

**Desenvolvimento de pré-polímeros para espumas
monocomponente de poliuretano**

Gonçalo Emanuel Batista Monteiro

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Química

Orientador: Doutora Ana Clara Lopes Marques

Orientador: Engenheiro Sandro Filipe dos Santos Matos

Júri

Presidente: Professor João Carlos Moura Bordado

Orientador: Doutora Ana Clara Lopes Marques

Vogais: Professor António José Boavida Correia Diogo

Dezembro 2014

Esta página foi deixada em branco intencionalmente

If money is your hope for independence you will never have it. The only real security that a man will have in this world is a reserve of knowledge, experience, and ability.

Henry Ford

Esta página foi deixada em branco intencionalmente

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Greenseal Research Ltd, pela oportunidade de realização desta dissertação de mestrado. Gostaria de expressar os meus agradecimentos a quem me acompanhou e tornou esta jornada possível, ao Prof. João Carlos Moura Bordado e Sr. Aster De Schrijver. Queria expressar a minha gratidão à minha orientadora Dr.^a Ana Marques, por tornar possível a realização desta dissertação e pelo seu acompanhamento durante a realização de toda a dissertação de Mestrado. Aos meus colegas e amigos de trabalho Helena Dias, Bruno Sargaço e Carla Ferreira, pelo suporte incondicional e paciência e toda a ajuda que me prestaram neste percurso. E um especial agradecimento ao Sandro Matos, pelo seu incessante suporte durante toda a realização deste trabalho. Um agradecimento à Andreia Cordeiro, pelo trabalho que desenvolveu na preparação de alguns diluentes que foram testados nesta dissertação.

Um agradecimento especial à minha família, ao meu pai, e à minha mãe pelo seu apoio incondicional que me permitiu chegar onde estou hoje, sem eles nada disto seria possível. Por fim, quero agradecer o eterno apoio e suporte à minha menina dos caracóis, que apesar de tudo o que passamos, nunca deixou de acreditar em mim.

Esta página foi deixada em branco intencionalmente

Resumo

As espumas de poliuretano rígidas desempenham um papel importante no isolamento de edifícios, permitindo uma maior eficiência energética e, conseqüentemente, maior competitividade económica. Este tipo de espumas é comercializado em latas de aerossol. São usadas essencialmente na construção civil, tanto por utilizadores profissionais como domésticos. Existe, portanto, uma crescente necessidade de espumas que respeitem as normas de segurança vigentes para a sua aplicação e que sejam seguras, quer para o meio ambiente, quer para os seres humanos.

Este trabalho visa a obtenção de uma espuma com menos de 1% metilendifenil diisocianato (MDI) e diisocianato de tolueno (TDI) monomérico livre, com uma elevada qualidade física e com capacidade de retardação de chama, i.e., que exiba uma classificação B2 segundo a norma DIN 4102-1:1998-05. É pretendido também que as latas com a formulação de espuma de poliuretano desenvolvida apresentem um tempo de prateleira de 12 meses. Para tal, testou-se a incorporação de pré-polímeros e diluentes numa formulação base, de modo a que a espuma gerada vá de encontro aos requisitos citados anteriormente.

Os objectivos traçados inicialmente foram alcançados, através do desenvolvimento de uma formulação, onde foi empregue um diluente não reactivo (NCO=0%), resultante da reacção de 2,4'-TDI com um diol poliéter fosforado e um mono-álcool bromado (PPNR-4). Esta formulação (806) gerou uma espuma de elevada qualidade nos seus parâmetros físicos e foi de encontro aos restantes objectivos traçados.

Foi também possível concluir que pré-polímeros de 2,4'-TDI com um mono-álcool retardante de chama (SAF), resultam numa excelente capacidade de retardação de chama e num teor de isocianato monomérico livre muito reduzido. No entanto, quando diluídos com trietilfosfato (TEP), acarretam problemas de tempo de prateleira e de qualidade da espuma, nomeadamente contracção da espuma e buracos na base da mesma.

Palavras-chave: Pré-polímeros, Diluentes, Poliuretano, Espuma, Rígida

Esta página foi deixada em branco intencionalmente

Abstract

Polyurethane rigid foams play an important role in the insulation of buildings, allowing for a better energy efficiency and, therefore, economic competitiveness. This type of foams is commercialized in aerosol cans. They are essentially used in the construction sector, either by professional and domestic users (DIY). There is, therefore, an increasing need for polyurethane foams which comply with the current industry and safety standards, being safer and greener, both for the environment and human beings.

The main objective of this work is to obtain a foam with less than 1% of free monomeric methylene diisocyanate (MDI) and toluene diisocyanate (TDI), exhibiting a high physical quality and with flame retardancy capability, i.e., B2 classification under the norm DIN 4102-1:1998-05. It is also desired that the developed formulation in the aerosol cans has 12 months of shelf-life. In this sense, several prepolymers and diluents have been developed and tested in a base formulation, in order to meet the required specifications previously stated.

The objectives were successfully achieved. In the developed formulation, a non-reactive diluent (NCO=0%), resulting from the reaction of 2,4'-TDI with a phosphorated polyether based diol and a brominated mono-alcohol (PPNR-4). This formulation (806) has generated a foam that was in line with all the defined objectives.

It was also possible to conclude that the incorporation in formulations, of prepolymers derived from 2,4'-TDI and a flame retardant mono-alcohol (SAF), provides an excellent flame retardancy capability and a quite low free monomeric content. Nevertheless, when diluted with triethyl phosphate (TEP) they result in shelf-life issues and foam quality issues, namely shrinkage and base holes.

Keywords: Prepolymers, Diluents, Polyurethane, Foam, Rigid

Esta página foi deixada em branco intencionalmente

Índice

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Índice de tabelas	xiii
Índice de Figuras	xv
Lista de abreviaturas	xviii
1. Introdução	1
1.1. Contextualização do problema	1
1.2. Objectivos do trabalho	1
1.3. Estrutura da dissertação	2
2. Estado da Arte	3
2.1. História e Mercado dos poliuretanos	3
2.2. Espumas poliuretano	7
2.2.1. Espumas flexíveis	7
2.2.2. Espumas rígidas	7
2.2.3. Espumas semi-flexíveis	8
2.3. Espuma de poliuretano mono-componente (“ <i>One component foam</i> ”)	8
2.3.1. Processo “ <i>one-shot</i> ” (Processo uma etapa)	9
2.3.2. Processo pré-polímero	9
2.3.3. Processo quasi-pré-polímero	10
2.4. A química do poliuretano	11
2.5. Matérias-primas	14
2.5.1. Isocianatos	14
2.5.2. Polióis e mono-álcoois	15
2.5.3. Agentes de expansão	17
2.5.4. Catalisador	17
2.5.5. Retardantes de chama	18
2.5.6. Tensioactivos	18
3. Procedimento Experimental	19
3.1. Preparação de pré-polímeros e latas para espumas de OCF	19

3.2. Medição do conteúdo de NCO (grupos isocianato)	20
3.3. Teste e avaliação das espumas	21
3.3.1. Teste rápido (“Quick-Test”)	21
3.3.2. Avaliação completa das espumas	24
3.4. Teste de resistência à chama	28
3.5. Teste de envelhecimento (“Aging”)	30
3.6. Medição do monomérico livre de metilenodifenil diisocianato (MDI) e toluenodiisocianato (TDI).....	30
4. Resultados e Discussão	32
4.1. Pré-polímeros reactivos e diluentes não reactivos, com SAF	32
4.1.1. Pré-polímero reactivo com SAF	32
4.1.2. Diluente não reactivo com SAF	39
4.2. Pré-polímeros reactivos e diluentes não reactivos, sem SAF	48
4.2.1. Pré-polímeros reactivos, sem SAF	48
4.2.2. Diluentes não reactivos, sem SAF	53
4.3. Formulações baseadas em processos não destilativos	58
4.4. Pré-polímeros não halogenados (não bromados e não clorados).....	63
5. Conclusões.....	64
5.1. Trabalho Futuro	65
Bibliografia.....	66
A. Formulações	69
B. Tabelas referentes à qualidade das espumas em estudo	70
C. Material e Reagentes.....	81

Índice de tabelas

Tabela 1. Resumo das propriedades a avaliar a cada temperatura, no teste rápido.	24
Tabela 2. Quantidades para o fabrico de PPR-24. (confidencial).....	33
Tabela 3. Resultados de débito, ao longo do envelhecimento da formulação 750.....	34
Tabela 4. Quantidades para o estudo da viscosidade.....	35
Tabela 5. Qualidade global da espuma da formulação 750.	37
Tabela 6. Conteúdo de MDI/TDI na formulação 750.	38
Tabela 7. Resultados do teste de resistência à chama, para a formulação 750.	38
Tabela 8. Quantidades usadas para o fabrico do PPNR-23. (confidencial)	40
Tabela 9. Quantidade de TEP a adicionar para o fabrico do PPNR-26. (confidencial)	40
Tabela 10. Débito ao longo do envelhecimento, para as formulações 789, 790, 791 e 792.	41
Tabela 11. Avaliações das espumas resultantes das formulações 789, 790, 791 e 792.	43
Tabela 12. Conteúdo de MDI/TDI nas formulações 789, 790, 791 e 792.....	46
Tabela 13. Resultados do teste de resistência à chama para as formulações 789, 790, 791 e 792.	47
Tabela 14. Quantidades para o fabrico do PPR-13. (confidencial).....	48
Tabela 15. Quantidades para o fabrico do PPR-15. (confidencial).....	48
Tabela 16. Débito de espuma ao longo do envelhecimento para as formulações 762 e 845.	48
Tabela 17. Avaliações das espumas resultantes das formulações 762 e 845.	50
Tabela 18. Conteúdo de MDI/TDI nas formulações 762 e 845.....	52
Tabela 19. Resultados do teste de resistência à chama para as formulações 762 e 845.....	52
Tabela 20. Quantidades para o fabrico do PPNR-4. (confidencial).....	53
Tabela 21. Quantidades para o fabrico do PPNR-6. (confidencial).....	53
Tabela 22. Débito da espuma ao longo do envelhecimento, para as formulações 806 e 841.	54
Tabela 23. Avaliações para a espuma produzida pelas formulações 806 e 841.....	55
Tabela 24. Conteúdo de MDI/TDI nas formulações 806 e 841.....	57
Tabela 25. Resultados do teste de resistência à chama, para as formulações 806 e 841.....	57
Tabela 26. Débito de espuma ao longo do envelhecimento, para as formulações 866 e 869.	59
Tabela 27. Avaliações para a espuma produzida pelas formulações 866 e 869.....	60
Tabela 28. Conteúdo de MDI/TDI nas formulações 866 e 869.....	62
Tabela 29. Resultados do teste de resistência à chama, para as formulações 866 e 869.....	62
Tabela 30. Composição e quantidades para o fabrico das experiencias 30, 31 e 32. (confidencial) ...	63
Tabela B31. Qualidade da espuma ao longo do envelhecimento da formulação 750.....	70
Tabela B32. Qualidade da espuma ao longo do envelhecimento, da formulação 789.....	71
Tabela B33. Qualidade da espuma ao longo do envelhecimento, da formulação 790.....	72
Tabela B34. Qualidade da espuma ao longo do envelhecimento, da formulação 791.....	73
Tabela B35. Qualidade da espuma ao longo do envelhecimento, da formulação 792.....	74
Tabela B36. Qualidade da espuma ao longo do envelhecimento, da formulação 762.....	75
Tabela B37. Qualidade da espuma ao longo do envelhecimento, da formulação 845.....	76
Tabela B38. Qualidade da espuma ao longo do envelhecimento, da formulação 806.....	77

Tabela B39. Qualidade da espuma ao longo do envelhecimento, da formulação 841.....	78
Tabela B40. Qualidade da espuma ao longo do envelhecimento, da formulação 866.....	79
Tabela B41. Qualidade da espuma ao longo do envelhecimento, da formulação 869.....	80
Tabela C42. Lista de reagentes usados. (confidencial).....	83

Índice de Figuras

Figura 1. Representação esquemática do grupo poliuretano.	3
Figura 2. Ilustração gráfica da procura mundial de poliuretanos por regiões geográficas, no período de 2000-2013 [3].	4
Figura 3. Ilustração gráfica da procura mundial de produtos de poliuretano, no período de 2000-2013 [3].	5
Figura 4. Ilustração gráfica da percentagem de mercado das indústrias de poliuretanos, em 2010 [3].	5
Figura 5. Ilustração gráfica das importações e exportações de poliuretanos pela EU-28, no período de 2005-2013 [5].	6
Figura 6. Balança comercial de poliuretanos da EU-28, para o período de 2005-2013 [5].	6
Figura 7. Estágios no processo OCF de formação de espuma [10].	8
Figura 8. Processo de fabrico de espuma “one-shot” [9].	9
Figura 9. Processo de fabrico de espuma, pelo processo do pré-polímero [9].	10
Figura 10. Processo de fabrico de espuma, usado na realização da dissertação.	10
Figura 11. Processo de fabrico de espuma, pelo processo de quasi-pré-polímero [9].	11
Figura 12. Estrutura de ressonância do grupo isocianato [11].	11
Figura 13. Reacção de álcool com isocianato para produzir uretano [7].	12
Figura 14. Reacção de água com isocianato para produzir amina [7].	12
Figura 15. Reacção de isocianato com amina para produzir ureia dissubstituída [7].	12
Figura 16. Reacção de isocianato com uretano para produzir alofanato [8].	13
Figura 17. Reacção de isocianato com ureia para produzir biureto [7].	13
Figura 18. Primeira parte da reacção de isocianato com ácido carboxílico [7].	13
Figura 19. Segunda parte da reacção de isocianato com ácido carboxílico para produzir amida [7]. ...	13
Figura 20. Ilustração da estrutura molecular do 2,4'-TDI e 2,6'-TDI monomérico respectivamente.	14
Figura 21. Ilustração da estrutura molecular do 4,4'-MDI e 2,4'-MDI monomérico respectivamente. ...	14
Figura 22. Ilustração da estrutura molecular de um polioli de base poliéter linear.	15
Figura 23. Ilustração da estrutura molecular de um polioli de base poliéster linear.	16
Figura 24. Ilustração da estrutura molecular do 2EH.	16
Figura 25. Ilustração da estrutura molecular do DME.	17
Figura 26. Ilustração da estrutura molecular do propano e butano respectivamente.	17
Figura 27. Ilustração da estrutura molecular do DMDEE.	17
Figura 28. Ilustração da estrutura molecular do TEP.	18
Figura 29. Formação de ureia resultante da reacção de dibutilamina com isocianato.	20
Figura 30. Montagem experimental para a medição do teor de NCO.	21
Figura 31. Exemplo de espuma dispensada em papel a 23°C.	22
Figura 32. Exemplo do corte longitudinal numa espuma dispensada em papel.	22
Figura 33. Molde para dispensa de espuma a 23°C.	23
Figura 34. Exemplo do corte longitudinal numa espuma dispensada em molde.	23
Figura 35. Bolhas de vidro. [21].	25

Figura 36. A) Espuma sem contracção de cura B) Espuma com contracção de cura.....	26
Figura 37. A) Muito boa estrutura celular. B) Péssima estrutura celular. [21].....	26
Figura 38. Vazios e furos. [21].....	27
Figura 39. Buracos na base. [21]	27
Figura 40. A) Tira de cura. B) <i>Colapso celular</i> . [21]	28
Figura 41. Moldes para teste de resistência a chama.	29
Figura 42. Dimensões da amostra para o teste de resistência à chama.	29
Figura 43. Câmara de teste de resistência de chama e pormenor lateral do queimador e suporte de amostras.....	30
Figura 44. Ilustração gráfica da evolução da %NCO durante o fabrico do PPR-24.	33
Figura 45. Aspecto físico do PPR-24.	34
Figura 46. Ilustração gráfica do débito da espuma ao longo do envelhecimento.	35
Figura 47. Representação gráfica da evolução da viscosidade do PPR-24, até aos 12 meses a 23°C.	36
Figura 48. Gráfico aranha da qualidade da formulação 750, a 5°C e 23°C.	38
Figura 49. Formulações testadas com o PPNR-23 e PPNR-26.	39
Figura 50. Ilustração gráfica da evolução da %NCO durante o fabrico do PPNR-23.....	40
Figura 51. Aspecto físico do PPNR-26.....	40
Figura 52. Ilustração gráfica do débito de espuma para formulações 789, 790, 791 e 792.	42
Figura 53. Representação gráfica da evolução da viscosidade do PPNR-26.	42
Figura 54. Gráfico aranha da formulação 789.....	44
Figura 55. Gráfico aranha da formulação 790.....	44
Figura 56. Gráfico aranha da formulação 791.....	45
Figura 57. Gráfico aranha da formulação 792.....	46
Figura 58. Formulações testadas, com pré-polímeros reactivos sem SAF.	48
Figura 59. Ilustração gráfica do débito de espuma para formulações 762 e 845.	49
Figura 60. Gráfico aranha da formulação 845.....	51
Figura 61. Gráfico aranha da qualidade da espuma 762.....	51
Figura 62. Formulações testadas, com diluentes não reactivos sem SAF.	53
Figura 63. Ilustração gráfica do débito de espuma para formulações 806 e 841.	54
Figura 64. Gráfico aranha da qualidade da espuma da formulação 806.....	56
Figura 65. Gráfico aranha da qualidade da espuma da formulação 841.....	56
Figura 66. Formulações testadas com pré-polímeros resultante de processos não destilativos.....	58
Figura 67. Ilustração gráfica do débito de espuma das formulações 866 e 869.....	59
Figura 68. Gráfico aranha da qualidade da espuma da formulação 866.....	61
Figura 69. Gráfico aranha da qualidade da espuma da formulação 869.....	61
Figura A70. Formulação 750. (confidencial).....	69
Figura A71. Formulação 789. (confidencial).....	69
Figura A72. Formulação 790. (confidencial).....	69
Figura A73. Formulação 791. (confidencial).....	69

Figura A74. Formulação 792. (confidencial).....	69
Figura A75. Formulação 806. (confidencial).....	69
Figura A76. Formulação 841. (confidencial).....	69
Figura A77. Formulação 762. (confidencial).....	69
Figura A78. Formulação 845. (confidencial).....	69
Figura A79. Formulação 866. (confidencial).....	69
Figura A80. Formulação 869. (confidencial).....	69

Lista de abreviaturas

%fmMDI Percentagem de MDI monomérico livre

%fmTDI Percentagem de TDI monomérico livre

%NCO Percentagem de grupos isocianato

2EH 2-etilhexanol

DMDEE 2,2'-dimorpholinodiethyl ether

DME Dimetil éter

DPM Dipropilenoglicol metil éter

EU-28 Europa a 28

fmMDI MDI monomérico livre

fmTDI TDI monomérico livre

TBNTA (confidencial)

FR522 Glicol dibromoneopentílico ou dibromoneopentil glicol

GA13 GreenAdduct 13

LPG Gás de petróleo liquefeito

MDI Metileno difenil isocianato

NCO Grupo isocianato

OCF One component Foam

PP24 Pré-polímero de MDI com Ongronat 2500

PPNR Diluente não reactivo

PPNR-23 Experiência 23

PPNR-26 Experiência 26

PPNR-4 Experiência 4

PPNR-6 Experiência 6

PPR Pré-polímero reactivo

PPR-13 Experiência 13

PPR-15 Experiência 15

PPR-24 Experiência 24

PPR-30 Experiência 30

PPR-31 Experiência 31

PPR-32 Experiência 32

SAF Mono-álcool retardante de chama

T CPP Tri(2-cloro-1-metiletil) fosfato

TDI Diisocianato de tolueno

TDI-TX 2,4'-TDI

TDI-SAF Pré-polímero de TDI-TX com SAF

TEP Trietilfosfato

Esta página foi deixada em branco intencionalmente

1. Introdução

1.1. Contextualização do problema

A energia constitui um dos pilares fundamentais, que torna possível a sociedade moderna em que vivemos, sendo que a sua conservação é um dos grandes desafios que se enfrenta na actualidade. A perda de energia em edifícios traduz-se em maiores custos operativos, ou seja, maiores gastos em energia para aquecimento ou arrefecimento de um determinado espaço. As espumas de poliuretano, apresentando uma elevada capacidade de isolamento térmico, vêm trazer grandes benefícios na conservação da energia em edifícios e consequentemente lutar contra esta problemática.

Existe assim, uma crescente necessidade de espumas de poliuretano que respeitem as normas dos materiais de construção (a nível de resistência ao fogo) e não sejam nocivas quer para o ambiente quer para o ser humano. A necessidade de um baixo teor de monomérico livre de MDI e TDI, deve-se aos novos regulamentos de Classificação, Rotulagem e Empacotamento (CLP) implementados em 2011, com o objectivo de alinhar a legislação existente nos diversos países da União Europeia ao sistema global harmonizado das Nações Unidas (GHS). Isto significa que as latas de espuma de poliuretano, quando contém produtos exibindo teores de isocianato monomérico livre superiores a 1%, passam a ser rotuladas com a frase de risco R-40 (produto “potencialmente carcinogénico”). Existe, assim a necessidade de desenvolver uma espuma de poliuretano que exiba um teor de isocianato monomérico livre inferior a 1%.

O principal objectivo deste trabalho é desenvolver espumas de poliuretano com viabilidade comercial e vantagem competitiva no mercado, através da inserção de um pré-polímero/diluyente à base de isocianato em espumas anteriormente desenvolvidas na Greenseal Research, Lda., com a finalidade de melhorar o seu desempenho.

1.2. Objectivos do trabalho

Este trabalho visa a obtenção de uma espuma (1) de elevada qualidade, nos parâmetros que constituem a sua avaliação física, (2) com menos de 1% de isocianato (MDI e TDI) monomérico livre, (3) com capacidade de retardação de chama, i.e., classificação B2 segundo a norma DIN 4102-1:1998-05 e (4) que resulte de uma formulação que exiba um tempo de prateleira de 12 meses.

Para tal desenvolveu-se um conjunto de novos pré-polímeros e diluentes não reactivos, que actuem, adicionalmente, como retardantes de chama, e testou-se a sua incorporação em formulações de espumas de poliuretano.

1.3. Estrutura da dissertação

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: o capítulo 2 corresponde ao estado da arte, retratando as espumas de poliuretano desde a sua história, mercado e química até aos componentes que as constituem. O capítulo 3 descreve os procedimentos experimentais que tornaram possível a realização deste trabalho. No capítulo 4 são apresentados os resultados e a discussão dos mesmos. As conclusões e propostas de trabalhos futuros encontram-se no capítulo 5.

2. Estado da Arte

2.1. História e Mercado dos poliuretanos

O poliuretano foi pela primeira vez sintetizado, nos laboratórios da I.G. Farben, na Alemanha por Otto Bayer e os seus colegas, em 1937. O trabalho experimental inicialmente consistia, na reacção de diisocianatos alifáticos com diaminas, formando poliureia. Posteriormente foram descobertas propriedades interessantes em poliuretanos (Figura 1) resultantes da reacção de um diisocianato alifático com um glicol [1].

Durante a Segunda Guerra Mundial, houve um aumento generalizado no uso de poliuretanos. Apesar de serem inicialmente usados como substituto para a borracha, material de difícil obtenção, no decorrer da guerra foram exploradas outras aplicações, como revestimentos de poliuretano para a indústria aeronáutica, químicos e revestimentos resistentes à corrosão para a protecção de metal e madeira [2]. Com este aumento na produção de poliuretanos, os poliisocianatos tornaram-se disponíveis comercialmente em 1952, o que permitiu a Otto Bayer desenvolver diferentes sistemas poliéster-poliisocianato. No entanto, uma conjectura de factores como baixo custo o fácil manuseamento, e a estabilidade hidrolítica ditaram a substituição de polióis de poliéster por polióis de poliéter. No decorrer do século passado, foi-se evoluindo de espumas de poliuretano flexíveis (1960), para espumas de poliuretano rígidas, e mais tarde para espumas de poliisocianurato (1967). A disponibilidade de um leque de componentes como os polióis de poliéter, e isocianato polimérico como poli metil difenil diisocianato (PMDI), permitiu o fabrico de espumas de poliuretano rígidas com boas capacidades térmicas e alguma resistência à chama. [1]

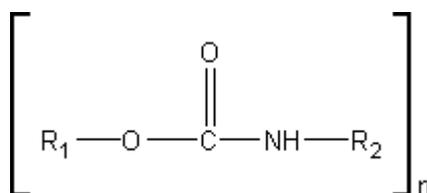


Figura 1. Representação esquemática do grupo poliuretano.

Realizando uma breve análise do mercado de poliuretanos e derivados é possível observar na Figura 2 que nos últimos 10 anos (2000-2013) existiu um aumento na procura de poliuretanos a nível mundial, no qual se destaca o continente asiático. A expansão desta procura superou mercados mais tradicionais, como o Europeu e o Americano. Este aumento deveu-se ao elevado e rápido crescimento económico verificado na China na última década. Todavia apesar deste crescimento no mercado Asiático, as elevadas margens de lucro continuam a ser obtidas nos mercados tradicionais

nomeadamente o mercado Europeu e Americano, devido às elevadas propriedades e desempenho dos poliuretanos comercializados nestas regiões [3].

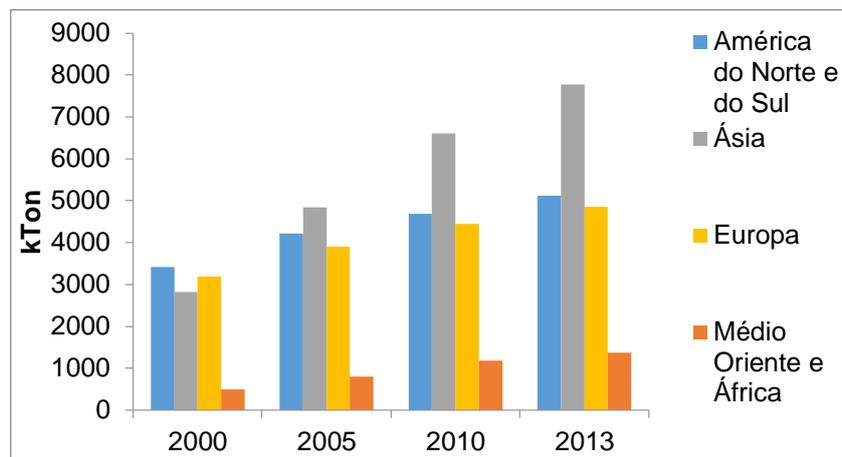


Figura 2. Ilustração gráfica da procura mundial de poliuretanos por regiões geográficas, no período de 2000-2013 [3].

A imensa versatilidade dos poliuretanos traduz-se num elevado leque de produtos e aplicações finais, permitindo endereçar diferentes segmentos de mercado. Na Figura 3 podemos observar o volume típico das mais importantes aplicações dos poliuretanos. O CASE (*Coatings, adhesives, sealants, and elastomers*) são tintas e revestimentos, adesivos, selantes, e elastómeros. Podemos observar que o CASE e as espumas de poliuretano flexíveis constituem a maior procura a nível mundial, com cerca de 13300 quilotoneladas em 2013. As múltiplas aplicações das espumas flexíveis, desde colchões, estofos e assentos para a indústria automóvel, aliada a tintas, revestimentos, adesivos, selantes abrange uma diversidade de sectores industriais, e de produtos usados pelo consumidor final facto que explica a sua elevada procura a nível mundial.

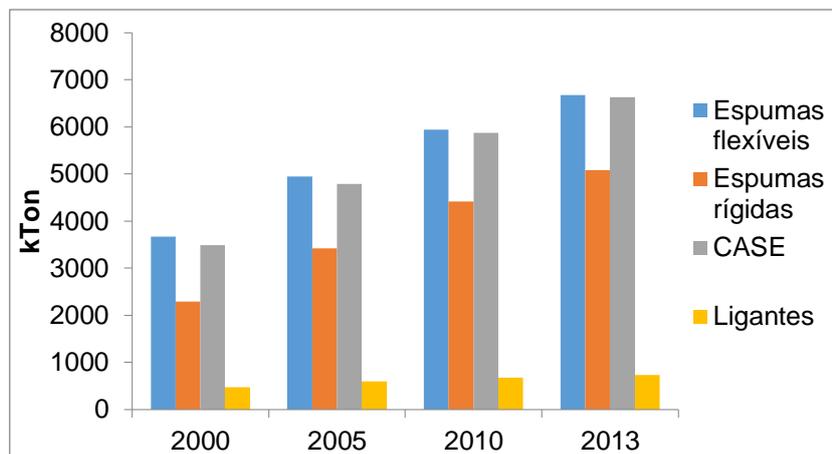


Figura 3. Ilustração gráfica da procura mundial de produtos de poliuretano, no período de 2000-2013 [3].

Como foi referido anteriormente, a diversidade de usos dos poliuretanos permite a segmentação do mercado. Na Figura 4, podemos observar essa mesma segmentação e o seu peso na indústria mundial dos poliuretanos. A sigla RIM corresponde a moldagem por injeção e reacção. No período analisado, metade da quota de mercado corresponde à produção de colchões e estofos (espumas de poliuretano flexíveis) e ao mercado da construção (espumas de poliuretano rígidas). É previsível um aumento na percentagem do mercado da construção, resultado da contínua urbanização das economias em desenvolvimento, levando ao aumento do consumo destes produtos [3].

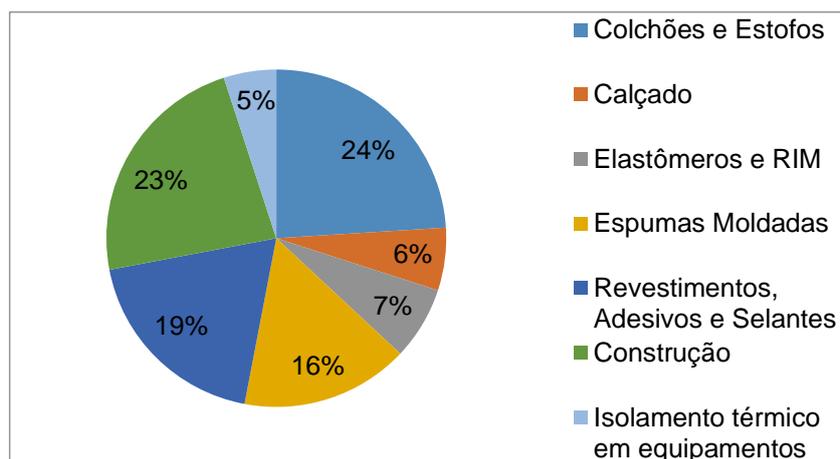


Figura 4. Ilustração gráfica da percentagem de mercado das indústrias de poliuretanos, em 2010 [3].

Realizou-se uma análise à Europa a 28 (EU-28), no que diz respeito a importações, exportações e respectiva balança comercial. A indústria dos poliuretanos na Europa movimenta cerca de 207 mil milhões de euros, em 240 mil empresas ligadas à indústria, gerando directa e indirectamente 1 milhão de empregos [4].

Pode-se concluir que a EU-28 é um mercado essencialmente exportador de poliuretanos. Pela Figura 5, é possível observar que as exportações nos últimos 9 anos se mantiveram relativamente estáveis com um pequeno recuo em 2009, devido à crise do *subprime* que se instalou no ano anterior, em Agosto de 2008. Esta crise provocou um abrandamento no consumo de poliuretanos, uma vez que a crise está directamente relacionada com o mercado habitacional, e subsequente mercado da construção que emprega uma diversidade de produtos com origem em poliuretanos. Nos anos posteriores é possível observar uma retoma nas exportações, para quantidades existentes antes da crise de 2008. Em 2013 a EU-28 importava cerca de 44 kTon, exportando no mesmo período 370 kTon de poliuretanos.

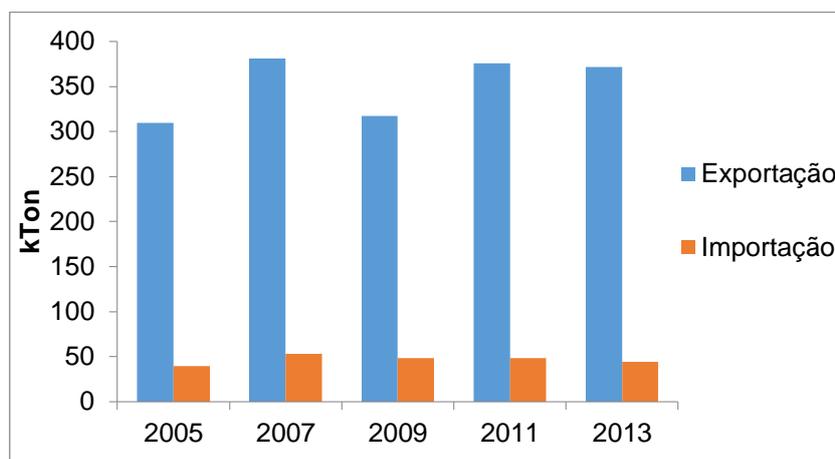


Figura 5. Ilustração gráfica das importações e exportações de poliuretanos pela EU-28, no período de 2005-2013 [5].

A balança comercial consiste na diferença em termos de quantidade entre as exportações e importações. Se a balança comercial for positiva está-se perante um mercado exportador. Na situação inversa, ou seja, uma balança negativa, o mercado é essencialmente importador [6]. Assim a balança comercial (Figura 6) vem confirmar as afirmações anteriores de que a EU-28 é um mercado exportador, evidenciado pela balança comercial positiva.

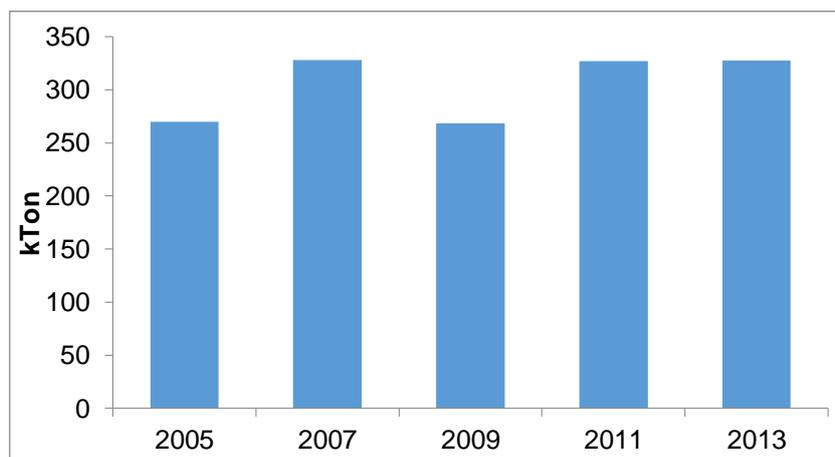


Figura 6. Balança comercial de poliuretanos da EU-28, para o período de 2005-2013 [5].

2.2. Espumas poliuretano

As espumas de poliuretano resultam da reacção de poliadição entre (poli)isocianatos e polióis é uma reacção exotérmica. Uma vez que o processo de formação da espuma é complexo e sensível, em termos químicos e físicos, introduz-se assim uma necessidade de utilizar aditivos, como por exemplo, catalisadores, estabilizadores de espuma e agentes que aumentam o tamanho da célula [8].

As espumas de poliuretano estão geralmente divididas em três classes: flexíveis, rígidas e semi-rígidas [8], que serão nos próximos subcapítulos explicadas pormenorizadamente.

2.2.1. Espumas flexíveis

Polióis com peso molecular alto (2000-8000 g/mol) e uma funcionalidade nominal de 2-6 produzem espumas de poliuretano flexíveis [8]. As espumas flexíveis, em contraste com as espumas rígidas produzem materiais de células abertas, que permitem o movimento livre de ar pelo material quando comprimidas [7]. Estas podem dividir-se, consoante o poliol usado, em espumas de poliéter e espumas de poliéster.

Estas espumas são maioritariamente produzidas em placas ou em molde [9]. A espuma em placas são produzidas vertendo o líquido da mistura da espuma numa passadeira, sendo de seguida cortadas placas no tamanho pretendido [9]. A espuma moldada é usada quando é impossível ou desfavorável economicamente produzir geometrias complexas ou a inserção de metais (ex. molas) a partir da espuma em placas [8].

As espumas flexíveis são usadas em estofos para mobiliário, assentos de automóveis, esponjas, filtros de ar e acondicionamento [7].

2.2.2. Espumas rígidas

As espumas rígidas requerem uma estrutura molecular reticulada. Esta é obtida através de polióis altamente ramificados de baixo peso molecular (<1000 g/mol) e elevada funcionalidade, como poliéteres com base em sacarose ou sorbitol. As espumas rígidas possuem uma elevada percentagem de células fechadas [9].

Estas espumas rígidas são aplicadas em electrodomésticos, placas de isolamento, painéis compósitos, isolamento de canos, isolamento térmico em contentores e câmaras frigoríficas, e podem ser aplicadas directamente (espumas em latas de aerossol) [8]. Contribuem significativamente para aplicações que promovem a poupança de energia [9]. De referir que as espumas estudadas nesta dissertação de mestrado são espumas de poliuretano rígidas.

2.2.3. Espumas semi-flexíveis

Polióis com baixo peso molecular, com glicol e aminas como extensores de cadeia, e preferivelmente poliisocianato com uma funcionalidade maior que dois produzem espumas de poliuretano semi-flexíveis [8]. Estas são constituídas essencialmente por células abertas e apresentam excelentes propriedades de absorção de energia [7]. A espuma dissipa a energia cinética, em caso de impacto, deformando-se [8].

São essencialmente usadas na indústria automóvel, com o objectivo de melhorar a segurança e conforto dos automobilistas [8].

2.3. Espuma de poliuretano mono-componente (“*One component foam*”)

O processo de formação de espumas de poliuretano mono-componente pode ser dividido em 4 estágios.

No primeiro estágio uma lata de aerossol é cheia com uma mistura de polióis, isocianatos, aditivos e um agente expensor, iniciando-se neste ponto a reacção de pré-polimerização. No segundo estágio, o pré-polímero líquido é dispensado começando a sua expansão no sentido de formar uma espuma de baixa densidade, devido à vaporização do agente expensor. No terceiro estágio, o contacto da espuma com a humidade presente no ar inicia a reacção de cura, produzindo CO_2 assegurando assim a expansão da espuma. No último estágio obtemos uma espuma curada de baixa densidade [10]. Todas as etapas do processo estão representadas na Figura 7.

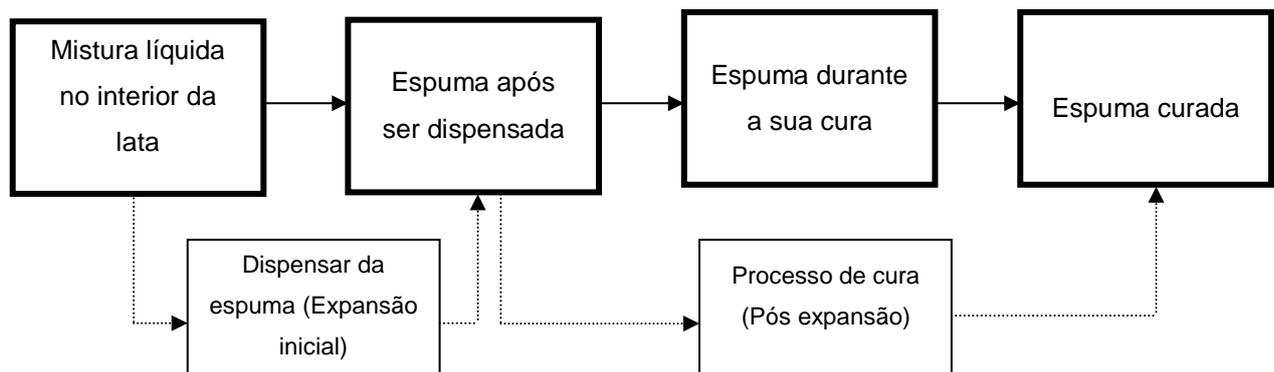


Figura 7. Estágios no processo OCF de formação de espuma [10].

A grande maioria das espumas de poliuretano são fabricadas usando matérias-primas líquidas, através de um processo de poliadição. Este processo pode ser uma reacção num único passo (“*one-shot process*”) ou uma reacção com dois ou mais passos, o processo pré-polímero [8]. Existe ainda o processo quasi-prépolímero. Estes processos serão extensivamente explicados nos próximos subcapítulos.

2.3.1. Processo “one-shot” (Processo uma etapa)

Neste processo, a mistura dos vários componentes é efectuada apenas numa etapa e num curto período de tempo. Existe uma alternativa a este processo, que consiste no uso de dois componentes. O componente A que compreende uma mistura de todos os reagentes excepto isocianatos. E um segundo componente, o componente B, contendo de todos os reagentes que contenham isocianatos. O poliuretano resultante é consequência da mistura efectiva entre o componente de isocianatos e o componente de polióis [11], como é possível observar pelo esquema da Figura 8.

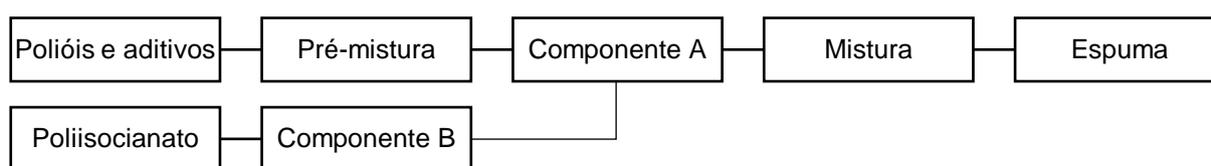


Figura 8. Processo de fabrico de espuma “one-shot” [9].

Esta reacção é altamente exotérmica e encontra-se completa após 30 min, dependendo do catalisador utilizado. As propriedades finais são atingidas após 24-48 horas. De forma a facilitar o processamento, todos os componentes deverão ser líquidos, de baixa viscosidade e miscíveis de forma a gerarem uma mistura reactiva homogénea, nos primeiros momentos da reacção [8].

2.3.2. Processo pré-polímero

Um pré-polímero é um intermediário reaccional, que contém grupos isocianato livres, resultante da reacção de poliadição. Este processo, em contraste com o processo uma etapa, permite um grande controlo da reacção de poliadição, na construção de segmentos estruturais por medida. Num primeiro passo os polióis (poliéteres ou poliésteres), reagem com excesso de diisocianato formando uma mistura reaccional homogénea, contendo grupos isocianatos não convertidos [8] como é possível observar pelo esquema da Figura 9.

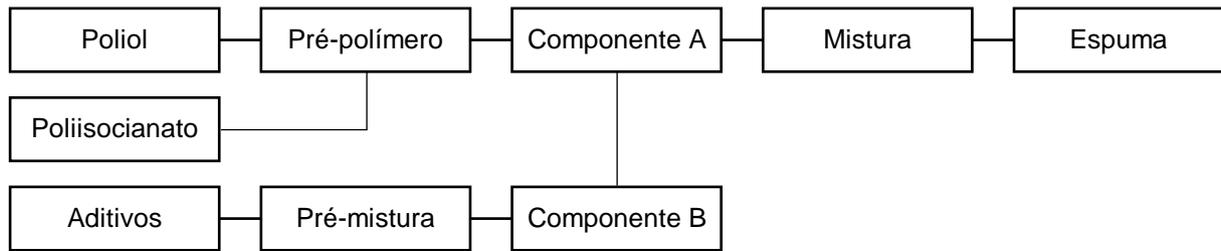


Figura 9. Processo de fabrico de espuma, pelo processo do pré-polímero [9].

Este processo é frequentemente usado para a produção de produtos de poliuretano como elastómeros, revestimentos, selantes, espumas flexíveis, entre outros [11].

O processo usado no fabrico das espumas de poliuretano, nesta dissertação, é uma variante entre o processo uma etapa e o processo pré-polímero. No processo (Figura 10) usado, tem-se como componente A todos os aditivos e polióis, e como componente B os pré-polímeros/diluentes *GreenGard* e *GreenAdduct*. Adiciona-se os dois componentes numa etapa apenas e num curto período de tempo. Após a adição dos dois componentes (A+B) é adicionado o gás expansor (componente C) e concluindo-se assim o fabrico da lata de aerossol.

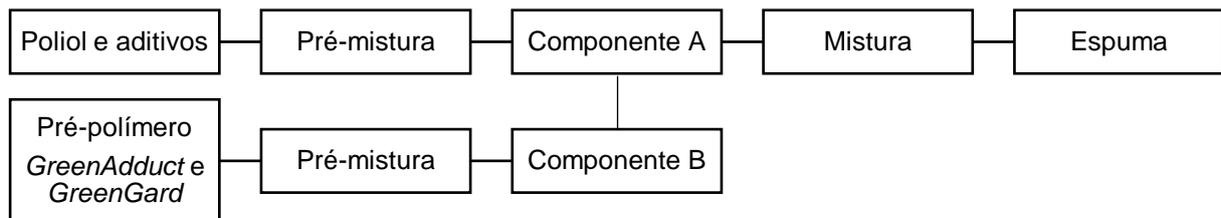


Figura 10. Processo de fabrico de espuma, usado na realização da dissertação.

2.3.3. Processo quasi-pré-polímero

Este processo é semelhante ao processo por pré-polímero, sendo que a reacção entre o poliól e o poliisocianato é conduzida com um excesso de isocianatos. No processo pré-polímero o rácio molar entre grupos NCO e grupos OH é de 1. Os quasi-pré-polímeros são uma mistura de pré-polímeros com cerca de 16-32% de grupos isocianatos livres. Este processo é geralmente utilizado para a produção de espumas de poliuretano flexíveis, em elastómeros microcelulares e outras aplicações [11]. É possível observar o processo de fabrico de espuma pelo processo de quasi-pré-polímero através do esquema da Figura 11.

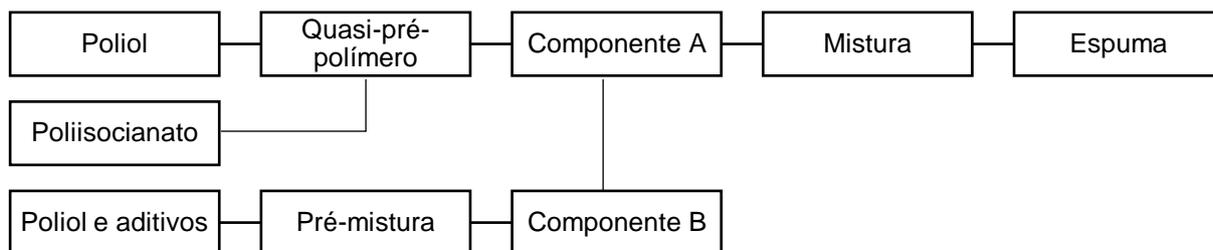


Figura 11. Processo de fabrico de espuma, pelo processo de quasi-pré-polímero [9].

2.4. A química do poliuretano

Os grupos isocianatos são altamente reactivos com compostos com hidrogénio activo. Esta reactividade pode ser explicada pela estrutura de ressonância do grupo isocianato que observamos na Figura 12. [11]

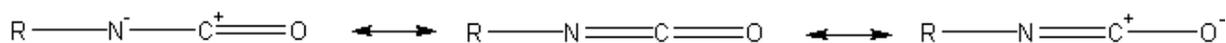


Figura 12. Estrutura de ressonância do grupo isocianato [11].

A densidade de electrões é superior no átomo de oxigénio, enquanto que o átomo de carbono possui a menor densidade electrónica. Assim, o átomo de carbono possui carga positiva e o átomo de oxigénio possui carga negativa enquanto o átomo de azoto possui uma carga negativa intermédia [11].

Os álcoois primários e secundários reagem com isocianatos produzindo uretanos, conforme especificado na reacção da Figura 13. Um álcool primário é substancialmente mais reactivo, com isocianatos que um álcool secundário, enquanto que a reactividade de um álcool terciário é muito inferior à de um álcool secundário na presença de isocianatos. A reacção de fenóis com isocianatos para formar uretanos é significativamente mais lenta, do que quando são utilizados álcoois alifáticos. Isto deve-se à elevada acidez dos fenóis. Os uretanos produzidos por esta reacção, apresentam-se menos estáveis do que os obtidos pela reacção com álcoois alifáticos, de tal forma que a temperaturas menores que 100°C a reacção pode tornar-se reversível. [7]

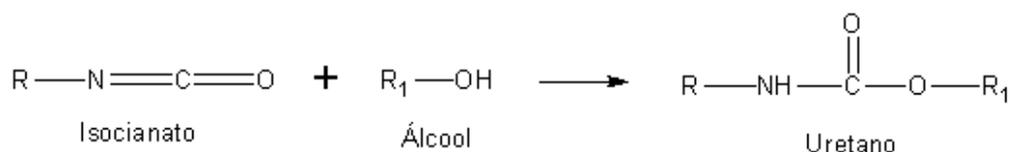


Figura 13. Reacção de álcool com isocianato para produzir uretano [7].

A reacção de um grupo isocianato com água, conforme esquematizado na Figura 14, conduz à produção de CO₂ gasoso e de um grupo ureia. O gás produzido é importante na formação da estrutura celular das espumas de poliuretano. A reacção é mais exotérmica que a reacção com álcoois. A água actua como agente de enchimento, no fabrico de espumas de poliuretano, consequência da produção de gás pela reacção [11].

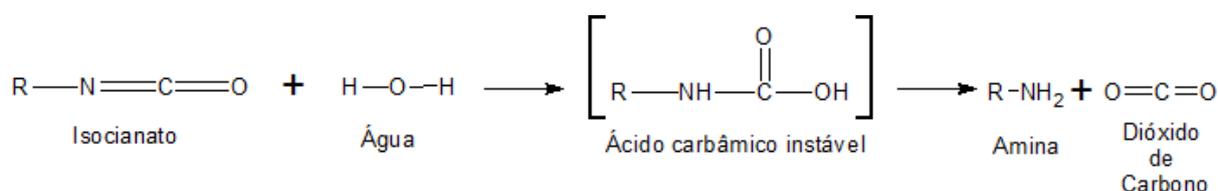


Figura 14. Reacção de água com isocianato para produzir amina [7].

A amina reage com um grupo isocianato, produzindo uma ureia dissubstituída conforme a Figura 15 demonstra [11].

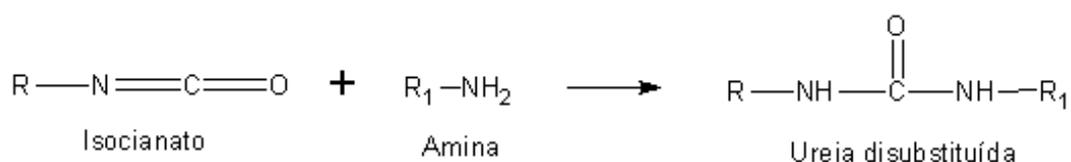


Figura 15. Reacção de isocianato com amina para produzir ureia dissubstituída [7].

Da reacção dum grupo uretano com um isocianato temos a formação de alofanato (Figura 16). O grupo uretano é um composto com hidrogénio activo, devido ao átomo de hidrogénio ligado ao átomo de azoto. A formação de alofanatos ocorre a temperaturas elevadas (110°C). De referir ainda que esta reacção é reversível [11].

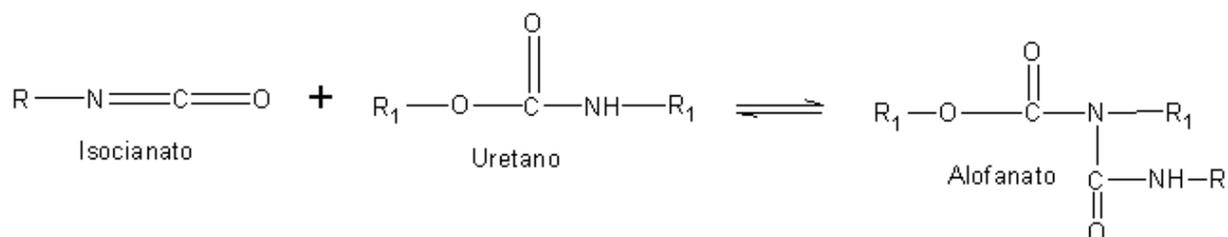


Figura 16. Reacção de isocianato com uretano para produzir alofanato [8].

A ureia reage com isocianato para formar biuretos (Figura 17). É uma reacção de equilíbrio que necessita de temperaturas superiores a 110°C. A formação de alofanatos e biuretos ocorre, especialmente na presença de excesso de isocianatos, sendo uma fonte suplementar de reticulação [11].

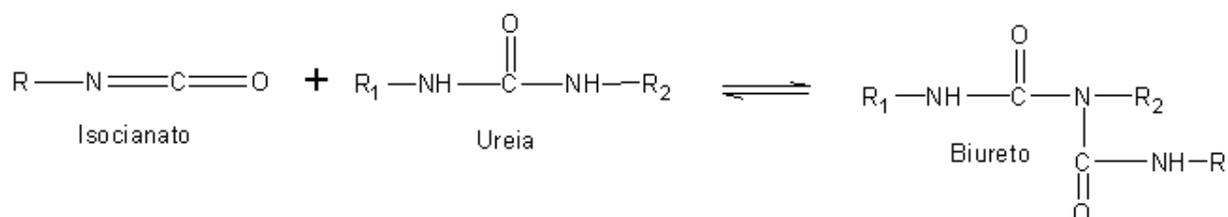


Figura 17. Reacção de isocianato com ureia para produzir biureto [7].

A reacção de isocianato com ácido carboxílico produz uma amida e dióxido de carbono na forma gasosa (Figura 18 e Figura 19). A reactividade do grupo isocianato para com o ácido carboxílico é inferior do que com aminas, álcoois e água [11].

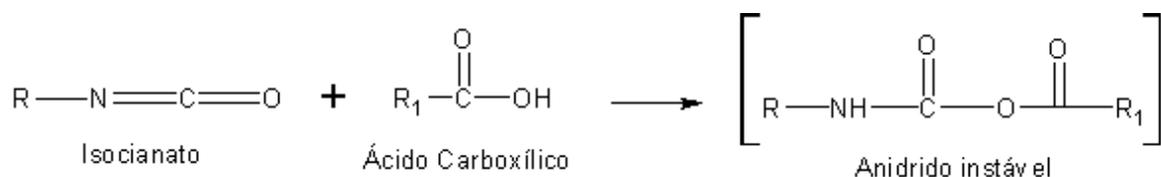


Figura 18. Primeira parte da reacção de isocianato com ácido carboxílico [7].

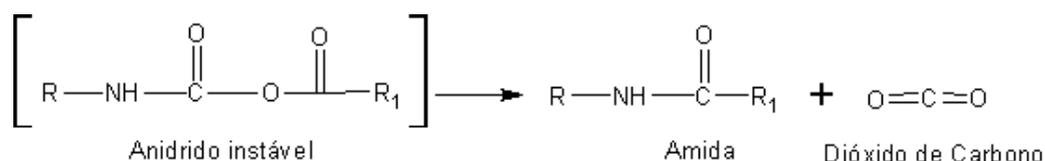


Figura 19. Segunda parte da reacção de isocianato com ácido carboxílico para produzir amida [7].

2.5. Matérias-primas

As matérias-primas para o fabrico de espumas de poliuretano variam desde isocianatos, polióis, agentes expansores e aditivos, catalisadores, retardantes de chama, etc [9]. Estes materiais são baseados em fracções leves da destilação do petróleo (etileno, propeno, nafta), sendo que actualmente existem também matérias-primas de fontes renováveis, como os produtos naturais (açúcar, castor oil, etc) [8]. Seguidamente apresenta-se uma explicação detalhada das matérias-primas para a produção de espumas de poliuretano.

2.5.1. Isocianatos

Os isocianatos são uma das matérias-primas fundamentais na síntese de poliuretanos. A produção de espumas de poliuretano emprega o uso de poliisocianatos aromáticos. Os isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, os poliisocianato aromáticos apresentam uma maior reactividade para com o grupo hidroxilo, produzindo assim espumas de poliuretano com melhores propriedades mecânicas. [8]

Os poliisocianatos maioritariamente utilizados na produção de espumas de poliuretano são o MDI e TDI.

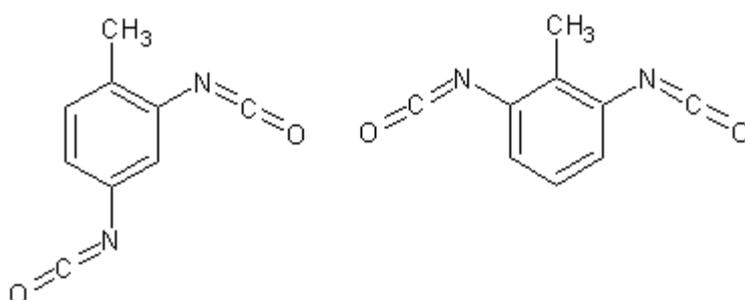


Figura 20. Ilustração da estrutura molecular do 2,4'-TDI e 2,6'-TDI monomérico respectivamente.

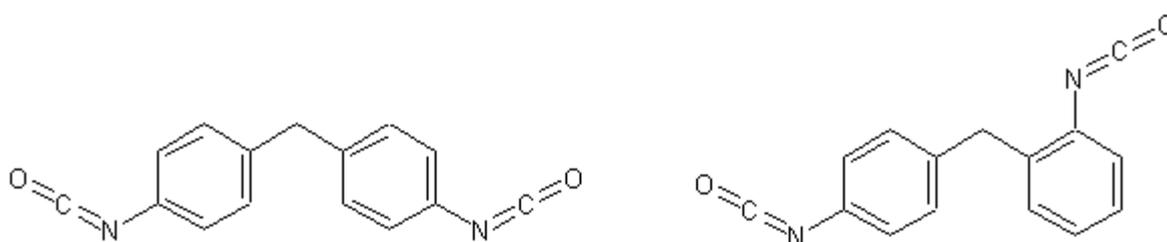


Figura 21. Ilustração da estrutura molecular do 4,4'-MDI e 2,4'-MDI monomérico respectivamente.

O MDI polimérico consiste numa mistura de MDI monomérico (30-80%) e espécies oligoméricas de MDI. Este é geralmente utilizado na produção de espumas de poliuretano rígidas e semi-rígidas. O TDI é muito utilizado na produção de espumas de poliuretano flexíveis [9], mas pode ser utilizado em pequenas proporções numa formulação de espumas de poliuretano rígidas, com vista a aumentar o débito de espuma da lata e, conseqüentemente, o tempo de prateleira.

O *GreenAdduct 13* (GA13) é um pré-polímero destilado, cuja descrição e método de preparação é confidencial. O objectivo do GA13 é a obtenção de um produto com qualidades superiores ao Ongronat 2500. Qualidades superiores como a viscosidade, reticulação, retardação de chama, e redução do conteúdo em monómeros livres.

Os *GreenGards* são os pré-polímeros/diluentes testados nesta dissertação. Resultam geralmente da reacção entre o 2,4'-TDI e um polioli ou mono-álcool. Estes diluentes são incorporados na componente de isocianatos da formulação, e é assim testada a sua influência nas diversas propriedades da espuma.

2.5.2. Polióis e mono-álcoois

A grande variedade de propriedades macroscópicas das espumas de poliuretano (dureza, rigidez, resistência química, resistência à tracção, etc) são em parte determinadas pela composição molecular e química dos polióis. Os polióis usados em espumas dividem-se em dois grandes tipos, os de base poliéteres e de base poliésteres. [8].

Dependendo da estrutura molecular do poliéteres, estes podem possuir uma cadeia molecular longa ou uma cadeia molecular curta. Os poliéteres de cadeia longa tipicamente possuem um número de hidroxilo (OH) inferior a 100 mg KOH/g e uma funcionalidade tipicamente de 2 ou 3, possuindo um peso molecular superior a 2000 g/mol. O uso deste tipo de poliéteres resulta em espumas de poliuretano flexíveis. Os poliéteres de cadeia curta possuem um número de OH superior a 200 mg KOH/g, uma funcionalidade até 6 e um peso molecular inferior a 1000 g/mol. Estes poliéteres originam espumas rígidas de poliuretano. [8]

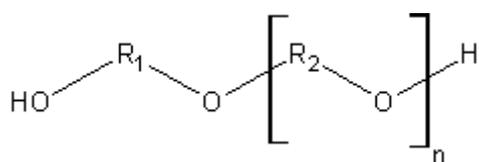


Figura 22. Ilustração da estrutura molecular de um polioli de base poliéter linear.

Os polióis de base poliéster foram os primeiros a serem aplicados no desenvolvimento de espumas de poliuretano. Estes possuem uma resistência superior ao envelhecimento térmico e solar comparando com os polióis de base poliéter. Promovem a retardação de chama e têm sido utilizados no fabrico de espumas rígidas de poliuretano. Os polióis de base poliéster possuem uma viscosidade superior à dos poliéteres, devido à sua maior distribuição do peso molecular. O peso molecular dos polióis de base poliéster varia entre 500 e 4000 g/mol. [8]

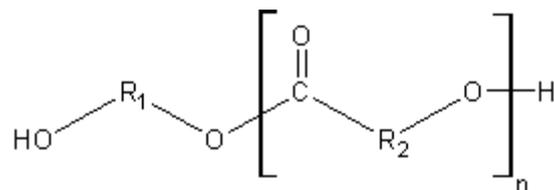


Figura 23. Ilustração da estrutura molecular de um poliálcool de base poliéster linear.

O 2-etilhexanol (2EH) ilustrado na Figura 24 é um mono-álcool de baixo peso molecular, cuja utilização na preparação de espumas de poliuretano é vantajosa na redução do teor de MDI monomérico livre, e na limitação do crescimento excessivo das cadeias do pré-polímero, o que conseqüentemente evita uma viscosidade elevada na lata de aerossol, contribuindo para um maior débito de espuma da lata e um maior tempo de prateleira. No entanto, a sua presença em quantidades excessivas pode colocar em risco a resistência à chama das espumas obtidas.

Para além das vantagens referidas este álcool actua eficientemente como solvente, assegurando uma aplicação mais fácil da espuma e um processo de cura uniforme. Permitindo assim, uma melhor dispersão do gás.

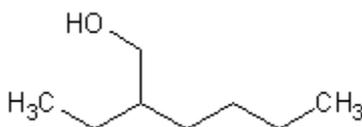


Figura 24. Ilustração da estrutura molecular do 2EH.

O TBNTA apresenta maior peso molecular que o 2EH, mas por outro lado é muito eficaz no que concerne a capacidade de retardação de chama das espumas de poliuretano.

O SAF é um retardante de chama reactivo (um mono-álcool), para espumas rígidas de poliuretano. Trata-se de um composto halogenado de baixa viscosidade. A sua composição exacta é segredo comercial [12], no entanto, segundo uma experiência recente levada a cabo na Greenseal Research, Ltd constatou-se que o SAF tratar-se de uma mistura de TBNTA e TCPP, juntamente com um produto proprietário.

2.5.3. Agentes de expansão

Devido a restrições a nível mundial acerca de emissões atmosféricas, agentes expansores que prejudiquem a camada de ozono, como os CFC's não podem ser utilizados. Assim, foi necessário encontrar alternativas, como o diclorometano ou a acetona. Para espumas rígidas de poliuretano são utilizados actualmente alcenos como o n-penteno, isopenteno e ciclopenteno [8]. Nas formulações usadas neste trabalho foi utilizada uma mistura de propano e butano (gás de petróleo liquefeito, LPG) (Figura 26) e dimetil éter (DME) (Figura 25).

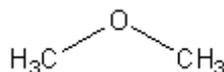


Figura 25. Ilustração da estrutura molecular do DME.



Figura 26. Ilustração da estrutura molecular do propano e butano respectivamente.

2.5.4. Catalisador

De modo a equilibrar a reacção do isocianato com a água e a reacção do isocianato com o polioli é utilizado um catalisador. [8]

Existem diversos tipos de catalisadores, desde catalisadores de gelificação a catalisadores de enchimento, entre outros. Os catalisadores de aminas ternárias aceleram as reacções de isocianato com água, que produz CO₂, sendo considerado um catalisador de enchimento. Este é o tipo de catalisador empregue nas formulações em estudo, nomeadamente o *2,2'-dimorpholinodiethyl ether* (DMDEE) ilustrado na Figura 27. O uso de catalisador deve ser controlado, uma vez que uma grande quantidade de catalisador de enchimento, ou seja, uma maior concentração de amina, resulta no colapso da espuma. [9]

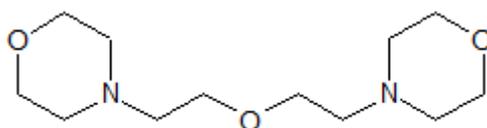


Figura 27. Ilustração da estrutura molecular do DMDEE.

2.5.5. Retardantes de chama

A utilização de retardantes de chama nas espumas de poliuretano, permite modificar o comportamento de combustão da espuma. As espumas de poliuretano rígidas são frequentemente utilizadas como material isolante em edifícios, pelo que o inerente perigo de combustão apresentado faz com que seja obrigatório que as espumas possuam características retardantes de chama. [9]

Os retardantes de chama tipicamente utilizados nas espumas de poliuretano são maioritariamente compostos que contêm elementos à base de fósforo, azoto e fosfatos halogenados, como o TCPP ou o TEP (Figura 28). Estes retardantes de chama foram desenvolvidos com o objectivo de reduzir as emissões de compostos orgânicos voláteis. [8]

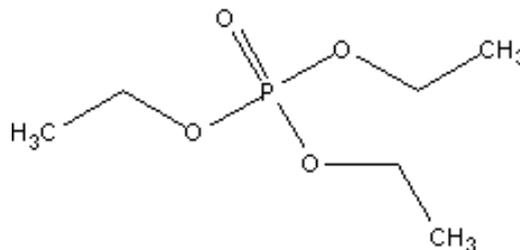


Figura 28. Ilustração da estrutura molecular do TEP.

Os retardantes de chama podem actuar em duas fases: a fase condensada e a fase gasosa. Na fase condensada através da quebra catalítica do grupo poliuretano e reacções de desidrogenação e desidratação, que conduzem à formação de uma camada superficial de carbono protegendo assim a espuma. Os retardantes de chama fosforados actuam segundo este método. Na fase gasosa o mecanismo radicalar da combustão é interrompido. Os retardantes de chama halogenados actuam nesta fase [13].

2.5.6. Tensioactivos

O tamanho da célula na espuma de poliuretano pode ser controlado pela quantidade de tensioactivos [8]. A função destes produtos consiste em preservar o estado termodinâmico instável da espuma, durante o processo de cura da superfície [7].

Os tensioactivos actuam sobre duas áreas distintas. No primeiro, eles diminuem a tensão superficial da mistura das matérias-primas. O segundo aspecto, é que providencia emulsificação para todo o sistema [7].

3. Procedimento Experimental

3.1. Preparação de pré-polímeros e latas para espumas de OCF

Na química dos poliuretanos, os pré-polímeros são intermediários que ainda possuem grupos isocianatos livres [8]. Após devidamente planeado, efectuaram-se os cálculos das quantidades necessárias dos reagentes a utilizar (isocianatos e álcoois mono e/ou polivalentes, i.e. mono-álcoois e/ou polióis) para os estudos a realizar e procedeu-se à preparação do pré-polímero. Num frasco ISO de 1000 mL adicionou-se em primeiro lugar o isocianato e por último o poliól. Estes componentes foram pesados numa balança com 0.01 g de precisão. Após a mistura dos reagentes, o frasco foi mergulhado em óleo, num recipiente metálico e aquecido numa placa eléctrica, de forma a acelerar a reacção. Foi colocado um agitador mecânico por forma a promover a homogeneização da mesma. A temperatura do óleo foi monitorizada com o auxílio de um termómetro.

O teor de grupos NCO foi monitorizado ao longo da reacção e, uma vez atingido o valor pretendido, incorporou-se o pré-polímero ou o diluente preparado na respectiva formulação.

A construção e manipulação de cada formulação efectuou-se através duma folha de cálculo denominada *Foamcalc*, pertencente à empresa Greenseal Research, Ltd. A formulação divide-se em 3 componentes. O componente A constituído por polióis e aditivos, o componente B corresponde ao componente de isocianatos, o qual inclui os pré-polímeros e diluentes. Por fim os gases expansores, que actuam como agentes de formação de espuma, correspondem ao componente C. Na folha de cálculo começou-se por seleccionar, de entre uma base de dados os constituintes do componente A e B e as suas quantidades. Se os reagentes a utilizar não estiverem disponíveis na base de dados associada à folha de cálculo, era possível adicionar as suas especificações a esta [14]. Definidas as quantidades, inseriu-se o valor do rácio NCO/OH pretendido, e escolheu-se a percentagem de gás, em volume, a ser introduzido nas latas. Por último, definiu-se o volume das latas a preparar e a quantidade de latas necessárias para se realizar o estudo [14].

Definida a formulação, iniciou-se a produção das latas. Começou-se pela preparação do componente A. Escolheu-se um recipiente de plástico bem seco e de volume adequado à quantidade a preparar, para assegurar que não havia contaminação de grupos OH. Numa balança com 0.01 g de precisão foram pesados os diversos componentes. Teve-se o cuidado de garantir a homogeneidade da mistura, ou seja, não pesar em primeiro lugar os componentes mais viscosos para que estes não se depositem no fundo, dificultando a homogeneidade da mistura. Também, não se pesou inicialmente os componentes presentes em menor quantidade, de forma a garantir a sua integração na mistura, assegurando a homogeneidade do componente A. Uma vez pesados todos os componentes submeteu-se a mistura a uma agitação mecânica de forma a garantir a sua homogeneização, tendo o cuidado de não criar bolhas de ar na mistura, o que resultaria na introdução de humidade na lata e a alteração das propriedades [14].

Após preparação do componente A, procedeu-se à pesagem para a introdução do componente B nas latas. Antes da adição do componente A ao B na lata, encheu-se as buretas com

o volume de gás a ser utilizado em cada lata, de forma a agilizar o processo. De notar que o gás liquefeito ajuda a diluir a mistura do componente A e B, e pretende-se evitar as reacções dos grupos NCO com OH antes da adição do gás (componente C). Pesado o componente B em todas as latas, procedeu-se de seguida à adição do componente A em cada lata, adição esta que deve ser rápida. Adicionados os dois componentes, posicionou-se a válvula no topo da lata, sendo esta cravada. Deve-se garantir ao cravar a lata, que esta fica totalmente vedada, de forma a evitar fugas de gás na região da válvula. Vedada a lata adicionou-se o componente C (os gases). Estes foram adicionados por ordem crescente de pressão, isto é, primeiro o DME e depois o LPG. Pressionando a válvula no bocal da bureta, encheu-se a lata com o volume de gás determinado no *Foamcalc*. Entre cada adição de gás agitou-se a lata durante alguns instantes. Adicionados os gases, agitou-se vigorosamente durante cerca de 1 min de forma a homogeneizar a mistura. Deixou-se a lata repousar durante 24h à temperatura ambiente, de forma a garantir que todas as reacções estão terminadas [14].

3.2. Medição do conteúdo de NCO (grupos isocianato)

A determinação de grupos isocianatos livres, num pré-polímero/diluyente ou reagente, dá-se por reacção dos grupos NCO com excesso de dibutilamina para formar ureia (Figura 29). O excesso de dibutilamina não reagido foi titulado com ácido clorídrico 1N, usando azul de bromofenol como indicador. O ponto final é atingido quando a cor da solução muda de azul para amarelo. [15] [16]

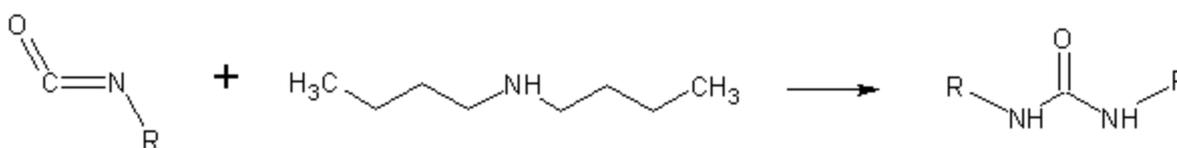


Figura 29. Formação de ureia resultante da reacção de dibutilamina com isocianato.

Este método permite quantificar o teor de NCO em percentagem mássica (Eq. 1). [17]

$$\%NCO = \frac{(ml\ HCl\ do\ branco - ml\ HCl\ da\ amostra) \times 4,2}{massa\ da\ amostra} \quad \text{Eq. 1}$$

No presente trabalho utilizou-se o seguinte procedimento: pesagem de 1 a 2 g de pré-polímero/diluyente ou reagente, num copo de 200 mL de plástico, seguida da adição de cerca de 80 mL de acetona, e agitou-se para que o pré-polímero/diluyente ou reagente se dissolva em acetona. De seguida adicionou-se 10 mL da solução de dibutilamina, e deixou-se reagir por alguns minutos. Após a reacção da dibutilamina com os grupos isocianato, adicionaram-se 3 gotas de indicador (azul de bromofenol) e titulou-se com ácido clorídrico (Figura 30).



Figura 30. Montagem experimental para a medição do teor de NCO.

3.3. Teste e avaliação das espumas

Os testes de avaliação de espuma dividem-se em duas partes, a primeira o teste rápido, consiste na avaliação do débito de espuma da lata e testes a 23°C e 5°C. A segunda parte consiste em avaliar a qualidade (aspecto físico) das espumas dispensadas a 23°C e 5°C.

3.3.1. Teste rápido (“Quick-Test”)

A medição do valor de débito de espuma realizou-se com a lata cheia. A lata esteve previamente ao teste, cerca de 4h no frigorífico a 5°C, para que a sua temperatura fique homogénea em todo o volume de material da lata. Após este período, pesou-se um pedaço de papel numa balança de 0.01 g de precisão. Tirou-se a lata do frigorífico, enroscou-se o adaptador e pesou-se a lata. Neste ponto mediu-se a taxa de agitação, agitando vigorosamente a lata e atribuiu-se uma classificação de -5 a 5, onde 5 corresponde a um material muito fluido dentro da lata, e -5 a um material sólido dentro da lata. Com a lata virada ao contrário (válvula apontada para o chão), pressionou-se o adaptador para trás (válvula totalmente aberta) e apontou-se e dispensou-se para o papel em cima da balança durante 10 segundos. Após os 10 segundos, pesou-se o papel e a espuma. Anotou-se o primeiro valor observado na balança, pois o gás contido na espuma começa rapidamente a libertar-se. Por fim pesou-se a lata com adaptador. Este processo foi agilizado, para que a lata não estivesse mais que 1 minuto fora do frigorífico, ou seja, para que a temperatura dentro da lata não ultrapasse-se os 5°C. Assim, calculou-se o valor do débito de espuma subtraindo a massa do papel e espuma pela massa do papel, dividindo pelos segundos que duraram o débito. O débito mínimo aceitável é cerca de 3.5 g/s para uma lata de 375 mL [18].

Após a medição do débito efectuaram-se os testes de avaliação da qualidade das espumas, quando dispensadas a diferentes temperaturas, 5°C e 23°C e em diferentes substratos, papel (Figura 31) e molde. Depois do débito foram dispensadas duas linhas de espuma no papel, uma com 50 cm e

outra com 10 cm, tendo o cuidado para que as linhas de espuma fossem realizadas o mais direito possível. Não se deve dispensar, nem demasiado devagar para não sobrepor espuma, nem demasiado depressa para não “puxar” a espuma. Após a dispensa de espuma a 5°C em papel, monitorizou-se o comportamento da espuma durante o primeiro minuto. Durante este tempo observou-se a contracção da espuma e o escoamento da espuma, que irão ser descritos na secção seguinte. [18]

Na linha mais pequena dispensada no papel mediu-se a propriedade chamada de friabilidade. Esta avaliação foi realizada ao final de 1h, 2h e 24h após a espuma ser dispensada no papel a 5°C [18].



Figura 31. Exemplo de espuma dispensada em papel a 23°C.

Após 24 h preparou-se a amostra para avaliação. Na linha de espuma de maior comprimento (50 cm) cortou-se uma amostra (Figura 32), onde a espuma se encontra uniforme e que não sejam as extremidades, com cerca de 10 a 15 cm. Efectuou-se um corte no centro da espuma para que se possa abrir a amostra e proceder à avaliação da espuma [18].

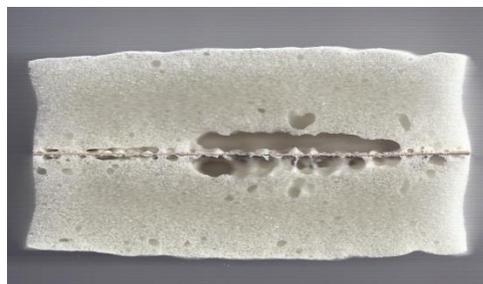


Figura 32. Exemplo do corte longitudinal numa espuma dispensada em papel.

Num molde (50x22x11 cm) forrado com papel (Figura 33), dentro do frigorífico dispensou-se uma linha de espuma com cerca de 20 cm.



Figura 33. Molde para dispensa de espuma a 23°C.

Após a espuma ter curado, cerca de 24 h após ter sido dispensada preparou-se a amostra para avaliação. Uma das propriedades a ter em consideração antes de se cortar uma amostra (de 10 a 15 cm de comprimento) é a medição da contracção da espuma no molde. O valor de 5 corresponde a uma espuma que preenche totalmente o molde, ou seja, não está solta dentro do molde. O valor -5 corresponde a uma espuma que encolheu dentro do molde estando a espuma completamente solta dentro deste, como se as duas paredes de papel de cada lado do molde se unissem ao centro sem qualquer espuma entre elas [18].

De notar que o corte de uma amostra de espuma não deve ser realizado nas extremidades, mas sim num local onde a espuma esteja uniforme como ilustrado na Figura 34. É igualmente feito um corte a meio da amostra para que possamos avaliar a espuma, no seio da amostra, nas suas diversas características.



Figura 34. Exemplo do corte longitudinal numa espuma dispensada em molde.

Concluídos os testes a 5°C, deixou-se a lata à temperatura ambiente para que no dia seguinte se efectuem os testes (em papel e molde) a 23°C.

Nos testes a 23°C, dispensou-se a espuma em papel e molde, como realizado nos testes a 5°C. São avaliadas as mesmas propriedades e a preparação das amostras efectuou-se de igual modo. As propriedades para avaliar a cada temperatura são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Resumo das propriedades a avaliar a cada temperatura, no teste rápido.

	23°C	5°C
Papel	Taxa de agitação; Escoamento da espuma; Contração da espuma; Friabilidade a 1h, 2h e 24h	Débito; Taxa de agitação; Escoamento da espuma; Contração da espuma; Friabilidade a 1h, 2h e 24h
Molde	Contração	Contração

3.3.2. Avaliação completa das espumas

As espumas dispensadas foram avaliadas visualmente, numa escala de 5 (excelente) a -5 (péssimo). As propriedades avaliadas serão de seguida explicadas detalhadamente.

- **Taxa de agitação ou “*shaking rate*” (Avaliação da capacidade de agitação do material dentro da lata):** Consiste em agitar a lata e sentir a viscosidade do pré-polímero no interior da lata. A taxa de agitação é avaliada logo na primeira ou segunda agitação da lata, pois com o evoluir das agitações o pré-polímero dentro da lata torna-se espumoso e mais viscoso, impossibilitando a verificação da taxa de agitação. Uma classificação de 5 corresponde a um material muito fluido dentro da lata, e -5 a um material sólido dentro da lata [19] [20].
- **Encolhimento da espuma ou “*froth shrinkage*”:** É o encolhimento da frente da espuma, nos primeiros minutos, após a espuma ter sido dispensada. No encolhimento da espuma um 5 equivale à não alteração da espuma após ser dispensada, em oposto -5 corresponde ao encolhimento da espuma como se esta estivesse a “secar” ao ponto de quase desaparecer. Em espumas dispensadas com adaptador ocorre com mais frequência problemas de estabilidade da espuma [20] [19] [18]. Esta propriedade avaliou-se após a espuma ser dispensada em papel a 23°C e 5°C.
- **Escoamento da espuma ou “*froth outflow*”:** Corresponde ao aumento do diâmetro e diminuição do tamanho da espuma, nos primeiros minutos após ser dispensada. Quando o pré-polímero presente na lata não reticulado e suficientemente viscoso e quando, após dispensado, não forma uma espuma consistente que mantenha a sua forma, ocorre o escoamento da espuma. O valor de 5 corresponde à não alteração da espuma após ser

dispensada, enquanto que -5 corresponde ao alastramento da espuma pelo papel, como um líquido após ser dispensada [19]. A solução para este problema de qualidade resume-se a aumentar a viscosidade da espuma, por exemplo através da reticulação das cadeias poliméricas. Para tal pode-se usar uma mistura de polióis com maior funcionalidade, menor quantidade de plastificantes, um rácio NCO/OH menor, e/ou uma menor quantidade de gases expansores na formulação [18]. Esta propriedade avalia-se após a espuma ser dispensada em papel a 23°C e 5°C.

- **Friabilidade ou “*crumbling*”**: Quando aplicada uma pressão sobre a espuma (pressionando com o dedo indicador) e esta se desfaz [20]. Se a espuma se desfizer em pó é atribuído o valor de -5, se não sofrer alteração corresponde a uma classificação de 5 em termos de friabilidade da espuma. Temperaturas baixas levam ao retardar da reacção de cura da espuma, devido à cristalização de grupos livres de NCO [19], sendo que o fenómeno de friabilidade ocorre mais frequentemente quando a espuma é aplicada a baixas temperaturas. Consegue-se reduzir a friabilidade numa espuma aumentando a quantidade de plastificante na formulação, ou usando polióis com maior peso molecular e baixa funcionalidade. Esta propriedade é medida 1h, 2h e 24h após a espuma ser dispensada da em papel a 23°C e 5°C [10].
- **Bolhas de vidro ou “*glass bubbles*”**: As bolhas de vidro na espuma devem-se, à coalescência das células na superfície da espuma [10]. Estas são facilmente identificadas na superfície da espuma pelo seu brilho tipo vidro, como se pode observar na Figura 35 [20]. Este fenómeno está relacionado com a solubilidade do gás na espuma, e ocorre mais frequentemente quando a espuma é aplicada a temperaturas mais baixas. Quando a espuma é dispensada com adaptador, esta expande no tubo. O contacto da espuma com o tubo faz coalescer as células na superfície da espuma, colapsando as bolhas de vidro. De forma a diminuir a ocorrência deste problema nas espumas, pode-se aumentar a quantidade de silicone, diminuir o rácio NCO/OH e reduzir o peso molecular da mistura de polióis. A propriedade é avaliada, para espumas em molde e papel, a 23°C e 5°C [10].



Figura 35. Bolhas de vidro. [21]

- **Contração na cura ou “curing shrinkage”:** É a contração da espuma que se verifica após a cura conforme ilustrado na Figura 36. Após a espuma ser dispensada, o CO_2 difunde-se rapidamente para a atmosfera, enquanto que a velocidade de difusão de ar para as células da espuma é menor, causando assim um diferencial de pressão e consequente encolhimento [22]. Este fenómeno pode ser solucionado usando polióis com maior funcionalidade, aumentando a reticulação no pré-polímero dentro da lata, e fazendo com que haja menos encolhimento da espuma. É possível igualmente diminuir a quantidade de plastificante e silicone e/ou aumentar o rácio NCO/OH para solucionar o problema [10]. Esta propriedade avaliou-se em molde e papel, a 23°C e 5°C.

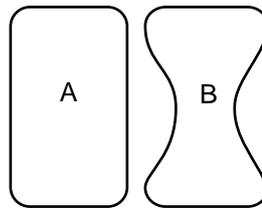


Figura 36. A) Espuma sem contração de cura B) Espuma com contração de cura.

- **Empenamento ou “warping”:** Trata-se de contração de cura, obtido quando a espuma é dispensada em papel. A espuma adopta uma forma côncava ou convexa no papel. As causas deste fenómeno são iguais à da contração de cura [19].
- **Estrutura celular ou “cell structure”:** A estrutura celular está relacionada com a dimensão das células e a sua distribuição pela espuma (Figura 37) [20]. Para melhorar a estrutura celular da espuma pode-se usar menos quantidade de plastificante na formulação, o que diminui a possibilidade de as células colapsarem. O uso de silicone em maior quantidade contribui para a estabilidade da espuma evitando a coalescência celular. O uso em grande quantidade de agente expansor aumenta o tamanho médio das células. No entanto o aumento da quantidade de gás DME na formulação aumenta, a miscibilidade do dispersante no pré-polímero, conduzindo assim a células mais pequenas a uma melhor estrutura celular global na espuma [10] [19]. Avaliou-se a propriedade em molde e papel, a 23°C e 5°C.



Figura 37. A) Muito boa estrutura celular. B) Péssima estrutura celular. [21]

- **Vazios e furos ou “voids and pinholes”:** Os vazios são o resultado de bolsas de gás, criadas após a dispensa da espuma, que permanecem na espuma depois de curar como é possível observar na Figura 38. A presença destas bolsas de gás na espuma deve-se à fraca

miscibilidade do gás expensor e o pré-polímero [19]. A fraca miscibilidade do gás aliada a uma má agitação da lata antes da dispensa da espuma, leva à ocorrência de vazios na espuma [20]. É possível solucionar este problema usando uma mistura de polióis com elevada funcionalidade na formulação [10]. Avaliou-se esta propriedade em espumas dispensadas a 5°C e 23°C, em molde e papel.



Figura 38. Vazios e furos. [21]

- **Buracos na base ou “base holes”:** Os buracos na base são buracos na base da espuma, i.e., na interface espuma/substrato como observamos na Figura 39. Numa superfície (substrato) irregular como papel, o gás é capturado nas irregularidades do papel, causando buracos na base da espuma [10]. Um pré-polímero pouco viscoso aumenta o risco de buracos na base, facto explicado pela maior quantidade de gás dissolvida no pré-polímero potenciando assim os buracos na base [19]. Por forma a diminuir os buracos na base, uma série de soluções podem ser implementadas na formulação em estudo, tais como o uso de uma mistura de polióis com elevada funcionalidade, menor quantidade de plastificante, rácio NCO/OH mais reduzido e menor quantidade de gás expensor [10]. A modificação destes parâmetros aumenta a viscosidade do pré-polímero, fazendo com que a mistura de gás expensor no pré-polímero seja inferior, conduzindo a uma espuma com menos buracos na base [20]. Pode-se também aumentar a quantidade de catalisador na formulação, que conduz a um aumento de pressão na espuma, reduzindo assim os buracos na base. Como esperado, a presença, em grande número, de buracos na base resulta numa fraca adesão da espuma ao substrato. Esta propriedade avaliou-se em espumas dispensadas em papel e molde, a 5°C e 23°C.



Figura 39. Buracos na base. [21]

- **Tira de cura ou “curing streak” e colapso celular ou “cell collapse”:** São zonas rijas e compactas da espuma, que resultam da coalescência das células no interior da espuma [10]. O colapso celular é uma forma severa de tira de cura que observamos na parte A da Figura 40 [20]. É caracterizado pela presença de buracos profundos. Isto ocorre quando o processo de cura é lento, ou as paredes das células são demasiado fracas. A lentidão do processo de cura pode dever-se à baixa humidade do ar, ou à presença de uma grande quantidade de catalisador na formulação. O catalisador acelera a formação da película na espuma, não permitindo a entrada de humidade na espuma. Assim, deve-se usar uma quantidade de catalisador tal que promova a velocidade de cura, mas que não resulte no fenómeno de tira de cura. Por outro lado, o uso de plastificante em grande quantidade torna a membrana das células mais fraca, provocando coalescência celular (Parte B da Figura 40), pelo que é aconselhável a utilização de pouco plastificante na formulação [19]. Esta propriedade avaliou-se em espumas em molde e papel, a 23°C e 5°C.

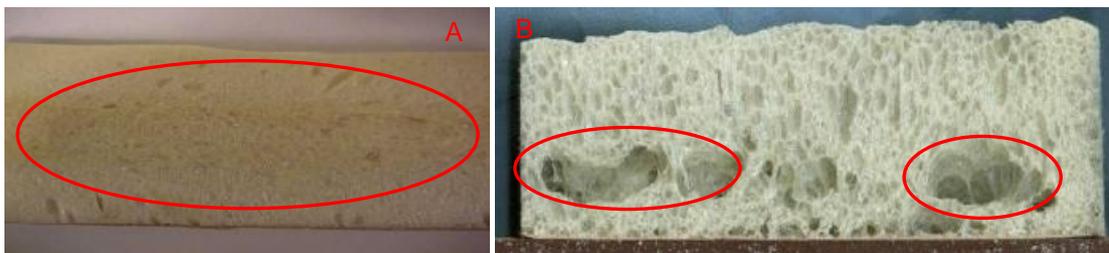


Figura 40. A) Tira de cura. B) Colapso celular. [21]

3.4. Teste de resistência à chama

O teste de resistência a chama foi realizado seguindo a norma DIN-4102 parte 1 de 1998.

Foram preparadas amostras para este teste, seguindo o procedimento descrito no Anexo I/A 1.3 “B2 – Prüfung von PU Hartschäumen aus Einweg Druckbehältern; Brennkastenprüfung von PUR-Montageschaum nach DIN 4102-1: 1998-05”. As amostras foram obtidas dispensando a espuma em estudo num molde de placas de gesso (78 cm de comprimento 10 cm de altura e 5.5 cm de largura) conforme ilustra a Figura 41 [23]. O molde consiste em duas placas de gesso dispostas paralelamente, com duas cunhas nas extremidades que lhe conferem a largura (presas com grampos), sendo a base do molde forrada de papel de uso comum no laboratório. Preparado o molde, borrifou-se a base do molde com água. De seguida dispensou-se uma camada uniforme de espuma, garantido que a base do molde fica preenchida na totalidade. Esperou-se cerca de 2 a 3 minutos e borrifou-se novamente com água o molde com a primeira camada de espuma contida neste. Aplicou-se uma segunda camada, tendo o cuidado de, como na primeira, formar uma camada uniforme. Dispensou-se uma última vez com água e deixou-se a espuma a curar à temperatura ambiente durante cerca de 14 dias, que corresponde ao período de tempo necessário para assegurar que os gases (inflamáveis) são totalmente libertados da espuma.



Figura 41. Moldes para teste de resistência a chama.

Terminados estes 14 dias cortou-se o molde contendo a espuma (usando uma serra eléctrica), de modo a obter amostras, com as dimensões apresentadas na Figura 42. As amostras têm 19 cm de comprimento por 5 cm de altura. Se o molde tiver sido correctamente preenchido deveremos obter 6 amostras. Obtidas as amostras, aspirou-se as amostras para remoção de partículas de gesso e pó que possam conter.

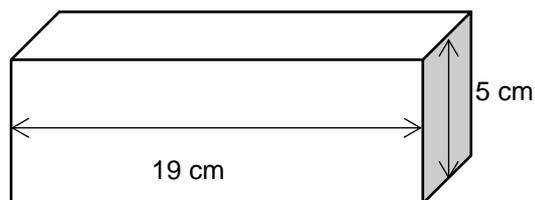


Figura 42. Dimensões da amostra para o teste de resistência à chama.

Posicionou-se a amostra dentro do suporte na câmara. A câmara estava a cerca de 20°C e com um caudal de ar dentro da câmara entre 0.6 e 0.8 cm/s. O gás utilizado na queima foi propano. Iniciou-se o teste quando o comprimento da chama estabilizou nos 2 cm. A chama foi colocada em contacto com a amostra durante 15 segundos. Para obtenção de uma classificação B2, a altura da chama durante o teste não poderá ultrapassar os 15 cm em qualquer instante dos 15 segundos em que decorreu o teste. Se essa altura for superada para alguma das amostras da mesma formulação em teste, então a espuma dessa formulação é classificada de B3 (facilmente inflamável) [24]. Podemos observar pela Figura 43 o pormenor da câmara de queima e do queimador.

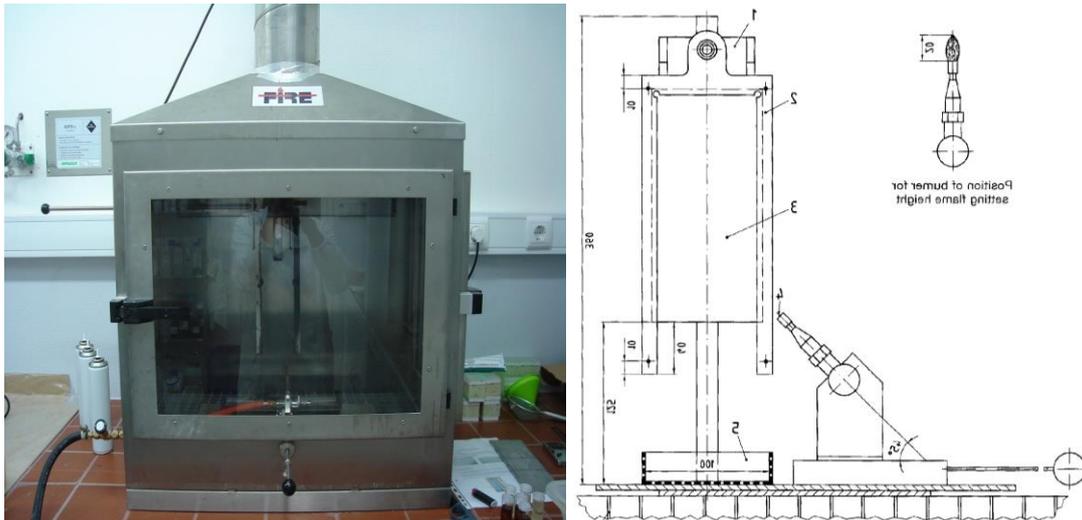


Figura 43. Câmara de teste de resistência de chama e pormenor lateral do queimador e suporte de amostras.

3.5. Teste de envelhecimento (“Aging”)

O teste de envelhecimento tem como objectivo verificar, se a formulação em estudo possui um tempo de prateleira de 1 ano a 23°C. No estudo de uma formulação por norma, foram produzidas 5 latas. Estas foram colocadas na estufa que se encontrava a 45°C, com excepção da primeira que corresponde à lata de zero meses no estudo de envelhecimento acelerado. Efectuou-se o teste rápido e teste de qualidade a 5°C e 23°C em cada uma das latas. Um dia na estufa a 45°C corresponde a 1 semana a 23°C, pelo que a realização do teste de envelhecimento acelerado, para averiguar o tempo de prateleira de 12 meses, decorre ao longo de 52 dias. Colocadas as latas na estufa a 45°C estas foram retiradas ao fim de 13, 20, 26 e 52 dias, que corresponde assim a 3, 4, 6 e 12 meses, respectivamente. Estudou-se assim a evolução dos valores do débito e da qualidade da espuma, à medida que decorre o envelhecimento da espuma, tornando possível identificar as formulações que apresentam 12 meses de tempo de prateleira, um dos requisitos no desenvolvimento de formulações OCF de poliuretano.

3.6. Medição do monomérico livre de metilenodifenil diisocianato (MDI) e toluenediisocianato (TDI)

A análise cromatográfica do conteúdo das latas estudadas, permitiu quantificar conteúdo em MDI e TDI. Para os estudos efectuados, a soma do teor de MDI e TDI livre monomérico não deverá ser superior a 1%. As latas foram analisadas usando um método de HPLC-UV optimizado e validado de acordo com H.E. Ferreira et. al [25].

Neste método foi utilizado um sistema cromatográfico de alta resolução Perkin-Elmer 4000 Series com um detector UV-Vis, equipado com uma bomba quaternária. A coluna usada foi uma Spherisorb ODS2, com porosidade de 5µm, 4.6x50 mm da marca Waters.

Durante a aplicação do método foi preparada uma solução com um diluente reactivo, constituída por 1-naftilisocianato com excesso de n-benzilmetilamina em acetonitrilo. O diluente reactivo foi utilizado posteriormente para preparar as soluções das amostras e as soluções padrão para a curva de calibração, que consistem em 6 soluções padrão com quantidades crescentes de 2,4'-MDI e 4,4'-MDI e 2,4'-TDI.

As soluções das amostras e dos padrões são depois homogeneizadas em banho de ultra-sons, e deixadas a reagir durante cerca de 90 minutos à temperatura ambiente. De seguida, e previamente à injeção no sistema de HPLC, foi realizada uma diluição de 1/6 em ambas as soluções com uma solução de 0.1% de ácido fórmico em acetonitrilo.

Respectivamente às condições cromatográficas, a fase móvel é constituída por três eluentes utilizados em modo de gradiente durante a corrida: acetonitrilo, uma mistura de 0.1% ácido acético e 0.5% de 2-etilaminoetanol em solução aquosa e água purificada com um sistema Mili-Q. (MiliQ Reverse Osmosis System, Millipore).

As soluções das amostras e dos padrões foram injectadas com um volume de 20 µl tendo a corrida cromatográfica um fluxo de 1 mL/min e uma duração de 45 min. Os analitos foram detectados a um comprimento de onda de 254 nm e quantificados com recurso a curvas de calibração corrigidas com padrão interno. [25]

4. Resultados e Discussão

Os pré-polímeros e diluentes estudados no âmbito desta dissertação de mestrado, têm por objectivo aumentar a qualidade das espumas de poliuretano produzidas, satisfazendo os requisitos impostos pela indústria para espumas comercialmente viáveis. Deste modo, pretende-se que os pré-polímeros/diluentes fabricados contribuam para a redução do teor de isocianato monomérico livre (MDI e TDI), a redução da viscosidade e, conseqüentemente do valor de débito, o aumento do tempo de prateleira, a resistência à chama e o aumento da qualidade global (aspecto físico) da espuma. Os resultados obtidos dos diversos pré-polímeros e diluentes testados nas diversas formulações são apresentados de seguida.

Foram seguidas 4 linhas de estudo para as experiências a serem efectuadas. Foram testados pré-polímeros reactivos e diluentes não reactivos com um novo produto proprietário, o SAF, que se trata de um retardante de chama reactivo. Testou-se a influência do SAF e da reactividade do pré-polímero, com vista a atingir os objectivos traçados para a realização da dissertação.

Foram ainda testados alguns pré-polímeros em formulações baseadas em processos não destilativos, e pré-polímeros isentos de componentes halogenados com função de retardação de chama.

4.1. Pré-polímeros reactivos e diluentes não reactivos, com SAF

Os pré-polímeros reactivos possuem grupos NCO por reagir, em oposição aos diluentes não reactivos onde, todo o conteúdo de isocianatos encontra-se completamente reagido. Um diluente não reactivo, possui uma %NCO próxima ou igual a zero. Um pré-polímero reactivo é aqui considerado como possuindo um teor igual ou superior a 1% de NCO.

Os pré-polímeros fabricados são adicionados ao componente B nas formulações empregues. A formulação que serviu de base aos estudos é a formulação 715. A formulação 715 é uma formulação que resultou de longos estudos de optimização e a sua utilização nestes estudos visa obter um compromisso entre todas as variáveis que se pretendem optimizar, nomeadamente o tempo de prateleira (igual ou superior a 12 meses), o teor de isocianato monomérico livre (<1% m/m), a resistência à chama (classificação B2), o débito e a qualidade física da espuma.

4.1.1. Pré-polímero reactivo com SAF

Neste subcapítulo foi testado um pré-polímero reactivo que resulta da reacção de 2,4'-TDI (TDI-TX) com SAF. A este pré-polímero foi dado o nome de experiência 24 (PPR-24).

Num frasco ISO de 1000 mL foi adicionado o SAF e o TDI-TX nas quantidades referidas na Tabela 2. A mistura foi depois aquecida sobre agitação a 90°C.

Tabela 2. Quantidades para o fabrico de PPR-24. (confidencial)

Quando a mistura apresenta uma viscosidade elevada, é adicionado TEP, que é um plastificante que possui propriedades de retardação de chama. A adição deste componente diminui a viscosidade do pré-polímero. O TEP adicionado à mistura deve garantir, que a massa adicionada perfaça 10.15% da totalidade de massa de pré-polímero no frasco.

O conteúdo de NCO do pré-polímero foi monitorizado. Na Figura 44 é possível observar a evolução da %NCO com o decorrer da reacção. Atingida a %NCO desejada de 1.85%, a reacção é dada por completa e são feitos os cálculos no *Foamcalc* para o fabrico da formulação.

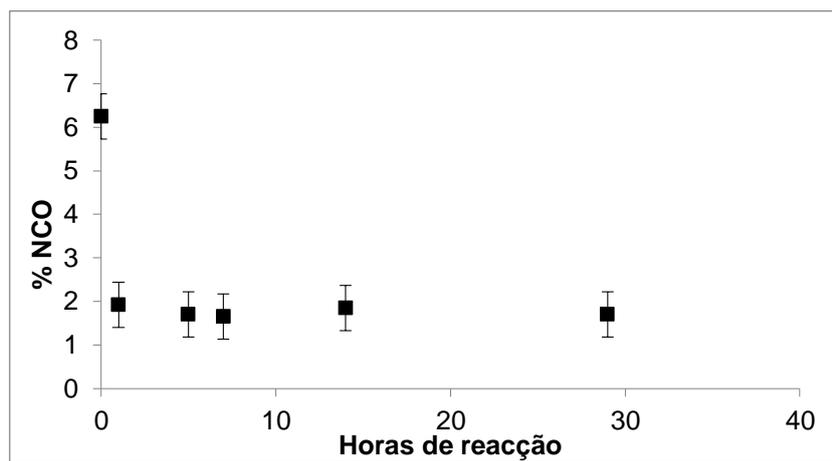


Figura 44. Ilustração gráfica da evolução da %NCO durante o fabrico do PPR-24.

Na Figura 45 podemos observar o aspecto físico do PPR-24.



Figura 45. Aspecto físico do PPR-24.

Os detalhes da formulação correspondente (750) encontram-se no anexo A, sendo de seguida avaliada quanto aos 4 principais parâmetros: débito, teor de monomérico livre, resistência à chama e qualidade física da espuma resultante.

Pela Figura 46 e pela Tabela 3 observa-se o decréscimo do débito, correspondente ao aumento de viscosidade dentro da lata de aerossol, com o envelhecimento das latas. Aos 6 meses a espuma apresentava um débito de 1.7 g/s, estando abaixo do mínimo aceitável de 3.5 g/s, o que permite concluir, que a formulação possui um tempo de prateleira inferior a 6 meses. Devido ao valor do débito aos 6 meses ser inferior ao mínimo aceitável, suspendeu-se o estudo da formulação aos 6 meses.

Tabela 3. Resultados de débito, ao longo do envelhecimento da formulação 750.

Mês	Débito (g/s)
0	7.5
3	4.3
4	4.3
6	1.7

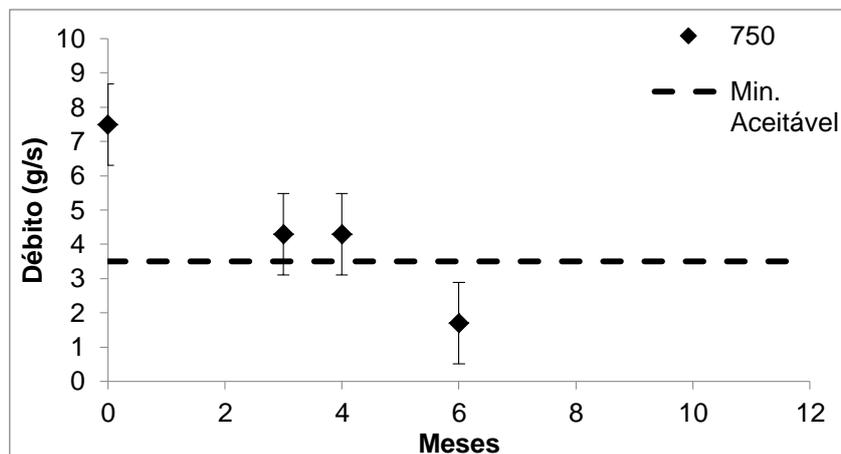


Figura 46. Ilustração gráfica do débito da espuma ao longo do envelhecimento.

Foi efectuada uma experiência, de forma a avaliar a viscosidade da mistura do pré-polímero com GA13, que é um pré-polímero com terminações de isocianatos. Num copo de plástico de 200 mL, foram adicionadas as quantidades referidas na Tabela 4. O copo foi colocado na estufa a 45°C para simular o envelhecimento, tornando assim possível a medição da viscosidade no decorrer do tempo de prateleira. A amostra foi colocada em banho termostatzado a 25°C, seguindo-se a medição da sua viscosidade.

Tabela 4. Quantidades para o estudo da viscosidade.

GA13 (g)	114
PPR-24 (g)	84.4

Na Figura 47 é possível observar o aumento da viscosidade com o envelhecimento da mistura. Este aumento na viscosidade traduz-se num débito menor. A formação de biuretos e alofanatos, produtos secundários das reacções de polimerização, reduz o tempo de vida das latas, aumentando a viscosidade do pré-polímero no interior da lata [10]. Pode-se aumentar o débito da espuma aumentando o rácio NCO/OH.

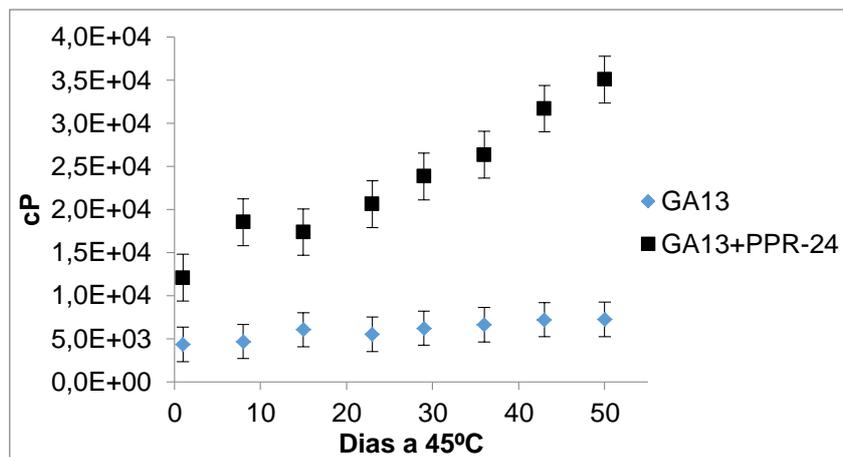


Figura 47. Representação gráfica da evolução da viscosidade do PPR-24, até aos 12 meses a 23°C.

De seguida é analisada em maior detalhe a qualidade da espuma, e a sua avaliação nos diversos parâmetros que constituem a mesma (Tabela 5).

A partir deste momento os resultados experimentais apresentados, à semelhança da Tabela 5, serão a média aritmética dos valores das latas que representam o estudo do envelhecimento. Os valores para cada lata são apresentados no anexo B. De modo a facilitar a análise da tabela, a partir deste momento será usado cor vermelha para valores entre -5 e 1, e cor amarela para valores 2. A partir de 3 admite-se que a espuma apresenta uma boa qualidade.

Tabela 5. Qualidade global da espuma da formulação 750.

	Temperatura	23°C	5°C
Papel	Taxa de Agitação	4	2
	Encolhimento da espuma	5	4
	Escoamento da espuma	4	5
	Friabilidade 1 hora	5	5
	Friabilidade 2 horas	5	5
	Friabilidade 24 horas	5	5
	Bolhas de vidro	5	4
	Contração de cura/Empenamento	5	5
	Estrutura celular	5	4
	Vazios e furos	3	4
	Buracos na base	-1	1
	Colapso celular	5	5
	Tira de cura	5	5
Molde	Contração no molde	-1	4
	Bolhas de vidro	4	3
	Estrutura celular	5	4
	Vazios e furos	3	5
	Buracos na base	-1	1
	Colapso celular	5	5
	Tira de cura	4	5

Na Figura 48 é possível verificar, que a qualidade da espuma é globalmente positiva. Existem ainda assim alguns problemas com a espuma, nomeadamente a existência de buracos na base e alguma contração da espuma a 23°C.

Estes problemas de qualidade verificam-se, devido à introdução de plastificante no pré-polímero. A adição de TEP ao pré-polímero faz aumentar a quantidade de plastificante presente na formulação, levando à formação de buracos na base da espuma e contração da mesma. Podemos reverter estes efeitos na qualidade da espuma, diminuindo o rácio NCO/OH. Podemos igualmente, aumentar a quantidade de catalisador na formulação, que promoverá as reacções dos grupos NCO com o OH dos álcoois e humidade do ar. Este aumento de catalisador permite que haja um aumento na pressão desenvolvida na espuma e, consequentemente evitará a formação de buracos na base e contração da espuma no molde, durante a expansão e cura da espuma no molde [10].

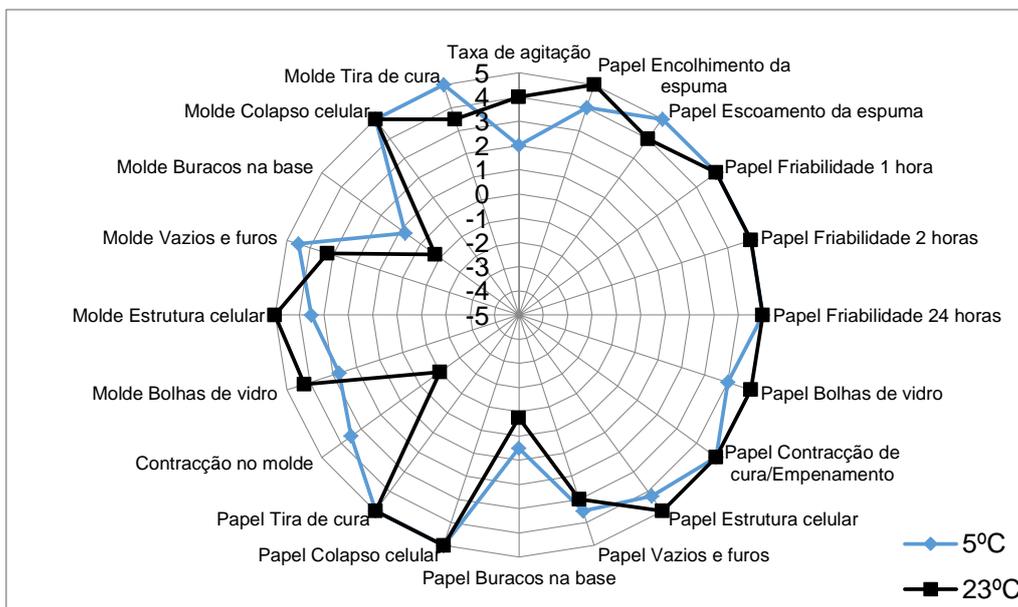


Figura 48. Gráfico aranha da qualidade da formulação 750, a 5°C e 23°C.

Na Tabela 6 é possível observar, que o conteúdo de fmMDI e fmTDI é inferior a 1%, respeitando o requisito relativo ao teor de isocianato monomérico livre aceitável.

Tabela 6. Conteúdo de MDI/TDI na formulação 750.

%MDI	%TDI
0.46	0.11

Os resultados do teste de resistência à chama, para a formulação em estudo são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados do teste de resistência à chama, para a formulação 750.

	Formulação 750
	6
	6
	5
	6
	7
	6
Média (cm)	6

Assim, a formulação 750 apresenta uma classificação B2 no teste de resistência à chama.

É possível assim concluir, que a formulação 750 gera globalmente uma espuma com características físicas apropriadas para as aplicações pretendidas. Apresenta no entanto alguns

problemas de qualidade que podem ser solucionados. O teor de fmMDI e fmTDI encontra-se dentro dos limites requeridos e apresenta uma classificação B2 no teste de resistência à chama. Em termos de tempo de prateleira não foi alcançado o espectável, sendo alcançado apenas 6 meses em vez dos 12 meses necessários para que a espuma seja comercialmente viável. De forma a solucionar os problemas apresentados pela formulação teremos de criar um balanço entre a qualidade física da espuma e o débito da espuma, uma vez que efeitos contrários são obtidos ao modificar o rácio NCO/OH. Aumentando este rácio, i.e. aumentando a concentração de PPR-24, o valor do débito da espuma torna-se maior, mas aumentarão os problemas de qualidade apresentados (buracos na base e contracção da espuma). Há assim que atingir um compromisso entre ambos os parâmetros.

4.1.2. Diluente não reactivo com SAF

O diluente testado neste subcapítulo é um diluente não reactivo de TDI-TX com SAF. Foram testados dois diluentes, um diluente sem TEP, a experiência 23 (PPNR-23), e um diluente com TEP, a experiência 26 (PPNR-26)

Neste subcapítulo foram testadas 4 formulações. São apresentados mais detalhes referentes a cada formulação na Figura 49.

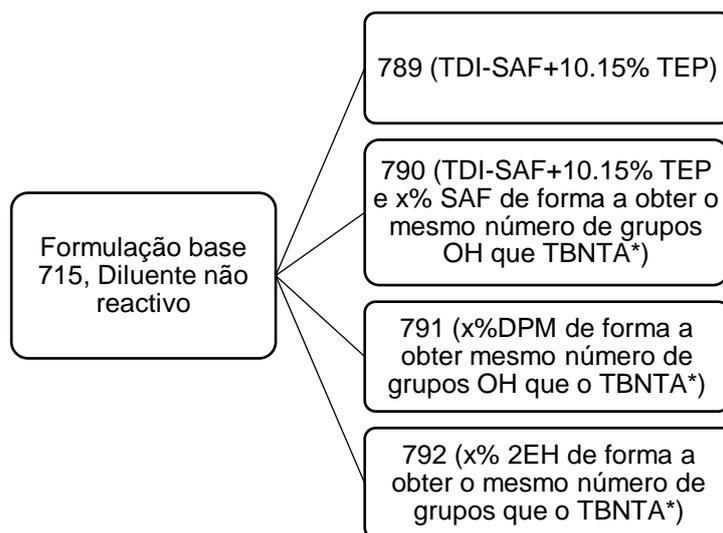


Figura 49. Formulações testadas com o PPNR-23 e PPNR-26.

Nota:* TBNTA é o mono-álcool utilizado na formulação base 715, que é agora substituído por SAF, dipropilenoglicol metil éter (DPM) e 2EH, respectivamente.

Num frasco ISO de 1000 mL foram adicionadas as quantidades apresentadas na Tabela 8. A mistura foi aquecida (80°C) e agitada até atingir o NCO teórico de 0%.

Tabela 8. Quantidades usadas para o fabrico do PPNR-23. (confidencial)

É possível observar a evolução da %NCO com o avançar da reacção na Figura 50.

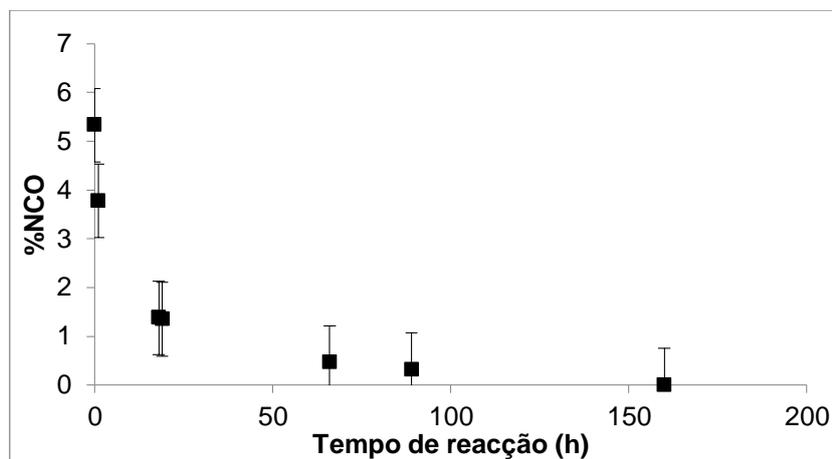


Figura 50. Ilustração gráfica da evolução da %NCO durante o fabrico do PPNR-23.

A mistura foi depois dividida em PPNR-23, ou seja, o diluente sem a adição de TEP, e PPNR-26, onde foi adicionado TEP (Tabela 9).

Tabela 9. Quantidade de TEP a adicionar para o fabrico do PPNR-26. (confidencial)

É possível observar o aspecto físico do PPNR-26 na Figura 51.



Figura 51. Aspecto físico do PPNR-26.

Serão de seguida apresentados os resultados para as formulações estudadas, todas elas tendo como base a formulação 715.

Na formulação 789 incorporou-se no componente B o PPNR-26, ou seja, encontra-se diluída com TEP. Esta formulação é em tudo semelhante à anteriormente estudada 750, com excepção que o diluente usado é não reactivo e o rácio NCO/OH é menor.

Na formulação 790 usou-se o PPNR-26 no componente B e procedeu-se à substituição de TBNTA por SAF, mantendo o mesmo número de grupos OH. O TBNTA é um retardante de chama reactivo (mono-álcool) bromado [26].

A formulação 791 incorpora no componente B um diluente não reactivo, o PPNR-23. Usou-se uma quantidade de DPM de modo a manter o mesmo número de grupos OH que o TBNTA, no componente A. O DPM é um solvente hidrófilo, 100% solúvel em água e com uma baixa taxa de evaporação [27].

Na formulação 792 utilizou-se o PPNR-23 no componente B. Na formulação o TBNTA, é substituído por uma determinada quantidade de 2EH, de modo a manter o mesmo número de grupos OH. O 2EH é um mono-álcool, que possui uma miscibilidade com água limitada [28].

De seguida são apresentados os resultados do envelhecimento da formulação e evolução do respectivo débito (Tabela 10).

Tabela 10. Débito ao longo do envelhecimento, para as formulações 789, 790, 791 e 792.

Formulação	789	790	791	792
Mês	Débito (g/s)	Débito (g/s)	Débito (g/s)	Débito (g/s)
0	5.3	5.2	8.1	8.3
3	3.0	4.4	8.1	7.6
4	4.2	2.4	6.1	8.8
6	1.8	2.2	4.6	9.7
12	6.8	5.0	5.5	6.7

Como se pode constatar pela Figura 52, o débito da formulação 789, apresenta-se irregular, atingindo um mínimo de 1.8 g/s aos 6 meses. É possível observar uma tendência decrescente no valor do débito até aos 6 meses, aumentando para os 6.8 g/s, aos 12 meses. Tal pode dever-se a erros na medição do débito ou no fabrico de alguma lata. Em comparação com a formulação 750, pode-se observar um comportamento semelhante até aos 6 meses.

Na formulação 790 o débito apresenta uma tendência decrescente até aos 6 meses (2.2 g/s), aumentando um débito aos 12 meses para 5 g/s. O débito apresenta-se de forma semelhante à formulação 789, onde existia um decréscimo do débito até aos 6 meses, aumentando significativamente comparando com os 6 meses. As causas para tal, podem ser os problemas relatados para a formulação 789.

É possível verificar pela Figura 52 que o débito de espuma da formulação 791 se mantém acima do mínimo aceitável de 3.5g/s. Apresenta uma evolução decrescente no valor do débito ao

longo do envelhecimento. Tal deve-se ao facto de a viscosidade do pré-polímero, no interior da lata aumentar com o envelhecimento da mesma.

No que diz respeito ao débito da formulação 792, é possível observar pela Figura 52 que o débito de espuma se mantém constante durante o envelhecimento da formulação. A formulação possui um tempo de prateleira de 12 meses, com débito superior a 3.5 g/s.

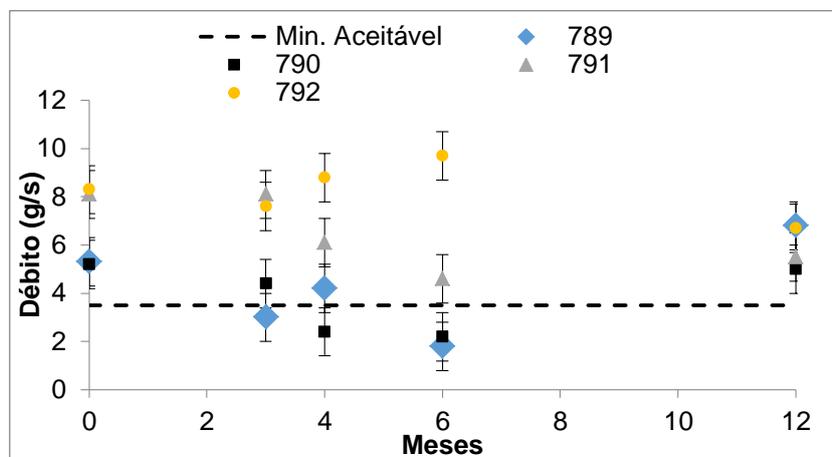


Figura 52. Ilustração gráfica do débito de espuma para formulações 789, 790, 791 e 792.

De modo semelhante ao que foi estudado na formulação 750, efectuou-se o mesmo estudo de viscosidade do componente B (GA13+PPNR-26).

Como se pode observar pela Figura 53 a viscosidade do componente B aumenta com o envelhecimento, ou seja, o débito de espuma deveria diminuir a um ritmo constante com o envelhecer, e não apresentar as flutuações verificadas nas formulações 789 e 790.

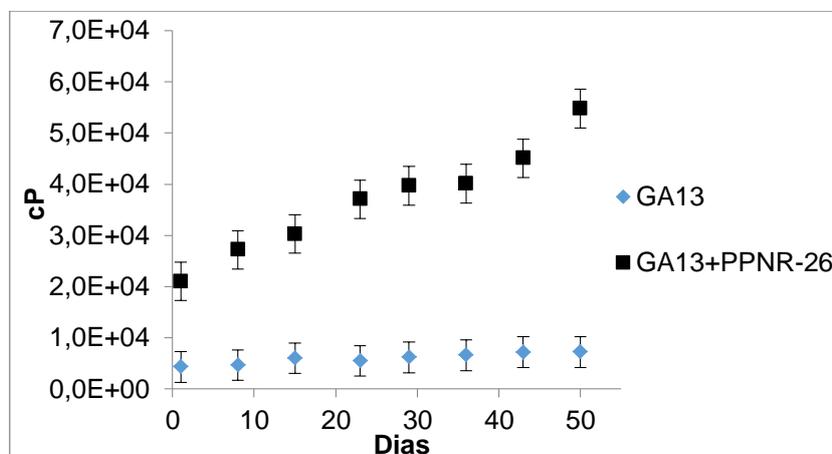


Figura 53. Representação gráfica da evolução da viscosidade do PPNR-26.

De seguida será verificada a qualidade das espumas produzidas pelas formulações em estudo (Tabela 11).

Tabela 11. Avaliações das espumas resultantes das formulações 789, 790, 791 e 792.

	Formulação	789		790		791		792	
		23°C	5°C	23°C	5°C	23°C	5°C	23°C	5°C
Papel	Temperatura								
	Taxa de Agitação	4	0	3	-1	3	1	2	0
	Encolhimento da espuma	5	4	5	4	5	3	5	2
	Escoamento da espuma	5	4	5	4	5	3	4	1
	Friabilidade 1 hora	5	5	5	5	5	5	5	5
	Friabilidade 2 horas	5	5	5	5	5	5	5	5
	Friabilidade 24 horas	5	5	5	5	5	4	5	5
	Bolhas de vidro	5	4	5	4	5	3	5	4
	Contração de cura/Empenamento	5	5	5	5	5	5	5	5
	Estrutura celular	5	4	5	1	5	2	5	3
	Vazios e furos	4	3	4	4	4	3	3	4
	Buracos na base	-1	1	0	4	2	1	1	2
	Colapso celular	5	5	5	5	5	5	5	5
Tira de cura	5	5	5	4	5	3	5	4	
Molde	Contração no molde	-1	4	-2	3	5	5	4	5
	Bolhas de vidro	4	3	4	4	4	-1	4	1
	Estrutura celular	5	4	5	5	5	1	5	3
	Vazios e furos	4	4	4	3	3	3	3	4
	Buracos na base	-1	0	1	0	2	3	2	1
	Colapso celular	5	5	5	5	5	5	4	5
	Tira de cura	4	5	4	5	4	3	4	4

Pela Figura 54 e Tabela 11, conseguiu-se de imediato verificar alguns problemas de qualidade das propriedades físicas da espuma resultante da formulação 789. É possível constatar que buracos na base e contração da espuma são os aspectos negativos no que refere à qualidade da espuma. Iguais deficiências na qualidade da espuma foram verificadas na formulação 750. Nessa formulação foi empregue um pré-polímero semelhante ao fabricado para a formulação 789, com a excepção de que se tratava de um pré-polímero reactivo. Pode-se assim chegar a uma primeira conclusão, que um pré-polímero/diluyente com as características dos estudados nas duas formulações 750/789, apresentam iguais problemas de qualidade, independentemente de serem um pré-polímero reactivo ou um diluyente não reactivo. De igual forma, e como referido anteriormente, a introdução de TEP no diluyente, aumenta a quantidade de plastificante presente na formulação levando aos problemas de qualidade. Pode-se tentar solucionar estes problemas diminuindo o rácio NCO/OH e aumentando a quantidade de catalisador na formulação. De referir ainda que a taxa de agitação a 5°C é igualmente um ponto negativo na qualidade da formulação 789. A taxa de agitação encontra-se relacionada com a viscosidade do pré-polímero no interior da lata, indicando assim que a 5°C a viscosidade do pré-polímero é notavelmente superior que a 23°C.

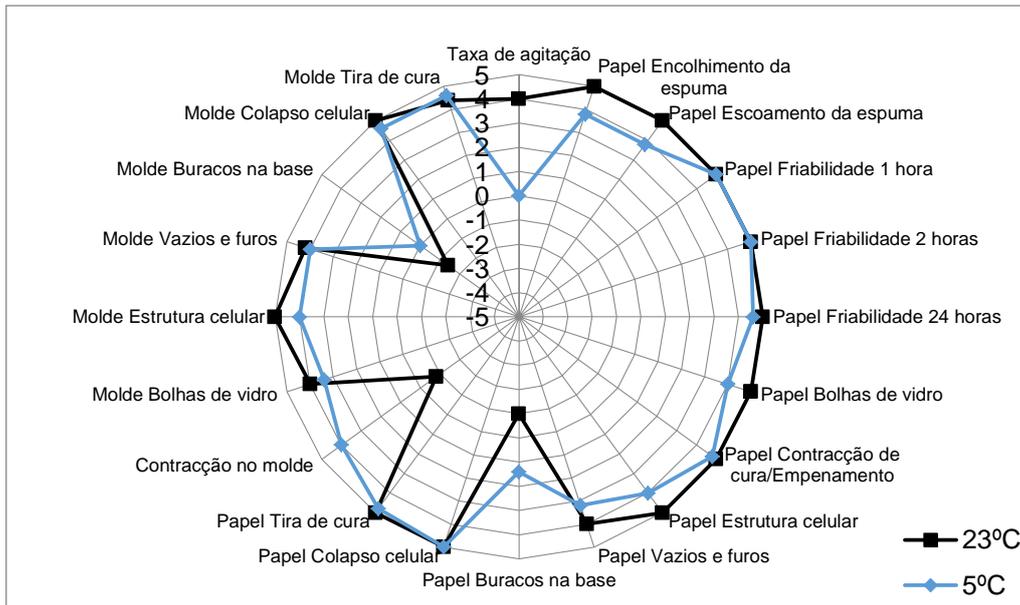


Figura 54. Gráfico aranha da formulação 789.

Pela análise da Figura 55, verifica-se que existem alguns problemas relativos à qualidade da espuma produzida resultante da formulação 790. Nomeadamente buracos na base e contracção da espuma no molde a 23°C e a taxa de agitação a 5°C. A temperatura menor (5°C), a taxa de agitação é menor, e a estrutura celular é pior. A viscosidade a esta temperatura é superior, como seria de esperar, gerando assim uma classificação pior para a taxa de agitação. A estrutura celular apresenta-se pior, pois a temperaturas baixas o tamanho das células é superior. As causas que justificam os resultados relativos aos buracos na base e à contracção da espuma, já foram explicadas anteriormente nas formulações 750 e 789. Pode-se tentar aplicar o mesmo tipo de solução que a sugerida para a formulação 789.

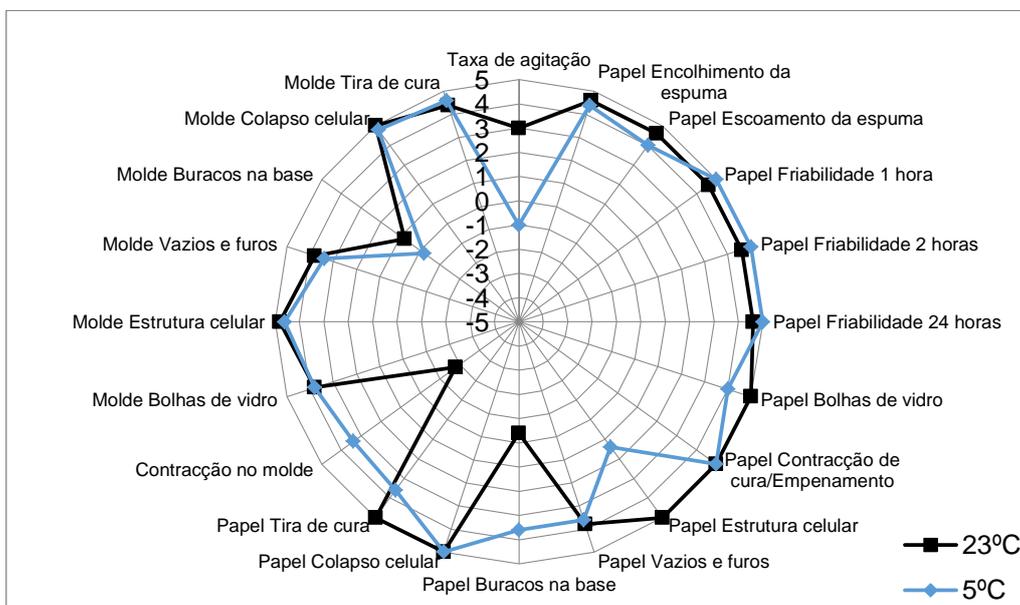


Figura 55. Gráfico aranha da formulação 790.

Relativamente à espuma resultante da formulação 791, observa-se pelo gráfico aranha da Figura 56 que apresenta uma boa qualidade. O único problema a ressaltar na qualidade da espuma são as bolhas de vidro a 5°C em molde. A temperaturas mais baixas, a solubilidade dos gases aumenta. Assim, os gases escapam do interior da espuma, impedido a coalescência das células na superfície da espuma, formando assim bolhas de vidro. De forma a tentar solucionar este problema, pode-se baixar o rácio NCO/OH, e aumentar a quantidade de plastificante na formulação. No que diz respeito aos outros parâmetros de qualidade da espuma, podemos afirmar que se encontram dentro de valores positivos.

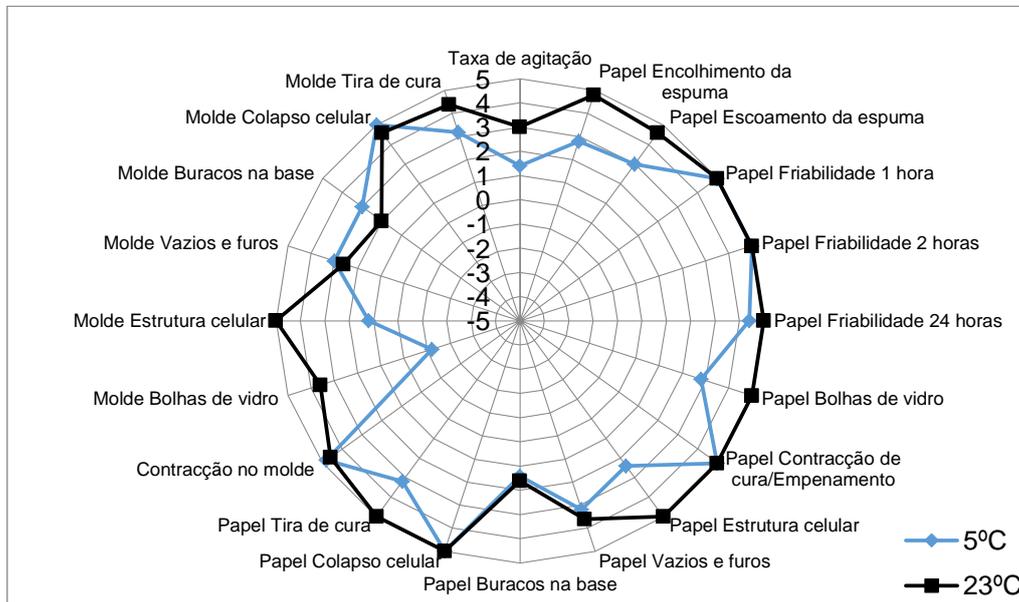


Figura 56. Gráfico aranha da formulação 791.

Em termos de qualidade a espuma resultante da formulação 792 (Figura 57) apresenta-se satisfatoriamente classificada em todos os parâmetros que constituem a avaliação. A espuma apresenta alguns buracos na base da espuma em molde e papel, nada de muito grave, quando comparado com as formulações anteriores, pode ser considerada uma espuma de qualidade aceitável. A 5°C apresenta uma taxa de agitação e bolhas de vidro como aspectos menos positivos, parâmetros os quais são agravados em temperaturas menores, não deixando de ser uma ocorrência normal.

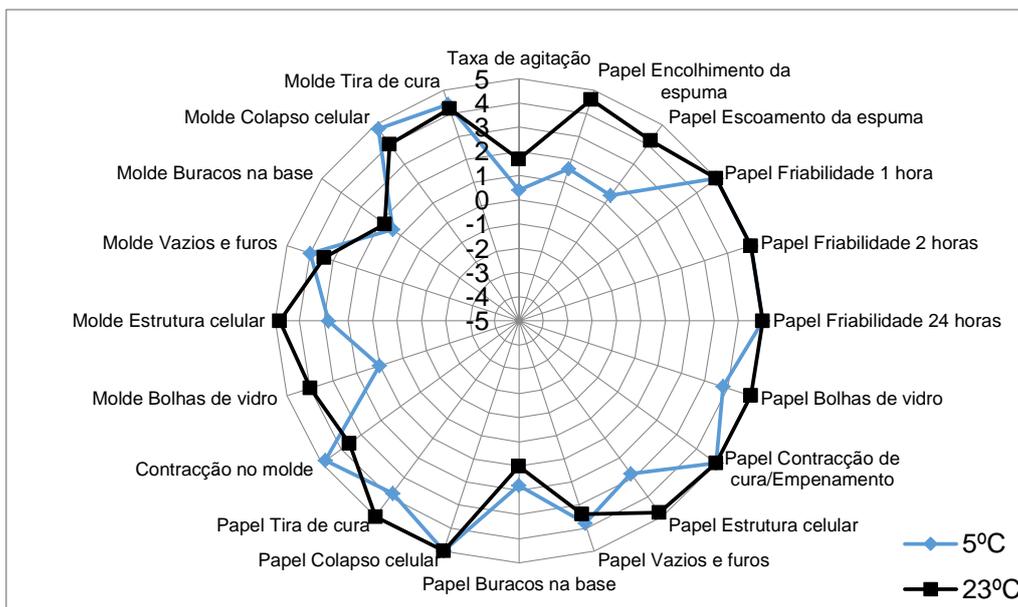


Figura 57. Gráfico aranha da formulação 792.

Analisou-se de seguida, o teor de isocianato monomérico livre, fmMDI e fmTDI das formulações estudadas neste subcapítulo (Tabela 12).

Tabela 12. Conteúdo de MDI/TDI nas formulações 789, 790, 791 e 792.

Formulação	%MDI	%TDI
789	0.29	0.13
790	0.32	0.23
791	0.64	0.16
792	0.51	0.20

Para a formulação 789 o conteúdo de monomérico livre encontra-se dentro dos limites. Na formulação 789 e comparando com a formulação 750, verifica-se que os níveis de monomérico livre em ambas as formulações se encontram próximos.

Nas restantes formulações 790, 791 e 792 o teor de fmMDI e fmTDI encontra-se abaixo do limite máximo aceitável de 1%. No entanto, pode-se diminuir o conteúdo de monomérico livre na formulação, diminuindo o rácio NCO/OH. Ao diminuir este rácio, uma menor quantidade de PPNR-23 e PPNR-26 é utilizada na formulação, diminuindo assim a monomérico livre na lata.

Os resultados dos testes de resistência à chama para as formulações em estudo, são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Resultados do teste de resistência à chama para as formulações 789, 790, 791 e 792.

	Formulação 789	Formulação 790	Formulação 791	Formulação 792
	5	6	13	12
	5	6	12	12
	5	5	13	13
	5	5	12	13
	6	6	-	12
	-	6	-	-
Média (cm)	5	6	13	12

As formulações apresentam uma classificação B2, pois a média de altura no teste de resistência à chama é inferior a 15 cm. De notar que as formulações 789 e 790 apresentam cerca de metade da altura de queima das formulações 791 e 792. Esta diferença deve-se à presença de SAF nas formulações 789 e 790, e à sua ausência deste nas formulações 791 e 792. Pode-se assim afirmar que o SAF é um retardante de chama bastante eficaz, pois inclui compostos à base de bromo, cloro e fósforo.

Assim, é possível concluir que a formulação 789 é uma formulação globalmente positiva, mas com um tempo de prateleira inferior a 6 meses. Em termos de qualidade física da espuma, apresenta alguns problemas como buracos na base e contracção da espuma, problemas solucionáveis. Apresenta valores muito reduzidos de fmMDI e fmTDI, claramente abaixo do limite máximo de 1% e apresenta também uma classificação de B2.

A formulação 790 apresenta alguns problemas de qualidade, a nível das propriedades físicas da espuma. Possui um tempo de prateleira inferior a 6 meses. O conteúdo de monomérico livre encontra-se dentro dos 1%. A espuma apresenta uma classificação B2 no teste de resistência à chama.

A formulação 791 possui um tempo de prateleira de 12 meses. A qualidade da espuma é boa, apesar das bolhas de vidro apresentadas em molde a 5°C. A %fmMDI e %fmTDI encontra-se dentro do limite aceitável. A classificação da espuma apresenta-se como B2 no teste de resistência à chama.

Por fim, a formulação 792, apresenta uma espuma de elevada qualidade. Possui um tempo de prateleira de 12 meses, com um débito de 6.7 g/s (12 meses). No que diz respeito do conteúdo de monomérico livre encontra-se abaixo do máximo aceitável (1%). A espuma possui uma classificação B2 no teste de resistência à chama. Assim, é possível afirmar que a formulação 792 vai de encontro com os objectivos propostos para a realização desta dissertação.

4.2. Pré-polímeros reactivos e diluentes não reactivos, sem SAF

Neste subcapítulo foram estudados pré-polímeros e diluentes isentos de SAF, quer na sua constituição, quer nas formulações. Foram testados pré-polímeros reactivos e diluentes não reactivos, e será observada a sua influência na qualidade da uma espuma de resultante.

4.2.1. Pré-polímeros reactivos, sem SAF

Neste ponto foram testados dois diluentes reactivos, que não possuem na sua composição SAF. Nas experiências realizadas, o retardante de chama SAF é substituído por um solvente reactivo (diol) hidrófilo, DPM e 3 retardantes de chama, entre eles dois reactivos, o diol dibromoneopentil glicol (FR522) e o TBNTA, e um plastificante TEP. A Figura 58 representa as formulações que serão estudadas neste subcapítulo.

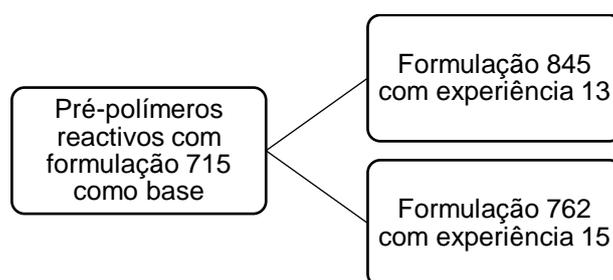


Figura 58. Formulações testadas, com pré-polímeros reactivos sem SAF.

Na Tabela 14, encontram-se as quantidades usadas no fabrico do PPR-13.

Tabela 14. Quantidades para o fabrico do PPR-13. (confidencial)

Tabela 15. Quantidades para o fabrico do PPR-15. (confidencial)

De seguida são apresentados os resultados do envelhecimento das formulações, e a evolução do respectivo débito de espuma (Tabela 16).

Tabela 16. Débito de espuma ao longo do envelhecimento para as formulações 762 e 845.

Formulação	762	845
Mês	Débito (g/s)	Débito (g/s)
0	5.5	4.3
3	5.3	3.7
4	4.2	2.2
6	3.6	3.3
12	2.1	2.3

Pela Figura 59 pode-se afirmar que a formulação 845 possui um tempo de prateleira bastante reduzido, de cerca de 3 meses, dado que o valor do débito de espuma correspondente a 4 meses já se encontra abaixo do limite mínimo aceitável. A formulação 762, onde se usou PPR-15, já apresentou um débito de espuma acima do mínimo aceitável durante um maior período de meses. O DPM, um solvente hidrófilo com maior compatibilidade com o gás utilizado DME, permite manter uma menor viscosidade do pré-polímero final na lata e, deste modo, um melhor débito de espuma da lata.

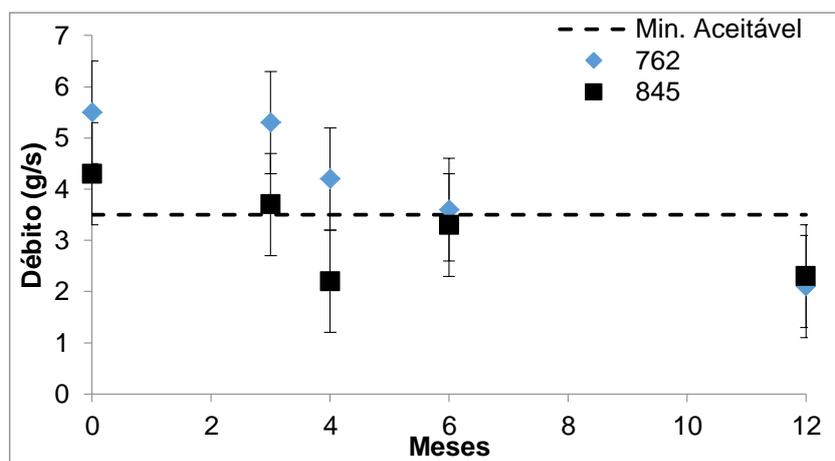


Figura 59. Ilustração gráfica do débito de espuma para formulações 762 e 845.

De seguida analisou-se em maior detalhe a qualidade das espumas em estudo (Tabela 17).

Tabela 17. Avaliações das espumas resultantes das formulações 762 e 845.

	Formulação	762		845	
		23°C	5°C	23°C	5°C
Papel	Temperatura				
	Taxa de Agitação	4	0	4	1
	Encolhimento da espuma	5	5	5	4
	Escoamento da espuma	5	4	5	4
	Friabilidade 1 hora	5	5	5	4
	Friabilidade 2 horas	5	4	5	5
	Friabilidade 24 horas	5	2	5	5
	Bolhas de vidro	5	4	5	4
	Contração de cura/Empenamento	5	5	5	5
	Estrutura celular	5	4	5	4
	Vazios e furos	3	3	3	3
	Buracos na base	2	5	2	4
	Colapso celular	5	5	5	4
	Tira de cura	5	5	5	5
Molde	Contração no molde	5	5	5	5
	Bolhas de vidro	4	3	5	4
	Estrutura celular	5	4	5	5
	Vazios e furos	3	4	3	4
	Buracos na base	3	2	2	3
	Colapso celular	5	5	5	5
	Tira de cura	3	4	4	5

No que diz respeito à qualidade da espuma, a formulação 845 (Figura 60) gera uma espuma de elevada qualidade, obtendo classificação máxima a quase todos os parâmetros que constituem a avaliação. Ainda assim, a espuma apresenta alguns buracos na base a 23°C em molde e papel, nada que possa comprometer a utilização desta espuma em aplicações comerciais. Quanto à taxa de agitação a 5°C apresenta uma média de 1 na sua classificação, o que se deve ao facto de a baixa temperatura implicar maiores viscosidades e, conseqüentemente, pior taxa de agitação.

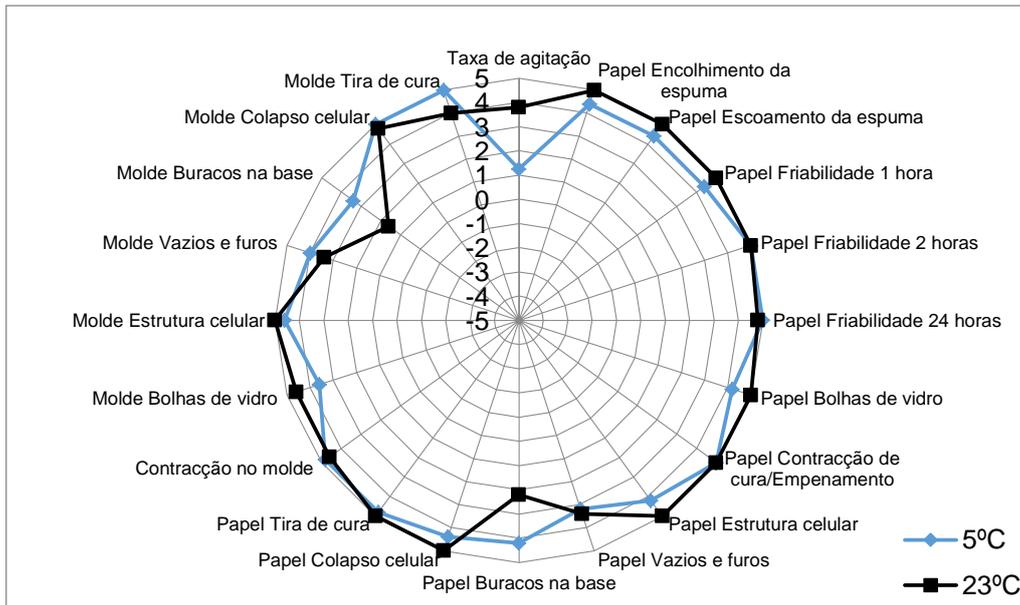


Figura 60. Gráfico aranha da formulação 845.

Pela Figura 61, pode-se observar que a espuma da formulação 762 apresenta uma elevada qualidade. A taxa de agitação a 5°C tem uma classificação menor. A espuma apresenta também a 5°C alguma friabilidade da espuma ao fim de 24 horas. A 5°C o valor da humidade no frigorífico é menor. A esta temperatura ocorre a cristalização dos grupos NCO. A combinação destes dois factores retarda a reacção de cura da espuma, contribuindo para a ocorrência de friabilidade na espuma. Pode-se adereçar este problema reduzindo o rácio NCO/OH.

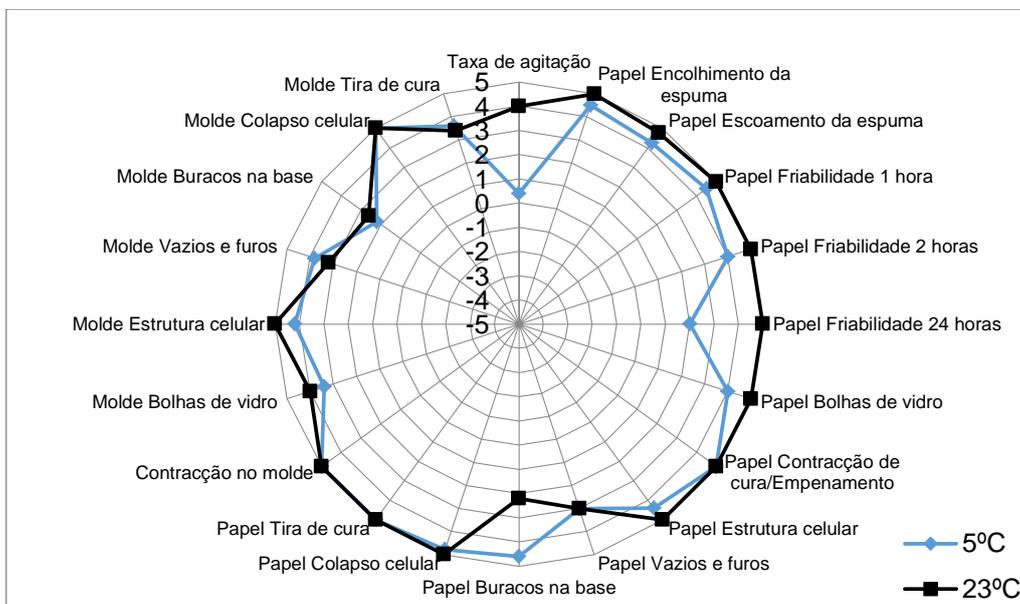


Figura 61. Gráfico aranha da qualidade da espuma 762.

Na Tabela 18 o conteúdo de monomérico livre de MDI e TDI é apresentado para as formulações em estudo.

Tabela 18. Conteúdo de MDI/TDI nas formulações 762 e 845.

Formulação	%MDI	%TDI
762	1.01	>1
845	0.72	0.23

O monomérico livre da formulação 845, encontra-se muito próximo do limite de 1%. É possível diminuir o conteúdo de monomérico na formulação, diminuindo o rácio NCO/OH. Esta diminuição obtém-se através da redução da quantidade de PPR-13 a ser usado em cada formulação, ou então, através da substituição parcial de mais GA13 pelo PPR-13.

A soma da %fmMDI e de %fmTDI da formulação 762 encontra-se acima dos limites impostos. Isto pode dever-se ao facto de o PPR-15 ter sido introduzido nas latas com 2.6% de NCO, logo seria espectável um conteúdo de monomérico superior.

Os resultados do teste de resistência à chama são apresentados a seguir na Tabela 19.

Tabela 19. Resultados do teste de resistência à chama para as formulações 762 e 845.

	Formulação 762	Formulação 845
	8	10
	8	8
	9	10
	8	9
	7	9
	8	11
Média (cm)	8	10

No que diz respeito ao teste de resistência à chama ambas as formulações apresentam uma classificação B2.

Resumindo, a formulação 845 apresenta uma espuma de elevada qualidade, no entanto, possui um tempo de prateleira baixo pelo que se pode aumentar o débito de espuma, e deste modo melhorar o tempo de prateleira, aumentando o rácio NCO/OH. O aumento deste rácio por sua vez trás implicações na qualidade, alterando as características verificadas no estudo anterior, e no teor de isocianato monomérico livre. É necessário realizar uma manipulação muito cuidadosa deste rácio. A formulação apresenta-se dentro do espectável no que diz respeito ao teste de resistência de chama, obtendo assim uma classificação B2.

Em relação à formulação 762, esta apresenta uma boa qualidade, mas um tempo de prateleira inferior a 12 meses. No entanto o conteúdo de monomérico livre de MDI e TDI encontra-se superior ao recomendável. Pode-se diminuir a %fmMDI e %fmTDI, prolongando a reacção do TDI-TX

com o DPM, de forma a obter uma %NCO inferior a 2.6. A diminuição do conteúdo de NCO do PPR-15, aliada a uma ligeira diminuição do rácio NCO/OH, diminuirá o teor de MDI e TDI na formulação e aumentará o tempo de prateleira da formulação. A espuma apresentou uma classificação B2 no teste de resistência à chama.

4.2.2. Diluentes não reactivos, sem SAF

Neste subcapítulo foram testados 2 diluentes não reactivos (experiência 4 e 6) isento de SAF.

Na experiência 4 (PPNR-4) foi usado um retardante de chama ainda não testado neste estudo, o Exolit OP 550. O Exolit OP 550 é um poliol poliéter fosforado, isento de conteúdo halogenado [29]. A Figura 62 exhibe as formulações que foram testadas.

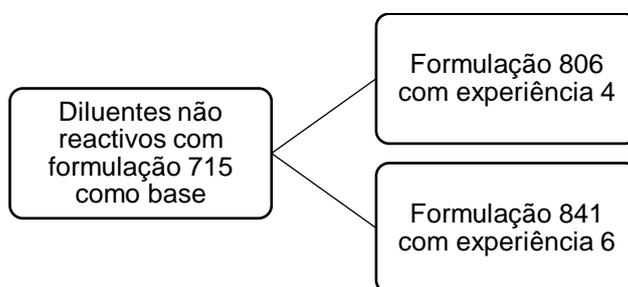


Figura 62. Formulações testadas, com diluentes não reactivos sem SAF.

Na formulação 806, utilizou-se o PPNR-4 no componente B da formulação. Na Tabela 20 encontram-se as quantidades utilizadas para a realização do PPNR-4.

Tabela 20. Quantidades para o fabrico do PPNR-4. (confidencial)

Na formulação 841, utilizou-se um diluente não reactivo o PPNR-6. O PPNR-6 é semelhante ao PPR-13, em termos de síntese, só que se trata de um diluente não reactivo. Na Tabela 21 encontram-se as quantidades usadas no fabrico do PPNR-6.

Tabela 21. Quantidades para o fabrico do PPNR-6. (confidencial)

Ir-se-á agora avaliar o tempo de prateleira das formulações em estudo com os diluentes não reactivos isento de SAF. A Tabela 22 apresenta os resultados obtidos, para o débito de espuma das formulações em estudo no decorrer do envelhecimento das formulações.

Tabela 22. Débito da espuma ao longo do envelhecimento, para as formulações 806 e 841.

Formulação	806	841
Mês	Débito (g/s)	Débito (g/s)
0	4.0	6.9
3	4.5	3.1
4	3.7	2.5
6	3.5	4.1
12	4.0	2.2

Na Figura 63, observa-se que o débito da formulação 806 se mantém estável em redor de 4 g/s. Assim, pode afirmar-se que a formulação possui um tempo de prateleira de 12 meses. No que diz respeito à formulação 841, esta apresenta um tempo de prateleira de 3 meses.

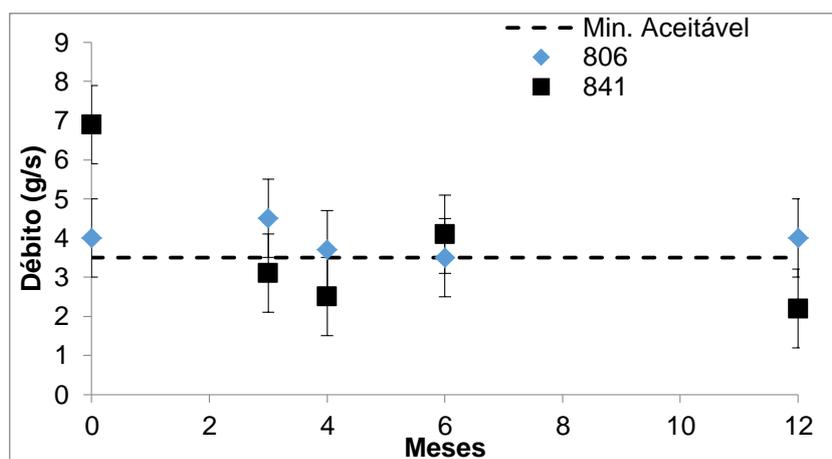


Figura 63. Ilustração gráfica do débito de espuma para formulações 806 e 841.

As propriedades físicas das espumas geradas pelas formulações em estudo (Tabela 23) são analisadas com maior detalhe em seguida.

Tabela 23. Avaliações para a espuma produzida pelas formulações 806 e 841.

	Formulação	806		841	
		23°C	5°C	23°C	5°C
Papel	Taxa de Agitação	3	3	4	2
	Encolhimento da espuma	5	4	5	5
	Escoamento da espuma	5	4	5	5
	Friabilidade 1 hora	5	5	5	4
	Friabilidade 2 horas	5	5	5	4
	Friabilidade 24 horas	5	4	5	4
	Bolhas de vidro	5	4	5	4
	Contração de cura/Empenamento	5	5	5	5
	Estrutura celular	5	4	5	4
	Vazios e furos	3	3	4	3
	Buracos na base	3	3	0	4
	Colapso celular	5	5	5	5
	Tira de cura	5	5	5	5
	Molde	Contração no molde	5	5	4
Bolhas de vidro		4	2	4	4
Estrutura celular		5	4	5	5
Vazios e furos		3	4	3	4
Buracos na base		3	4	0	2
Colapso celular		5	5	5	5
Tira de cura		4	4	4	4

A qualidade da espuma gerada pela formulação 806 (Figura 64) é elevada, apresentando classificações positivas, em todos os parâmetros que constituem a avaliação.

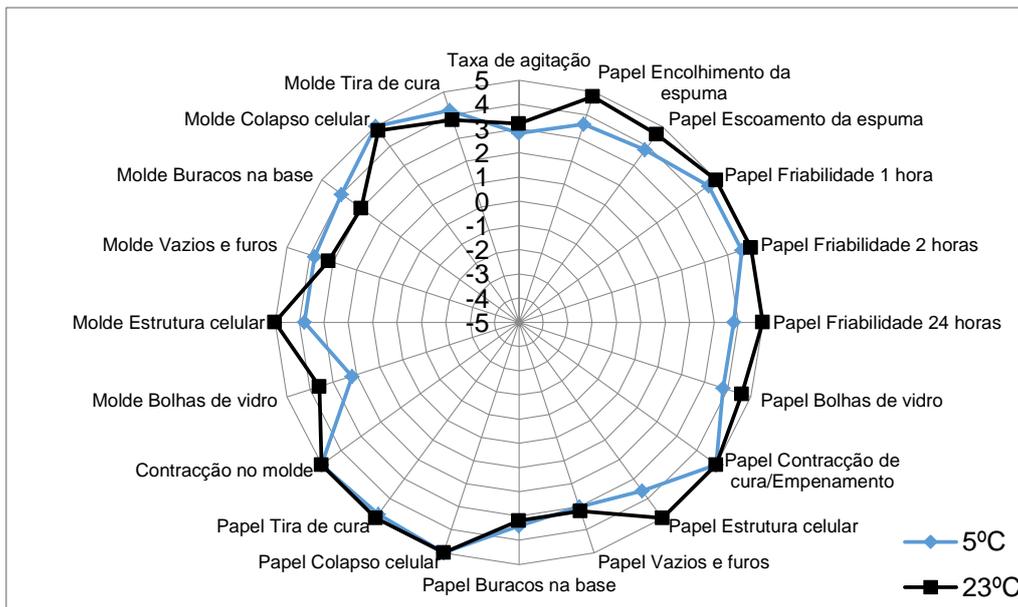


Figura 64. Gráfico aranha da qualidade da espuma da formulação 806.

Pela Figura 65 pode-se observar que a qualidade da espuma produzida pela formulação 841 é boa, no entanto apresenta algumas deficiências a nível da presença de buracos na base da espuma. A presença de TEP um plastificante, na constituição do PPNR-6 contribui para agravar a presença de buracos na base da espuma na formulação. Pode-se corrigir esta situação aumentando a quantidade de catalisador a utilizar e diminuir o rácio NCO/OH.

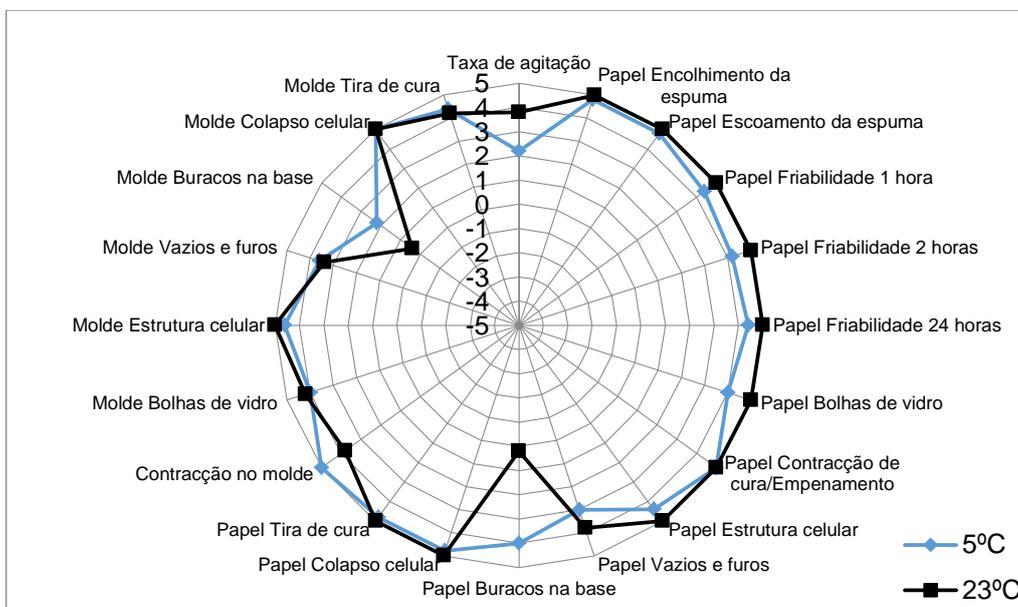


Figura 65. Gráfico aranha da qualidade da espuma da formulação 841.

De seguida são apresentados os resultados da %fmMDI e %fmTDI (Tabela 24), para as formulações em estudo.

Tabela 24. Conteúdo de MDI/TDI nas formulações 806 e 841.

Formulação	%MDI	%TDI
806	0.74	0.23
841	0.57	0.18

A percentagem de fmMDI e fmTDI de ambas as formulações encontram-se dentro do valor esperado (<1%).

Ambas as formulações em estudo, a 806 e 841 possuem classificação B2 no teste de resistência à chama (Tabela 25).

Tabela 25. Resultados do teste de resistência à chama, para as formulações 806 e 841.

	Formulação 806	Formulação 841
	11	9
	12	9
	10	8
	-	9
	-	8
	-	10
Média (cm)	11	9

Em suma a formulação 806 apresenta um tempo de prateleira de 12 meses, e apresenta uma excelente qualidade de espuma. O conteúdo de monomérico livre de MDI e TDI é inferior a 1%. Apresenta classificação B2 no teste de resistência à chama.

A formulação 841 apresenta um tempo de prateleira de 3 meses. A qualidade da espuma é boa, sendo apenas necessário alguns ajustes de modo a eliminar alguns buracos na base presentes na espuma. Mas globalmente é uma espuma de elevada qualidade. Quanto ao conteúdo monomérico a %fmMDI e %fmTDI encontra-se a soma dos dois, abaixo do limite de 1%. A formulação apresenta uma classificação de B2 no teste de resistência à chama.

4.3. Formulações baseadas em processos não destilativos

Neste subcapítulo serão testadas formulações isentas de qualquer componente destilado (de modo a ser economicamente mais favorável, no contexto actual da empresa, pois esta não possui equipamento de destilação). Como tal, eliminou-se o pré-polímero GA13 das formulações.

Desta forma foi necessário encontrar uma alternativa ao uso do GA13 no componente B das formulações. Realizou-se este estudo, partindo de uma formulação base, 533 que não contém GA13, mas em sua substituição contém “A” e o produto da reacção entre “A” e “B”, numa proporção mássica de x:y. (confidencial)

A formulação 533 foi uma formulação desenvolvida anteriormente na empresa que, apesar de ser preparada sem qualquer produto destilado, resultou numa qualidade de espuma aceitável e num tempo de prateleira de 12 meses, bem como num teor de MDI monomérico livre não muito elevado, mas ainda acima do limite máximo de 1%. Deste modo, resolveu-se partir desta formulação e adicionaram-se pré-polímeros reactivos, de modo a funcionarem como diluentes, reduzindo o teor de monomérico livre e, ao invés do que acontece com a adição de plastificantes, não degradarem a qualidade da espuma obtida.

Foram preparadas 2 formulações (Figura 66), com base na 533. Os pré-polímeros utilizados foram o PPR-13, isento de SAF, e o PPR-24.

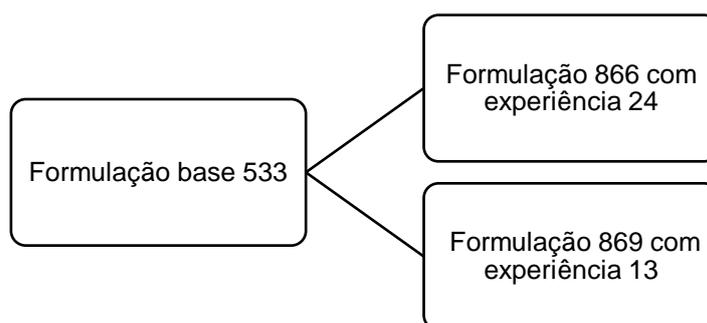


Figura 66. Formulações testadas com pré-polímeros resultante de processos não destilativos.

De seguida serão apresentados os resultados, em maior detalhe, das formulações. Serão apresentados em primeiro lugar os resultados do débito de espuma, e o conseqüente tempo de prateleira das formulações (Tabela 26).

Tabela 26. Débito de espuma ao longo do envelhecimento, para as formulações 866 e 869.

Formulação	866	869
Mês	Débito (g/s)	Débito (g/s)
0	8.4	7.5
3	8.2	6.7
6	2.1	7.0
12	3.4	3.7

Pela Figura 67 é possível concluir que a formulação 869 possui um tempo de prateleira de 12 meses, enquanto a 866 possui um tempo de prateleira inferior.

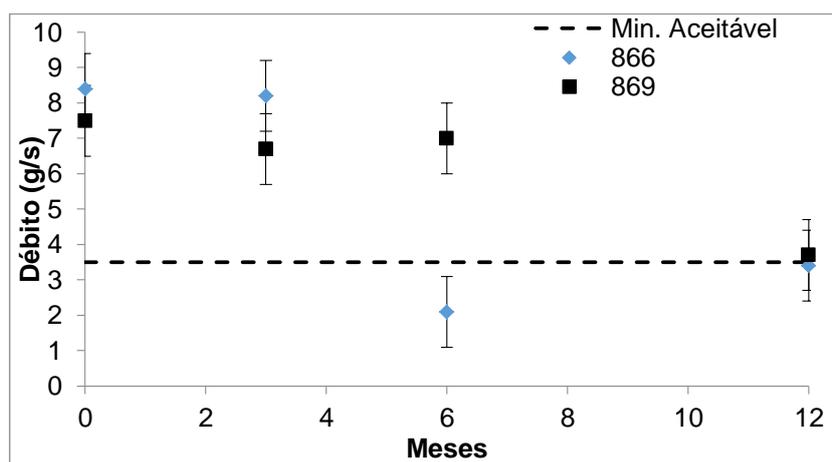


Figura 67. Ilustração gráfica do débito de espuma das formulações 866 e 869.

A avaliação da qualidade das espumas geradas pelas formulações em estudo resultou nos seguintes resultados, listados na Tabela 27.

Tabela 27. Avaliações para a espuma produzida pelas formulações 866 e 869.

	Formulação	866		869	
		23°C	5°C	23°C	5°C
Papel	Taxa de Agitação	5	3	4	4
	Encolhimento da espuma	5	4	5	4
	Escoamento da espuma	5	4	4	4
	Friabilidade 1 hora	5	5	5	5
	Friabilidade 2 horas	5	5	5	5
	Friabilidade 24 horas	5	5	5	4
	Bolhas de vidro	5	4	5	5
	Contração de cura/Empenamento	5	5	5	5
	Estrutura celular	5	5	5	5
	Vazios e furos	3	4	3	4
	Buracos na base	-1	3	1	4
	Colapso celular	5	5	5	5
	Tira de cura	5	5	5	5
	Molde	Contração no molde	2	5	4
Bolhas de vidro		5	4	5	4
Estrutura celular		5	5	5	5
Vazios e furos		3	4	3	4
Buracos na base		1	1	3	5
Colapso celular		5	5	4	5
Tira de cura		5	5	4	4

A formulação 866 (Figura 68) apresenta uma boa qualidade de espuma, no entanto possui alguns problemas de qualidade nomeadamente buracos na base e contração da espuma. Nesta formulação foi usado um pré-polímero reactivo de TDI-SAF. Como verificado em formulações anteriormente estudadas, que incorporaram este mesmo pré-polímero os problemas que apresentaram são semelhantes. Pode-se assim verificar, que a introdução do PPR-24 em formulações de base diferentes produz iguais problemas de qualidade na espuma, que podem resultar do elevado teor de TEP que é utilizado para diluir o pré-polímero. Poder-se-á tentar solucionar este problema de qualidade diminuindo o rácio NCO/OH e aumentando a quantidade de catalisador na formulação.

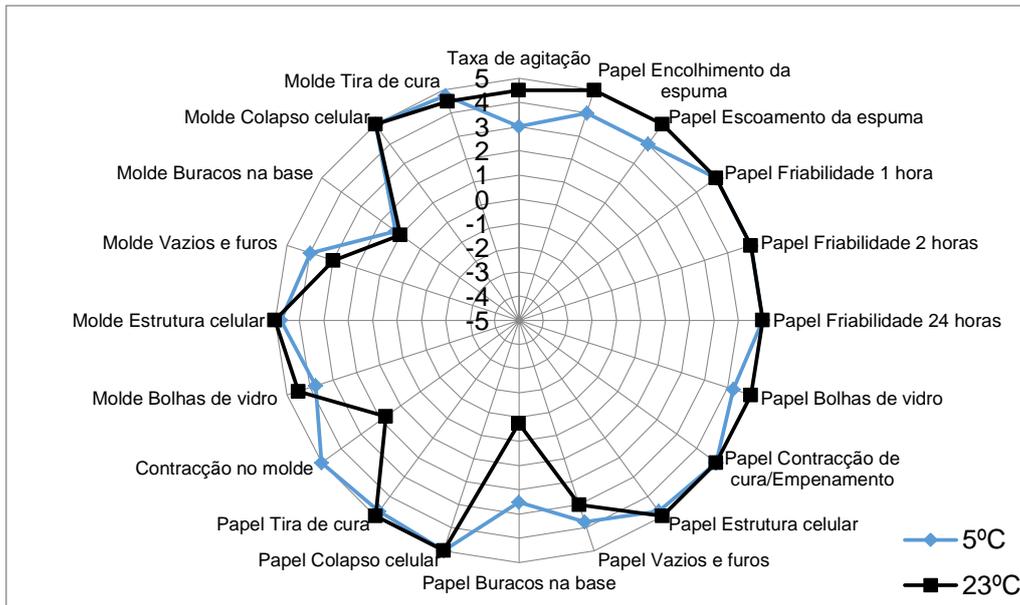


Figura 68. Gráfico aranha da qualidade da espuma da formulação 866.

A formulação 869 (Figura 69) possui uma boa qualidade de espuma, possuindo apenas alguns buracos na base da espuma em papel a 23°C, nada que modifique significativamente a qualidade da espuma.

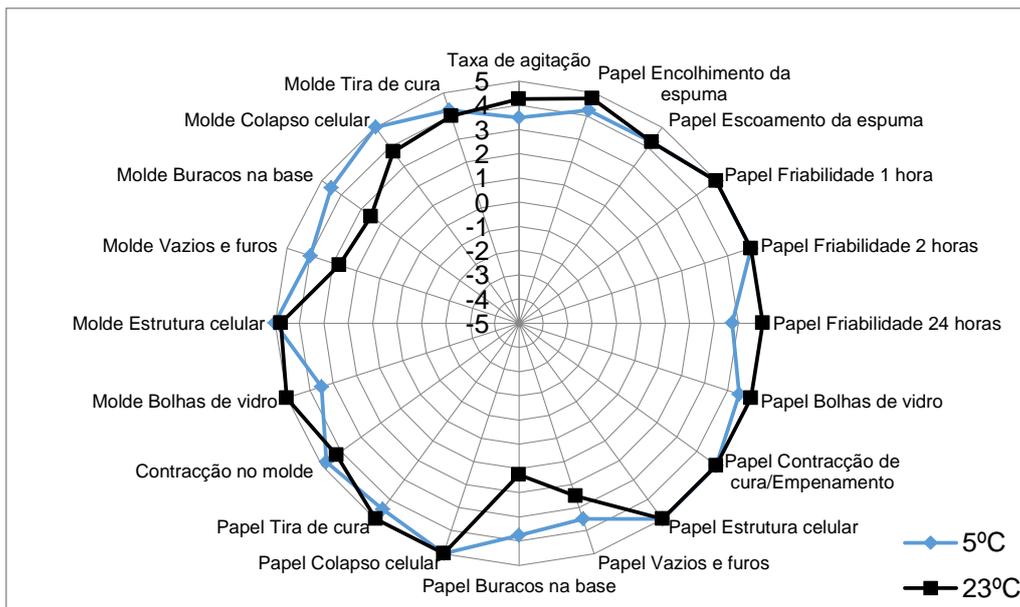


Figura 69. Gráfico aranha da qualidade da espuma da formulação 869.

A formulação 866 (Tabela 28) apresenta uma %fmMDI e de %fmTDI superior ao limite imposto. O uso do Ongronat 2500, que possui uma %fmMDI de cerca de 31% contribui para a percentagem de monomérico de MDI observada na formulação. Pode-se diminuir a %fmMDI

diminuindo o rácio NCO/OH que diminui inevitavelmente a quantidade de Ongronat 2500 na formulação, no entanto tal iria afectar negativamente o tempo de prateleira.

Pela Tabela 28 conclui-se que na formulação 869 a percentagem total de monomérico livre é superior ao limite imposto. Como explicado anteriormente o uso do Ongronat 2500 no componente B contribui fortemente para o valor de fmMDI obtido. Como trabalho futuro seria interessante aumentar a quantidade de diluente PPR-13 nesta formulação, face à quantidade de Ongronat 2500, bem como inserir um mono-álcool (2EH e/ou TBNTA) que promoveria uma eliminação mais eficiente de isocianato monomérico livre.

Tabela 28. Conteúdo de MDI/TDI nas formulações 866 e 869.

Formulação	%MDI	%TDI
866	1.38	0.13
869	1.97	0.13

No que diz respeito aos resultados de resistência à chama (Tabela 29), ambas as formulações em estudo apresentam uma classificação B2.

Tabela 29. Resultados do teste de resistência à chama, para as formulações 866 e 869.

	Formulação 866	Formulação 869
	8	10
	9	13
	8	12
	9	11
	9	10
	9	10
Média (cm)	9	11

Em suma, a formulação 866 possui um tempo de prateleira inferior a 12 meses. Apresenta uma boa qualidade de espuma com alguns buracos na base e contracção na espuma, problemas passíveis de serem solucionados. Quanto à %fmMDI e %fmTDI a soma dos dois ultrapassa os limites aceitáveis. A formulação apresenta também uma classificação B2 no teste de resistência à chama.

A formulação 869 apresenta um tempo de prateleira de 12 meses, uma elevada qualidade de espuma, uma classificação de B2 no teste de resistência à chama mas um teor de monomérico livre superior a 1%, sendo este o único motivo para esta formulação não cumprir o objectivo proposto nesta dissertação, apesar de ser promissora e de passar a servir de base para estudos futuros, no que respeita a formulações sem compostos destilados.

4.4. Pré-polímeros não halogenados (não bromados e não clorados)

Neste subcapítulo pretende-se descrever o desenvolvimento de pré-polímeros isentos de compostos halogenados na sua composição. A toxicidade dos fumos gerados pela queima de espumas de poliuretano com conteúdo halogenado tem levado a um escrutínio crescente sobre estes compostos e a tendência na indústria visa a sua substituição por componentes igualmente retardantes de chama, mas livres de compostos halogenados.

Assim, foram desenvolvidos 3 pré-polímeros isentos de compostos halogenados, contendo um polioli poliéster . As quantidades para a síntese dos pré-polímeros encontram-se na Tabela 30.

Tabela 30. Composição e quantidades para o fabrico das experiencias 30, 31 e 32. (confidencial)

Devido a limitações logísticas, não foi possível até à finalização desta dissertação, testar estes pré-polimeros em formulações. Fica, no entanto a referência para trabalhos futuros.

5. Conclusões

Os objectivos traçados no início da dissertação foram atingidos. Foram obtidas várias formulações com uma elevada qualidade de espuma, que simultaneamente exibiram uma classificação B2, um tempo de prateleira de 12 meses e um teor de isocianato (MDI+TDI) monomérico livre inferior a 1%, i.e., que respeitaram os critérios necessários para serem comercialmente viáveis.

No que diz respeito aos pré-polímeros/diluentes testados, podemos concluir que os pré-polímeros/diluentes de TDI reagido com mono-álcool retardante de chama SAF (PPNR-26 e PPR-24), quer sejam reactivos ou não reactivos apresentam um tempo de prateleira, propriedades de espuma e de retardação de chama idênticas. Foi possível observar estas similaridades nas formulações 750 e 789. Ambas as formulações, apresentaram um tempo de prateleira inferior a 6 meses, e apresentaram os mesmos problemas na qualidade da espuma (buracos na base e contracção da espuma). Possuem também uma altura de chama semelhante no teste de resistência à chama, obtendo ambas as espumas uma classificação B2. O fmTDI de ambas as formulações, apesar de possuírem rácios NCO/OH diferentes, apresentam-se muito semelhantes. Assim, o facto de o diluente ser ou não reactivo, não se reflecte com grande vigor na %fmTDI. Podemos também observar para o PPR-24 que, qualquer que seja a formulação base (750 e 866) resulta sempre numa espuma com os mesmos defeitos na qualidade. A presença de buracos na base e contracção da espuma é notória em ambas as formulações citadas anteriormente.

Pode-se também concluir que a presença de SAF e TEP nas formulações é extremamente eficaz na função retardação de chama, como se verificou comparando as formulações 789, 790, 791 e 792. No entanto há que estabelecer um compromisso entre esta propriedade e as restantes, pelo que deste lote, as formulações que exibiram um melhor comportamento geral foram a 791 e a 792 (com PPNR-23), apesar de não serem as que apresentaram uma altura da chama mais baixa no teste.

A formulação 806 (com PPNR-4) vai igualmente de encontro aos objectivos, no entanto apresenta um teor de monomérico livre à volta de 1%. Apresenta uma qualidade de espuma excelente, a melhor qualidade verificada nos estudos envolvidos na elaboração da dissertação. No que diz respeito ao débito, este não varia significativamente ao longo do envelhecimento, e encontra-se perto do limite aceitável de 3.5 g/s. Pelo que para estudos futuros, poder-se-á diminuir o rácio NCO/OH de modo a aumentar o débito de espuma e verificar se as restantes variáveis em estudo se mantêm inalteráveis. Os restantes parâmetros encontram-se dentro dos limites impostos.

A formulação 869 não incorpora qualquer composto destilado, o que é uma vantagem a nível económico e de simplicidade do processo, e apresenta um tempo de prateleira de 12 meses, uma classificação B2 e uma espuma de elevada qualidade. No entanto, o teor de monomérico livre total é de 2.1%. Seria interessante para trabalhos futuros, tentar diminuir o conteúdo de monomérico de forma a obter uma espuma dentro dos parâmetros expectáveis. Este trabalho contribuiu com um avanço no desenvolvimento de pré-polímeros e formulações que não derivam de compostos

destilados, e portanto, economicamente muito mais favoráveis. Note-se que se trata de um desafio extremamente elevado, o desenvolvimento de uma formulação que não contenha qualquer composto destilado e que, simultaneamente, respeite todos os requisitos das formulações viáveis para comercialização. Este estudo permitiu obter uma base promissora para futuros desenvolvimentos neste âmbito.

Por fim, uma referência ao capítulo 4.4, onde, por imposições logísticas, não foi possível proceder ao teste dos pré-polímeros fabricados sem compostos halogenados. Seria do maior interesse para a empresa proceder à continuação destes estudos, uma vez que na minha óptica pessoal o futuro reside em espumas livres de conteúdo halogenado.

5.1. Trabalho Futuro

A realização deste trabalho permitiu a obtenção de uma base para estudos futuros, no âmbito de formulações de espumas monocomponente de poliuretano. Sugere-se a continuação do desenvolvimento de formulações sem qualquer composto destilado, que exibam os requisitos para espumas viáveis comercialmente, incluindo um teor de monomérico livre (inferior a 1% e a longo prazo, inferior a 0.1%). É também aconselhável a continuação dos estudos iniciados no capítulo 4.4, com via a desenvolver uma formulação livre de componentes halogenados, que exibam os requisitos para espumas viáveis comercialmente, incluindo a classificação B2 no teste de resistência à chama.

Como perspectiva futura, aconselha-se o teste das melhores formulações obtidas neste trabalho, junto de potenciais clientes com via a licenciar estas mesmas formulações.

Bibliografia

- [1] E. Sharmin e F. Zafar, "Polyurethane: An Introduction," 29 Agosto 2012. [Online]. Available: <http://www.intechopen.com/books/polyurethane/polyurethane-an-introduction>. [Acedido em 9 Setembro 2014].
- [2] American Chemistry Council, "History of Polyurethanes," [Online]. Available: <http://polyurethane.americanchemistry.com/Introduction-to-Polyurethanes/History>. [Acedido em 10 Setembro 2014].
- [3] W. D. Vilar, "Química e Tecnologia dos Poliuretanos," [Online]. Available: <http://www.poliuretanos.com.br/>. [Acedido em 12 Setembro 2014].
- [4] ISOPA, Socio-economic contribution of the polyurethane industry to growth and jobs in Europe - An overview, acedido em <http://www.isopa.org/isopa/uploads/Documents/documents/ISOPA%20Socioeconomic%20Report.pdf>, Bruxelas, 2014.
- [5] United Nations Commodity Trade Statistics Database, "UN Comtrade," [Online]. Available: <http://comtrade.un.org/data/>. [Acedido em 12 Setembro 2014].
- [6] J. M. Reis, Orientações Gerais para a Elaboração do Relatório de PEQ I, DEQ IST, Março 2013.
- [7] M. Szycher, Szycher's handbook of polyurethanes, 2th ed., CRC press, Boca Raton, 2013
- [8] Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.
- [9] K. Ashida, Polyurethane and related foams chemistry and technology, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [10] Altachem NV, Global Report, Deinze, 2003.
- [11] M. Ionescu, Chemistry and Technology of polyols for polyurethane, Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2005.
- [12] (confidencial)
- [13] A. P. de Oliveira, Desenvolvimento de espumas de um componente (OCF) "verdes" com resistência melhorada ao fogo e à chama, Dissertação de Mestrado em Química Tecnológica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 2013.
- [14] Greenseal Research Lda, Protocolo de Fabrico Greenfoam, Lisboa, 2012.

- [15] The Dow Chemical Company, "Isocyanate pure and modified test procedures," [Online]. Available:
http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0034/0901b80380034dfa.pdf?filepath=/polyurethane/pdfs/noreg/109-00774.pdf&fromPage=GetDoc. [Acedido em 22 Junho 2014].
- [16] Chemtura, "NCO content determination," [Online]. Available:
<http://prodpreview.chemturaweb.com/deployedfiles/ChemturaV8/AdipreneVibrathane/AdipreneVibrathane-en-US/Library/NCO%20Determination.pdf>. [Acedido em 22 Junho 2014].
- [17] Werner J. Blank, "Polymer Industrial Coatings Crosslinkings," [Online]. Available:
<http://www.wernerblank.com/polyur/testmethods/ncotitrat.htm>. [Acedido em 22 Junho 2014].
- [18] Greenseal Research, Protocolo de teste e avaliação de espumas, Lisboa, 2012.
- [19] H. I. M. Dias, One component PU foam: Development of canned flexible, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, 2010.
- [20] A. F. de S. Ramos, Development of one component foam system with low content of free monomeric MDI, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior De Engenharia de Lisboa, 2011.
- [21] Altachem NV , Foam Rating, Deinze, 2009.
- [22] Utech '94 Conference programme ,Groundwork for growth, Março 1994.
- [23] E. Niculita, Desenvolvimento de componentes verdes para espumas de poliuretano de um componente (OFC) com baixo conteúdo monomérico, Dissertação de Mestrado em Química Tecnológica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 2012.
- [24] DIN Deutsches Institut Fur Normung, DIN 4102-1 Fire Behavior of building materials and elements, Berlin, 1998.
- [25] H. E. Ferreira, J. A. D. Condeço, I. O. Fernandes, D. E. Duarte, J.C.M. Bordado, HPLC-UV and HPLC-ESI+-MS/MS trace analysis of free monomeric methylene diphenyl diisocyanate in Polyurethane Foams and Prepolymers after stabilization with a new derivatizing agent, artigo em submissão.
- [26] (confidencial)
- [27] (confidencial)
- [28] (confidencial)

[29] (confidencial)

Anexos

A. Formulações

Figura A70. Formulação 750. (confidencial)

Figura A71. Formulação 789. (confidencial)

Figura A72. Formulação 790. (confidencial)

Figura A73. Formulação 791. (confidencial)

Figura A74. Formulação 792. (confidencial)

Figura A75. Formulação 806. (confidencial)

Figura A76. Formulação 841. (confidencial)

Figura A77. Formulação 762. (confidencial)

Figura A78. Formulação 845. (confidencial)

Figura A79. Formulação 866. (confidencial)

Figura A80. Formulação 869. (confidencial)

B. Tabelas referentes à qualidade das espumas em estudo

Tabela B31. Qualidade da espuma ao longo do envelhecimento da formulação 750.

	Lata nº	750 (1)		750 (2)		750 (3)		750 (4)	
	T (°C)	23°C	5°C	23°C	5°C	23°C	5°C	23°C	5°C
Papel	Taxa de Agitação	4	4	3	3	4	0	4	3
	Encolhimento da espuma	5	4	5	4	5	4	5	4
	Escoamento da espuma	4	4	4	4	4	4	4	5
	Friabilidade 1 hora	5	5	5	5	5	5	5	5
	Friabilidade 2 horas	5	5	5	5	5	5	5	5
	Friabilidade 24 horas	5	5	5	5	5	5	5	5
	Bolhas de vidro	5	4	5	4	5	4	5	4
	Contração de cura/Empenamento	5	5	5	5	5	5	5	5
	Estrutura celular	5	4	5	4	5	5	5	4
	Vazios e furos	3	3	3	3	3	4	3	4
	Buracos na base	-1	3	-2	-1	-1	-1	1	1
	Colapso celular	5	5	5	5	5	5	5	5
Tira de cura	5	5	5	5	5	5	5	5	
Molde	Contração no molde	1	5	-1	5	-2	1	-2	3
	Bolhas de vidro	4	3	5	2	4	3	4	3
	Estrutura celular	5	4	5	3	5	3	5	4
	Vazios e furos	3	4	3	5	4	5	3	4
	Buracos na base	-1	0	-2	2	0	2	0	-1
	Colapso celular	5	5	5	5	5	5	5	5
	Tira de cura	4	5	3	5	3	5	4	5

Tabela B32. Qualidade da espuma ao longo do envelhecimento, da formulação 789.

	Lata nº	789 (1)		789 (2)		789 (3)		789 (4)		789 (5)	
	T (°C)	23°C	5°C								
Papel	Taxa de Agitação	4	1	4	0	3	0	4	1	5	-2
	Encolhimento da espuma	5	3	5	3	5	4	5	5	5	4
	Escoamento da espuma	5	3	5	3	5	4	5	5	5	4
	Friabilidade 1 hora	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Friabilidade 2 horas	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Friabilidade 24 horas	5	4	5	5	5	5	5	5	5	4
	Bolhas de vidro	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4
	Contração de cura/Empenamento	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
	Estrutura celular	5	5	5	5	5	4	5	3	5	3
	Vazios e furos	4	3	4	3	4	3	4	3	4	4
	Buracos na base	-2	1	-2	2	-1	0	0	0	0	4
	Colapso celular	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Tira de cura	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
Molde	Contração no molde	-1	5	-2	3	-3	3	-1	4	3	5
	Bolhas de vidro	4	3	4	4	4	2	4	4	4	4
	Estrutura celular	5	5	5	4	5	3	5	4	5	4
	Vazios e furos	4	4	5	4	4	4	4	4	4	4
	Buracos na base	-2	2	-2	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
	Colapso celular	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3
	Tira de cura	4	5	5	5	4	5	5	5	4	3

Tabela B33. Qualidade da espuma ao longo do envelhecimento, da formulação 790.

	Lata nº	790 (1)		790 (2)		790 (3)		790 (4)		790 (5)	
	T (°C)	23°C	5°C								
Papel	Taxa de Agitação	4	1	2	-2	3	-2	3	0	3	-2
	Encolhimento da espuma	5	4	5	5	5	4	4	5	4	4
	Escoamento da espuma	5	3	5	4	5	4	4	5	4	4
	Friabilidade 1 hora	5	5	5	5	5	5	5	5	3	5
	Friabilidade 2 horas	5	5	5	5	5	5	5	5	3	5
	Friabilidade 24 horas	5	5	5	5	5	5	5	5	3	5
	Bolhas de vidro	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4
	Contração de cura/Empenamento	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Estrutura celular	5	4	5	1	5	-1	5	2	5	1
	Vazios e furos	4	4	4	4	4	4	4	4	3	2
	Buracos na base	-2	1	0	2	-1	5	0	5	1	5
	Colapso celular	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Tira de cura	5	5	5	3	5	3	5	4	5	3
Molde	Contração no molde	-2	5	-2	2	-1	4	-2	2	-2	4
	Bolhas de vidro	4	3	3	4	4	4	4	4	4	4
	Estrutura celular	5	5	5	5	4	4	5	5	5	4
	Vazios e furos	4	4	4	4	3	3	4	4	4	2
	Buracos na base	0	1	0	2	0	-2	0	-2	4	0
	Colapso celular	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5
	Tira de cura	4	5	4	5	5	4	4	5	5	4

Tabela B34. Qualidade da espuma ao longo do envelhecimento, da formulação 791.

	Lata nº	791 (1)		791 (2)		791 (3)		791 (4)		791 (5)	
	T (°C)	23°C	5°C								
Papel	Taxa de Agitação	3	3	3/-3	0	3	2	2/-4	0	3	2
	Encolhimento da espuma	5	2	5	2	5	4	5	3	4	3
	Escoamento da espuma	5	2	5	2	4	4	5	3	4	4
	Friabilidade 1 hora	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Friabilidade 2 horas	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Friabilidade 24 horas	5	4	5	5	5	3	5	5	5	5
	Bolhas de vidro	5	3	5	1	5	3	5	3	5	4
	Contração de cura/Empenamento	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Estrutura celular	5	4	5	2	5	1	5	2	5	3
	Vazios e furos	3	2	3	4	4	3	4	4	4	3
	Buracos na base	2	3	2	1	1	2	1	2	2	-1
	Colapso celular	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Tira de cura	5	5	5	2	5	3	5	3	5	3
Molde	Contração no molde	5	5	5	5	5	5	4	4	4	5
	Bolhas de vidro	3	2	4	-2	3	-2	4	-2	4	-2
	Estrutura celular	5	3	5	0	5	0	5	1	5	2
	Vazios e furos	1	3	1	4	4	3	4	4	3	1
	Buracos na base	2	3	3	1	2	2	1	5	2	4
	Colapso celular	5	5	4	5	5	5	5	5	4	5
	Tira de cura	4	4	4	3	5	4	5	2	4	3

Tabela B35. Qualidade da espuma ao longo do envelhecimento, da formulação 792.

	Lata nº	792 (1)		792 (2)		792 (3)		792 (4)		792 (5)	
	T (°C)	23°C	5°C								
Papel	Taxa de Agitação	4/-4	1	4/-3	-1	2	-1	3	1	0	2
	Encolhimento da espuma	5	0	5	2	4	2	4	2	5	2
	Escoamento da espuma	4	0	5	1	3	2	4	2	5	2
	Friabilidade 1 hora	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Friabilidade 2 horas	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Friabilidade 24 horas	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Bolhas de vidro	5	4	5	4	5	3	5	4	5	4
	Contração de cura/Empenamento	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Estrutura celular	5	4	5	2	5	2	5	3	4	3
	Vazios e furos	2	3	3	4	4	4	4	4	4	4
	Buracos na base	3	2	2	0	0	2	0	3	0	2
	Colapso celular	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Tira de cura	5	4	5	4	5	3	5	4	5	4
Molde	Contração no molde	4	5	4	4	3	5	3	5	4	5
	Bolhas de vidro	3	2	4	1	4	-1	4	3	5	0
	Estrutura celular	5	3	5	1	5	2	5	4	4	4
	Vazios e furos	2	4	3	4	4	4	4	4	4	4
	Buracos na base	4	1	3	0	1	1	2	3	-1	2
	Colapso celular	4	4	5	5	5	5	5	5	1	5
	Tira de cura	5	4	4	5	4	4	4	4	4	5

Tabela B36. Qualidade da espuma ao longo do envelhecimento, da formulação 762.

	Lata nº	762 (1)		762 (2)		762 (3)		762 (4)		762 (5)	
	T (°C)	23°C	5°C								
Papel	Taxa de Agitação	5	0	4	2	4	2	4	1	3	-3
	Encolhimento da espuma	5	5	5	4	5	5	5	4	5	5
	Escoamento da espuma	5	5	5	4	4	5	5	4	5	4
	Friabilidade 1 hora	5	5	5	5	5	3	5	5	5	5
	Friabilidade 2 horas	5	5	5	5	5	3	5	5	5	3
	Friabilidade 24 horas	5	5	5	1	5	1	5	3	5	3
	Bolhas de vidro	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4
	Contração de cura/Empenamento	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Estrutura celular	5	4	5	4	5	5	5	5	5	4
	Vazios e furos	1	3	3	3	3	4	4	3	4	2
	Buracos na base	2	3	2	5	3	5	1	5	3	5
	Colapso celular	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
	Tira de cura	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Molde	Contração no molde	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Bolhas de vidro	4	3	4	3	4	4	4	3	4	4
	Estrutura celular	5	4	5	4	5	4	5	5	5	4
	Vazios e furos	2	4	3	3	4	4	3	4	4	4
	Buracos na base	3	2	2	2	2	2	3	2	3	3
	Colapso celular	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Tira de cura	3	3	3	4	4	4	4	4	3	3

Tabela B37. Qualidade da espuma ao longo do envelhecimento, da formulação 845.

	Lata nº	845 (1)		845 (2)		845 (3)		845 (4)		845 (5)	
	T (°C)	23°C	5°C								
Papel	Taxa de Agitação	3	0	4	3	3	0	4	4	5	2
	Encolhimento da espuma	5	4	5	5	5	5	5	4	5	4
	Escoamento da espuma	5	4	5	5	5	5	5	4	5	4
	Friabilidade 1 hora	5	5	5	5	5	2	5	5	5	5
	Friabilidade 2 horas	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Friabilidade 24 horas	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5
	Bolhas de vidro	5	4	5	4	5	4	5	4	5	5
	Contração de cura/Empenamento	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Estrutura celular	5	4	5	4	5	4	5	4	5	5
	Vazios e furos	3	3	4	3	3	3	4	3	3	4
	Buracos na base	2	4	2	4	3	5	1	4	3	4
	Colapso celular	5	5	5	5	5	3	5	4	5	5
	Tira de cura	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5
Molde	Contração no molde	5	5	5	5	4	5	4	5	5	4
	Bolhas de vidro	4	2	4	3	5	5	5	4	5	4
	Estrutura celular	5	5	5	5	5	4	5	4	5	5
	Vazios e furos	2	4	4	4	3	4	4	4	4	4
	Buracos na base	2	4	1	2	2	3	1	5	2	3
	Colapso celular	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5
	Tira de cura	4	5	4	5	4	5	3	5	5	5

Tabela B38. Qualidade da espuma ao longo do envelhecimento, da formulação 806.

	Lata nº	806 (1)		806 (2)		806 (3)		806 (4)		806 (5)	
	T (°C)	23°C	5°C								
Papel	Taxa de Agitação	3	3	3	2	2	2	4	3	4	4
	Encolhimento da espuma	5	4	5	3	5	4	5	4	4	3
	Escoamento da espuma	5	4	5	4	4	3	5	3	4	5
	Friabilidade 1 hora	5	5	5	3	5	5	5	5	5	5
	Friabilidade 2 horas	5	5	5	3	5	5	5	5	5	5
	Friabilidade 24 horas	5	1	5	3	5	5	5	5	5	5
	Bolhas de vidro	5	4	4	3	5	4	5	4	4	4
	Contração de cura/Empenamento	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Estrutura celular	5	4	5	3	5	3	5	3	5	5
	Vazios e furos	3	3	2	3	3	3	4	3	4	3
	Buracos na base	4	5	2	4	2	2	5	2	3	4
	Colapso celular	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Tira de cura	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
Molde	Contração no molde	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Bolhas de vidro	4	2	4	2	3	1	3	2	4	4
	Estrutura celular	5	4	5	3	5	4	5	3	5	5
	Vazios e furos	4	4	3	3	3	4	3	4	3	4
	Buracos na base	2	5	3	3	3	5	3	3	4	4
	Colapso celular	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5
	Tira de cura	4	5	4	4	4	4	4	4	3	4

Tabela B39. Qualidade da espuma ao longo do envelhecimento, da formulação 841.

	Lata nº	841 (1)		841 (2)		841 (3)		841 (4)		841 (5)	
	T (°C)	23°C	5°C								
Papel	Taxa de Agitação	4	3	4	2	3	2	3	1	5	3
	Encolhimento da espuma	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
	Escoamento da espuma	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
	Friabilidade 1 hora	5	4	5	5	5	3	5	5	5	5
	Friabilidade 2 horas	5	3	5	5	5	3	5	5	5	5
	Friabilidade 24 horas	5	3	5	5	5	4	5	5	5	5
	Bolhas de vidro	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4
	Contração de cura/Empenamento	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Estrutura celular	5	4	5	4	5	5	5	5	5	4
	Vazios e furos	4	4	4	3	3	3	4	4	4	1
	Buracos na base	1	5	1	5	1	5	-2	1	0	4
	Colapso celular	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5
	Tira de cura	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5
Molde	Contração no molde	3	5	3	5	4	5	5	5	4	5
	Bolhas de vidro	4	4	4	4	4	4	5	4	4	4
	Estrutura celular	5	5	5	4	5	5	5	5	5	4
	Vazios e furos	4	4	4	3	4	4	3	4	2	3
	Buracos na base	2	3	0	1	0	1	1	3	-1	3
	Colapso celular	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Tira de cura	5	5	4	4	4	4	3	5	5	4

Tabela B40. Qualidade da espuma ao longo do envelhecimento, da formulação 866.

	Lata nº	866 (1)		866 (2)		866 (3)		866 (4)	
	T (°C)	23°C	5°C	23°C	5°C	23°C	5°C	23°C	5°C
Papel	Taxa de Agitação	5	4	4	3	5	3	4	2
	Encolhimento da espuma	5	4	5	4	5	4	5	4
	Escoamento da espuma	5	4	5	4	5	4	5	4
	Friabilidade 1 hora	5	5	5	5	5	5	5	5
	Friabilidade 2 horas	5	5	5	5	5	5	5	5
	Friabilidade 24 horas	5	5	5	5	5	5	5	5
	Bolhas de vidro	5	4	5	4	5	5	5	4
	Contração de cura/Empenamento	5	5	5	5	5	5	5	5
	Estrutura celular	5	5	5	4	5	5	5	5
	Vazios e furos	3	4	3	4	2	4	4	3
	Buracos na base	-1	2	-1	4	-1	2	0	2
	Colapso celular	5	5	5	5	5	5	5	5
	Tira de cura	5	5	5	4	5	5	5	5
Molde	Contração no molde	-1	5	3	5	2	5	3	5
	Bolhas de vidro	5	4	5	3	4	4	4	4
	Estrutura celular	5	5	5	4	5	5	5	5
	Vazios e furos	3	4	3	4	3	4	3	4
	Buracos na base	0	0	-2	2	4	2	2	1
	Colapso celular	5	5	5	5	5	5	5	5
	Tira de cura	4	5	4	4	5	5	5	5

Tabela B41. Qualidade da espuma ao longo do envelhecimento, da formulação 869.

	Lata nº	869 (1)		869 (2)		869 (3)		869 (4)	
	T (°C)	23°C	5°C	23°C	5°C	23°C	5°C	23°C	5°C
Papel	Taxa de Agitação	4	4	4	3	4	4	5	3
	Encolhimento da espuma	5	4	4	5	5	4	5	4
	Escoamento da espuma	4	4	4	5	4	4	5	4
	Friabilidade 1 hora	5	5	5	5	5	5	5	5
	Friabilidade 2 horas	5	5	5	5	5	5	5	5
	Friabilidade 24 horas	5	4	5	3	5	3	5	5
	Bolhas de vidro	5	4	5	4	5	5	5	5
	Contração de cura/Empenamento	5	5	5	5	5	5	5	5
	Estrutura celular	5	5	5	5	5	5	5	5
	Vazios e furos	2	4	3	4	2	3	3	3
	Buracos na base	0	3	2	4	2	4	1	4
	Colapso celular	5	5	5	5	5	5	5	5
	Tira de cura	5	4	5	4	5	5	5	5
Molde	Contração no molde	4	5	4	5	5	4	4	5
	Bolhas de vidro	5	3	5	3	5	4	5	4
	Estrutura celular	5	5	4	5	5	5	5	5
	Vazios e furos	3	4	3	4	1	4	4	4
	Buracos na base	2	4	3	5	1	4	4	5
	Colapso celular	3	5	4	5	3	5	5	5
	Tira de cura	4	4	3	4	4	5	5	4

C. Material e Reagentes

Material

Medição da Viscosidade

- Viscosímetro rotacional Fungilab Smart Series, TSML 211111
- Copo de plástico de 250 mL
- Banho termostático Memmert WNB 7-45
- Estufa POL-EKO-Aparatura SLW 53 Eco Inox/G

Medição do conteúdo de NCO (grupos isocianato)

- Copo de plástico de 250 mL
- Agitador Magnético com aquecimento Nahita Model no: 690/1
- Solução de azul de bromofenol
- Solução de dibutilamina
- Ácido clorídrico 1N
- Pipeta de 10 mL
- Balança analítica OHAUS Pioneer PA214C
- Bureta Titulação Ambar 25mL (+/- 0,08)
- Pipeta graduada de plástico 5 mL
- Agitador magnético

Preparação de pré-polímeros e latas para espumas de OCF

- Frasco de vidro ISO 1000 mL
- Placa de aquecimento SBS com banho de óleo
- Agitador mecânico Velp Científica Stirrer DLS
- Termómetro álcool 0°C a 200°C
- Válvulas

-Latas de 395 mL

Teste rápido “Quick-Test”

-Balança RADWAG PS 1200/C/1

-Cronómetro

-Papel

-Frigorífico Marecos AP 600 PV

-Adaptadores

Teste de resistência a chama

-Aspirador Severin 1400

-Câmara de queima FIRE

Medição do monomérico livre de metilenodifenil diisocianato (MDI) e toluenodiisocianato (TDI)

Reagentes

- Acetonitrilo, HPLC Grade, 2.5 L

- N-benzilmetilamina, HPLC Grade, Sigma-Aldrich, 500 mL

- Naftil isocianato HPLC Grade, Aldrich, 5 g

- Ácido fórmico, HPLC Grade, Sigma-Aldrich, 1 L

- Água de osmose inversa (Millipore-MiliQ)

-4,4'-MDI, Oekanal, Sigma-Aldrich, 100 mg vials vedado sob atmosfera inerte

- Peneiros moleculares, 4Angstrom, 4-8 mesh, Sigma-Aldrich, part # 20,859-0, 1Kg

Material de vidro

- Frascos volumétricos 25 mL, 100 mL

- Viais de injeção de vidro 8 mL

- Viais de injeção de vidro 2 mL

- Pipetas volumétricas de vários volumes

- Seringas de vidro, 10 µL and 100 µL

Equipamento

- Banho ultra-sónico com temporizador e controlador de temperatura

- Agitador de vórtice
- Balança analítica
- Coluna de aço de HPLC, 4.6x250mm, enchimento Spherisorb ODS2, partículas 5µm (Waters Part # PSS831915) e Spherisorb ODS2 Guard Column, 5µm, 4.6x10mm (Waters, Part# PSS830053)
- Sistema HPLC-UV composto por unidade cromatográfica Perkin-Elmer 4000 Series HPLC. A detecção é feita a 254 nm. O compartimento da coluna é mantido a 40°C.

Reagentes

Tabela C42. Lista de reagentes usados. (confidencial)