polióis tende a sofrer ignição (apenas dos vapores), sendo que a 12% a ignição (também dos vapores) é auto-extinguível e a partir de 14% a queima é contínua. A classificação da blenda na Europa não é como produto inflamável porque, embora o ponto de fulgor da mistura esteja entre 21° C e 55° C, ela não contribui para a combustão.

O metilal também é miscível com isocianatos. Os pontos de fulgor em câmara fechada desse tipo de blenda costumam ser altos com baixa percentagem de metilal e estão na tabela 6 a seguir. Conclui-se que as blendas com polióis apresentam maior flamabilidade que as com isocianatos.

**Tabela 6** – Pontos de fulgor em câmara fechada de blendas de metilal com isocianato

Isocianato Suprasec 5025	Metilal	Ponto de fulgor em câmara fechada (° C)
99,5	0,5	> 70,0
99,0	1,0	46,0
98,5	1,5	29,0
98,0	2,0	23,0
97,5	2,5	18,0
97,0	3,0	18,0
96,5	3,5	8,0
96,0	4,0	4,0

O metilal pode ser combinado com outros agentes de expansão, como o pentano, o ciclopentano, o HFC-365mfc e o HFC-245fa. Suas principais vantagens dizem respeito

à miscibilidade, fluidez, pressão de vapor, uniformidade da espuma, tamanho das células, condutividade térmica, adesão e custo.

Com pentano, o metilal melhora a miscibilidade e a uniformidade da espuma, diminuindo o número de vazios, crateras, etc. O metilal também reduz o tamanho das células e torna a mistura do poliol, isocianato e agentes de expansão muito mais fácil nos cabeçotes. No processamento, o metilal com pentano torna-se mais fluido, adere melhor a superfícies metálicas e apresenta condutividade térmica mais baixa (próxima à do ciclopentano). Outro efeito relevante na mistura de metilal com pentano é a redução da pressão de vapor, cujos índices estão na tabela 7 abaixo. Note-se que o fenômeno de redução da pressão ocorre mesmo quando a pressão do metilal é mais baixa que a do pentano.

**Tabela 7** – Pressões de vapor da mistura de metilal com pentano

Blendas (%w/w)		Pressão de vapor (kPa) (ASTM D 323-modificada)	
n-pentano	metilal	a 25° C	a 50° C
100	0	66,5	156,5
80	20	72,5	168,5
75	25	73,0	170,5
65	35	73,5	173,0
60	40	73,5	173,0
0	100	51,0	128,2

Combinado com ciclopentano, agente que possui ponto de ebulição mais alto, o metilal é geralmente usado para conseguir maior pressão de vapor na espumação. Ao contrário de com o isopentano, porém, esse aumento não é linear, sendo que em baixa percentagem o metilal proporciona, com o ciclopentano,

tanta pressão quanto com o isopentano. Veja na tabela 8 a seguir as pressões de vapor de blendas do metilal com o ciclopentano. Veja também o gráfico 1 a seguir com os patamares de pressão de vapor a 25° C de metilal com ciclopentano comparados com os de isopentano.

Outros efeitos encontrados nas blendas de metilal com ciclopentano são: diminuição da condutividade térmica da espuma, aumento da taxa de espumação da espuma e aumento da resistência à compressão da espuma. No geral, o metilal proporciona com o ciclopentano as mesmas vantagens do que com o pentano.

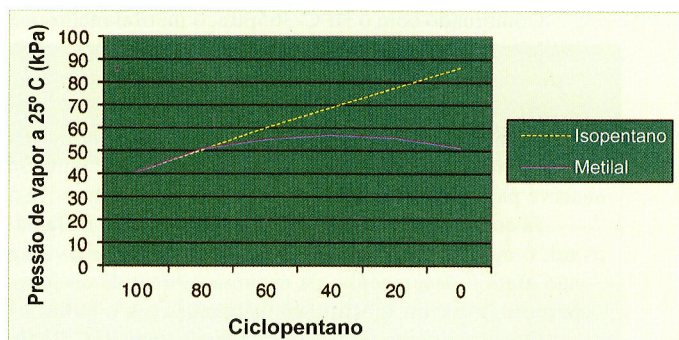


Gráfico 1 – Pressões de valor de metilal combinado com ciclopentano

Tabela 8 – Pressões de vapor de blendas de metilal com ciclopentano

Blendas de ciclopentano com coagente expensor (% w/w)	Pressão de vapor da blenda com o coagente expensor (kPa) (ASTM D-323 modificada)			
	a 25° C		a 50° C	
	Isopentano	Metilal *	Isopentano	Metilal *
100/0	40,8	40,8	100,2	100,2
80/20	50,5	50,8	119,6	120,9
60/40	60,4	55,2	138,4	131,4
40/60	69	57,2	157,3	136,1
20/80	77,8	56,1	175,8	135,4
0/100	86,6	51,8	195,1	126,3

DESIMOLDANTES  
INDUSTRIAIS

PRODUTOS EM  
AEROSOL - SPRAY

A SINC PLASTIC atua há mais de 13 anos na fabricação e comercialização de Desimoldantes industriais, espumas, separadores, entre outros, no segmento dos produtos em spray. A SINC PLASTIC oferece os seguintes produtos: espuma de poliuretano, espuma de poliestireno, espuma de polipropileno, espuma de polietileno, espuma de poliolefinas, espuma de poliolefinas e produtos auxiliares.

SINC PLASTIC

Combinado com o HFC-365mfc, o metilal melhora o isolamento térmico e, em baixas percentagens, não afeta o desempenho da espuma submetida ao fogo.

Ainda em flamabilidade, as blendas de polioli com HFC-365mfc (sem HFC-227ea) e de polioli com metilal apresentam desempenhos similares. O metilal também serve para reduzir custos.

Já com respeito ao HFC-245fa, produto não inflamável, o metilal proporciona pontos de fulgor aceitáveis e não afeta o desempenho da espuma submetida ao fogo, permitindo assim substituí-lo na blenda com o polioli.

O melhor ponto de fulgor da blenda com HFC-245fa não é alcançada com o nível mais baixo de metilal. Na mistura, a principal vantagem do metilal é a redução de custo.

O metilal pode ser utilizado na fabricação de blocos de espuma, painéis, isolamento em refrigeração, bóias, isolamento em caminhões, sistemas spray, isolamento de tubos, espumas flexíveis moldadas e pele integral, assim como em espumas monocomponente.

**Arinos: o Metilal como agente expander de espumas de poliuretano (Felipe Janunci)**

O metilal, produto a ser distribuído pela Arinos-Univar (Osasco, SP), do grupo Univar (São Paulo, SP), é uma das opções ao HCFC-141b.

Segundo Felipe Janunci, especialista químico da empresa, cujo trabalho consistiu em esmiuçar o resultado de testes de uso do produto em diversas aplicações de espuma rígida e flexível, dentre outras, diversos fatores contribuíram para a escolha do metilal: o zero ODP (potencial de dano à camada de ozônio) e baixo GWP, as propriedades da espuma (estabilidade térmica dimensional, isolamento térmico, densidade e processabilidade) e critérios de ordem comercial (idoneidade do fabricante, custo e possibilidade de fornecimento imediato).

As aplicações do novo agente de expansão no mercado são inúmeras, abrangendo desde espumas pele integral e microcelular, rígidas, semirrígidas e espumas flexíveis.

Segundo Janunci, foram enfrentados diversos desafios durante o desenvolvimento de produtos com metilal, os mais importantes com respeito à estabilidade térmica dimensional, propriedades físicas e manutenção de baixa flamabilidade.

Como resultado, constatou-se a fácil conversão dos sistemas para pele integral, flexível moldado e rígido estrutural, os bons resultados dos testes e o desenvolvimento de novos aditivos.

Antes de entrar nas fórmulas propriamente ditas, Janunci diferenciou, por características desejadas, vários tipos de espuma de PU. A tabela 1 mostra como são diversos os requisitos críticos esperados para espumas de poliuretano de vários tipos.

**Tabela 1** – Características críticas desejadas para diversos tipos de espuma

Tipo de espuma	Aplicação	Características críticas
Pele integral e espuma microcelular	Flexível	Toque, superfície
	Solado de sapatos	Boa resistência mecânica
	Rígido estrutural	Superfície, dureza
	Semi-flexível	Aspecto, toque
Espumas rígidas	Refrigeração comercial	Isolamento, estabilidade dimensional
	PIR	
	Garrafa térmica	
	Bloco	Isolamento, estabilidade dimensional, adesão
	Spray	
	Painel	
Caminhão frigorífico		
Espumas semirrígidas	Embalagem	Absorção de impacto
	Quebrassol	Aspecto, toque
Espumas flexíveis	Flexível moldado	Superfície, toque
	Hipersoft bloco	Aspecto, toque
	Viscoelástico moldado	Resiliência, aspecto, toque
	Viscoelástico bloco	

## FORMULAÇÕES

Para produzir espuma rígida de PU para refrigeração comercial (rígido injeção), rígido descontínuo, garrafas térmicas, caminhão frigorífico, aquecedores solares e para spray, o especialista da Arinos-Univar desenvolveu 7 formulações, com os componentes necessários e quantidade para produzir espuma de poliuretano com metilal e HCFC-141b. Os resultados das medições e dos ensaios físicos das espumas resultantes estão na Tabela 2 abaixo.

Cada uma das fórmulas ensaiadas pela Arinos-Univar fez uso de equipamentos específicos e ocasionou fenômenos variados. Alguns deles:

- em espumas para refrigeração comercial (1), redução da resistência à compressão, densidade moldada maior e maior fator K com metilal em comparação com HCFC-141b
- em blocos de rígido descontínuo (2) e garrafas térmicas (3), constatou-se uma redução na resistência à compressão e um aumento no fator K
- para espumas para caminhões frigoríficos (4), aquecedores solares (5) e rígidas para spray (6), foi também constatada uma redução na resistência à compressão com metilal e um aumento no fator K, além de aumento na densidade.

Comparativamente a outros agentes expansores ditos ecológicos, os resultados de fator K foram semelhantes.

Como conclusões gerais, Janunci explicou que, para espumas rígidas, os maiores desafios referiam-se a fator K,

Tabela 2 – Espumas rígidas: resultados de medições e ensaios físicos das formulações da Tabela 2

Resultados	Agente expander	Densidade de núcleo (kg/m <sup>3</sup> )	Resistência à compressão * (kPa)	Estabilidade dimensional +70° C ** (%)	Estabilidade dimensional *** -20° C (%)	Estabilidade dimensional **** +70° C (%)	Estabilidade dimensional ***** -20° C (%)	Espessura máxima (+70° C / -20° C)	Espessura mínima (+70° C / -20° C)	Fator K (mW/mK)
1 Refrigeração comercial (Rígido injetado)	Metilal	40,6	182,6 / 183,5	+1,67 / -0,81	+0,41 / -0,01	-0,90 / +0,05	+0,28 / -0,03	+4,78 / -0,92	+0,13 / -0,28	23,66
	HCFC-141b	38,2	195,3 / 197,7	+6,97 / -0,24	-0,16 / -0,01	-0,81 / -0,31	-0,59 / -0,14	+0,73 / -5,87	-0,25 / -0,52	22,70
2 Bloco de rígido descontinuo	Metilal	43,0	262,9 / 211,8	-0,90 / -0,04	-0,08 / -0,02	-1,11 / -0,52	-0,32 / -0,06	-2,85 / -6,26	+1,18 / -0,12	25,1
	HCFC-141b	43,7	276,5 / 243,1	-1,19 / -0,09	+0,53 / -0,11	-0,44 / -0,01	-0,32 / +0,05	-6,31 / +6,21	-0,91 / -0,05	22,23
3 Garrafa térmica	Metilal	43,0	262,9 / 211,8	-0,90 / -0,04	-0,08 / -0,02	-1,11 / -0,52	-0,32 / -0,06	-2,85 / -6,26	+1,18 / -0,12	24,20
	HCFC-141b	43,7	276,5 / 243,1	-1,19 / -0,09	+0,53 / -0,11	-0,44 / -0,01	-0,32 / +0,05	-6,31 / +6,21	-0,91 / -0,05	22,83
4 Caminhão frigorífico	Metilal	41,33	210,3 / 172,1	-0,64 / -0,18	+0,04 / -0,02	-0,67 / -0,22	+0,04 / +0,03	-2,24 / +0,12	+1,82 / +0,04	24,59
	HCFC-141b	39,8	213,2 / 174,4	-0,58 / -0,16	+0,03 / -0,01	-0,56 / -0,19	+0,03 / +0,01	-4,11 / +0,09	+2,32 / +0,01	22,50
5 Aquecedor solar	Metilal	42,8	210,8 / 236,8	-0,31 / -0,29	-0,10 / -0,06	-0,41 / -0,28	-0,07 / -0,04	-0,57 / -0,27	-0,55 / -0,23	24,89
	HCFC-141b	41,2	217,7 / 249,9	+0,85 / -0,11	+0,25 / +0,06	-0,35 / +0,03	+0,10 / +0,03	-4,31 / +0,21	-0,18 / +0,04	22,57
6 Rígido spray	Metilal	31,5	181,9 / 194,3	-0,62 / -0,17	+0,05 / -0,03	-0,65 / -0,21	+0,05 / +0,04	-2,17 / +0,16	+1,76 / +0,05	23,15
	HCFC-141b	28,6	183,5 / 198,6	-0,56 / -0,15	+0,04 / -0,01	-0,54 / -0,18	+0,04 / +0,01	-3,98 / +0,12	-0,18 / +0,04	21,03

\* 10% Transversal/ Paralelo

\*\* (lado 1 máximo/ lado 1 mínimo) \*\*\* (lado 1 máximo/ lado 1 mínimo) \*\*\*\* (lado 2 máximo/ lado 2 mínimo)

\*\*\*\*\* (lado 2 máximo/ lado 2 mínimo)



**PR III DO BRASIL LTDA.**

A **Petroquímica Rio Terceiro** é um dos principais produtores de TDI no Mercosul, que se distingue pela qualidade de seus produtos e serviços, além do cuidado especial com a cadeia de suprimentos.

A **PR3 do Brasil** comercializa e distribui de forma eficiente TDI e Polioliol em todo o território Brasileiro.

A **PR3 do Brasil** agradece a todos que reconhecem o nível de qualidade de nossos serviços bem como a dedicação e profissionalismo que sempre dispomos aos nossos clientes.

**Obrigado e continuem contando conosco.**

**PR3 do Brasil Ltda.**  
**Rua Arizona, 1.349 – São Paulo - SP**  
**Tels.: (11) 3488-1907 - (11) 3488-1919**

densidade e flamabilidade, sendo que os aspectos positivos verificados foram: melhoria de propriedades em sistemas base água, estabilidade no sistema e no produto, e o uso de novos aditivos no mercado de matérias-primas.

O mesmo método foi utilizado para formulações de espumas flexíveis de poliuretano (flexível moldado, viscoelástico de bloco e viscoelástico moldado). A tabela 3 a seguir elenca os resultados obtidos nos testes com essas formulações.

Já no caso das espumas flexíveis, Janunci informou que os principais desafios enfrentados diziam respeito à resistência ao rasgo e flamabilidade, resultado como aspectos positivos a produção de espumas mais abertas (o que facilita a quebra da célula), a estabilidade dos sistemas formulados e a necessidade

de poucos ajustes de formulação.

Para pele integral, a Tabela 4 resume os resultados verificados. Segundo Janunci, as propriedades das espumas com um e outro agente expensor foram semelhantes.

Como conclusões para a pele integral, Janunci disse que o maior desafio foi a flamabilidade da espuma. Como aspectos positivos, ele elencou a menor viscosidade, a menor formação de bolhas, a melhor formação de pele, a necessidade de poucos ajustes de formulação e a estabilidade em sistemas formulados.

A tabela 5 abaixo expressa os principais resultados de ensaios físicos realizados em formulações de sistemas de solados com metilal e HCFC-141b em sistemas da casa de sistemas Quimiuretanos Zadro (México).

**Tabela 3 – Espumas flexíveis: resultados de medições e ensaios físicos das formulações da tabela 4**

Resultados	Agente expensor	Densidade sem pele (kg/m <sup>3</sup> )	Resiliência (%)	Tensão de ruptura (kPa)	Resistência ao rasgo (N/mm)	Alongamento (%)	Deformação a 50% (%)	IDL 25% (N)	IDL 40% (N)	IDL 65% (N)
7 Flexível moldado	Metilal	38,3	46	126,8	575,5	128,6	9,83	151	233	527
	HCFC-141b	40,1	46	130,9	614,5	123,8	11,0	150	236	536
8 Viscoelástico de bloco	Metilal	42,5	6	63,6	267,9	284,3	0,61	35	49	92
	HCFC-141b	36,0	6	77,7	378,0	234,3	0,94	41	58	105
9 Viscoelástico moldado	Metilal	46,7	10	109,2	545,3	461,0	3,6	31	43	72
	HCFC-141b	48,6	12	101,4	518,2	494,8	3,7	36	46	73

**Tabela 4 – Pele integral: resultados de medições e ensaios físicos das formulações**

Resultados		Metilal	HCFC-141b
Peça inteira			
Densidade moldada	kgm <sup>3</sup>	356,7	348,6
Dureza	Shore A	50	52
Resiliência	%	35	34
Espuma interna			
Densidade interna	kgm <sup>3</sup>	265,3	244,2
Tensão de ruptura	kPa	241	238
Alongamento	%	63	66
Resistência ao rasgo	N/mm	1090	1150
Deformação (50%)	%	21	19
Pele da peça			
Tensão de ruptura	kPa	980	975
Alongamento	%	78	77
Resistência ao rasgo	N/mm	3810	3780

**Tabela 5 – Sistemas para solados: resultados de ensaios físicos**

Propriedade	Todos os tipos	R-095	R-096	R-099	QZCT15	Método de teste
Tipo		SPORT	TRAVEL	RIGID	SEMIRRÍGIDO	
Agente expansor	HCFC-141b	Metilal	Metilal	Metilal	Metilal	
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	<450	450	450	400	400	53420 D-792
Resistência ao cisalhamento (kgf/cm)	>6*	25,4	41,6	n/a	n/a	53507 D-624
Resistência à abrasão (mg máximo)	<350	161,3	242,3	96,5	232,8	42516 D-1044
Resistência à flexão (% 30,000 ciclos)	<200	0	0	n/a	n/a	53543 D-1052

Como conclusão de todas as formulações e ensaios, Janunci explicou que, em sua grande maioria, o uso de metilal como substituto ao HCFC-141b requer mudanças nas formulações, proporcionando resultados que o indicam para esse uso. Apresentando bom desempenho, o metilal pode, segundo Janunci, ser utilizado sem grandes modificações nas fórmulas, melhorando inclusive algumas propriedades de sistemas de espuma rígida. Estável nos sistemas e na espuma, o metilal caracteriza-se também por não formar ácidos. Comercialmente, Janunci salientou a imediata disponibilidade do produto, ao contrário dos agentes expansores de 4ª geração (HFOs), e o baixo custo comparativo (os HFOs deverão custar, segundo Janunci, de 5 a 6 vezes mais do que o HCFC-141b).

**PNUD: o metilal como agente expansor na fabricação de sistemas de espuma de poliuretano – Uma avaliação para a aplicação em projetos de conversão tecnológica (Bert Veenendal)**

O Projeto Piloto de Validação do Metilal com Agente Expansor na Produção de Espumas de Poliuretano, o segundo desenvolvido no Brasil, integra as ações brasileiras para a proteção da camada de ozônio, coordenadas pelo Ministério do Meio Ambiente. Foi avaliada a aplicabilidade do metilal em 18 aplicações nos setores de espumas rígidas e flexíveis, enfatizando-se também os aspectos de segurança do produto, riscos à saúde, propriedades físicas e aspectos econômicos (custos e viabilidade de implantação comercial).

O estudo contou com a participação do Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento, PNUD, na implementação do projeto, avaliação dos resultados e custos envolvidos no processo de conversão e ainda, nas conclusões do estudo. A Arinos-Univar (Osasco, SP) ficou a cargo da preparação de formulação e condução de teste sobre as propriedades físico-químicas das espumas de PU resultantes

dos sistemas utilizando metilal como agente expansor e a belga Lambiotte pela apresentação das propriedades físico-químicas do produto.

Os resultados permitiram concluir que, embora o produto não apresente efeitos adversos à saúde e ao meio ambiente, a sua flamabilidade requer atenção para sua utilização como agente expansor. O consultor do PNUD, Bert Veenendal, apresentou recomendações para as casas de sistema como utilizar equipamentos pessoais de proteção apropriados, recipientes fechados utilizando nitrogênio seco, equipamentos à prova de explosão, equipamentos e tambores aterrados, ventilação apropriada e adequação às regulações locais. Também devem ser observados o Sistema Globalmente Harmonizado de Rotulagem, o GHS, e as orientações da Ficha de Dados de Segurança da Substância. Os sensores de emissão de vapor para o metilal devem possuir alarme regulado para 20% (aproximadamente igual ao valor do limite de tolerância – TLV do gás). Para usuários finais, as recomendações são a utilização de equipamentos pessoais de proteção adequados, equipamentos e tambores aterrados, ventilação apropriada e adequação às regulações locais e internacionais e também, sensor de emissão de vapor para o metilal regulados para 20%.

Quanto às suas propriedades, o metilal pode substituir o HCFC-141b com propriedades idênticas ou melhores tanto em espuma para espumas flexíveis moldadas, rígidas para aplicações em spray e rígidas para outros usos. No caso destas últimas, o metilal pode substituir o HCFC-141b com valores de isolamento de 5 a 15% menores, sem causar ataque ao liner nem produzir outras propriedades relevantes. O metilal é aceito em usuários de formulações que já testaram o produto.

Veenendal ateu-se também aos custos de conversão. Para casas de sistema e usuários finais, os custos<sup>2</sup> envolvem a instalação de monitores de vapor, sistema de prova de explosão, injetores de de nitrogênio para inertização da mistura, pacotes de retrofit para PIP (Pour in Place) ou Spray, pacotes de retrofit para injetoras de alta e baixa pressão LPD/HDP, picnômetro (aparelho de ensaio de células fechadas) e aparelho de ensaio de fator K.

Como conclusões, Veenendal destacou que o metilal é uma das alternativas válidas para a substituição do HCFC-141b como agente expansor na produção de PU e que as conversões devem ser feitas, preferencialmente, via casas de sistema e respeitando as regulações locais referentes à utilização de substâncias inflamáveis. Alguns cuidados devem também ser tomados quanto à compatibilidade química, a densidade mínima e as recomendações em termos de saúde, segurança e efeitos no meio ambiente.

1) O Brasil desenvolveu dois projetos pilotos no âmbito do Protocolo de Montreal: o Projeto Piloto de Validação do Metilal com Agente Expansor na Produção de Espumas de Poliuretano e o Projeto Piloto de Validação do Formiato de Metila com Agente Expansor na Produção de Espumas de Poliuretano

2) Maiores detalhes sobre os custos de conversão podem ser obtidos em <http://www.protocolodemontreal.org.br/eficiente/repositorio/Seminario%20Metilal/643.pdf>