

Programa Brasileiro de Eliminação dos HCFCs - PBH

Tecnologias alternativas
para espumas



Atuação Responsável[®]
Compromisso com a sustentabilidade

 **ABIQUM**

QUÍMICA PRESENTE NA CONSTRUÇÃO DO FUTURO.

**Elaborado pelo Grupo de Trabalho HCFC
da Comissão Setorial de Poliuretano da Abiquim composto por:**

Patrícia Gómez – Arkema

Marcos Fernandes Carreiro - Basf

Fernanda Porto – Covestro

Paulo Altoé – Dow

Ana Beatriz Buchhorn Nascimento – Chemours

Denise Graça – Chemours

Fernando Tanaka - Honeywell

Anderson Guedes – Huntsman

Giuseppe Santanché – Purcom

Marcelo Ferracin – Purcom

Mário Sérgio Avezú - Solvay

Tecnologias alternativas de espuma

As espumas são usadas em uma ampla variedade de aplicações onde competem com outros tipos de produtos de isolamento e outras aplicações. As duas tabelas a seguir são reproduzidas do Relatório Especial do IPCC / TEAP 2005 sobre Ozônio e Clima e indicam os principais usos e produtos alternativos em aplicações de isolamento e não-isolamento:

Espumas e Outros Produtos para Aplicação de Isolamento

Tipo de Espuma		Áreas de Aplicação							
		Refrigeração & Transporte			Construções & Serviços de Construção				
		Aplicações Domésticas	Outras Aplicações	Equip. Refrigerados & Transporte	Isolamento de Paredes	Isolamento do Telhado	Isolamento do solo	Isolamento da tubulação	Câmaras Frigoríficas
Poliuretano	Tubulação	✓	✓	✓	✓			✓	
	Placas				✓	✓	✓		
	Painéis Cont.			✓	✓	✓			✓
	Painéis Desc.			✓	✓	✓			✓
	Bloco Cont.			✓		✓		✓	✓
	Bloco Desc.			✓				✓	✓
	Spray		✓		✓	✓		✓	
	Um-Componente				✓	✓			✓
Poliestireno Extrudado	Placas			✓	✓	✓	✓	✓	✓
Fenólico	Placas				✓	✓			
	Painéis Desc.				✓	✓			✓
	Blocos Desc.							✓	✓
Poliétileno	Placas						✓		
	Tubulação							✓	
Fibra Mineral		✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓

✓ uso do tipo de espuma

Espumas e outros produtos para aplicações de não-isolantes

Tipo de Espuma		Áreas de Aplicação					
		Transporte		Conforto		Embalagem	Flutuação
		Assentos	Segurança	Roupa de Cama	Móveis	Alimentos & Outros	Marine & Lazer
Poliuretano	Blocos Desc.	✓		✓	✓	✓	
	Moldado	✓			✓	✓	
	Pele Integral		✓		✓	✓	
	Tubulação						✓
	Blocos Cont.			✓	✓	✓	✓
	Spray						✓
Poliéstereno Extrudado	Folha					✓	
	Placa						✓
Polietileno	Placa					✓	✓

✓ uso do tipo de espuma

Fibra Mineral (incluindo fibra de vidro e produtos de lã de rocha) continua a ser o isolante térmico de maior uso sendo o preço a principal razão de escolha. Os produtos de espuma foram ocupando esta posição desde a década de 1960 em uma série de aplicações que vem ganhando importância ao longo do tempo. O crescimento se deve a disponibilidade de novas tecnologias e inovações.

A busca de agentes de expansão alternativos no setor de espumas começou com a eliminação dos CFC's e agora continua com a dos HCFC's.

1. Espumas de Poliuretano

Em espumas isolantes, adicionalmente à expansão física da mistura reativa, o agente de expansão tem um papel crítico no desempenho isolante.

O agente de expansão deve permanecer nas células fechadas da espuma e ter uma baixa condutividade térmica gasosa. Ele também deve ser seguro para uso (baixa toxicidade e

controle de inflamabilidade) e possuir o melhor custo benefício para o processo produtivo. Estas considerações explicam por que o HCFC-141b era uma das opções preferidas para substituir o CFC-11, em países em desenvolvimento, e por isso que o HFC-245fa e HFC-365mfc (normalmente misturado com HFC-227ea para reduzir a inflamabilidade, 7 ou 13% em peso) são amplamente utilizadas nos países desenvolvidos.

A tabela abaixo ilustra as propriedades dos HCFCs e HFCs atualmente em uso (*)

	HCFC-141b	HFC-134a	HFC-245fa	HFC-365mfc	HFC-227ea
Fórmula Química	CCl ₂ FCH ₃	CH ₂ FCF ₃	CF ₃ CH- 2CHF ₂	CF ₃ CH ₂ CF- 2CH ₃	CF ₃ CHF- CF ₃
Peso Molecular	117,0	102,0	134,0	148,1	170
Ponto de Ebulição (oC)	31,9	-26,2	15,3	40,2	-18,5
Condutiv. do Gás (mW/mK at 10oC)	8,8	12,4	12,0 (20oC)	10,6 (25oC)	11,6
Limites Inflamáveis no ar (vol.%)	5,6 – 17,7	Nenhum	Nenhum	3,6-13,3	Nenhum
GWP (100 Yr.) (#)	782	1.300	858	804	3.350

(*) TAPXX/8 Maio 2009 (#) IPCC 2014 – WG1AR5 Cap. 8

2. Alternativas estabelecidas de HFC e HCFC

2.1 Hidrocarbonetos

Desde o início de 1990 hidrocarbonetos têm sido a rota preferida para substituir os HCFCs e HFCs. A tecnologia evoluiu inicialmente a partir do uso do n-pentano ou ciclo-pentano, ambos com aproximadamente 100% de pureza, para posteriormente se combinar com outros hidrocarbonetos, em particular o isopentano e isobutano. Estas misturas fornecem uma maior pressão de vapor na célula de espuma de PU e permitem a redução da densidade aplicada da espuma. Hoje, os hidrocarbonetos se tornaram a tecnologia mais amplamente aplicada no mundo para espumas de PU. Uma exceção importante é o “spray” de espuma de poliuretano, pois hidrocarbonetos são inflamáveis e, portanto, não são uma opção por razões de segurança.

A utilização desta tecnologia requer a instalação de uma área para armazenamento, com tanque de estocagem (aéreo ou subterrâneo) ou ainda para a armazenagem de tambores de HC, linha de distribuição, estação de pré-mistura e sensores de emissão e ventilação/exaustão, tanto na área de armazenamento quanto na área de produção, de modo a garantir

a operação segura. Embora adequado para instalações com grande volume de produção, a tecnologia não é economicamente viável para se aplicar em pequenas e médias empresas, devido ao alto custo de conversão em equipamentos.

A condutividade térmica gasosa dos HCs são mais altas, e em consequência disso resultam em espumas rígidas de PU expandidas com condutividades térmicas da ordem de 5% superiores aos das espumas à base de HFC. Em um refrigerador padrão de tamanho médio, isso se traduziria, numa base comparável, a um aumento no consumo de energia da ordem de 3%. Hoje em dia, espumas de PU à base de HC foram otimizadas e seu desempenho de isolamento, expresso por condutividade térmica da espuma, é muito próximo aos de espumas à base de HFCs.

2.2 Dióxido de Carbono (Água)

O dióxido de carbono derivado da reação química entre isocianato e água é muitas vezes considerado como uma rota para substituir os HCFCs e HFCs, porém as espumas resultantes apresentam propriedades de isolamento inferiores. Uma limitação adicional é a permeabilidade relativamente elevada do CO₂ através das paredes das células de poliuretano. Para evitar o encolhimento da espuma, densidades aplicadas precisam ser relativamente mais altas. Isso tem um efeito negativo importante, que é o incremento sobre os custos operacionais, além do valor de isolamento térmico que é inferior (ao redor de 24 mW/mK @ 24°C).

A expansão de espumas rígidas utilizando CO₂ oriundo da reação entre isocianato e água exige certos cuidados de processo. Por exemplo, para as aplicações nas quais a espuma deve apresentar uma boa adesão a chapas metálicas, recomenda-se que seja implementado um rígido e controlado aquecimento dos moldes e prensas.

O dióxido de carbono pode também ser adicionado diretamente como um agente de expansão físico. O uso de CO₂ supercrítico, cuja tecnologia tem sido usada satisfatoriamente no Japão, pode ter alcançado uma participação de até 10% de todas as aplicações de espuma de spray. No entanto, não está claro se a tecnologia ainda tem espaço para crescer ou não.

No caso de espumas de pele integral, o valor de isolamento térmico não é uma preocupação. Para aplicações automotivas, por exemplo, em volantes, os OEMs (Original Equipment Manufactures) muitas vezes definem as características dos agentes de expansão que devem ser aplicados. Alguns deles especificam CO₂ (água), mas o HCFC-141b e HFC-134a também são utilizados. No caso de expansão com CO₂ (água) a aplicação de revestimento no molde é frequentemente usada para dar melhores propriedades à pele.

Em espumas de pele integral e solados, o agente de expansão contribui para a formação de pele, através da maior condensação de gás sob as altas pressões de compactação do material e temperaturas do molde relativamente baixas. Sistemas soprados com água (CO₂) apresentam formação de pele menos espessa comparada com sistemas base HCFC.

Para espumas microcelulares (solados, batentes de amortecedores), existe um uso massivo de CO₂ (água), como agente de expansão tanto com polióis poliésteres quanto com polióis poli éteres. O objetivo é melhorar a formação da pele e consequentemente aumentar a resistência à abrasão da superfície usada.

2.3 HFC 365/227

Por HFC 365/227 entendemos as misturas binárias de HFC 365mfc e HFC 227ea. São hidrofluorcarbonetos da terceira geração, sem potencial de destruição da camada de ozônio (ODP = 0), porém com alto potencial de aquecimento global. Essas misturas podem ser usadas para expansão de todos os tipos de espumas de poliuretano, notadamente para espumas rígidas e espumas aplicadas por spray, para isolamento térmico. Espumas produzidas com HFC 365/227 têm uma estrutura celular fina com boas propriedades de isolamento, estabilidade e uma boa resistência à compressão.

O HFC 365/227 não tem ponto de fulgor (ISO 1516/1523) e não está sujeito à regulamentação de líquido inflamável. Contudo, considerando que essas misturas não são azeotrópicas, as composições podem mudar durante o manuseio se não forem tomados os cuidados necessários, tornando-se assim, inflamáveis. Por exemplo, para uma mistura com concentração menor do que 5% em massa de HFC 227ea o líquido se torna inflamável. O HFC 365mfc puro tem um ponto de fulgor inferior a -27°C e é difícil de inflamar. A energia mínima de ignição é de cerca de 50 vezes superior ao do n-pentano e é de 10,4 mJ (25°C, 8% em Volume ar a 1 bar). Os limites de explosão em condições normais, no ar seco são: limite inferior de explosividade (LEL) de 3,6% em volume no ar e limite superior de explosividade (UEL) 13,3% em volume no ar.

O HFC 365/227 tem estabilidade térmica e química maior do que a do HCFC 141b. Ele não deve ser exposto a compostos alcalinos fortes ou metais alcalinos. Sob altas temperaturas e pressões, reações perigosas são possíveis com metais reativos como zinco, alumínio e suas ligas, magnésio, bem como com o ar.

Torna-se necessário destacar que esses produtos, atualmente, estão sendo regulados na Europa e Estados Unidos e, portanto, não devem ser considerados uma solução de longo prazo.

2.4 Formiato de metila

O "Formiato de Metila – (FM)" é um éster orgânico com estrutura molecular "C₂H₄O₂". Devido ao seu baixo ponto de ebulição (31,5°C) e por não possuir hidrogênio ativo que possa reagir com grupamentos isocianato, é considerado um agente de expansão físico para espumas de poliuretano.

A molécula começou a ser utilizada no ano 2000 como opção de zero ODP e baixo GWP para a eliminação dos HCFCs. Nesta época ele era utilizado apenas em espumas rígidas para isolamento térmico e a partir de 2005 começou a ser utilizado para todas as outras tecnologias de espumas de poliuretano tais como: semi-rígidos, flexíveis, flexíveis moldados, elastômeros e espumas de pele integral.

No estado puro o Formiato de Metila é um líquido inflamável que possui excelente miscibilidade com polióis e isocianatos e quando adicionado aos mesmos podem manter estas misturas inflamáveis, a não ser que os percentuais sejam muito baixos. É recomendado que seja feita análise de ponto de fulgor do produto final para se determinar as condições seguras de manuseio, transporte e processabilidade. A classificação de inflamabilidade de polióis formulados é realizada pelo fornecedor de sistemas de poliuretano seguindo a legislação em vigor.

As adequações necessárias nos equipamentos devido à inflamabilidade e à potencial corrosividade do sistema de poliuretano com formiato de metila devem ser avaliadas pelo fornecedor de sistema em conjunto com a empresa interessada e realizada pelo fabricante do equipamento que terá competência técnica para efetuar as adaptações.

2.5 Metilal

Em diferentes conferências internacionais sobre agentes de expansão e formação de espuma, processos e, particularmente, na 8ª Conferência, realizada em Munique em maio de 2006, foi descrito o uso do Metilal como agente de expansão.

O Metilal, a temperatura ambiente é um líquido claro e inflamável. Quando adicionado aos polióis ou isocianatos, forma misturas inflamáveis em concentrações superiores a 2% em massa de metilal. É recomendado que seja feita a análise de pontos de fulgor do produto final para se determinar as condições seguras de manuseio, transporte e processabilidade.

As adequações necessárias nos equipamentos e instalações físicas devido à inflamabilidade do sistema de poliuretano com metilal devem ser avaliadas pelo fornecedor de sistema

em conjunto com a empresa interessada. As adequações nos equipamentos devem ser realizadas pelo fabricante que terá competência técnica para efetuar as adaptações.

O Metilal, como agente de expansão surgiu como alternativa para HCFCs ou HFC normalmente expandido em conjunto com hidrocarbonetos, para aplicações de espumas rígidas em geral.

O Metilal melhora a miscibilidade do pentano, facilita a mistura no cabeçote, a uniformidade da espuma, otimiza a fluidez e reduz o tamanho de célula com consequente melhoria no isolamento térmico. O TLV de 1.000 ppm (TWA) é relatado (ACGIH (TLV), 1998).

2.6 HFOs

Nos últimos anos, uma nova família de agentes de expansão para espumas de PU foi proposta pelos principais fabricantes internacionais de compostos halogenados. Estes HFOs estão sendo promovidos como substitutos do HFC's e apresentam ODP baixos ou próximos de zero e GWP muito baixos:

HFO 1233zd: O HFO 1233zd possui um baixíssimo potencial de aquecimento global (GWP=1). Em escala, o GWP do HFO 1233zd é 99,4% menor do que os HFCs utilizados atualmente na indústria. Sua adoção em massa poderá representar uma substancial melhoria aos impactos ambientais, contribuindo para que aproximadamente 60 milhões de toneladas de CO₂ equivalentes por ano deixem de ser liberados na atmosfera. Este número é equivalente a mais de 11,8 milhões de veículos ao ano. O HFO 1233zd é um agente de expansão de espumas líquido, não inflamável, utilizado em grande escala em Poliuretanos com necessidades de isolamentos térmicos.

Desde abril de 2014, vem sendo produzido e comercializado normalmente nos Estados Unidos, Japão e China, embora ainda não estejam disponíveis comercialmente no Brasil. Nesses países, tem sido aplicado nas áreas de Refrigeração, Freezer, Câmaras Frias, Sprays, Solventes, Containers e Navios LNG como substituto dos HCFC-141b, HCFC-225, HFE-7100, HFE-7200, HFC-245fa, HFC-365mfc, AFA-L1, entre outros.

O ponto de ebulição do HFO 1233zd é de 19°C, esta característica faz que com que sejam necessárias algumas adaptações nas plantas produtivas. Estocagem e processamento em baixa temperatura (ao redor de 15C) e especialmente com uso de cilindros e vasos pressurizados para processamento apropriado.

HFO-1336mzz: é um agente de expansão líquido à temperatura ambiente inofensivo à camada de ozônio, com baixíssimo potencial de aquecimento global e não inflamável. Com base nas características indicadas abaixo, considera-se que o agente de expansão HFO-1336mzz seja um produto de superior desempenho de isolamento, baixo custo de conversão tecnológica e de características diferenciadas de segurança e sustentabilidade, apresentando-se como uma alternativa para a substituição do HCFC-141b, embora ainda não esteja disponível em escala comercial no Brasil. É compatível com os materiais utilizados atualmente. Quando utilizado em conjunto com os HCs reduzem a inflamabilidade da mistura.

As propriedades encontram-se resumidas na tabela seguinte:

Tecnologias Alternativas	HCFC-141b	Hidrocarbonetos			CO2	HFC 365/227 (93/7)	HFC 365/227 (87/13)	Formiato de Metila	Metilal	HFO 1233zd	HFO 1336mz-z-Z
		Isopentano	Ciclo-pentano	N-Pentano							
Fórmula Química	CCl2F-CH3	C5H12	(CH2)5	C5H12	CO2	CF3-CH2-CF2-CH3	CF3-CHF-CF3	C2O2H4	CH2(O-CH3)2	CF3CH=CHC (E)	C4H2F6
Peso Molecular	117	72,1	70,1	72,1	44	149,6	150,9	60	76	130,5	164
Ponto de Ebulição (oC)	31,9	28	49	36,1	-78	30	24	31,3	42	18,5	33
Conduktiv. Térmica do Gás – Lambda (Mw/Mk, 25oC)	10	14	13	15	16,3	10,7	10,9	10,7	14	9,94	10,7
Ponto de Fulgor (oC)	-	- 51	- 37	- 49	-	-	-	- 19	- 18	-	-
Limites de Inflamabilidade no ar (volume %)	5,6-17,7	1,4-7,8	1,5-8,7	1,4-8,0				5-23	2,2-19,9	Nenhum	Nenhum
ODP	0,11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
GWP (100 yr ITH)	782*	<25	<25	<25	1	804/982**	ND*	<1	<25	1	2

Refs: FTOC [2011]; IPCC [2007] e *IPCC 2014 – WG1AR5 Cap. 8 **IPCC 2013 – 5th assessment.