



TÉCNICO
LISBOA

Produção de espumas de poliuretano à base de componentes sustentáveis e estudo da adição de PCMs nas mesmas

Paulo Miguel dos Santos Ramiro

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Mestrado Integrado em Engenharia dos Materiais

Orientadores:

Dr. Rui Miguel Galhano dos Santos Lopes

Dra. Salomé Inês Cardoso Gomes Vieira

Júri

Presidente: Prof. José Paulo Sequeira Farinha
Orientadora: Dra. Salomé Inês Cardoso Gomes Vieira
Vogal: Prof^a. Ana Clara Lopes Marques

Outubro 2021

Declaração

Eu Paulo Miguel dos Santos Ramiro, aluno do Instituto Superior Técnico nº 84800, autor da dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Materiais, com o título *Produção de espumas de poliuretano à base de componentes sustentáveis e estudo da adição de PCMs nas mesmas*, concedo ao Instituto Superior Técnico uma licença perpétua, mas não exclusiva, para utilizar esta dissertação para fins de ensino ou investigação e autorizo-o a inseri-la, bem como ao seu resumo alargado, em formato pdf, na sua página da internet, com endereço www.tecnico.ulisboa.pt de modo a permitir a sua divulgação junto de todos os que acedam àquela página, e, com o mesmo propósito de divulgação, a responder favoravelmente aos pedidos de instituições de ensino ou de investigação e Centros de Documentação ou Bibliotecas, remetendo-lhes aqueles mesmos ficheiros em formato pdf, mas fazendo uma expressa menção, seja na sua página na internet seja quando da remessa atrás referida, à obrigação de quem assim aceda àquela minha dissertação e respetivo resumo alargado em salvaguardar os meus direitos de autor sobre estes documentos, que me são conferidos pelo Código do Direito de Autor e dos Direitos Conexos.

Declaro ainda que este documento é uma obra original da minha autoria e cumpre todos os requisitos do Código de Conduta e Boas Práticas da Universidade de Lisboa.

Lisboa, a 06 de Dezembro de 2021

O aluno n.º 84800

Agradecimentos

Aos meus orientadores Dr. Rui Galhano dos Santos e Dra. Salomé Vieira pelo apoio prestado em todas as fases do trabalho.

À Eng.^a Isabel Nogueira pelas análises de SEM, à Professora Maria da Glória Gomes pela mediação nos ensaios de condutibilidade térmica, à Eng.^a Tânia Frade Costa pelo apoio prestado durante os ensaios de compressão uniaxial, ao Eng.^o Ivo Paulo pela ajuda prestada nas análises de espectroscopia de infravermelho e ao Eng.^o Mário Vale pela ajuda prestada em várias fases do projeto.

Ao David Duarte por toda a ajuda e sugestões durante o desenvolvimento do trabalho.

À minha família e amigos por todo o apoio e ajuda, e um especial agradecimento à minha namorada, que esteve sempre presente para me ajudar em todas as fases do curso.

Resumo

O poliuretano é o resultado da mistura de dois componentes principais (Poliól e o (poli)isocianato), originando uma reação exotérmica e da qual, ajustando as formulações, é possível obter diversas espumas com propriedades únicas. Por este motivo, estas espumas possuem inúmeras vantagens relativamente aos outros materiais, podendo assim ter aplicação em diversas áreas, desde o mercado automóvel, até à construção civil, passando pela indústria têxtil, componentes eletrónicos e cosmética.

Os materiais de mudança de fase são materiais que têm a capacidade para absorver/libertar grandes quantidades de calor latente numa faixa de temperaturas bem definida durante o seu processo de mudança de fase/estado.

Com o objetivo de corresponder às necessidades de desenvolvimento tecnológico e ambiental, neste trabalho obteve-se uma espuma onde os dois componentes principais possuem uma base mais sustentável, adicionando ainda materiais de mudança de fase, com o objetivo de melhorar as propriedades térmicas das espumas, obtendo assim um produto com melhor desempenho a nível de isolamento térmico. Os PCM's incorporados nas espumas estavam encapsulados e sob a forma de uma dispersão concentrada.

No decorrer do trabalho, utilizaram-se diversas técnicas de caracterização de modo a estudar as propriedades das espumas produzidas. Entre elas, a espectroscopia de infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), medição das propriedades térmicas e das densidades, ensaios de compressão uniaxial, e ainda microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

Inicialmente começou-se por caracterizar o Poliól derivado de óleos alimentares. De seguida caracterizou-se o Poliisocianato (Desmodur ECO N7300). Ainda no seguimento destas ações, verificou-se a estabilidade térmica do PCM recorrendo a uma análise TGA. Definida a formulação base, fez-se alterações à mesma, e analisou-se as propriedades das espumas obtidas recorrendo às técnicas de caracterização descritas anteriormente.

A realização do trabalho permitiu concluir que uma espuma obtida a partir dos dois componentes de base sustentáveis utilizados neste trabalho necessita de muito tempo para crescer e curar, pelo que é necessário substituir parte do Poliól por um Poliól comercial (Voranol 1010L) (10%), encontrando assim um equilíbrio. Por outro lado, foi possível também concluir que a adição de PCM na espuma é benéfica para as propriedades desejadas quando se usam teores de 5% (em peso).

Palavras-chave: Poliól Sustentável, Isocianato Sustentável, PCM, Propriedades Térmicas, Isolamento Térmico.

Abstract

Polyurethane is the result of mixing two main components (Polyol and (poly)isocyaate), giving rise to an exothermic reaction and from which, by adjusting the formulations, it is possible to obtain several foams with unique properties. For this reason, these foams have numerous advantages over other materials, thus being able to have application in various areas, from the automotive market to civil construction, through the textile industry, electronic and cosmetic components.

Phase change materials are materials that have the ability to absorb/release large amounts of latent heat in a well-defined temperature range during their phase/state change process.

In order to meet the needs of technological and environmental development, this work obtained a foam where the two main components have a more sustainable base, adding phase change materials, with the objective of improving the thermal properties of foams, thus obtaining a product with better performance in terms of thermal insulation. The PCMs embedded in the foams were encapsulated and in the form of a concentrated dispersion.

During the work, several characterization techniques were used to study the properties of the foams produced. Among them, infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), measurement of thermal properties and densities, uniaxial compression assays, and scanning electron microscopy (SEM).

Initially it began by characterizing the Polyol derived from food oils. Polyisocyanate (Desmodur ECO N7300) was then characterized. Also following these actions, the thermal stability of the PCM was verified using a TGA analysis. After depending on the base formulation, changes were made to it, and the properties of foams obtained using the characterization techniques described above were analyzed.

The accomplishment of the work allowed us to conclude that a foam obtained from the two sustainable base components used in this work requires a lot of time to grow and cure, so it is necessary to replace part of the Polyol with a commercial Polyol (Voranol 1010L) (10%), thus finding a balance. On the other hand, it was also possible to conclude that the addition of PCM in the foam is beneficial for the desired properties, however the addition of 10% by weight was not found to be beneficial for it, being only necessary 5%.

Keywords: Sustainable Polyol, Sustainable Isocyanate, PCM, Thermal Properties, Thermal Insulation.

Índice

1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento Teórico	1
1.1.1 Poliuretano (PU).....	1
1.1.2 Espumas flexíveis de Poliuretano (PU)	1
1.1.3 Espumas semirrígidas e moldadas de Poliuretano.....	1
1.1.4 Espumas Rígidas de Poliuretano (PUR).....	2
1.1.5 Materiais de Mudança de Fase (PCMs)	2
1.2 Estado da arte.....	3
1.3 Descrição do problema	5
1.4 Métodos de Caracterização	5
1.4.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC)	6
1.4.2 Microscópio ótico.....	6
1.4.3 Técnica de cura por humidade (Tempos Crescimento).....	6
1.4.4 Determinação de densidades (Aparente e do Material) e Porosidade	7
1.4.5 Espectroscopia de infravermelho (FTIR e Micro-FTIR).....	7
1.4.6 Análise termogravimétrica (TGA).....	8
1.4.7 Testes de Propriedades Térmicas	8
1.4.8 Ensaios Mecânicos (Compressão)	9
1.4.9 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	9
1.5 Espumas de Poliuretano.....	10
1.5.1 A Química do Poliuretano	10
1.5.2 Produção da espuma	12
1.5.3 Matérias-primas.....	12
2 Parte experimental	15
2.1 Descrição técnica.....	15
2.2 Equipamentos e Reagentes	16
2.3 Procedimento Experimental.....	16
2.3.1 Caracterização do Poliól _{OA}	16
2.3.2 Caracterização do Isocianato.....	17
2.3.3 Caracterização do PCM	18
2.3.4 Síntese da espuma de poliuretano	18

2.3.5 Caracterização das Espumas	22
3 Resultados e Discussão	29
3.1 Caracterização do Poliól _{OA}	29
3.2 Caracterização do Isocianato	30
3.3 Caracterização do PCM.....	30
3.4 Caracterização das espumas	32
3.4.1 FTIR	32
3.4.2 MicroFTIR.....	33
3.4.3 SEM.....	34
3.4.5 Densidades	36
3.4.6 Propriedades Térmicas	38
3.4.7 Tempos de creme, crescimento e gel	39
3.4.8 Ensaio de compressão uniaxial.....	40
4 Conclusões	41
5 Avaliação do trabalho realizado	42
5.1 Objetivos realizados.....	42
5.2 Limitações e trabalho futuro	42
5.3 Apreciação final	42
6 Referências	43
7 Anexos.....	45
Anexo 1 – Reagentes e Fornecedores	45
Anexo 2 – Formulações e Espumas Obtidas	46
Anexo 3 – Imagens Microscópio Ótico	51
Anexo 4 – Gráficos FTIR	52
Anexo 5 – Imagens Micro-FTIR.....	55
Anexo 6 – Imagens SEM	58
Anexo 7 – Gráficos Obtidos Através da Análise Termo gravimétrica	61
Anexo 8 – Tabelas dos Ensaio de Compressão Uniaxial e os Respetivos Gráficos.....	62

Índice de Figuras

Figura 1. Consumo de espumas de poliuretano por continente	3
Figura 2. Principais utilizações de espumas de poliuretano	4
Figura 3. Previsão de receitas para os Estados Unidos na venda de espumas de poliuretano	4
Figura 4. Estrutura do poliuretano	10
Figura 5. Estrutura de ressonância do isocianato	10
Figura 6. Reação entre o poliól e o isocianato	10
Figura 7. Reação entre o isocianato e a água	10
Figura 8. Formação de ureia dissubstituída	11
Figura 9. Reação que origina alofanatos	11
Figura 10. Reação que origina Biureto	11
Figura 11. Reação que origina amida e dióxido de carbono gasoso	11
Figura 12. Gráfico explicativo das componentes para a produção da espuma	12
Figura 13. A:2,4-Diisocianato de Tolueno; B:2,6-Diisocianato de Tolueno; C: 4,4-MDI	13
Figura 14. Esquema explicativo do processo experimental para a formação da espuma	16
Figura 15. Agitador Mecânico	19
Figura 16. Molde em PVC revestido com fita cola	19
Figura 17. Equipamento Jasco com software chromNAV GPC.....	22
Figura 18. Montagem do equipamento	23
Figura 19. Montagem do microscópio Nikon Optihot POL com uma câmara Moticam S12.....	23
Figura 20. Equipamento PerkinElmer Spotlight 400N FT-NIR.....	24
Figura 21. Equipamento <i>ThermoScientific, Phenom Pro X G6</i>	25
Figura 22. Equipamento Hitachi STA7200.....	26
Figura 23. Equipamento Ultrapycnometer 1000	26
Figura 24. Equipamento para medir a condutibilidade térmica.....	27
Figura 25. Ensaio de caracterização.....	28
Figura 26. Equipamento HITE HOUNSFIELD.....	28
Figura 27. Gráfico da cromatografia de GPC do THF.....	29
Figura 28. Gráfico da cromatografia de GPC do Poliól _{OA}	29
Figura 29. Gráfico do comportamento do PCM.	31
Figura 30. Imagens do PCM original através de um microscópio ótico	31
Figura 31. Gráfico FTIR para cada espuma em estudo.....	32
Figura 32. A- Imagem da espuma Base Com Voranol; B- Imagem da espuma Base Sem Voranol; C- Imagem da espuma 5% PCM; D- Imagem da espuma 10%PCM.....	33
Figura 33. Imagens recolhidas do SEM: A- Espuma Base Sem Voranol; B- Espuma Base Com Voranol; C- Espuma 5% PCM; D- Espuma 10% PCM	34
Figura 34. Gráfico com as curvas TG das espumas em estudo	35
Figura 35. Espuma 1	46
Figura 36. Espuma 2	46

Figura 37. Espuma 3	46
Figura 38. Espuma 4	46
Figura 39. Espuma 5	47
Figura 40. Espuma 7	47
Figura 41. Espuma 6	47
Figura 42. Espuma 8	47
Figura 43. Espuma 9	47
Figura 44. Espuma 10	47
Figura 45. Espuma 11	47
Figura 46. Repetição das espumas iniciais (1, 2 e 3)	48
Figura 47. Espumas com diluição DABCO 33-LV em $\frac{1}{2}$ e $\frac{1}{4}$, respetivamente	48
Figura 48. Espumas com diluição do DABCO em $\frac{1}{8}$ e $\frac{1}{10}$, respetivamente	48
Figura 49. Espuma 12	49
Figura 50. Espuma 13	49
Figura 51. Espuma 14	49
Figura 52. Espuma 15	49
Figura 53. Espuma 17	50
Figura 54. Espuma 16	50
Figura 55. Espuma 18	50
Figura 56. Imagem do PCM original, com a ampliação de 40x e 100x, respetivamente	51
Figura 57. Imagens do PCM após evaporação parcial da água existente, a ampliações de 40x e 100x respetivamente	51
Figura 58. Gráfico de FTIR da espuma Base Sem Voranol	52
Figura 59. Gráfico de FTIR da espuma Base Com Voranol	52
Figura 60. Gráfico de FTIR da espuma 5% PCM	53
Figura 61. Gráfico de FTIR da espuma 10% Voranol	53
Figura 62. Gráfico de FTIR de uma espuma comercial	54
Figura 63. Imagens obtidas pelo Micro FTIR para a espuma Base Sem Voranol	55
Figura 64. Imagens obtidas pelo Micro FTIR para a espuma Base com Voranol	56
Figura 65. Imagem obtidas pelo Micro FTIR para a espuma 5% PCM	57
Figura 66. Imagens obtidas pelo Micro FTIR para a espuma 10% PCM	57
Figura 67. Imagem SEM da espuma Base sem Voranol	58
Figura 68. Imagem SEM espuma Base com Voranol	59
Figura 69. Imagem SEM espuma 5% PCM	59
Figura 70. Imagem SEM espuma 10% PCM	60
Figura 71. Gráfico da perda de massa em função da temperatura para as diferentes espumas	61
Figura 72. Gráfico do fluxo de calor em função da temperatura	61
Figura 73. Gráfico do ensaio de compressão uniaxial Base sem Voranol	62
Figura 74. Gráfico do ensaio de compressão uniaxial Base com Voranol	63
Figura 75. Gráfico do ensaio de compressão uniaxial 5% PCM	63

Figura 76. Gráfico do ensaio de compressão uniaxial 10% PCM..... 64

Índice de tabelas

Tabela 1. Formulação base da espuma (Base sem Voranol) (Espuma 14, em Anexo 2).....	18
Tabela 2. Formulação da espuma Base com Voranol (Espuma 16, em Anexo 2).....	20
Tabela 3. Formulação da espuma 5% PCM (Espuma 17, em Anexo 2).....	20
Tabela 4. Formulação da espuma com 10% PCM (Espuma 18, em Anexo 2).....	21
Tabela 5. Análise termogravimétrica.....	35
Tabela 6. Análise de densidades.....	36
Tabela 7. Análise das propriedades térmicas.....	38
Tabela 8. Análise dos tempos de conclusão de cada etapa.....	39
Tabela 9. Análise de <i>Tensão Nominal de Compressão</i>	40
Tabela 10. Análise dos Reagentes e Fornecedores.....	45
Tabela 11. Formulação das primeiras 11 Espumas.....	46
Tabela 12. Formulação das restantes espumas.....	49
Tabela 13. Ensaio de compressão no sentido de crescimento da espuma.....	62
Tabela 14. Ensaio de compressão perpendicular ao sentido de crescimento da espuma.....	62

Lista de Símbolos

$^{\circ}\text{C}$ – Graus Celsius

λ – Condutibilidade Térmica

ρ – Densidade

α – Difusividade Térmica

e – Efusividade Térmica

ΔV – Variação de Volume

ΔH – Variação de Entalpia

σ_n – *Nominal Compression Stress* (Tensão Nominal)

Δm – Perda de Massa

Lista de Abreviaturas

Rpm – Rotações Por Minuto

C – Concentração

\overline{M}_N – Peso Molecular Médio em Número

\overline{M}_W – Peso Molecular Médio em Peso

m – Massa

v – Volume

W – Watt

J – Joule

K – Kelvin

C_p – Capacidade Calorífica

F – Força

A – Área

T – Temperatura

PU – Poliuretano

PUR – Poliuretano Rígido

PCM – Material de Mudança de Fase

GPC – Cromatografia de Permeação em Gel

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

ATR – Reflexão Total Atenuada

TGA – Análise Termogravimétrica

SEM – Microscopia Eletrônica de Varrimento

DRI – Índice de Refração Diferencial

TG – Termogravimetria

DTG – Derivada Termogravimétrica

TDI – Diisocianato de Tolueno

MDI – Metilendifenil Diisocianato

DOP – Dioctil Ftalato

DBTL – Dibutil Estanho Dilaurato

DABCO – 1,4 – Diazabicyclo [2,2,2] octano

THF – Tetrahidrofurano

DMAP – 4 – N,N – Dimetilaminopiridina

1 Introdução

1.1 Enquadramento Teórico

1.1.1 Poliuretano (PU)

O Poliuretano é um polímero, que como o nome indica, é formado por unidades repetidas de uretano, sendo frequentemente designado por PU.

Em 1849, um químico Francês (Wurtz) divulgou a descoberta de uma substância que denominou uretano. Esta substância era obtida através da reação química de um grupo isocianato com um grupo hidroxila. Esta descoberta nunca possuiu grandes avanços e foi apenas em 1937 que um químico alemão (Otto Bayer) produziu industrialmente os primeiros polímeros recorrendo a este método.

Em 1950 foi descoberta a fórmula exata para a produção de espumas de PU com propriedades variadas para cada aplicação (flexíveis ou rígidas). A partir daí, a evolução e estudo deste tipo de material teve um grande crescimento e a quantidade de materiais desenvolvidos com esse tipo de polimerização sofreu um aumento exponencial. Atualmente, este material é um dos polímeros mais vendidos no mundo. [1]

Existem quatro processos possíveis de utilizar para produção de espumas. Neste trabalho, a formação da espuma é obtida através do processo *uma etapa* (“*One-Shot*”), resultando da mistura de um componente A, com um componente B. O componente A é composto essencialmente por um Poliól e o componente B é composto por um Isocianato.

O poliuretano possui inúmeras vantagens relativamente aos outros materiais e por esse motivo é um material que possui aplicação em diversas áreas, desde o mercado automóvel, até à construção civil, passando pela indústria têxtil, componentes eletrónicos e cosmética. A grande percentagem de consumo deste polímero a nível mundial é na forma de espumas. Entre os vários tipos de espumas destacam-se:

1.1.2 Espumas flexíveis de Poliuretano (PU)

Este tipo de espumas possui uma elevada percentagem de células abertas e pode conferir diferentes propriedades dependendo do campo de aplicação das mesmas. Por exemplo, no mercado dos móveis, são muito utilizadas em colchões, almofadas e poltronas. No mercado do calçado, são utilizadas para o fabrico de palmilhas mais confortáveis e leves.

1.1.3 Espumas semirrígidas e moldadas de Poliuretano

Estas possuem uma elevada resiliência, conferindo assim uma alta elasticidade e resistência mecânica. São por este motivo muito utilizadas em cadeiras, proteções para equipamentos de ginástica e volantes de automóvel.

1.1.4 Espumas Rígidas de Poliuretano (PUR)

Este tipo de espumas possui uma estrutura polimérica rígida, com uma elevada percentagem de células fechadas, conferindo diversas vantagens em relação às anteriores, como o facto de serem preparadas à temperatura ambiente e sem aquecimento. Possuem a facilidade de aderência à superfície de diversos materiais, como madeira, resinas, fibras e aço, uma elevada resistência química, sendo resistentes ao petróleo, óleos, e outros solventes polares. Assim, estas espumas são muito utilizadas com o objetivo de aumentar o isolamento térmico, sendo comumente utilizadas em frigoríficos, arcas congeladoras ou tanques de leite. São também utilizadas para produção de telhas com isolamento termoacústico.

Este material (Poliuretano), quando comparado com os metais, tem como vantagem possuir menor peso, menor custo de produção, melhor capacidade de moldagem e também é resistente à corrosão. Quando comparado com outros polímeros, apresenta não só elevada resistência à abrasão, como também é resistente a forças elevadas. O poliuretano possui também resistência ao corte e ao rasgo, grande variedade de durezas e resistência ao ozono e micro-organismos. [2]

1.1.5 Materiais de Mudança de Fase (PCMs)

Um PCM é um material com capacidade para absorver/libertar grandes quantidades de calor latente numa faixa de temperaturas bem definida durante o processo de mudança de fase/estado. Num processo de aquecimento, ou arrefecimento, a mudança de fase ocorre assim que o material atinge a temperatura de mudança de fase específica para esse mesmo material. Para estes materiais é possível utilizar o calor latente da transformação sólido-gás, sólido-líquido e líquido-gás, no entanto, apenas a transformação sólido-líquido é utilizada, uma vez que esta é a transformação que possui menor variação de volume.

O uso destes materiais melhora a capacidade de isolamento e aumenta o armazenamento de energia dos componentes da construção, como por exemplo nos envidraçamentos, fachadas e divisórias das paredes, tetos e portas.

De modo a melhorar a integração e compatibilidade do PCM para estas aplicações, recorre-se ao encapsulamento, que consiste em confinar o PCM como um núcleo coberto por uma casca mais condutora de outro material. Em algumas soluções, devido à mudança de volume durante o processo de mudança de fase, é deixada uma bolsa de ar adicional dentro da parte do núcleo, com o objetivo de acomodar a mudança volumétrica. O encapsulamento é atualmente uma tecnologia bem desenvolvida, com um grande potencial. [3]

1.2 Estado da arte

É de conhecimento geral que atualmente existe uma grande preocupação ambiental com todos os produtos, e por esse motivo as espumas de poliuretano não são exceção. As empresas ligadas à produção deste material têm olhado para esta questão como uma oportunidade, uma vez que é possível produzir os principais componentes da espuma a partir de reagentes de base mais sustentável quimicamente, diminuindo a dependência de combustíveis fósseis, como é o caso do petróleo, e assim reduzir os impactos ambientais que estes têm na sociedade.

Estudos recentes comprovam que o consumo global da espuma de poliuretano continuará a crescer até 2025, afirmando que o mercado global vai crescer, de 37,8 bilhões de dólares (2020) para 54,3 bilhões de dólares (2025), com um consumo da espuma rígida superior ao da espuma flexível. O maior crescimento na espuma rígida pode ser explicado pela sua principal aplicação (isolamento térmico), uma vez que nos últimos anos se tem observado uma grande necessidade de evolução e melhoria no ramo da engenharia civil, exigindo maior eficiência energética. Por outro lado, o maior consumo das espumas flexíveis é em roupas de cama e mobílias. [4]

Através do gráfico seguinte (Figura 1) é possível verificar o consumo de espumas de poliuretano por continente (em 2018), comprovando-se um domínio asiático, com a China e o restante continente a representarem quase 50% do consumo mundial. [5]

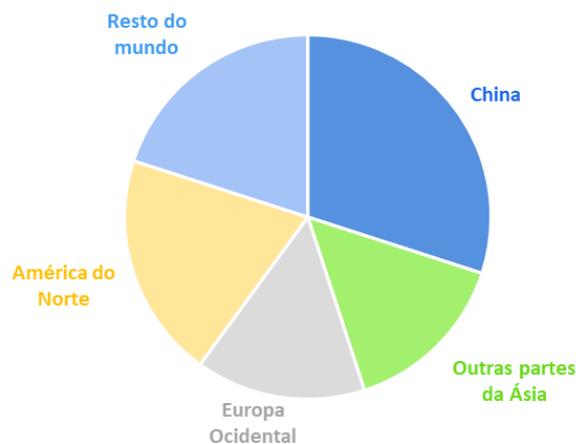


Figura 1. Consumo de espumas de poliuretano por continente.

No gráfico seguinte (Figura 2) é possível observar as principais utilizações da espuma de poliuretano. Apesar dos dados presentes neste gráfico serem de 2015, é possível verificar a existência da tendência atual, com um destaque mais significativo para o ramo da construção (espumas rígidas), seguido de artigos para a cama e mobília (espumas flexíveis).

Global PU foam market, by application, 2015 (%)

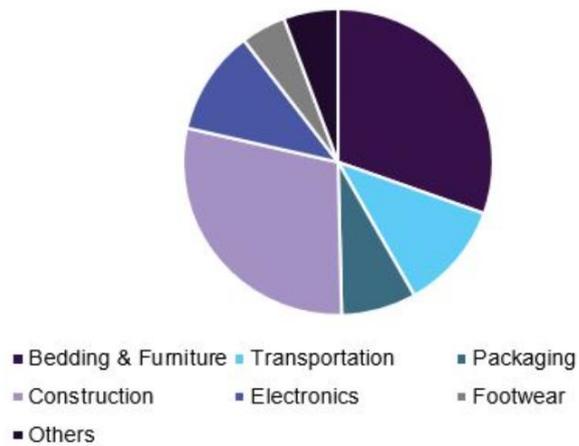


Figura 2. Principais utilizações de espumas de poliuretano [6]

Tendo em consideração a evolução e a crescente utilização das espumas de poliuretano, com crescimento exponencial esperado, prevê-se um aumento nas receitas de venda deste material. No seguinte gráfico (Figura 3) é possível verificar uma previsão de receitas, para os Estados Unidos. [6]

U.S. Polyurethane Foam Market revenue by product, 2014 - 2024 (USD Million)

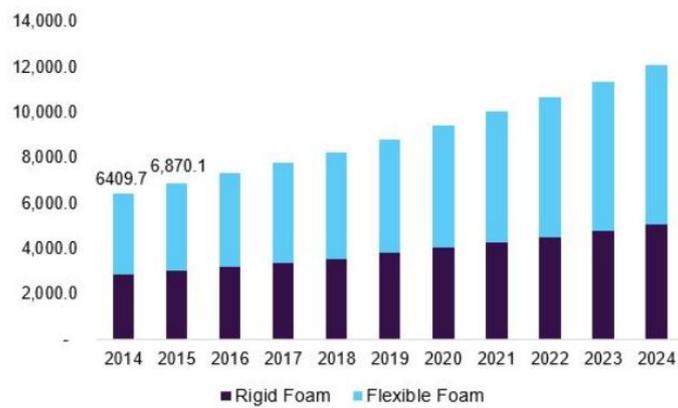


Figura 3. Previsão de receitas para os Estados Unidos na venda de espumas de poliuretano [6]

1.3 Descrição do problema

As espumas de poliuretano são o resultado da mistura de dois componentes principais (Poliól e o (poli)isocianato), sendo esta uma reação exotérmica. Como o processo de formação da espuma é complexo e sensível, física e quimicamente, é necessário adicionar outros componentes na formulação da espuma, como catalisadores, estabilizadores e outros.

As espumas de poliuretano, quando comparadas com outros materiais de isolamento térmico, possuem excelentes propriedades, uma boa estabilidade mecânica e química e um menor custo de fabricação. Por este motivo, elas são amplamente utilizadas como camadas de isolamento incorporadas, ou associadas a soluções opacas envoltas na construção. Contudo, hoje em dia existe uma grande preocupação ambiental, e daí surge a necessidade de substituir o máximo possível os componentes à base dos combustíveis fósseis por componentes de base mais sustentável. Para além disso, dados os exponenciais aumentos no consumo deste tipo de material, e a necessidade de melhorar as propriedades do mesmo a nível do isolamento e estabilidade térmica, é necessário adicionar-se também outros componentes. A incorporação de PCMs em espumas de poliuretano visa a melhoria do desempenho térmico da mesma, aumentando a capacidade de armazenamento de calor e a capacidade de termorregulação da espuma.

1.4 Métodos de Caracterização

De modo a garantir o cumprimento das especificações desejadas a nível físico, químico, térmico e mecânico por parte das espumas, é necessário realizar diversas técnicas de caracterização. De seguida é possível compreender cada uma das técnicas utilizadas durante esta dissertação:

- Cromatografia de permeação em gel (GPC)
- Microscópio ótico
- Técnica de cura por humidade (Tempos Crescimento)
- Determinação de densidades (Aparente e do Material) e Porosidade
- Espectroscopia de infravermelho (FTIR e Micro-FTIR)
- Análise termogravimétrica (TGA)
- Testes de Propriedades Térmicas
- Ensaio Mecânicos (Compressão)
- Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

1.4.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Esta técnica de caracterização é usada para determinação da distribuição do peso molecular médio de uma amostra de polímero. Para além disso, é também possível obter informações qualitativas sobre as ramificações de cadeias longas ou até mesmo determinar a distribuição da composição dos co-polímeros, recorrendo a detetores e procedimentos de análise apropriados.

Esta técnica baseia-se na separação da amostra de polímero de acordo com o tamanho, ou raio hidrodinâmico, recorrendo à injeção de pequenas quantidades de amostra com elevado grau de diluição, em colunas de enchimento poroso. Assim, as moléculas de menor diâmetro penetram os poros, sendo retiradas em maior quantidade do que as moléculas de maior diâmetro, que continuam a descer pelas colunas. Os polímeros ramificados podem ser analisados recorrendo a um detetor de índice de refração diferencial (DRI) acoplado a um detetor “sensível ao peso molecular”, como um viscosímetro. [7]

1.4.2 Microscópio ótico

O microscópio ótico é um instrumento utilizado para ampliar e observar estruturas que não seriam observadas a olho nu. Este utiliza luz visível e um sistema de lentes de vidro, que ampliam a imagem das amostras.

1.4.3 Técnica de cura por humidade (Tempos Crescimento)

A cura das espumas pode ser à temperatura ambiente, com recurso à humidade do ar, ou pode ser acelerada, com recurso ao aumento da temperatura na gama dos 80°C a 90°C. A primeira opção é a mais comum devido a esta não implicar custos. Este tipo de cura é monitorizada com a medição de três tempos, logo após a mistura dos componentes A e B. São estes, o tempo de creme, crescimento e gel.

O tempo de creme (*cream time*) é o momento entre a mistura dos componentes até ao início da expansão da espuma. Nesta altura a espuma aparenta estar cremosa. O tempo de crescimento (*rise time*) é o tempo que a mistura leva a subir. O tempo de gel (*gel time*) é o tempo que a espuma formada demora a endurecer. É durante este tempo que ocorre a reticulação da espuma e se define a estrutura da mesma. [8]

1.4.4 Determinação de densidades (Aparente e do Material) e Porosidade

Para as espumas de poliuretano, dada a sua elevada porosidade, a densidade aparente é bastante díspar da densidade do material que compõe a espuma.

A medição da densidade aparente (unidade de massa por unidade de volume) é um teste simples para a avaliação da uniformidade da espuma. Este teste é também muito importante dado que para cada aplicação, a espuma deve ter uma densidade característica. Para o caso do isolamento térmico, espumas menos densas são mais apropriadas. A equação 1 mostra como se pode calcular a densidade aparente. [9]

$$\text{Densidade aparente g/cm}^3 = \frac{m_{amostra}}{V_{amostra}} \quad (1)$$

Onde m indica a massa (g) e V , o volume (cm^3).

A densidade real do material que compõe a espuma é igualmente uma propriedade importante. Para efetuar esta medição pode recorrer-se a um Ultrapícnometro. Este é um equipamento que permite medir a densidade e volume real das amostras inseridas. O seu funcionamento baseia-se na pesagem de uma amostra, introdução da mesma dentro da célula de medição, seguido de ativação do mecanismo de medição, que introduz um volume de hélio controlado, dando assim o volume real da amostra, e consequentemente a densidade real do material que compõe a amostra.

Através dos dados retirados deste equipamento é possível também calcular a porosidade aberta da espuma, uma vez que a espuma inserida dentro da célula de medição possui um volume medido previamente, e o equipamento nos dá o volume real ocupado pelo material da espuma. Assim, efetuando a diferença de volumes é possível calcular a porosidade, em percentagem.

1.4.5 Espetroscopia de infravermelho (FTIR e Micro-FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é considerada uma das técnicas mais importantes na caracterização de polímeros, permitindo a identificação e determinação das características estruturais dos mesmos. Além das informações qualitativas, esta análise permite a determinação semi-quantitativa de componentes de uma amostra. Esta análise é possível uma vez que os átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a sua estrutura, composição e o seu modo de vibração. Para varrer essa gama de frequência utiliza-se o infravermelho.

Dependendo da natureza da amostra a ser analisada, esta pode ser uma técnica fácil e rápida, sendo possível também analisar amostras pequenas ou em pequenas quantidades.

Os instrumentos usados são chamados espectrômetros de infravermelho, e a propriedade física medida é a capacidade da substância para absorver, transmitir, ou refletir radiação infravermelho.

Quando utilizado o acessório ATR (Reflexão Total Atenuada), o funcionamento desta técnica baseia-se em colocar a amostra em contacto com um cristal, permitindo a reflexão interna, e o equipamento emite um feixe no infravermelho até ao cristal, atingindo assim a amostra. A profundidade de penetração depende do comprimento de onda, do ângulo de incidência do feixe no cristal e da natureza do cristal.

O Micro-FTIR é basicamente um microscópio, possível de acoplar ao equipamento FTIR. Esta é uma técnica mais recente que melhorou o potencial desta espectroscopia. [10]

1.4.6 Análise termogravimétrica (TGA)

Esta técnica é muito útil para prever a estabilidade térmica dos materiais até uma gama de temperaturas na ordem dos 1000°C. A análise termogravimétrica baseia-se na pesagem contínua de pequenas quantidades de amostra à medida que a temperatura aumenta, de forma controlada, mediante um programa linear de temperaturas. Este ensaio dá-se a uma atmosfera controlada, normalmente ar ou Azoto. Após realizado o ensaio é possível analisar quantitativamente o conteúdo do enchimento de compostos poliméricos, monitorizando as perdas de massa, quer por dessorção de gases, ou decomposição do material. [9]

1.4.7 Testes de Propriedades Térmicas

Esta técnica baseia-se na análise da resposta de um material face a um fluxo de calor injetado. Este fluxo de calor é o resultado de um aquecimento elétrico da resistência inserida na sonda, que é inserida diretamente no interior da amostra. Assim, a avaliação da condutibilidade térmica é baseada em registos de temperatura recolhidos periodicamente. Para além de materiais isolantes, esta técnica pode ser usada numa ampla gama de materiais, como plásticos, vidros e minerais.

Do equipamento, para além da condutibilidade térmica, é possível extrair, direta ou indiretamente, a difusibilidade térmica, capacidade calorífica e a efusividade térmica. A condutibilidade térmica pode ser definida como a velocidade em que o calor é transferido, por condução, através de uma secção de área de um material, quando é aplicado um gradiente de temperatura perpendicular a essa área. A capacidade calorífica é definida como a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura em 1K de 1Kg de material. A difusibilidade térmica mede a capacidade de um material transferir calor por condução em relação à sua capacidade de armazenar esse calor (Equação 2). Por outro lado, a efusibilidade térmica é uma propriedade que pode ser calculada a partir das propriedades obtidas pelo equipamento. Esta propriedade é a medida da capacidade de um material transferir energia térmica para a sua vizinhança (Equação 3). [11,12]

$$\text{Difusibilidade Térmica } (\alpha) = \frac{\lambda}{\rho * Cp} \quad (2)$$

$$\text{Efusibilidade Térmica } (e) = \sqrt{\lambda * Cp * \rho} \quad (3)$$

Onde λ representa a condutibilidade térmica (W/m.K), ρ representa a densidade (Kg/m³) e C_p representa a capacidade calorífica (J/Kg.K).

1.4.8 Ensaio Mecânicos (Compressão)

Este tipo de ensaio de caracterização serve para avaliar as propriedades mecânicas da amostra, sendo neste caso particular uma espuma. Após realizado o ensaio de compressão, o equipamento dá-nos os gráficos correspondentes a esse ensaio, e a partir daí pode se calcular a *Tensão Nominal de Compressão*, que representa a pressão de compressão aplicada para uma determinada percentagem de deformação. A percentagem máxima de deformação utilizada foi de 50%. [13]

1.4.9 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Este tipo de microscópio é um equipamento que permite analisar a morfologia celular de materiais orgânicos, inorgânicos ou heterogêneos, numa escala nanométrica ou micrométrica, sendo assim possível obter imagens que podem ir de uma ampliação de 5 vezes até uma ampliação de 300.000 vezes.

Esta técnica baseia-se na emissão de um feixe de eletrões, que por sua vez vai varrer uma área pré-definida da amostra. Este feixe de eletrões vai interagir com a superfície da amostra e aquando desta interação é efetuada uma imagem da mesma.

Dadas as diferentes gamas possíveis de ampliação e os diferentes tipos de materiais, esta é uma técnica muito versátil. [7]

1.5 Espumas de Poliuretano

1.5.1 A Química do Poliuretano

O poliuretano é um polímero com unidades repetidas de uretano. Este é formado através da reação de álcoois (grupo -OH), isocianatos (grupo -NCO) e outros aditivos. Na figura 4 é possível observar-se a estrutura do poliuretano.

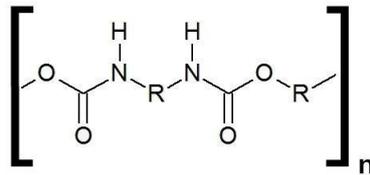


Figura 4. Estrutura do poliuretano [14]

Os grupos NCO são altamente reativos com os grupos OH ativos. Tal facto deve-se à estrutura de ressonância apresentada pelo isocianato, onde a maior densidade eletrónica está concentrada no átomo de oxigénio. Na figura 5 é possível observar a estrutura de ressonância do isocianato.

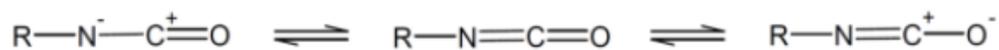


Figura 5. Estrutura de ressonância do isocianato [14]

Durante a produção de espumas de poliuretano ocorrem várias reações, contudo as duas principais são a reação entre o poliól e o isocianato (formando a ligação uretano) e entre o isocianato e a água (formando uma amina e dióxido de carbono). Estas reações estão presentes nas figuras 6 e 7, respetivamente.

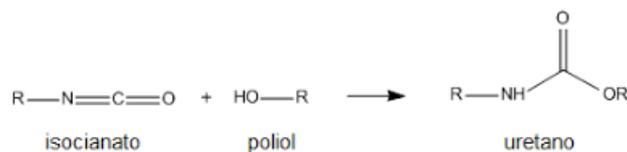


Figura 6. Reação entre o poliól e o isocianato [14]

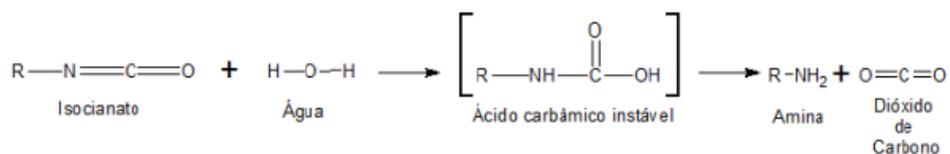


Figura 7. Reação entre o isocianato e a água [14]

Os álcoois primários e secundários reagem com o isocianato, produzindo uretanos. A sua reatividade diminui à medida que se passa para um álcool de ordem superior. Os álcoois fenólicos possuem uma reatividade mais baixa que os alifáticos, produzindo uretanos também menos estáveis, de tal forma que a reação pode tornar-se reversível a temperaturas inferiores a 100° C.

O CO₂ gasoso produzido na reação da água com o isocianato ajuda na expansão da espuma, ou seja, na formação da sua estrutura celular. O outro produto da reação (Amina) pode reagir com os grupos isocianato, dando origem a uma ureia disubstituída. Esta reação está presente na figura 8.

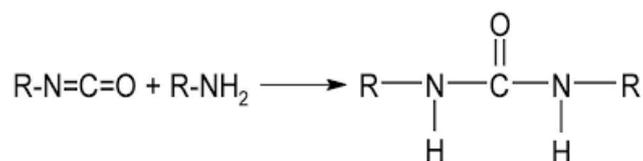


Figura 8. Formação de ureia disubstituída [14]

Durante a reação da espuma, o isocianato está sempre em excesso, para garantir que todos os grupos OH reagem. Tal facto torna propício a existência de reações secundárias com átomos de hidrogénio ativos, provenientes de alguns produtos das reações principais, nomeadamente o uretano e a ureia. Estas reações podem originar alofanatos e biuretos, podendo ser reversíveis a temperaturas superiores a 110° C, e cujos produtos são fontes suplementares de reticulação. Nas figuras 9 e 10, respetivamente, é possível visualizar a representação esquemática destas reações.

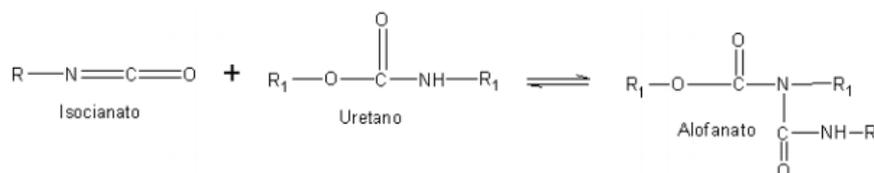


Figura 9. Reação que origina alofanatos [14]

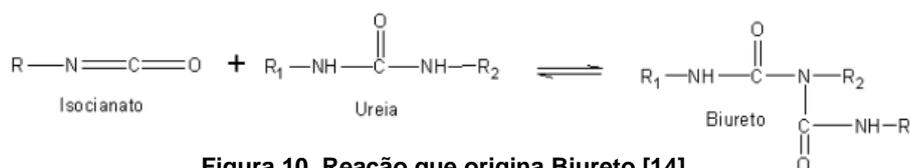


Figura 10. Reação que origina Biureto [14]

Outro grupo funcional que reage com o isocianato é o ácido carboxílico, contudo a sua reatividade com o isocianato é inferior à sua reatividade com aminas, álcoois, ou água, formando assim um anidrido instável, que por sua vez se dissocia e dá origem a uma amida e dióxido de carbono gasoso. Esta reação está presente na figura 11. [14]

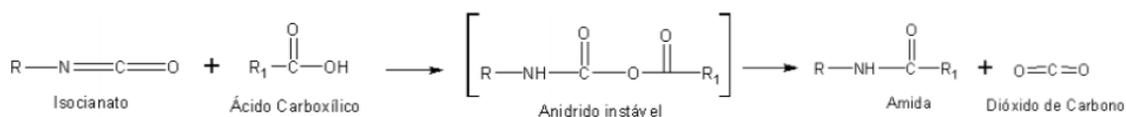


Figura 11. Reação que origina amida e dióxido de carbono gasoso [14]

1.5.2 Produção da espuma

Existem quatro processos possíveis de utilizar para produção de espumas. Neste trabalho o processo utilizado foi o processo uma etapa (“one-shot”). Neste processo, existe um componente A, que contém a mistura de todos os reagentes exceto o isocianato. E existe um componente B, que contém o isocianato, ou uma mistura de isocianatos. O poliuretano resulta da mistura entre o componente A e o componente B. No gráfico seguinte (figura 12) é possível observar um exemplo da composição dos componentes.

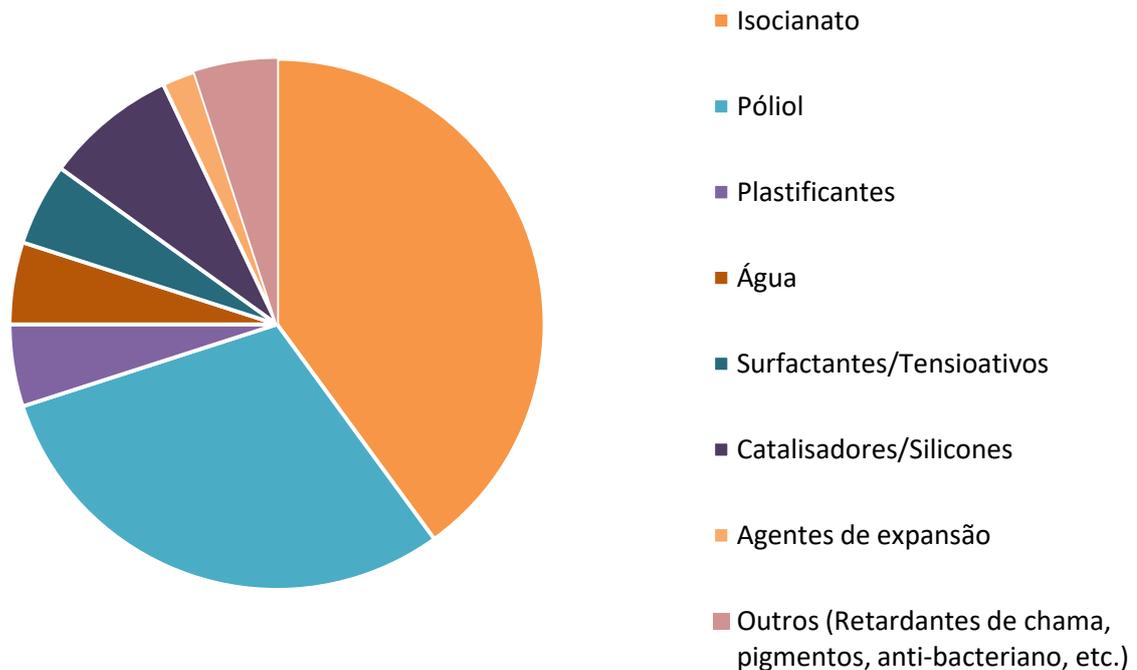


Figura 12. Gráfico explicativo das componentes para a produção da espuma

1.5.3 Matérias-primas

Para produção de espumas de poliuretano é necessário a utilização de diferentes matérias-primas. As matérias-primas mais utilizadas são polióis, isocianatos, água, catalisadores, surfactantes e agentes expansores. Para além destas também se utilizam retardantes de chama, plastificantes, pigmentos, entre outras.

Polióis

Os polióis são álcoois com vários grupos OH. São estes grupos funcionais que reagem com os grupos NCO dos isocianatos e formam os grupos uretano. Por este motivo, o poliól é um dos produtos mais importantes para as características finais da espuma, estando também severamente relacionado com determinadas propriedades, como a flexibilidade, dureza, resistência química e resistência à tração.

O valor OH do poliól e a sua funcionalidade, ou seja a quantidade de grupos OH livres, são de grande importância, variando consoante o tipo de espuma que se pretende obter. Por este motivo, existem

diversos tipos de polióis, sendo que os mais utilizados são o Poliól Poliéster e Poliól Poliéter. Para além destes, tem sido cada vez mais recorrente o uso de polióis de base mais sustentável, como é o caso dos polióis obtidos a partir de óleos vegetais. [15]

Isocianatos

A par com os polióis, os isocianatos são fundamentais para a formação de espumas de poliuretano. Esta matéria-prima utilizada pode ser alifática ou aromática. Se for aromática, confere uma maior rigidez. Por outro lado, se for alifática, confere maior flexibilidade, sendo por isto possível ajustar a espuma para a aplicação desejada.

Os isocianatos mais utilizados na produção de espumas de poliuretano são o 2,4- e o 2,6-TDI (Diisocianato de Tolueno). O 4,4-MDI (Difenilmetano Diisocianato) é um outro isocianato possível de utilizar. Na figura 13 é possível observar a ilustração destes isocianatos. [15]

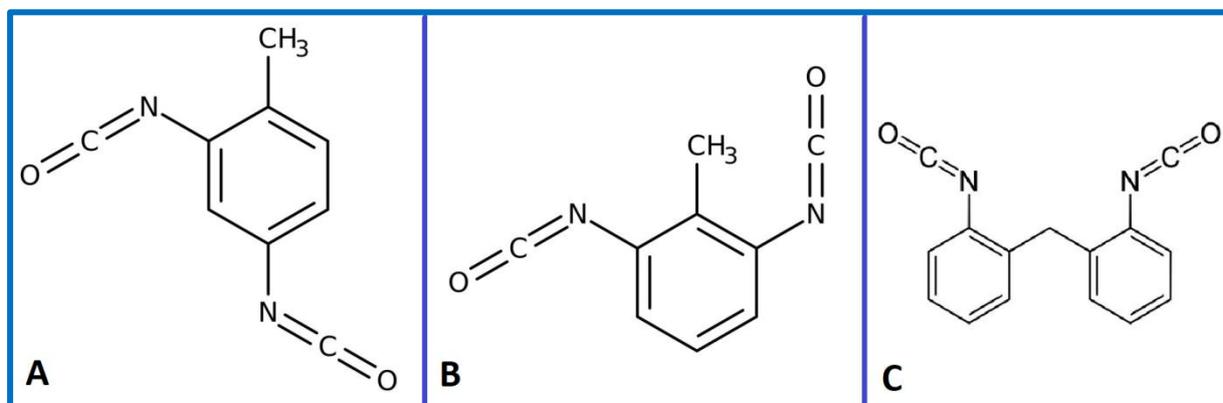


Figura 13. A:2,4-Diisocianato de Tolueno; B:2,6-Diisocianato de Tolueno; C: 4,4-MDI [15]

Água

A água é essencial para fornecer hidrogénio ativo à reação. Quando esta reage com o isocianato liberta dióxido de carbono e forma uma amina. O dióxido de carbono libertado difunde para as bolhas previamente nucleadas e promove o crescimento da espuma. [14]

Catalisadores

De um modo simplificado, um catalisador é um composto que aumenta a velocidade da reação. Existem dois tipos de catalisadores utilizados para produção de espumas de poliuretano. São eles, os catalisadores gelificantes, que promovem a reação de polimerização e os catalisadores de enchimento, que promovem a reação de expansão da espuma. Alguns exemplos de catalisadores utilizados são o DABCO 33-LV e o NIAX (catalisadores de enchimento) e o DBTL (catalisador de gelificação).

Para se formar uma boa espuma é necessário um equilíbrio entre os dois tipos de catalisadores existentes, pois a utilização de catalisador gelificante em demasia dá origem a uma espuma com as células fechadas e encolhida. Por outro lado, a utilização de catalisador de enchimento em excesso dá origem ao colapso da espuma. [14]

Surfactantes ou Tensioativos

Os surfactantes são muito importantes na produção de espumas de poliuretano devido as suas múltiplas funções, como misturar reagentes pouco miscíveis, diminuir a tensão superficial, controlar o tamanho e abertura das células, promover a nucleação das bolhas durante a agitação, entre outras. A característica mais importante destes materiais é a estabilização das paredes celulares, promovendo assim a estabilidade da espuma durante o processo de cura.

Os surfactantes mais utilizados são os de silicone, sendo o Silbyk 9001 o exemplo mais comum. [14]

Agentes expansores

A formação de espumas de poliuretano está diretamente relacionada com a libertação de gás, pois é através deste mecanismo que ocorre o crescimento da mesma. Anteriormente à década de 90, os gases utilizados como agentes expansores eram os CFCs, contudo, devido à crescente degradação da camada do ozono estes deixaram de ser utilizados e começaram a ser testados outros gases, como o dióxido de carbono e o ciclopentano.

Existem dois métodos para formação de gás:

No caso da formação química, o agente expensor mais utilizado é a água. A sua função é reagir com o isocianato de modo a produzir dióxido de carbono, que vai por sua vez promover a expansão da espuma, permitindo controlar a densidade da mesma. Assim, é possível afirmar que quanto maior o nível de água na formulação, menor será a densidade da espuma.

No caso da formação física, o principal agente expensor é o cloreto de metileno. Este líquido possui baixo ponto de ebulição e a sua principal função é a diminuição da temperatura interna da espuma, auxiliando assim a expansão. Este material usa a temperatura libertada durante o processo de polimerização para passar ao estado gasoso e assim diminuir a densidade da espuma. [14]

Retardantes da chama

As espumas de Poliuretano são materiais altamente inflamáveis. Por este motivo existem regulamentações que obrigam a utilização de retardantes de chama, de modo a controlar o comportamento de combustão das espumas.

Os retardantes mais utilizados neste tipo de espumas são compostos com base azotada, fosfórica e fosfórica halogenada. Estes podem funcionar em dois mecanismos diferentes, ou seja, fase gasosa e fase condensada. Na fase condensada ocorre a quebra catalítica do grupo poliuretano, assim como reações de desidrogenação e desidratação, formando-se uma camada superficial de carvão que protege a espuma. Na fase gasosa, os retardantes interrompem o mecanismo radicalar da combustão. [14]

Plastificantes

Um plastificante é um componente que tem como principal função a diminuição da viscosidade da espuma. São exemplos de plastificantes utilizados, o maleato de dibutilo, o ftalato de dioctilo, ou o adipato de diisobutilo. [14]

2 Parte experimental

2.1 Descrição técnica

Neste capítulo encontra-se descrito todo o trabalho laboratorial desenvolvido, assim como as técnicas de caracterização utilizadas.

O processo de produção de espumas de poliuretano à base de reagentes sustentáveis começou por caracterizar o poliól, à base de crude Glicerol e óleos alimentares (Poliol_{OA}), desenvolvido no âmbito da tese de mestrado realizado por David Bastos em outubro de 2019 no Instituto Superior Técnico. Para este poliól mediu-se o valor de grupos hidroxilo (valor OH) presentes na molécula, e realizou-se uma análise de GPC, de modo a obter a distribuição de pesos moleculares (\overline{M}_N e \overline{M}_W). De seguida caracterizou-se o Poliisocianato comercial (Desmodur eco N 7300). Trata-se de um Poliisocianato alifático, trímero de 1,5 – Pentametileno – Diisocianato (PDI), usado como endurecedor em formulações de revestimento de poliuretano. Para este Isocianato realizou-se uma titulação, de modo a calcular o índice NCO do mesmo.

A segunda etapa do processo foi a mistura do componente A e B, numa reação de uma única etapa.

Após concluídas as duas primeiras etapas, realizou-se uma outra terceira etapa que consistiu em adicionar diferentes percentagens PCM à espuma com melhores características e propriedades. Este material (PCM) é composto por microcápsulas cheias com material de mudança de fase, diluídas em água (aproximadamente 50%). Dada a elevada percentagem de água, é necessário evaporá-la em cerca de 70%, pois um excesso de água prejudica o crescimento e propriedades da espuma. De modo a evaporá-la, foi realizado previamente um TGA, para perceber a perda de massa do PCM em função da temperatura, conhecendo assim a sua temperatura de degradação e determinando o ponto limite de aquecimento. De seguida foi realizada uma análise ao microscópio ótico, de modo a confirmar que a estrutura das cápsulas que envolvem o PCM se encontrava íntegra após o aquecimento. Após verificada a possibilidade de evaporação da água, o PCM foi submetido a um aquecimento controlado, a 100 °C, com agitação constante. Após se ter perdido 35% da massa inicial, o PCM estaria com apenas 30% do seu valor inicial de água, ou seja, o valor pretendido.

Após a produção das espumas, foram realizados vários ensaios de caracterização das mesmas, tanto a nível físico, químico e mecânico. Entre os métodos de caracterização utilizados, encontram-se o FTIR, microscópio ótico, TGA, determinação de densidades aparentes, ultrapicnometro, condutibilidade térmica, avaliação dos tempos de creme, crescimento e gel da espuma, ensaios de compressão, e SEM. Na figura 14 é possível observar um esquema do trabalho realizado.

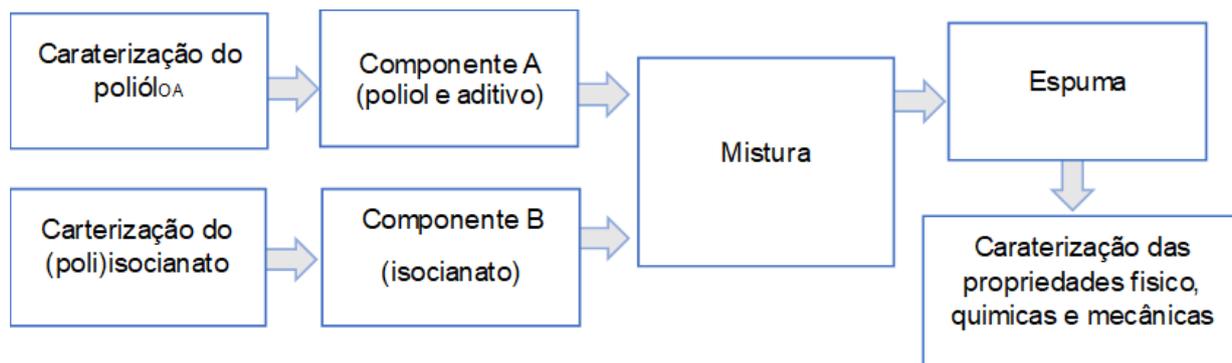


Figura 14. Esquema explicativo do processo experimental para a formação da espuma

2.2 Equipamentos e Reagentes

Para realização de todo o trabalho experimental, desde a preparação das espumas, até à caracterização das mesmas, foi necessário recorrer a utilização de diversos equipamentos e reagentes. Os equipamentos utilizados estão mencionados ao longo da parte experimental. No Anexo 1 é possível encontrar uma tabela com os reagentes utilizados e os respetivos fornecedores.

2.3 Procedimento Experimental

2.3.1 Caracterização do Poliól_{OA}

De modo a caracterizar este poliól mediu-se o valor de grupos hidroxilo (valor OH) presentes na molécula e realizou-se um GPC, obtendo-se assim o peso molecular do poliól. A equação 4 mostra como se calculou a funcionalidade do mesmo.

$$\text{Peso molecular (PM)} = \frac{56100 \cdot \text{funcionalidade}}{\text{Valor Ácido} + \text{Valor OH}} \quad (4)$$

Valor Ácido

Valor Ácido é a quantidade mínima de KOH necessária para neutralizar a quantidade de ácido existente em 1 g de amostra.

Para se calcular o valor ácido, dissolveu-se 1-2 g de amostra de poliól em 40-50 ml de THF. De seguida titulou-se a solução da amostra com KOH 0,1 N (em etanol) utilizando um indicador de timolftaleína (1% em THF). Este processo foi realizado uma vez para uma titulação em branco (sem amostra) e mais três vezes para titulação com amostra.

A equação 5 permite calcular o Valor Ácido:

$$\text{Valor Ácido} = \frac{C \cdot \Delta V \cdot PM_{\text{solução}}}{m_{\text{amostra}}} = \frac{0,1 \cdot \Delta V \cdot 56,1}{m_{\text{amostra}}} \quad (5)$$

Onde C representa a concentração do titulante (mol/dm^3), ΔV representa o volume de titulante utilizado (cm^3), PM representa o peso molecular da solução (g/mol) e m representa a massa da amostra (g).

Valor OH

O Valor OH é considerado como o valor de KOH, expresso em mg, necessário para neutralizar o ácido acético, ou seja, é o número de grupos OH livres presentes na amostra, expressos em mg de KOH.

Para se calcular o Valor OH, dissolveu-se 1 g da amostra de poliól em 40-50 ml de THF, adicionando-se de seguida 10 ml de solução catalisadora (1 % 4-N,N-dimetilaminopiridina (DMAP) em THF, equivalente a 1 g em 100 ml), 10 ml de solução acetilante (12,5 % (v/v) anidrido acético em THF), seguido de uma agitação de 10 minutos. Após decorridos os 10 minutos, foram adicionados 2 ml de água e agitou-se por mais 30 minutos. Posteriormente foram adicionadas gotas do indicador de fenolftaleína (1 % em THF) e titulou-se, com uma solução KOH 0,5 N (em etanol). Este processo foi realizado uma vez para uma titulação em branco (sem amostra) e mais três vezes para titulação com amostra.

O Valor OH foi calculado pela equação 6:

$$\text{Valor OH} = \frac{C * (\Delta V_{\text{branco}} - \Delta V_{\text{amostra}}) * PM_{\text{solução}}}{m_{\text{amostra}}} + \text{Valor Ácido} \quad (6)$$

$$\Leftrightarrow \text{Valor OH} = \frac{0,5 * (\Delta V_{\text{branco}} - \Delta V_{\text{amostra}}) * 56,1}{m_{\text{amostra}}} + \text{Valor Ácido}$$

Onde C representa a concentração do titulante (mol/dm³), ΔV é o volume de titulante utilizado (cm³), PM é o peso molecular da solução (g/mol) e m é a massa da amostra (g).

2.3.2 Caracterização do Isocianato

De modo a caracterizar o Poliisocianato (Desmodur eco N 7300) realizou-se uma titulação, com o objetivo de calcular o índice NCO do mesmo.

Índice NCO

É este grupo NCO, presente em todos os isocianatos, que é responsável por reagir com os compostos que possuem átomos de hidrogénio ativo na sua estrutura.

De modo a calcular este índice, primeiro pesou-se rigorosamente 2-4 g de amostra e adicionou-se 100 ml de acetona e 10 ml de solução de Di-n-butilamina 1 N. Agitou-se durante 10 minutos e de seguida adicionou-se três gotas de solução indicadora de azul de bromofenol. Posteriormente titulou-se a solução com ácido clorídrico 1 N. Este processo foi realizado uma vez para uma titulação em branco (sem amostra) e mais três vezes para titulação com amostra.

O índice NCO foi calculado pela equação 7:

$$\%NCO = \frac{(V_b - V_a) * 4,2}{m} \quad (7)$$

Onde V_a representa o volume de ácido consumido na titulação da amostra (ml), V_b representa volume de ácido consumido na titulação em branco (ml) e m representa a massa da amostra (g).

2.3.3 Caracterização do PCM

De modo a utilizar corretamente o PCM foi necessário realizar um TGA do mesmo, para perceber a degradação deste em função da temperatura. Foi também realizada uma observação ao microscópio ótico, para entender o comportamento das microcápsulas deste material, quando submetido a temperaturas superiores à temperatura ambiente.

Análise TGA

A primeira análise realizada a este material foi um TGA, de modo a entender em que gamas de temperatura existia perda de massa e assim entender a que temperaturas o PCM poderia ser submetido sem se perder as suas características.

Microscópio Ótico

Este equipamento foi utilizado para se observar as microcápsulas de PCM originais (dissolvidas em aproximadamente 50% de Água), bem como as microcápsulas após submetidas a um aquecimento na ordem dos 100 °C. Este aquecimento teve como objetivo a evaporação da água presente na emulsão.

2.3.4 Síntese da espuma de poliuretano

Após conhecidas as características do poliól e do Isocianato a utilizar, efetuou-se a formulação base da espuma (Base Sem Voranol), conforme indicado na tabela 1. Esta formulação foi efetuada com auxílio de uma folha de cálculo, desenvolvida pela empresa Greenseal, denominada *FOAMCALC*, onde os ajustes são feitos automaticamente. A formulação utilizada na presente dissertação foi baseada no trabalho de mestrado de Raquel de Jesus da Graça Lopes (2020), onde utilizou uma formulação com o mesmo Poliól, e um Isocianato de base comercial. [16]

Tabela 1. Formulação base da espuma (Base sem Voranol) (Espuma 14, em Anexo 2)

Componentes	Composição	Massa (g)
A	Poliól _{OA}	80,3
	H ₂ O	7,9
	DBTL	0,8
	DOP	19,35
	Silbyk-9001	1,6
	Dabco-33LV (diluído 1/10)	0,8
B	Isocianato (Desmodur Eco)	134,7

Esta foi a formulação de referência (Base Sem Voranol) para obtenção de outras formulações, onde se variou as quantidades de alguns reagentes e se adicionou novos, ao longo de vários ensaios. Esta formulação engloba dois componentes (A e B), onde o componente A é a mistura do Poliól com as outras matérias-primas, e o componente B é apenas constituído pelo Isocianato. Recorrendo a uma balança de precisão (0,01 g) e a um gobelet de 750 ml, pesou-se 80,3 g de Poliól, 7,9 g de água, 0,8 g de DBTL, 19,35 g de DOP, 1,6 g de Silbyk-9001 e 0,8 g de DABCO-33LV (diluído em 1/10). De seguida homogeneizou-se a mistura recorrendo a um agitador mecânico (figura 15) durante cerca de 30 segundos, a uma velocidade de 700 rpm. Após homogeneizada, adiciona-se à mistura, 134,7 g do Isocianato Desmodur Eco N 7300 e voltou-se a agitar a mistura durante um minuto, a 700 rpm. De seguida verteu-se a mistura para um molde (caixa em PVC, revestida com fita-cola), representada na figura 16.



Figura 15. Agitador Mecânico



Figura 16. Molde em PVC revestido com fita cola

Após vertida a espuma, deu-se início ao processo de formação da mesma, à temperatura ambiente e com o molde aberto, por ação da humidade atmosférica. Durante este período mediu-se os tempos de creme, crescimento e gel (*“cream time”*, *“rise time”* e *“gel time”*).

A partir deste ponto do trabalho foram efetuadas varias alterações à formulação inicial, de modo a tentar otimizar a espuma, variando as percentagens dos catalisadores, plastificantes, e água, totalizando 24 espumas, para além da espuma de referência. Todas as espumas foram descartadas, pois ao se alterar o catalisador DABCO 33LV, este não possuía a mesma diluição que o utilizado até aqui, encontrando-se este demasiado concentrado. Devido a sua elevada concentração, a espuma tinha um crescimento inicial rápido e de seguida fechava os poros, impedindo a passagem do dióxido de carbono, formando uma cavidade interna. Por este motivo foi necessário diluí-lo.

Uma vez que os tempos de creme, crescimento e gel da espuma eram tao elevados, substituiu-se 10% do Poliól_{OA} por um Poliól de base comercial (Voranol 1010L), obtendo-se assim uma espuma com características aparentes semelhantes, mas devido a esta pequena alteração foi possível obter a mesma em significativamente menos tempo. A composição desta espuma (Base Com Voranol) encontra-se na tabela 2.

Tabela 2. Formulação da espuma Base com Voranol (Espuma 16, em Anexo 2)

Componentes	Composição	Massa (g)
A	Poliól _{OA}	72,25
	Poliól Voranol 1010L	8,05
	H ₂ O	7,9
	DBTL	0,8
	DOP	19,35
	Silbyk-9001	1,6
	Dabco-33LV (diluído 1/10)	0,8
B	Isocianato (Desmodur Eco)	134,7

Uma vez obtida uma espuma com boas características e com uma percentagem de componentes de base sustentável significativa (aproximadamente 85%), adicionou-se PCMs a esta espuma. As percentagens de PCM adicionadas foram de 5% e 10% (em peso), e as composições das mesmas encontram-se, respetivamente, nas tabelas 3 e 4. Assim, tem-se 4 espumas para analisar e caracterizar, e são elas a espuma Base Sem Voranol, Base Com Voranol, 5% PCM e 10% PCM.

Tabela 3. Formulação da espuma 5% PCM (Espuma 17, em Anexo 2)

Componentes	Composição	Massa (g)
A	Poliól _{OA}	72,25
	Poliól Voranol 1010L	8,05
	PCM	15
	H ₂ O	7,9
	DBTL	0,8
	DOP	19,35
	Silbyk-9001	1,6
	Dabco-33LV (diluído 1/10)	0,8
B	Isocianato (Desmodur Eco)	134,7

Tabela 4. Formulação da espuma com 10% PCM (Espuma 18, em Anexo 2)

Componentes	Composição	Massa (g)
A	Poliól _{OA}	72,25
	Poliól Voranol 1010L	8,05
	PCM	27,25
	H ₂ O	7,9
	DBTL	0,8
	DOP	19,35
	Silbyk-9001	1,6
	Dabco-33LV (diluído 1/10)	0,8
B	Isocianato (Desmodur Eco)	134,7

No Anexo 2 é possível observar todas as alterações efetuadas à formulação inicial e as respectivas espumas obtidas.

2.3.5 Caracterização das Espumas

Como referido anteriormente, para caracterização das espumas, foi necessário recorrer a vários métodos e equipamentos, para estudar as propriedades físicas, químicas e mecânicas das espumas.

Cromatografia de permeação em gel (GPC) do Poli_lO_A

Este tipo de caracterização permite determinar o peso molecular da amostra desejada. Para isto, são necessárias amostras com elevado grau de diluição, pelo que se preparou amostras com 1 mg/ml de concentração.

O primeiro passo desta técnica é correr o solvente (Tetrahidrofurano – THF) pela coluna, de modo a estabilizar a linha de base do cromatograma. Após esta etapa estar concluída, injeta-se uma pequena quantidade de amostra, com recurso a uma seringa.

O equipamento utilizado neste tipo de caracterização é constituído por uma bomba de HPLC, uma coluna de cromatografia, um detetor UV/VIS, e um detetor do índice de refração. O equipamento utilizado foi um Jasco, com o software chromNAV GPC. Na figura 17 é possível observar o equipamento utilizado.

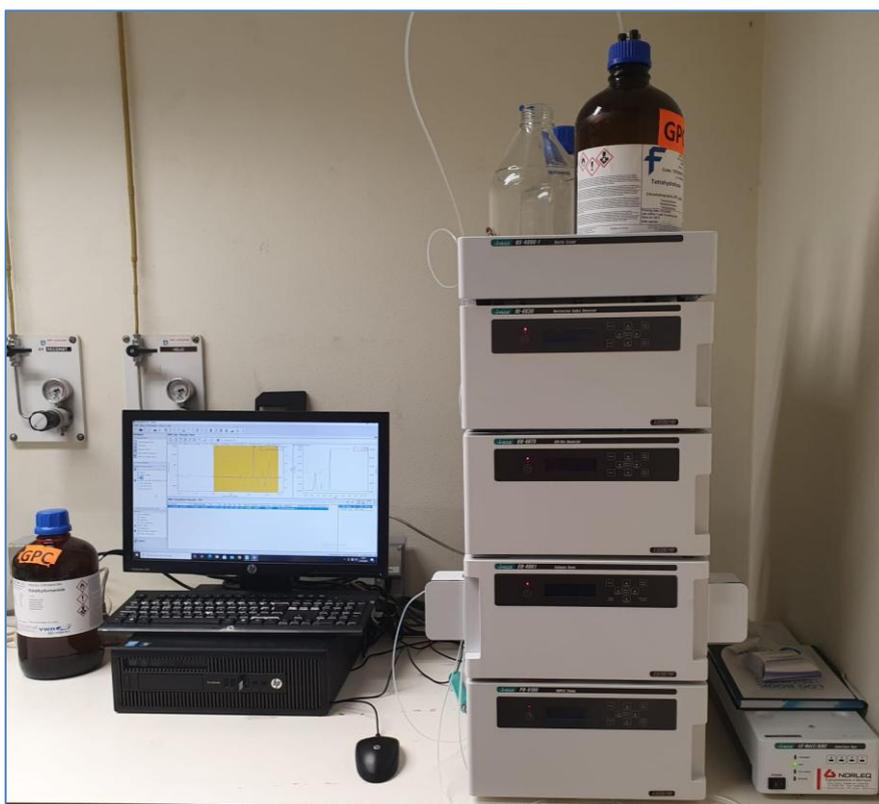


Figura 17. Equipamento Jasco com software chromNAV GPC

Evaporação Controlada do PCM

Como referido anteriormente, para se poder adicionar maiores percentagens de PCM à espuma, foi necessário evaporar 70% da água existente. Este processo de evaporação foi realizado recorrendo a uma placa de aquecimento com termopar e agitação constante, que permitiu um aquecimento controlado nos 100 °C. Na figura 18 é possível observar a montagem do equipamento.



Figura 18. Montagem do equipamento

Microscópio ótico

Este equipamento foi utilizado para observar as microcápsulas de PCM originais (dissolvidas em aproximadamente 50% de Água), de modo a perceber o seu comportamento após submetidas a um aquecimento na ordem dos 100 °C. Este aquecimento teve como objetivo a evaporação da água presente na emulsão. Foram realizadas observações ao microscópio com ampliações de 40x e 100x. O microscópio utilizado foi um Nikon Optiphot2-POL, com uma câmara Moticam S12 e o software Motic Images Plus 3.0 e encontra-se representado na figura 19.



Figura 19. Montagem do microscópio Nikon Optiphot POL com uma câmara Moticam S12

Espetroscopia de Infravermelho (FTIR)

O equipamento destinado a este tipo de caracterização possui duas valências, são elas o acessório ATR e o acessório MicroFTIR. Neste trabalho foram usadas ambas as técnicas.

FTIR-ATR

A espectroscopia de FTIR, "*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*", é uma técnica de caracterização que permite obter o espectro infravermelho de absorção de amostras nos estados gasoso, líquido, ou sólido. Após a obtenção do registo infravermelho da amostra é possível formar gráficos, que permitem detetar a presença de diferentes grupos funcionais na amostra.

O ATR, "*Attenuated Total Reflection*", é o acessório deste equipamento que envolve a incidência de um feixe de radiação infravermelho na superfície de uma amostra, que por sua vez está em contacto com um cristal.

Apenas foi obtido um espectro por amostra, sendo os referidos espectros obtidos através de 8 scans por amostra, numa gama de 4000 a 500 cm^{-1} e com uma resolução de 4 cm^{-1} .

MicroFTIR

Este acessório do equipamento permite observar o número de células por unidade de área, permitindo assim verificar se uma espuma é mais aberta, ou fechada.

Neste trabalho, primeiramente foi realizado o MicroFTIR e depois realizou-se o FTIR. O equipamento utilizado foi o PerkinElmer Spotlight 400N FT-NIR com o software F.Menges "Spectrograph-software de espectroscopia ótica", versão 1.2.9, 2018. Na figura 20 é possível observar o equipamento utilizado.



Figura 20. Equipamento PerkinElmer Spotlight 400N FT-NIR

SEM

Para realização deste ensaio cortou-se pedaços do centro da espuma e colocaram-se os mesmos sobre quadrados com 2 cm de aresta, de fita condutora. De seguida, cada amostra foi sujeita a um revestimento com ouro e paládio, de modo a torná-la condutora, uma vez que a espuma é um material que não possui condutividade elétrica.

De modo a tornar possível uma comparação entre as diferentes espumas, foi observado uma amostra de cada espuma, a duas ampliações em cada amostra. As imagens foram obtidas através de um detetor de baixo vácuo, a cerca de 60Pa. O equipamento utilizado foi um *ThermoScientific, Phenom Pro X G6*. Na figura 21 é possível observar o mesmo.



Figura 21. Equipamento *ThermoScientific, Phenom Pro X G6*

Análise termogravimétrica (TGA)

O equipamento utilizado para a realização da análise termogravimétrica possui uma balança de precisão no interior do forno, onde se colocam os cadinhos. O mecanismo mede a variação de massa da amostra com a temperatura, ao longo do tempo, sendo possível programar a taxa de aquecimento. Este ensaio pode ser realizado gás inerte ou ar ambiente. Os dados traduzem-se num gráfico da curva termogravimétrica que descreve a perda de massa (em percentagem) em função da temperatura ou do tempo.

Na caracterização do comportamento térmico da espuma e a verificação da sua decomposição foi utilizada uma atmosfera de azoto a um caudal de entrada de 200 ml/min. Na base sem Voranol pesou-se 8,311 mg, na base com Voranol 8,637 mg, na espuma com 5% PCM 8,066 mg, e na espuma com 10% PCM 7,316 mg, em cadinho de alumínio, com aquecimento de 5°C/min entre os 30°C e os 600°C. O equipamento utilizado foi um Hitachi STA7200 com o software EMA function Hitachi STA7200, e na figura 22 é possível observar o mesmo.

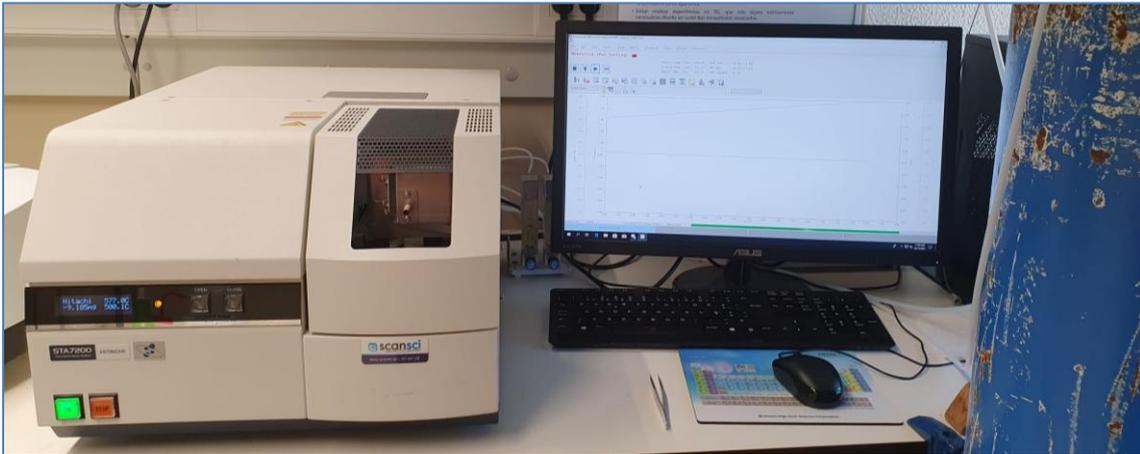


Figura 22. Equipamento Hitachi STA7200

Determinação da densidade aparente

Na avaliação da utilização destas espumas para isolamento térmico, é importante caracterizar a sua densidade aparente, sabendo que as espumas menos densas são mais apropriadas para este fim.

De forma a caracterizar as espumas, estas foram cortadas, com o auxílio de um bisturi, uma faca e uma régua em cubos com 2,5 cm de aresta. Por cada amostra de espuma foi realizado o ensaio para três cubos, os dados foram obtidos através de uma balança analítica e da equação da densidade. Em cada amostra foi realizada a média dos valores obtidos nos três cubos.

Picnómetro de Hélio

De modo a efetuar esta técnica de caracterização, para cada amostra foram efetuadas 5 medidas, sendo o resultado apresentado a média das 5.

Antes de iniciar as medições foi sempre efetuada uma calibração ao V_a e V_c , com a esfera pequena, de 20 medições, ou até encontrar 3 medidas com um desvio padrão inferior a 0,005%. Caso não se encontrasse 3 medidas concordantes, a média seria feita com as últimas 3 medições. V_a representa o volume adicionado, ou seja, o volume da esfera de calibração e V_c representa o volume da célula de calibração. O equipamento utilizado foi um ULTRAPYCNOMETER 1000, representado na figura 23.



Figura 23. Equipamento Ultrapycnometer 1000

Propriedades térmicas

O equipamento utilizado para este ensaio de caracterização foi o ISOMET 2114, com uma sonda de agulha, pois é mais adequado para materiais macios, como é o caso das espumas de Poliuretano. Este método é denominado por método do fio aquecido. Foi utilizado um método de medição dinâmico, pois este permite reduzir o tempo de medição em comparação com os métodos de medição estacionários.

Para realização destes testes, inseriu-se a sonda (na gama 0,015-0,05 W/(m.K)) centrada no material e a uma profundidade de aproximadamente 5 cm. Após inserida a sonda na espuma, pressionou-se a tecla F1 do equipamento e este por sua vez realizou as medições. Após terminadas as medições, premiu-se a tecla F4 e o equipamento mostrou os resultados da medição. Foram realizados 3 ensaios para cada espuma, exceto para a espuma 5% PCM, que foram realizados 4 ensaios. Cada espuma tinha a forma de um cubo com 10 cm de aresta.

Para além da condutibilidade térmica, foi possível calcular a efusividade térmica. Esta propriedade foi calculada a partir das propriedades obtidas pelo equipamento. Na figura 24 é possível observar o equipamento utilizado.



Figura 24. Equipamento para medir a condutibilidade térmica

Avaliação dos tempos de creme, crescimento e gel da espuma

A avaliação do fenómeno de cura por humidade foi realizado através da medição do tempo de creme, o tempo de crescimento e o tempo de gel após a introdução da espuma no molde. Para esta caracterização foi realizada apenas uma medição por amostra e foi utilizado um cronómetro.

O tempo de creme começa após a mistura do poliól com o isocianato e termina quando a mistura começa a reagir, esta tem uma aparência cremosa devido à formação de pequenas bolhas. A segunda medição é o tempo de crescimento, no qual ocorre a expansão da espuma e termina quando ela começa a estagnar. Por fim, o tempo de gel, onde a espuma forma uma ligação a qualquer objeto que entre em contacto com ela, sendo que termina no momento em que deixa de ocorrer esta aderência. Na figura 25 é possível observar como decorreu este ensaio de caracterização.

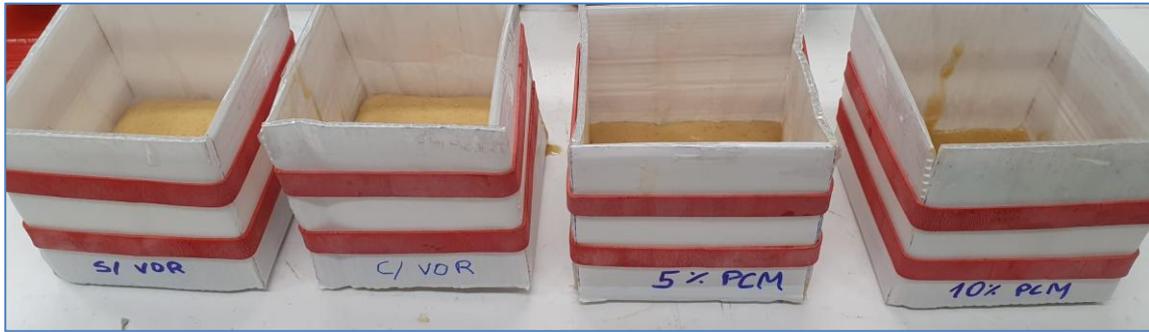


Figura 25. Ensaio de caracterização

Ensaio de compressão uniaxial

O equipamento utilizado neste ensaio permite através da aplicação de uma força (N) determinar o comportamento da espuma. Os parâmetros para realização do ensaio são: Amostra cúbica, com 2,5 cm de aresta, com um critério de extensão de 12,5 mm. Após colocada a amostra entre os pratos, deu-se início ao teste, a uma velocidade de compressão de 10 mm/min. Assim que atingidos os 12,5 mm de extensão, pára-se de aplicar força e aguarda-se cerca de 5 minutos, para que a espuma recupere e estabilize, obtendo assim a deformação sofrida pela espuma (Força Final).

Assim, é possível calcular o *Nominal Compression Stress* através da equação 8:

$$\sigma_n = \frac{F}{A} \quad (8)$$

Onde F é a Força Final do patamar (N), e A a área da secção (cm²).

Para cada espuma realizou-se o ensaio em seis amostras diferentes, sendo que três deles foram realizados no sentido de crescimento da espuma, e os restantes três na direção perpendicular ao sentido de crescimento da espuma.

O equipamento utilizado foi um HTE HOUNSFIELD, com uma célula de carga de 20.000 N e com o software National Instruments. Na figura 26 é possível observar o equipamento utilizado.



Figura 26. Equipamento HITE HOUNSFIELD

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização do Poliól_{OA}

Como referido anteriormente, de modo a caracterizar o Poliól de base sustentável foi realizado uma cromatografia de GPC ao THF (figura 27) e ao referido Poliól (figura 28).

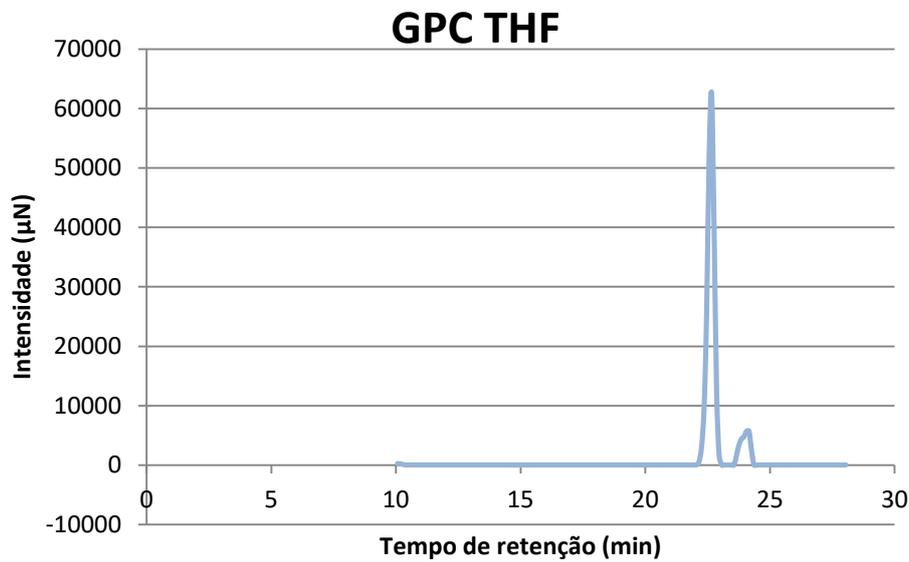


Figura 27. Gráfico da cromatografia de GPC do THF

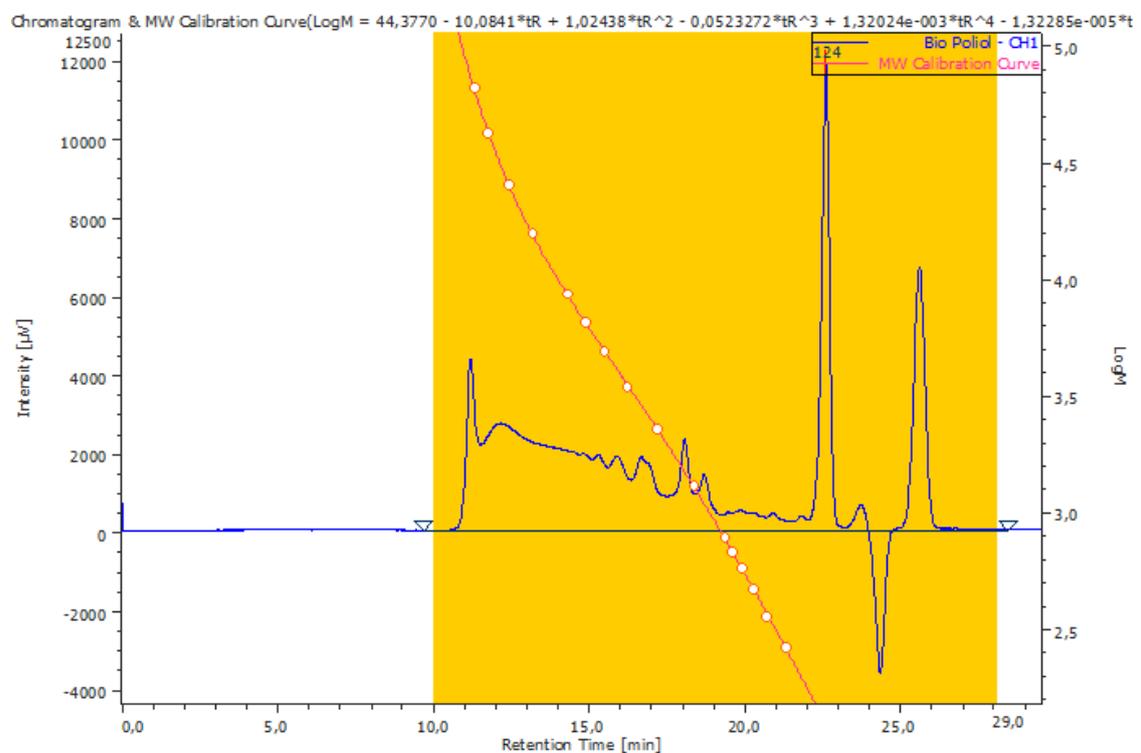


Figura 28. Gráfico da cromatografia de GPC do Poliól_{OA}

Observando o gráfico da cromatografia de GPC do THF (figura 27), percebe-se que o pico do THF está situado a partir dos 22 minutos, por esse motivo, no GPC do Poliól_{OA} (figura 28) teremos que retirar esse pico. De modo a obter um valor de M_n e M_w mais exato, só foram considerados os dados até ao minuto 22.

Recorrendo ao Excel obtido pelo programa do GPC e às equações 9 e 10, foi possível determinar os valores de M_n e M_w , respetivamente:

$$\overline{M}_N = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (9)$$

$$\overline{M}_W = \frac{\sum N_i \times M_i^2}{\sum N_i \times M_i} \quad (10)$$

Assim, $\overline{M}_N = 10861,7$ e $\overline{M}_W = 37149,7$.

Para além do GPC, realizou-se também uma titulação ao mesmo Poliól, de modo a calcular o VOH . Foram realizadas três medições, onde o valor médio obtido foi de 60 mg KOH/g Poliól.

Se se tratasse de um Poliól comercial, seria fácil obter a funcionalidade através de uma fórmula, contudo, este é proveniente de óleos usados e isso leva a que não seja possível obter o valor da funcionalidade da mesma forma. Pela fórmula convencional, a funcionalidade seria dada pela equação 11:

$$f = \frac{VOH \times \overline{M}_W}{56100} = \frac{60 \times 37149,7}{56100} = 40 \quad (11)$$

Este é um valor absurdo, uma vez que a M_w obtida por GPC foi calculada recorrendo aos padrões do Poliestireno. Por este motivo, para cálculos do rácio de Poliól, no FOAMCALC, foi utilizado um valor de funcionalidade igual a 2.

3.2 Caracterização do Isocianato

Para este reagente foi também efetuada uma titulação, de modo a calcular a %NCO, pelo que o valor obtido foi igual ao valor fornecido pelo fabricante (21,9%).

3.3 Caracterização do PCM

De modo a caracterizar o comportamento do PCM foi efetuado primeiramente um TGA. O gráfico obtido encontra-se na figura 29. A linha contínua representa o sinal do TG e a linha tracejada representa o sinal do DTG.

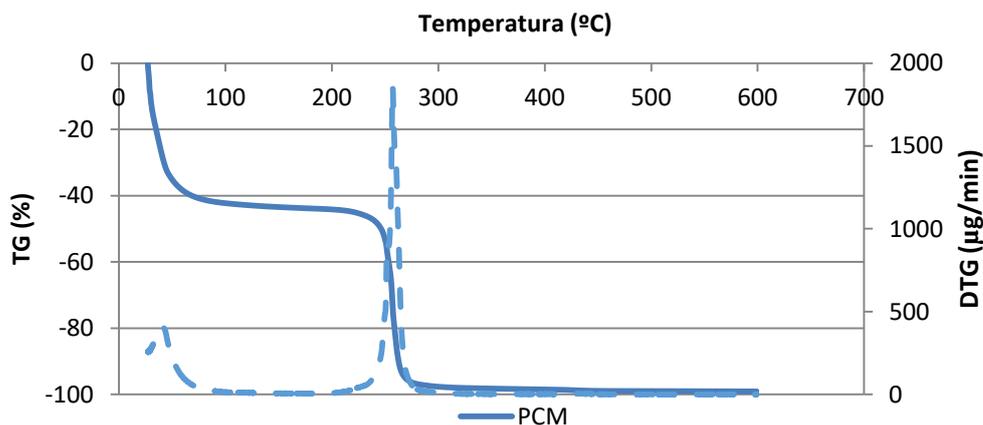


Figura 29. Gráfico do comportamento do PCM.

Como pode ser observado, existe uma perda inicial de massa até aos 100 °C, o que corresponde à água presente no PCM. O próximo pico de perda de massa é em torno dos 250°C. Após esta temperatura é visível que o sinal do TGA chega até perto dos -100%, indicando que toda a massa da amostra foi perdida, observando assim que a esta temperatura se deu a degradação do material.

Após esta análise, foram retiradas amostras de PCM original, PCM aquecido a temperatura controlada, e observou-se as mesmas ao microscópio ótico.

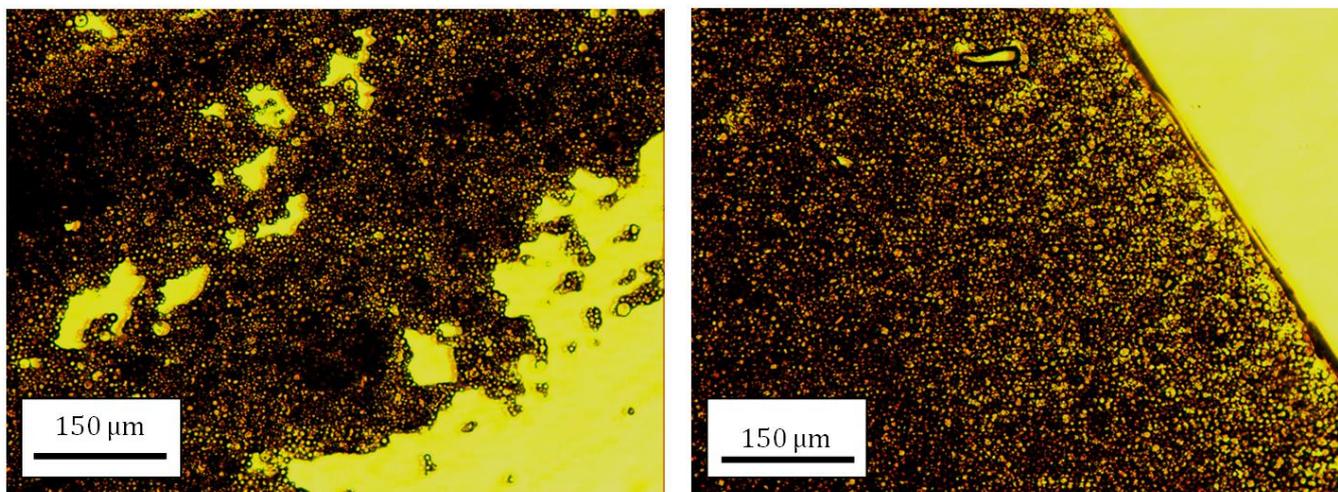


Figura 30. Imagem comparativa do PCM original e PCM aquecido, através de um microscópio ótico.

Nestas imagens (figura 30), obtidas com uma ampliação de 100x é possível verificar a comparação entre o PCM original (à esquerda) com o PCM aquecido a temperatura controlado, com o objetivo de evaporação do excesso de água (à direita). Através destas imagens pode afirmar-se que é possível retirar a água, por aquecimento controlado, sem prejudicar o conteúdo de material de mudança de fase, uma vez que as microcápsulas se mantêm intactas.

No Anexo 3 é possível observar as restantes imagens obtidas, a diferentes escalas e para as diferentes amostras de PCM.

3.4 Caracterização das espumas

3.4.1 FTIR

Esta técnica é comumente utilizada, pois a partir da análise dos gráficos FTIR da espuma, é possível, através das bandas, identificar os principais grupos funcionais que constituem a mesma. Na figura 31 é possível observar um gráfico FTIR com a compilação das curvas obtidas para cada tipo de espuma em estudo.

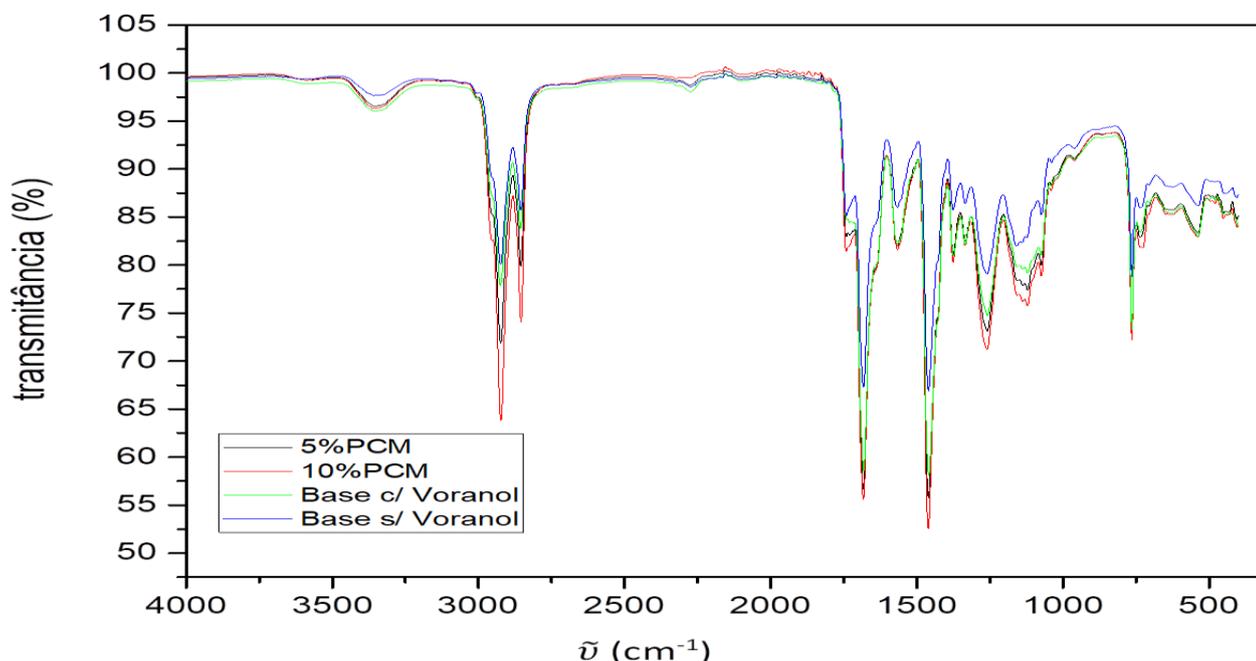


Figura 31. Gráfico FTIR para cada espuma em estudo

Aos 3357 cm^{-1} é possível reconhecer uma banda, correspondente ao grupo OH. Esta banda pode estar diretamente ligada aos grupos OH do poliól, que não reagiram, ou pode ser correspondente a ligações N-H do uretano. As bandas entre 2924 e 2856 cm^{-1} correspondem ao alongamento das ligações C-H. Ao se adicionar PCMs à espuma, estes são os picos onde se nota maior diferença e isto pode ser explicado pela natureza dos PCMs, uma vez que se estes forem alifáticos, possuem mais grupos CH e CH_2 , aumentando assim estes picos. Aos 1742 cm^{-1} existe uma banda, podendo esta corresponder à presença de ligações C=O do uretano na espuma, já aos 1682 cm^{-1} , a banda pode estar relacionada com a presença de ligações C=O da ureia. Aos 1684 cm^{-1} é possível observar uma banda, correspondente as ligações C=C. Aos 1460 cm^{-1} existe uma outra banda principal, correspondendo esta à flexão das ligações C-H. Entre os 1258 e os 1074 cm^{-1} é onde se nota a maior disparidade das espumas com Voranol para as espumas sem Voranol. Estas bandas correspondem ao alongamento das ligações C-O e C-N, que podem ser explicadas pela adição de Voranol, que por sua vez aumenta o número de ligações C-O, e também pelo aumento da ureia formada (visível no pico a 1682 cm^{-1}), que por sua vez aumenta o número de ligações C-N. Por outro lado, pode concluir-se também que a adição de Voranol na formulação vai promover a formação de uretano, levando a que uma possível percentagem de isocianato não reagido, agora tenha reagido por completo. É possível ainda observar um pico aos 764 cm^{-1} , correspondendo à flexão nas ligações C-H. [17,18]

No Anexo 4 é possível observar os gráficos individuais, obtidos através desta técnica, assim como um gráfico de FTIR de uma espuma comercial.

3.4.2 MicroFTIR

Realizou-se a técnica e obteve-se várias imagens de cada tipo de espuma em estudo. Na figura 32 é possível observar a imagem mais representativa de cada tipo de espuma em estudo.

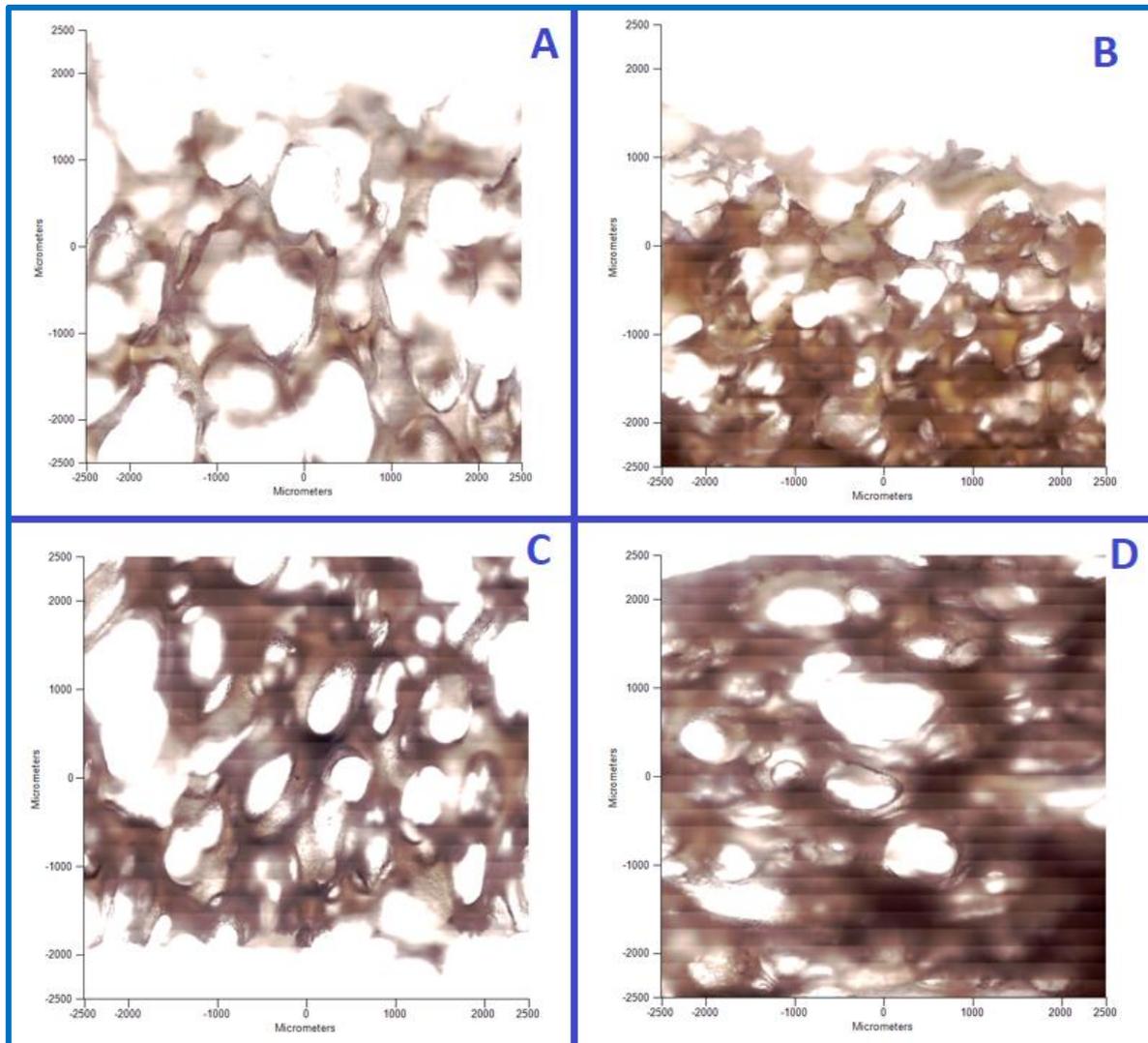


Figura 32. A- Imagem da espuma Base Com Voranol; B- Imagem da espuma Base Sem Voranol; C- Imagem da espuma 5% PCM; D- Imagem da espuma 10%PCM

Através destas imagens é possível concluir que ao se adicionar Voranol à espuma esta fica com as células maiores e mais abertas, com tamanho regular, sem grande diferença entre células. Comparando a espuma 5% PCM com a espuma Base com Voranol, verifica-se que a primeira tem células mais pequenas que a segunda, bem como maior irregularidade nos diferentes tamanhos de célula. Quando comparadas a espuma 5% PCM com a espuma 10% PCM, nota-se que a espuma 5% PCM possui uma estrutura mais organizada, com maior número de células por unidade de área e com uma mistura entre células abertas e fechadas. É possível observar então que a adição de PCM torna as células da espuma mais fechadas. No Anexo 5 é possível observar as restantes imagens obtidas através desta técnica.

3.4.3 SEM

Os resultados das observações usando o SEM são apresentados na Figura 33. A Figura 33.A mostra que a espuma de poliuretano Base sem Voranol tem uma estrutura de superfície maioritariamente lisa e plana. O corte da secção da parede das células mostra um material homogêneo e compacto. A Figura 33.B deixa ver algumas alterações pela adição do Voranol, nomeadamente paredes de célula com falhas na sua superfície, apesar de continuar a ter uma aparência lisa. O corte da secção da parede não revela mudanças em relação à anterior. A espuma presente na Figura 33.C apresenta paredes mais desniveladas, com a presença de poros e depósitos circulares. Esta presença de poros nas paredes e no corte da secção dever-se-á à adição de PCM. Nesta mesma figura é possível observar algumas esferas deste material. A Figura 33.D mostra um aumento na quantidade de poros (provocados pela maior presença de PCM) e mostra também as células cada vez mais ovaladas. O tamanho dos poros nas paredes e secção das paredes das espumas 5% PCM e 10% PCM variam entre os 20 – 60 μm , enquanto as esferas e depósitos circulares devido aos PCM se situam entre os 15 – 30 μm . De acordo com o fabricante do PCM, as microcápsulas possuem um diâmetro compreendido entre 1 – 15 μm .

No Anexo 6 é possível observar todas as imagens obtidas através desta técnica em diferentes ampliações, para as espumas referidas.

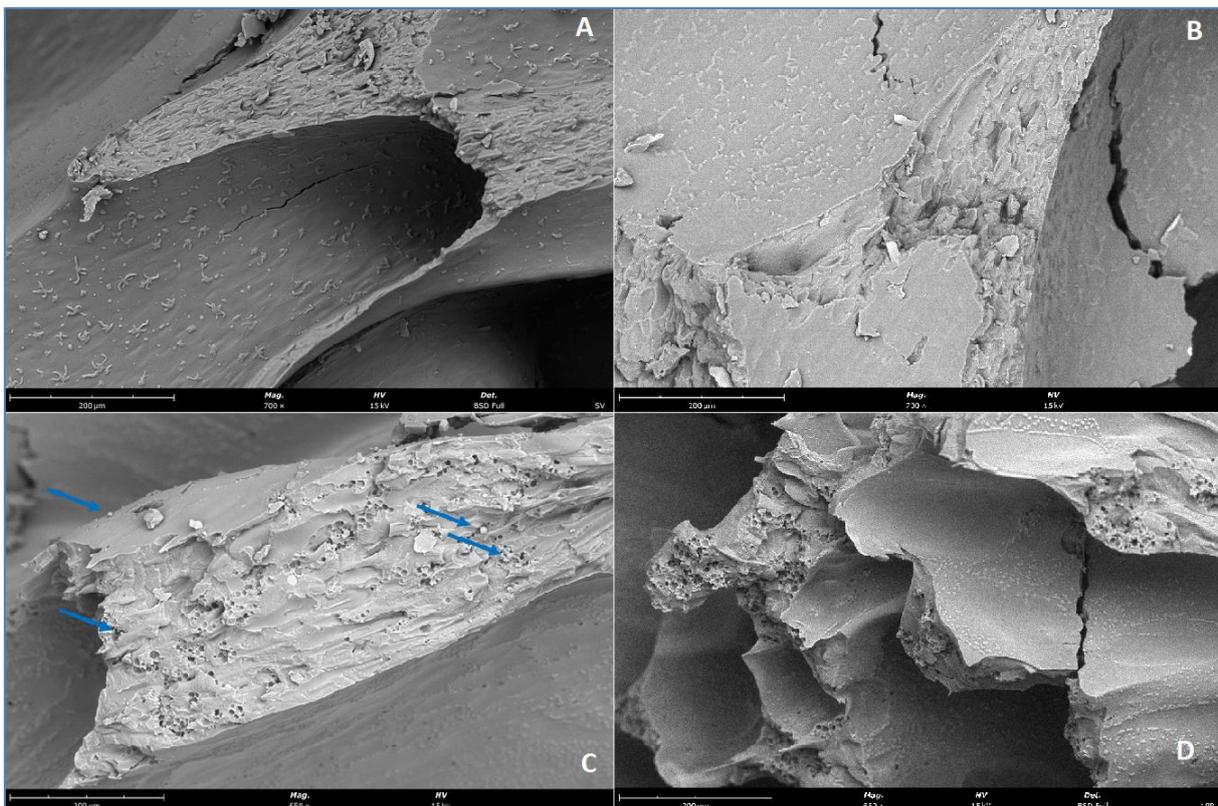


Figura 33. Imagens recolhidas do SEM: A- Espuma Base Sem Voranol; B- Espuma Base Com Voranol; C- Espuma 5% PCM; D- Espuma 10% PCM

3.4.4 TGA

Com uma análise termogravimétrica é possível analisar o comportamento térmico das espumas e assim avaliar a estabilidade térmica das mesmas. Na figura 34 está presente o gráfico com as curvas TG das espumas representadas. Os resultados obtidos com recurso aos gráficos com as curvas TG, DTG e fluxo de calor (retratados no Anexo 6) estão presentes na tabela 5, abaixo representada.

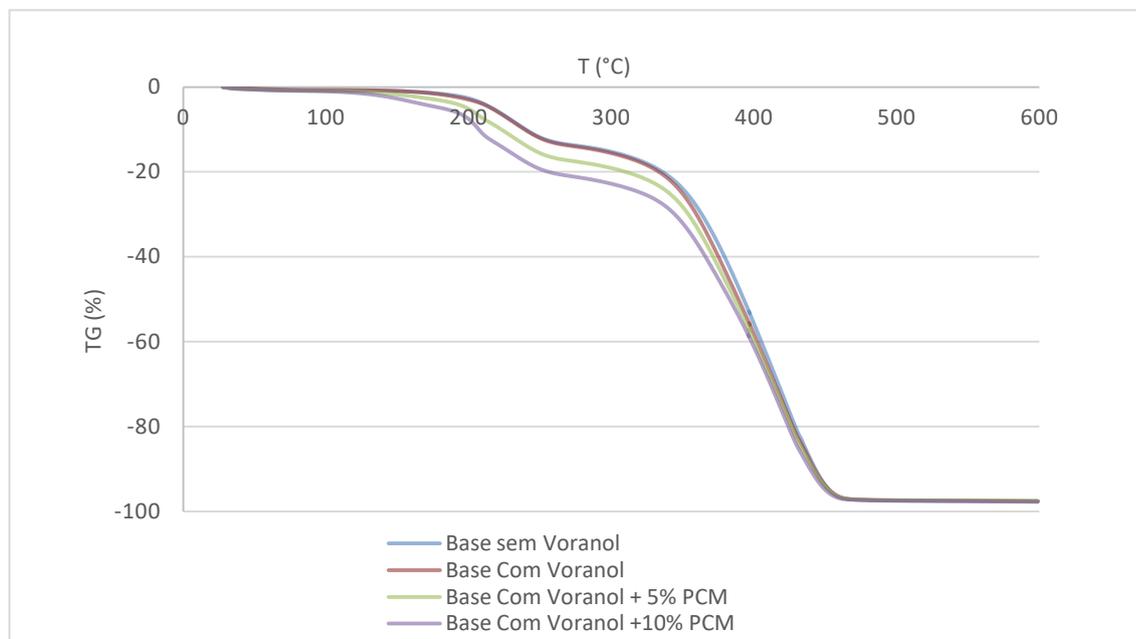


Figura 34. Gráfico com as curvas TG das espumas em estudo

Tabela 5. Análise termogravimétrica

Espuma	T _{patamar} (°C)	Δm (%)	T _{max} (°C)	ΔH _{degradação} (mJ/mg)
Base Sem Voranol	175 - 275	12,4	235	----
	305 - 475	81,6	425	110
	Total: 94,0			
Base Com Voranol	180 - 275	12,3	235	----
	305 - 475	81,2	376; 425	69
	Total: 93,5			
Base Com Voranol 5% PCM	183 - 215	5,2	205	----
	215 - 275	9	235	----
	305 - 475	77,6	373; 421	212
	Total: 91,8			
Base Com Voranol 10% PCM	135 - 180	3,2	165	----
	180 - 220	8,6	205	----
	220 - 275	7,7	235	----
	310 - 475	73,7	369; 425	143
	Total: 93,2			

Em ambas as bases (sem PCM) só é possível verificar a existência de um $T_{máx}$ no primeiro pico (aproximadamente aos 235 °C). Contudo, nas espumas Base com PCM é possível verificar dois máximos nesta altura, aparecendo um $T_{máx}$ aos 205°C e outro aos 235°C. Esta diferença deve-se à presença do PCM nas espumas. Estes patamares iniciais devem-se à evaporação de água intersticial, por degradação do poliuretano, uma vez que, devido às ligações de uretano, estes são geralmente considerados termicamente instáveis.

Por outro lado, existe um patamar comum a todas as espumas, na mesma gama de temperaturas, sendo esse o patamar mais significativo, com perdas de massa superiores a 74% para todos os casos. Este patamar corresponde ao intervalo de temperatura em que ocorre a decomposição da estrutura do poliuretano.

Existem dois patamares de perda de massa comuns às 4 espumas. O primeiro patamar (175 – 275 °C) deve-se à decomposição do poliuretano nos seus predecessores, nomeadamente a ligação uretano e o poliéster poliól, bem como a formação de gases combustíveis a partir da decomposição da ligação uretano. O segundo patamar (305 – 475 °C) deve-se à degradação de porções mais reticuladas do material, com a formação de mais gases combustíveis, restando apenas um resíduo carbonizado. [19]

Através dos gráficos referidos foi possível também obter as entalpias de degradação de cada espuma, estando estas presentes na tabela acima. Pelos valores dados através do software do TGA para o fluxo de calor, é possível perceber que a adição de 5% de PCM faz com que o processo de degradação da espuma seja mais energético quando comparado com as bases. [20]

3.4.5 Densidades

Através dos métodos mencionados anteriormente foi possível calcular a densidade aparente, a densidade do material que compõe a espuma e a porosidade da respetiva espuma. Os resultados obtidos encontram-se presentes na tabela 6. Os valores de densidade para uma espuma comercial foram obtidos no âmbito da dissertação de Raquel de Jesus da Graça Lopes (2020). [9]

Tabela 6. Análise de densidades

Espumas	Densidade Aparente (g/cm ³)	Densidade Material (g/cm ³)	Porosidade (%)
Base Sem Voranol	0,28	1,33	80
Base Com Voranol	0,25	1,45	85,3
5 % PCM	0,29	1,34	81,5
10 % PCM	0,28	1,22	84,3
Espuma Comercial	0,10	---	---

Quanto à densidade aparente, é de notar que independentemente das adições feitas, os resultados não foram significativamente afetados. Quanto à densidade do material constituinte da espuma, nota-se um aumento com a adição do Voranol e uma diminuição com a adição de PCM. Na espuma base, a substituição de 10% do Poliól_{OA} por um póliol comercial, fez com que esta espuma formasse mais ligações (aumentando a densidade do material constituinte da espuma), e conseqüentemente originasse um melhor crescimento da espuma (diminuindo a densidade aparente da espuma).

Por outro lado, os PCMs adicionados na espuma podem estar a interferir na formação das ligações uretano, diminuindo assim a densidade do material constituinte da espuma. Para além disto, como a espuma não é tao reativa, esta não vai crescer tanto, pelo que a sua densidade aparente também tem tendência a aumentar. Em relação à porosidade, e com análise das imagens obtidas por MicroFTIR e SEM, verifica-se que o aumento da porosidade com a adição de Voranol deve-se ao facto desta adição originar uma espuma com as células maiores e mais abertas. A diminuição da porosidade com a adição de 5% PCM segue a mesma lógica, uma vez que se consegue observar que a adição de PCM na espuma origina um maior número de células por unidade de área, contudo origina células mais organizadas e com um misto de células abertas e fechadas. Para 10% PCM volta a aumentar a porosidade. De acordo com o SEM, isto pode ser explicado pelo maior número de poros visíveis, tanto nas paredes, como na secção de corte das paredes, provocados pela presença de maior quantidade de PCM.

Se compararmos a densidade aparente de uma espuma comercial com as densidades aparentes das espumas obtidas, observamos que a densidade da espuma comercial é cerca de 1/3, contudo a densidade da espuma obtida é próxima à densidade da cortiça. Se analisarmos os componentes comerciais, todos são feitos de uma forma muito sistemática, com reagentes completamente conhecidos, obtendo assim cadeias poliméricas lineares, com facilidade de serem controladas. O mesmo não acontece com os componentes de base biológica, que apesar da vontade e interesse, ainda não é possível realizar estes componentes com o mesmo controlo, comprometendo assim o produto obtido. Apesar desta diferença, o produto obtido continua com total capacidade para desempenhar a tarefa pretendida.

3.4.6 Propriedades Térmicas

Através dos ensaios de condutibilidade térmica foi possível obter os resultados apresentados na tabela 7. Os valores representados para uma espuma comercial foram obtidos no âmbito da dissertação de Raquel de Jesus da Graça Lopes (2020). [9]

Tabela 7. Análise das propriedades térmicas

Propriedades	Cp (J/kg.K)	λ (W/m.K)	α (m ² /s)	e (W.s ^{0,5} .m ⁻² .K ⁻¹)
Base Sem Voranol	1190	0,052	1,6E-07	131
Base Com Voranol	1080	0,057	2,1E-07	124
5% PCM	1205	0,056	1,6E-07	140
10% PCM	992	0,055	2,0E-07	123
Espuma Comercial	1500	0,045	3,1E-07	80

A difusibilidade térmica tem em conta a quantidade de energia que é absorvida durante o aquecimento da espuma, dando mais informação durante o estado transiente do que apenas a condutibilidade térmica. Um material com melhor isolamento térmico deverá ter uma difusibilidade térmica mais baixa. Esta propriedade é distinta da efusibilidade térmica, já que a difusibilidade está relacionada com a velocidade em atingir o equilíbrio térmico, enquanto a efusibilidade mostra a capacidade do material em absorver calor. Ou seja, a difusibilidade indica a penetração da energia térmica no material e a efusibilidade indica a troca térmica à superfície do mesmo. [12]

Um material com efusibilidade mais elevada é capaz de aquecer/arrefecer mais rápido do que um material com uma efusibilidade mais baixa. Valores típicos de efusibilidade térmica de isolamentos térmicos estão entre 1-400 Ws^{1/2}.m⁻².K⁻¹.

É possível observar que a efusibilidade é maior para a espuma com 5% PCM. Esta propriedade diminui da Base sem Voranol para a Base com Voranol, aumenta para a espuma com 5% PCM e volta a diminuir para a espuma com 10% PCM. A maior efusibilidade da espuma com 5% PCM permite que esta absorva (e dissipe) mais facilmente o calor à superfície, sem aumentar a sua Temperatura. A sua difusibilidade térmica mais baixa, permite que o material não atinja picos de temperatura, levando mais tempo a alcançar um equilíbrio térmico, mas permitindo manter a sua integridade física e química. O resultado geral mostra que a adição de Voranol aumenta a condutibilidade térmica das espumas, o que seria de esperar já que este composto tem um valor entre 0,140 – 0,151 W/mK. As espumas Base com Voranol e 10% PCM têm menor capacidade calorífica, que pode ser contabilizado por perdas de calor por convecção através das paredes dos poros. Como foi possível verificar por MicroFTIR e SEM, a espuma Base com Voranol possui células de maior tamanho e mais abertas e a espuma 10% PCM possui maior número de poros, justificando

assim este facto. Por outro lado, isto determina que tenham maior difusibilidade térmica, mas menor efusibilidade. A presença dos PCMs na espuma 5% PCM pode explicar o maior valor de capacidade calorífica, uma vez que estes materiais vão ajudar na manutenção do calor latente na espuma.

Se compararmos as espumas obtidas com uma espuma comercial, podemos concluir que a espuma comercial possui menor condutibilidade térmica e efusividade, logo a sua superfície possui menor capacidade para absorver/libertar calor, apesar da sua superior difusividade térmica, que representa melhor capacidade para chegar ao equilíbrio térmico. Assim, a espuma 5% PCM será mais rápida a absorver o calor do ar (efusividade térmica ar = $0,0006 \text{ W s}^{1/2} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$) mas mais lenta a adaptar-se ao ambiente a que está exposta, quando comparada com uma espuma comercial, uma vez que leva mais tempo a chegar ao equilíbrio térmico. [21]

3.4.7 Tempos de creme, crescimento e gel

Os tempos de creme (*Cream Time*), crescimento (*Rise Time*) e gel (*Gel Time*) da espuma foram calculados para cada tipo de espuma em estudo. A cada 5 minutos foi verificado o crescimento da mesma e anotado o valor. Aquando da verificação da conclusão de cada etapa, o seu tempo foi registado, e os resultados encontram-se expressos na tabela 8.

Tabela 8. Análise dos tempos de conclusão de cada etapa

Tempos	Base Sem Voranol	Base com Voranol	5% PCM	10% PCM
Cream Time	5 minutos	5 minutos	10 minutos	15 minutos
Rise Time	1 hora e 45 minutos	1 hora e 25 minutos	1 hora e 25 minutos	1 hora e 30 minutos
Gel Time	50 minutos	45 minutos	35 minutos	35 minutos
Total	2 horas e 40 minutos	2 horas e 15 minutos	2 horas e 10 minutos	2 horas e 20 minutos

Nota-se que a substituição de apenas 10% em peso do Poliól_{OA} por Voranol, na espuma, diminui significativamente o seu tempo de crescimento. Observou-se também que a adição de PCM retarda o *Cream Time*, contudo diminui o *Gel Time*, sendo assim possível obter uma espuma no mesmo tempo que se obteria uma sem PCM.

3.4.8 Ensaio de compressão uniaxial

Para cada espuma realizou-se o ensaio em seis amostras diferentes, sendo que três deles foram realizados no sentido de crescimento da espuma, e os restantes três na direção perpendicular ao sentido de crescimento da mesma.

Para cada ensaio foi possível obter dois gráficos, sendo um gráfico tensão/tempo e outro gráfico extensão/tempo. O segundo é igual para todas as espumas, uma vez que as condições de execução do ensaio são iguais para todos os casos. Assim, efetuou-se um gráfico Tensão/Tempo para cada ensaio. Após observado cada gráfico, foi possível obter um só gráfico para cada tipo de espuma, com a média dos valores dos restantes gráficos. Os referidos gráficos estão presentes em anexo, assim como as duas tabelas com os principais resultados extraídos a partir destes.

Os valores da *Tensão Nominal de Compressão*, calculados para cada espuma, nas diferentes direções estão expressos na tabela 9.

Tabela 9. Análise de *Tensão Nominal de Compressão*

<i>Tensão Nominal de Compressão (MPa)</i>		
	Sentido de Crescimento da Espuma	Direção Perpendicular ao Sentido de Crescimento da Espuma
Base Sem Voranol	0,13	0,12
Base Com Voranol	0,10	0,19
5 % PCM	0,12	0,17
10 % PCM	0,13	0,13

Analisando os dados obtidos, pode observar-se, como esperado, que a adição de PCMs à espuma piora as suas propriedades mecânicas, diminuindo assim a sua *Tensão Nominal de Compressão*. Na direção do sentido de crescimento da espuma, não se nota uma diferença significativa em nenhuma das espumas, salientando apenas uma pequena diferença na espuma Base com Voranol. Na direção perpendicular ao sentido de crescimento da espuma verifica-se um melhoramento das propriedades mecânicas com a adição do Voranol, que se deve uma vez mais à melhoria das ligações, resultantes da melhor formação do uretano, seguido do esperado declínio da resistência, devido ao aumento dos materiais de mudança de fase, que tornam a estrutura mais frágil.

No Anexo 7 é possível observar os gráficos obtidos para cada espuma, nas diferentes direções, assim como as tabelas com a compilação dos dados obtidos.

4 Conclusões

Através da análise da espectroscopia de FTIR foi possível observar que tanto o Póliol, como o isocianato reagiram na totalidade, uma vez que não se verificou a presença das bandas correspondentes a estas matérias-primas nos espectros das espumas. Quanto à análise de MicroFTIR e SEM, é possível verificar que a adição de Voranol à espuma origina células maiores e mais abertas, com tamanho regular e sem grande diferença entre elas. Por outro lado, é possível observar também que a adição de PCM à espuma torna as células mais fechadas, com aparência de poros, depósitos circulares e um desnível nas paredes.

A partir da análise termogravimétrica foi possível verificar que o início da decomposição da estrutura do poliuretano para as espumas mencionadas se dá a temperaturas superiores a 305°C, com perdas de massa superiores a 74%.

Quanto às propriedades térmicas das espumas em estudo, verificou-se que a adição de Voranol é prejudicial, uma vez que diminuiu a capacidade calorífica e aumentou a condutibilidade térmica, contudo, com a adição de PCM à espuma, esta variação foi anulada, notando-se assim um melhoramento das propriedades térmicas devido à adição destes materiais.

Com este trabalho, foi possível concluir que de entre as espumas obtidas, a que mais se adequa à aplicação pretendida é a espuma 5% PCM. Esta espuma apresentou uma densidade comparável com a densidade da cortiça e é a espuma que leva menos tempo de formação. Esta espuma apresentou, ainda, melhores resultados de resistência mecânica e uma capacidade calorífica mais próxima dos valores para espuma comerciais, apesar da maior condutibilidade térmica. Por outro lado, para a espuma 10% PCM não se verificou melhoramentos nas propriedades, pelo que se concluiu não ser vantajoso para esta aplicação, tornando-se uma percentagem exagerada. Em complemento às conclusões retiradas, é possível também afirmar que esta espuma em particular é um material muito promissor tanto pelo facto de ser mais sustentável, como pela possibilidade de competir com as espumas comerciais existentes no mercado, no sentido em que a adição de PCM pode superar as propriedades térmicas das espumas agora existentes.

5 Avaliação do trabalho realizado

5.1 Objetivos realizados

Os objetivos de obtenção de uma espuma recorrendo a componentes de base sustentável, bem como a introdução de PCMs na mesma, foram atingidos.

Para além da obtenção da espuma, os objetivos de caracterização da mesma, a nível físico, químico e mecânico, com recurso a várias técnicas, como Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) e Reflexão Total Atenuada (ATR), Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM), Análise Termogravimétrica (TGA), entre outras, foram também atingidos.

5.2 Limitações e trabalho futuro

No que diz respeito às limitações deste trabalho, deveria ter sido feito um DSC (Calorimetria Diferencial de Varrimento) de cada espuma na gama de temperaturas em que estas vão operar (temperaturas entre os 5°C e os 45°C), contudo para realizar um ensaio nesta gama de temperaturas seria necessário recorrer a um equipamento com um calorímetro e que arrefecesse, permitindo assim medir nesta gama de temperaturas. Não existindo nenhum equipamento disponível que permita a realização deste ensaio, esta análise não foi efetuada.

Um possível trabalho futuro poderia ser repetir os ensaios com as mesmas quantidades de PCM, mas utilizando formulações base diferentes, ou testar outro tipo de PCMs, como os PCMs por revestimento. Seria possível também testar PCMs com diferentes temperaturas de transição em simultâneo, com o objetivo de abranger uma maior gama de temperaturas.

Num futuro próximo, poderia se efetuar estudos de absorção de vapor, uma vez que devido às trocas de vapor de água pode se formar bolores, avaliando assim a eficiência destas espumas.

Os testes mecânicos das espumas seriam algo a dar continuidade, com o objetivo a obter mais resultados e perceber melhor a resistência das espumas utilizadas.

Neste trabalho, a principal preocupação foi realizar todos os ensaios com amostras o mais internas possíveis, para que fosse possível obter uma melhor representação do material, o que por vezes nem sempre é possível.

5.3 Apreciação final

Na minha opinião este foi um trabalho bastante enriquecedor, quer para mim, pela aprendizagem e contacto próximo com o trabalho de laboratório, quer a nível na inovação, pois o desenvolvimento é necessário.

6 Referências

- [1] Cangemi, J., Santos, A., Neto, S. (2009) Poliuretano: De Travesseiros a Preservativos, um Polímero Versátil. QUÍMICA NOVA NA ESCOLA. Volume 31, Nº3.
- [2] Angare. Poliuretano: saiba o que é conheça os diferentes tipos. Acedido em 29 Outubro 2021, em: <https://www.angare.com/o-que-e-poliuretano>
- [3] Amaral, C., Pinto, S.C., Silva, T., Mohseni, F., Amaral, V.S., Marques, P.A.A.P., Barros-Timmons, A., Vicente, R. Development of polyurethane foam incorporating phase change material for thermal energy storage. *Journal of Energy Storage*, Volume 28 (pp.101-177) (Abril de 2020). doi.org/10.1016/j.est.2019.101177
- [4] Polyurethane Foam Market (2020). Polyurethane Foam Market by Type (Rigid Foam, Flexible Foam, Spray Foam), End-use Industry (Building & Construction, Bedding & Furniture, Automotive, Electronics, Footwear, Packaging, Others), and Region - Global Forecast to 2025. Acedido em 29 Outubro 2021, em: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/polyurethane-foams-market-1251.html>
- [5] IHS Markit (2019) Polyurethane Foam: Chemical Economic Handbook. Acedido em 29 Outubro 2021, em: <https://ihsmarkit.com/products/polyurethane-foams-chemical-economics-handbook.html>
- [6] Market Analysis Report (2016) Polyurethane (PU) Foam Market Share, Size & Trend Analysis Report By Product (Rigid Foam, Flexible Foam), By Application And Segment Forecasts To 2024.
- [7] Markovi, G., Marinovi, M., Cincovi, Jovanovi, V., Samarziia-Jovanovi, S., Budinski-Simendi, J. Polymer characterization (II). *Polymer science: research advances, practical applications and educational aspects* (pp.397-403). Formatex Research Center, Spain. (Junho 2016).
- [8] Suleman, S., Khan, S. M., Jamil, T., Aleem, W., Shafiq, M., Gull, N. (2014) "Synthesis and Characterization of Flexible and Rigid Polyurethane Foam," *Asian J. Appl. Sci.*, vol. 2, no. 5, pp. 701–710.
- [9] Villar, W.D. Livro *Química e tecnologia dos poliuretanos*. Rhodia, Solvay Group. (1993). Acedido em 29 Outubro 2021, em: WWW.POLIURETANOS.COM.BR
- [10] Ausili, A., Sánchez, M., Gómez-Fernández, J. C. (2015) "Attenuated total reflectance infrared spectroscopy: A powerful method for the simultaneous study of structure and spatial orientation of lipids and membrane proteins," *Biomed. Spectrosc. Imaging*, vol. 4, no. 2, pp. 159–170. doi: 10.3233/bsi-150104.
- [11] Applied Precision Ltd. Measurement and test Solution. Isomet 2114. Thermal Properties Analyser. User's Guide. Version 1.47. (Março 2011) 33 páginas.
- [12] Blaine, R. In search of thermal effusivity reference materials (2018, February) *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* Volume 132, Numero 2. Pp. 1419-1422. Springer. DOI:10.1007/s10973-018-7020-6
- [13] ASTM D3574-81. Indentation Force Deflection (IFD) Testing.
- [14] Lima, A.C. (2011) PRODUÇÃO DE ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANA. Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis.
- [15] Silva, P.S., Trevizam, C.J., Gomes, H.A.S., Lança, T. (Dezembro 2020) OTIMIZAÇÃO NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO. *Revista Engenharia*, ISSN 2176 3860, vol.12, núm. 1
- [16] Lopes, R.J.G., Novas espumas de poliuretano para painéis sandwich. (2020) Tese de Mestrado em Engenharia Química - Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- [17] Santos, R.G., Acero, N.F., Matos, S., Carvalho, R., Vale, M., Marques, A.C., Bordado, J.C., Mateus, M.M. (2017, January 3) One-Component Spray Polyurethane Foam from Liquefied Pinewood Polyols: Pursuing Eco-Friendly Materials. *J Polym Environ* (2018) 26:91–100. DOI 10.1007/s10924-016-0931-z
- [18] Vale, M., Mateus, M.M., Santos, R.G., Castro, C.N., Schrijver, A., Bordado, J.C., Marques, A.C. (2018, December 10) Replacement of petroleum-derived diols by sustainable biopolyols in one component polyurethane foams. *Journal of Cleaner Production* 212 (2019) 1036-1043. doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.088

- [19] Spearpoint, M., Fleischmann, C., Li, K.Y. (2014, June) Thermophysical properties of polyurethane foams and their melts. *Fire and Materials*. Volume 38, pp. 433-450. DOI:10.1002/fam.2188
- [20] Allan, D., Daly, J., Liggat, J.J. Thermal volatilisation analysis of TDI-based flexible polyurethane foam (2013, February) *Polymer Degradation and Stability* Volume 98, Issue 2, Pages 535-541. doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.12.002
- [21] Materion Performance Alloys (2018, March) THERMAL DIFFUSIVITY AND EFFUSIVITY. Acedido em 29 Outubro 2021, em: <https://materion.com/-/media/files/alloy/newsletters/technical-tidbits/issue-no-111-thermal-diffusivity-and-effusivity.pdf>

7 Anexos

Anexo 1 – Reagentes e Fornecedores

Tabela 10. Análise dos Reagentes e Fornecedores

Reagente	Fornecedor	Viscosidade (a 25°C) (Pa.s)	Densidade (g/cm ³)	Teor de C Bioderivado (%)	Funcionalidade	Índice NCO (%)
Isocianato (Desmodur Eco N7300)	Covestro	8,2	1,2	68	Valor não Fornecido	21,9
Poliól_{OA}	IST	---	---	100	2 (Valor Assumido)	---
Poliól (Voranol 1010L)	DOW	0,14	1	---	2	---
H₂O	---	1x10 ⁻³	1	---	---	---
DBTL	Aldrich95	< 0,1	1	---	---	---
DABCO 33-LV	Air Products	0,125	1,02	---	---	---
DOP	Amostra Industrial CPP	0,082	0,985	---	---	---
Silbyk-9001	BYK Chemie	2	1,035	---	---	---
PCM28-S50	MikroCaps	0,1 - 1	0,9 - 0,97	---	---	---

Anexo 2 – Formulações e Espumas Obtidas

Tabela 11. Formulação das primeiras 11 Espumas

Espuma	PoliolOA	Voranol 1010L	H2O	DBTL	DOP	Silbyk 9001	DABCO 33-LV	PCM	Isocianato (Desmodur Eco N7300)
1	16,06	---	0,96	0,16	4,3	0,32	0,16	---	26,94
2	16,06	---	1,15	0,16	4,3	0,32	0,16	---	26,94
3	16,06	---	0,77	0,16	4,3	0,32	0,16	---	26,94
4	16,06	---	1,15	0,25	4,3	0,32	0,25	---	26,94
5	16,06	---	1,15	0,35	4,3	0,32	0,35	---	26,94
6	16,06	---	1,15	0,25	4,3	0,32	0,16	---	26,94
7	16,06	---	1,15	0,16	4,3	0,32	0,25	---	26,94
8	16,06	---	0,77	0,2	4,3	0,32	0,2	---	26,94
9	16,06	---	0,77	0,2	4,3	0,32	0,25	---	26,94
10	16,06	---	0,77	0,16	3,6	0,32	0,16	---	26,94
11	16,06	---	0,77	0,2	3,6	0,32	0,2	---	26,94



Figura 35. Espuma 1



Figura 36. Espuma 2



Figura 37. Espuma 3



Figura 38. Espuma 4



Figura 39. Espuma 5



Figura 41. Espuma 6



Figura 40. Espuma 7



Figura 42. Espuma 8



Figura 43. Espuma 9



Figura 44. Espuma 10



Figura 45. Espuma 11



Figura 46. Repetição das espumas iniciais (1, 2 e 3)



Figura 47. Espumas com diluição DABCO 33-LV em $\frac{1}{2}$ e $\frac{1}{4}$, respectivamente



Figura 48. Espumas com diluição do DABCO em $\frac{1}{8}$ e $\frac{1}{10}$, respectivamente

Tabela 12. Formulação das restantes espumas

Espuma	PoliolOA	Voranol 1010L	H2O	DBTL	DOP	Silbyk 9001	DABCO 33-LV	PCM	Isocianato (Desmodur Eco N7300)
12	16,06	---	0,8	0,2	4,3	0,32	0,16	---	26,94
13	16,06	---	0,8	0,1	4,3	0,32	0,16	---	26,94
14	16,06	---	0,8	0,16	3,9	0,32	0,16	---	26,94
15	16,06	---	0,8	0,25	4,3	0,32	0,16	---	26,94
16	14,45	1,61	1,6	0,16	3,9	0,32	0,16	---	26,94
17	14,45	1,61	1,6	0,16	3,9	0,32	0,16	2,5	26,94
18	14,45	1,61	1,6	0,16	3,9	0,32	0,16	5,5	26,94



Figura 49. Espuma 12



Figura 50. Espuma 13



Figura 51. Espuma 14



Figura 52. Espuma 15



Figura 54. Espuma 16



Figura 53. Espuma 17



Figura 55. Espuma 18

Anexo 3 – Imagens Microscópio Ótico

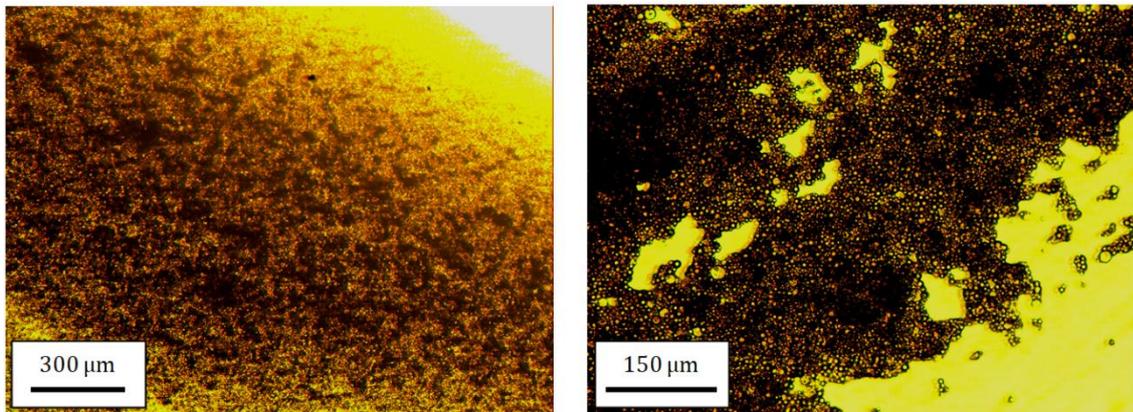


Figura 56. Imagem do PCM original, com a ampliação de 40x e 100x, respetivamente

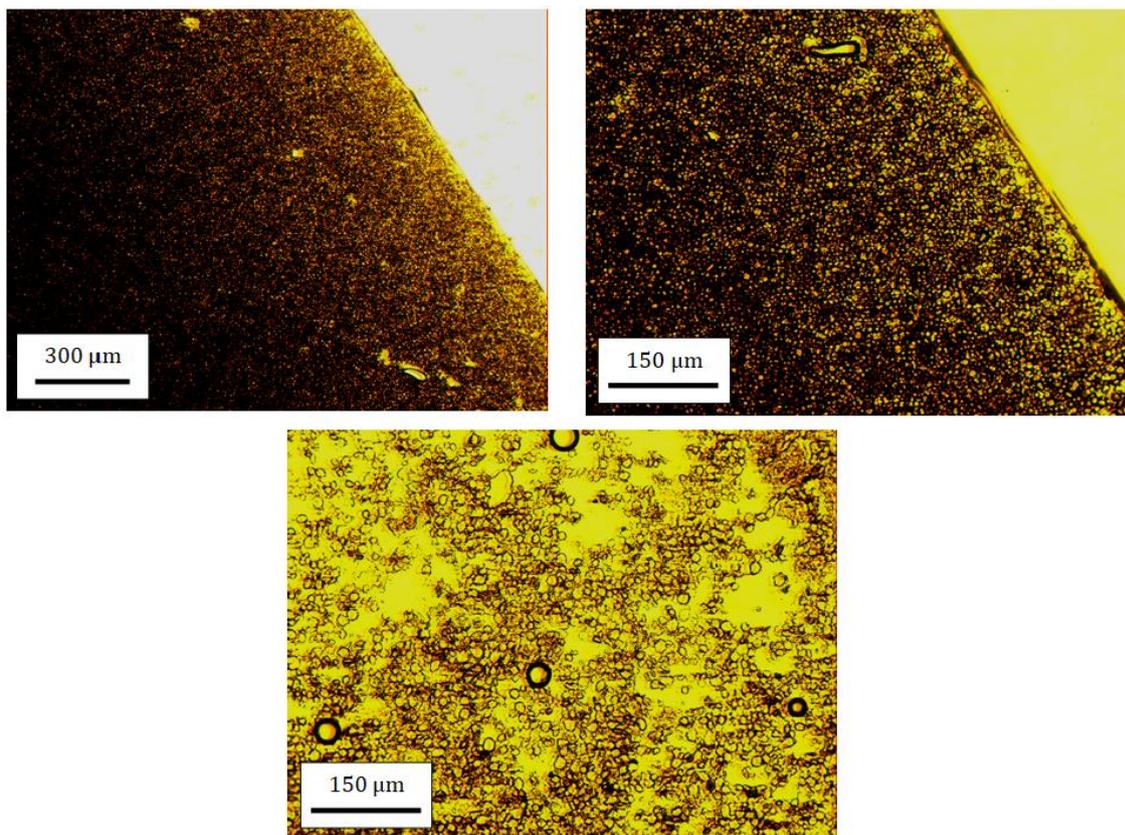


Figura 57. Imagens do PCM após evaporação parcial da água existente, a ampliações de 40x e 100x respetivamente

Anexo 4 – Gráficos FTIR

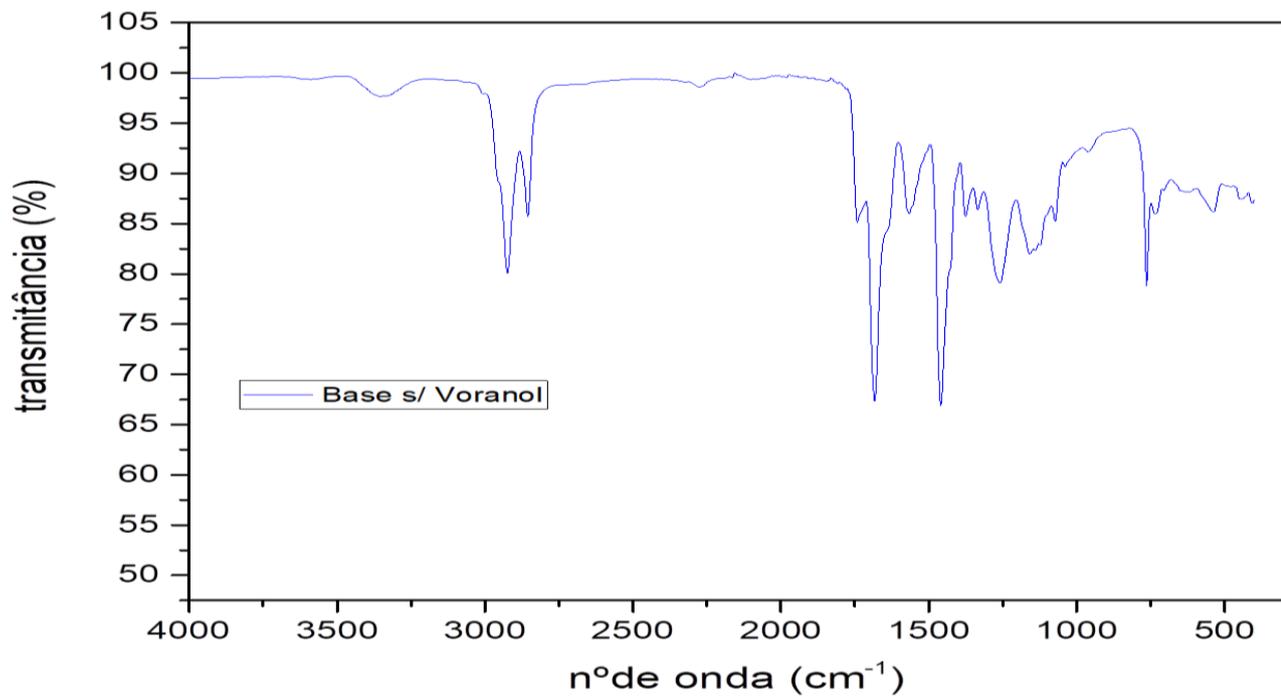


Figura 58. Gráfico de FTIR da espuma Base Sem Voranol

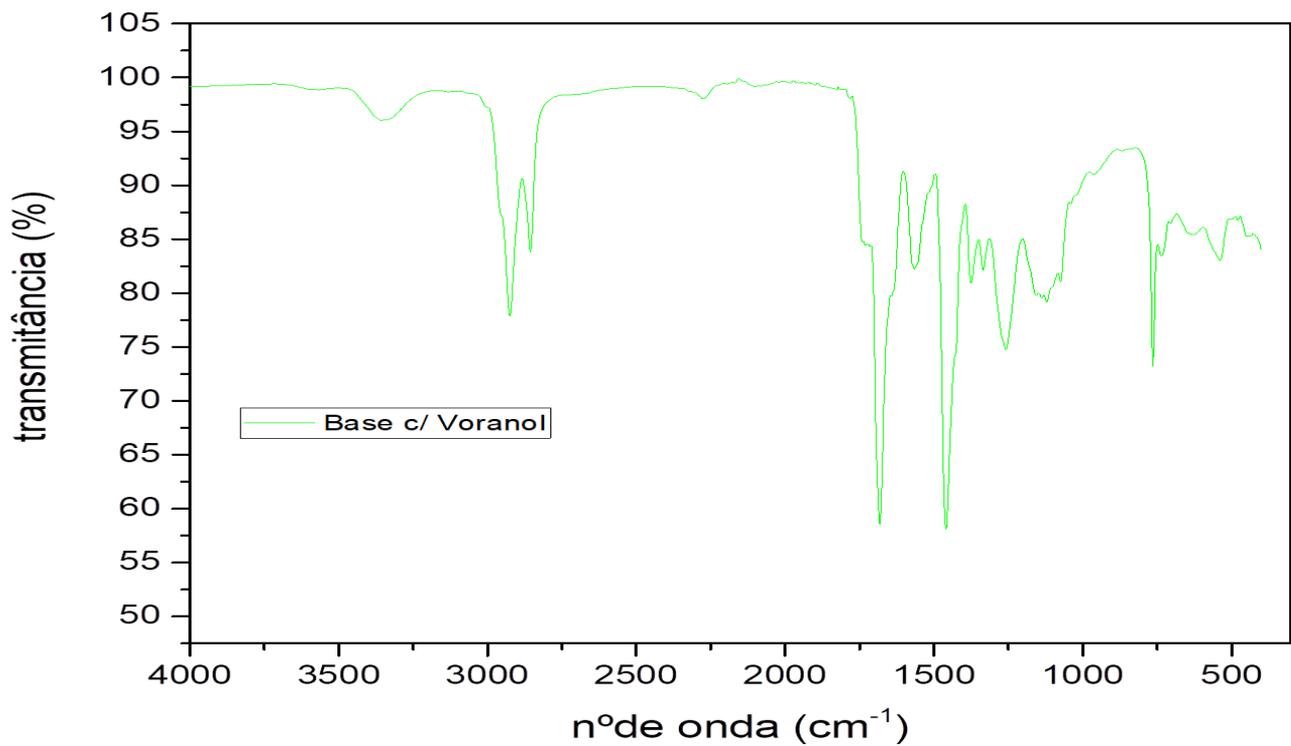


Figura 59. Gráfico de FTIR da espuma Base Com Voranol

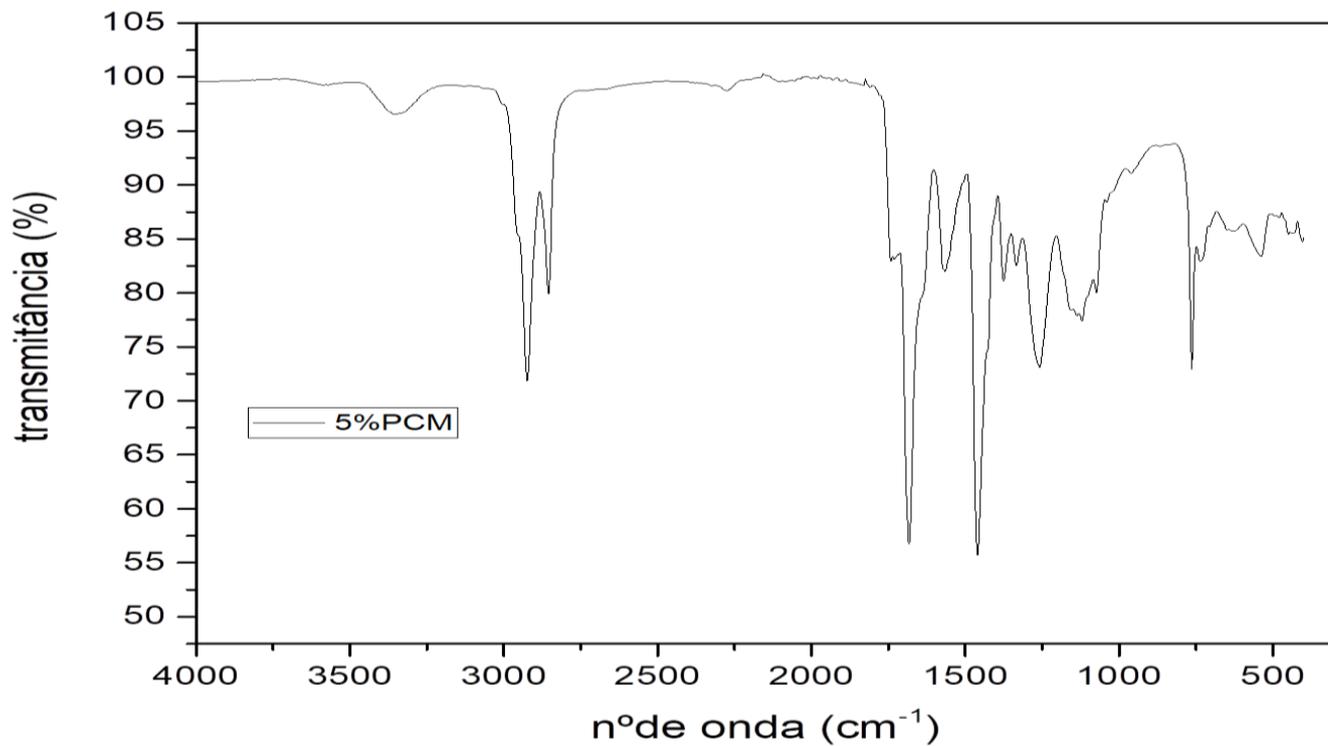


Figura 60. Gráfico de FTIR da espuma 5% PCM

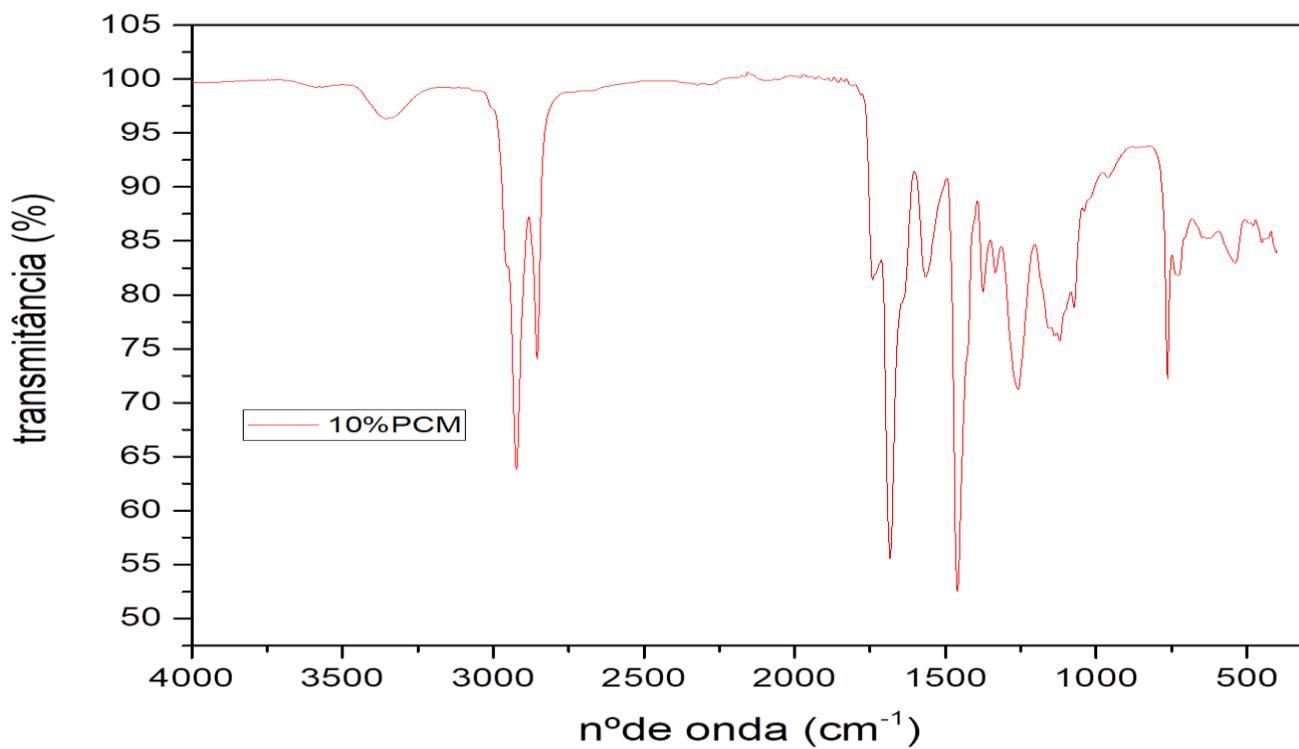


Figura 61. Gráfico de FTIR da espuma 10% Voranol

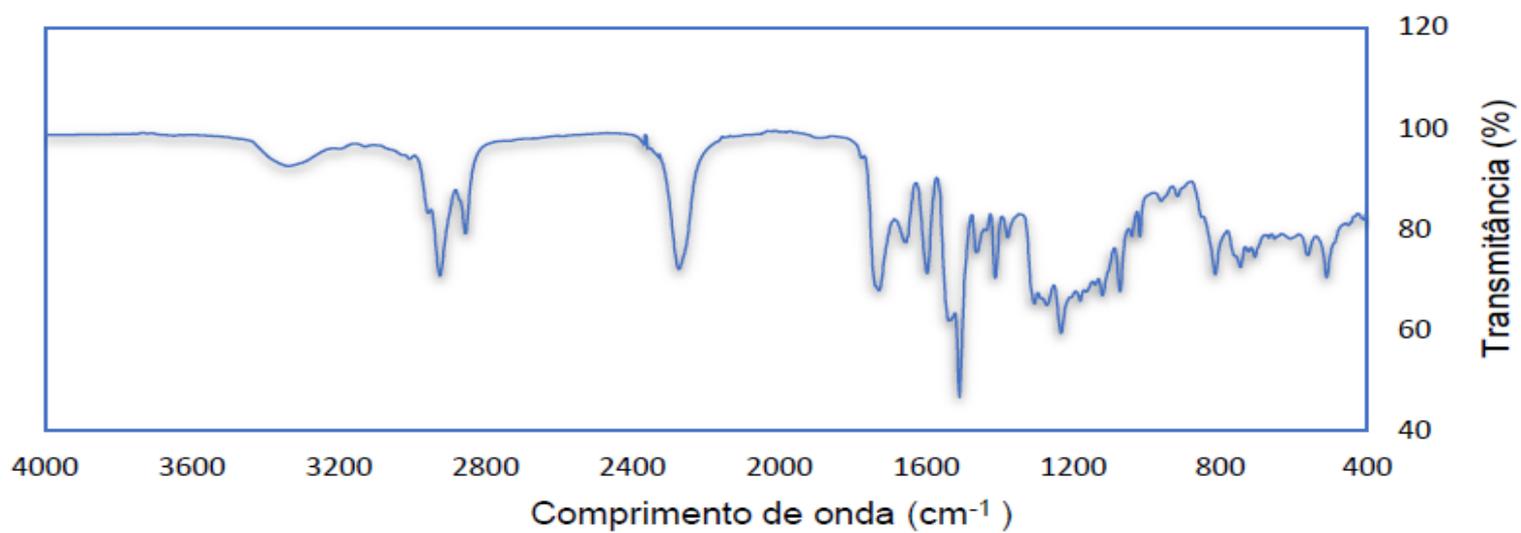


Figura 62. Gráfico de FTIR de uma espuma comercial

Anexo 5 – Imagens Micro-FTIR

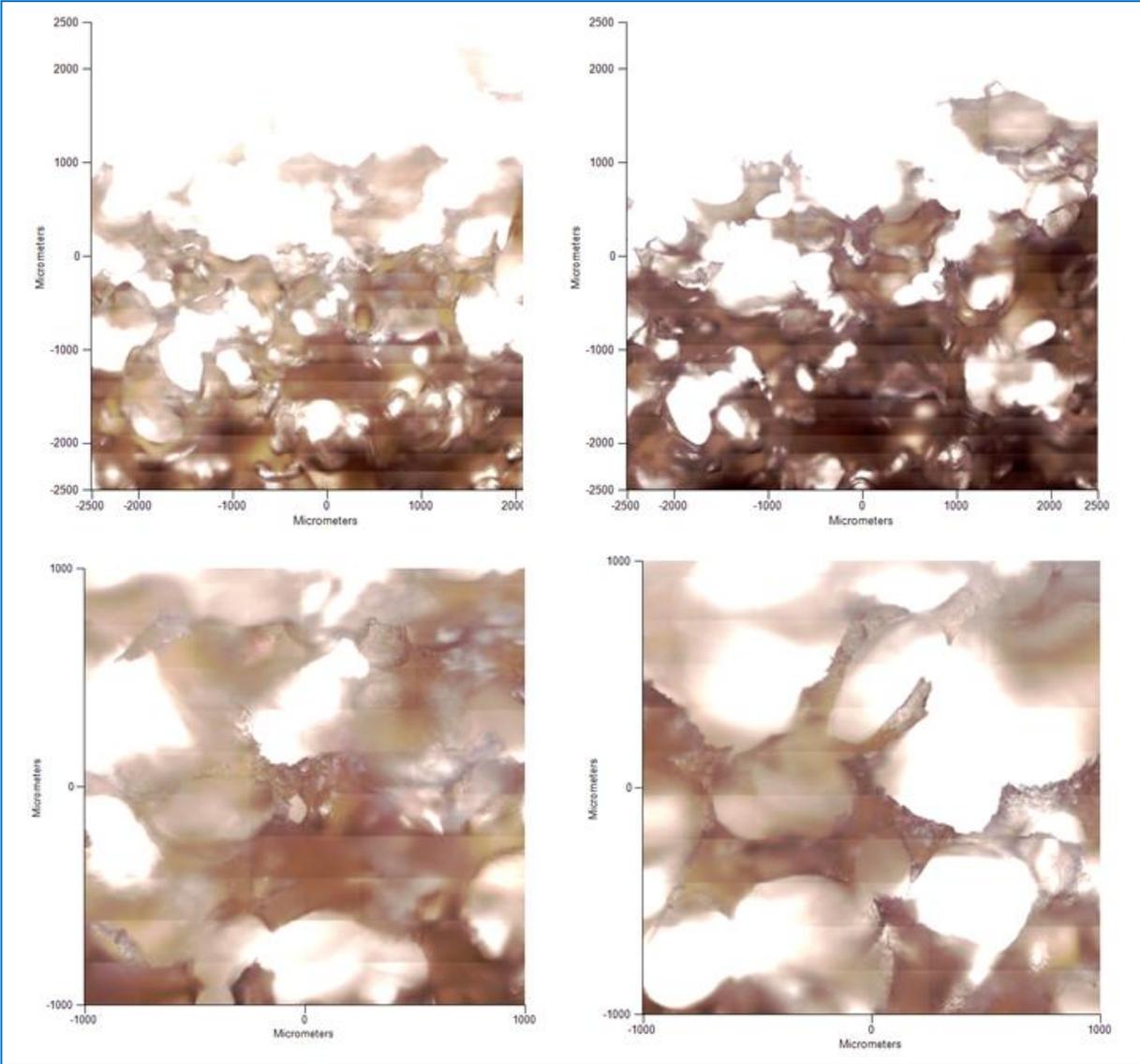


Figura 63. Imagens obtidas pelo Micro FTIR para a espuma Base Sem Voranol

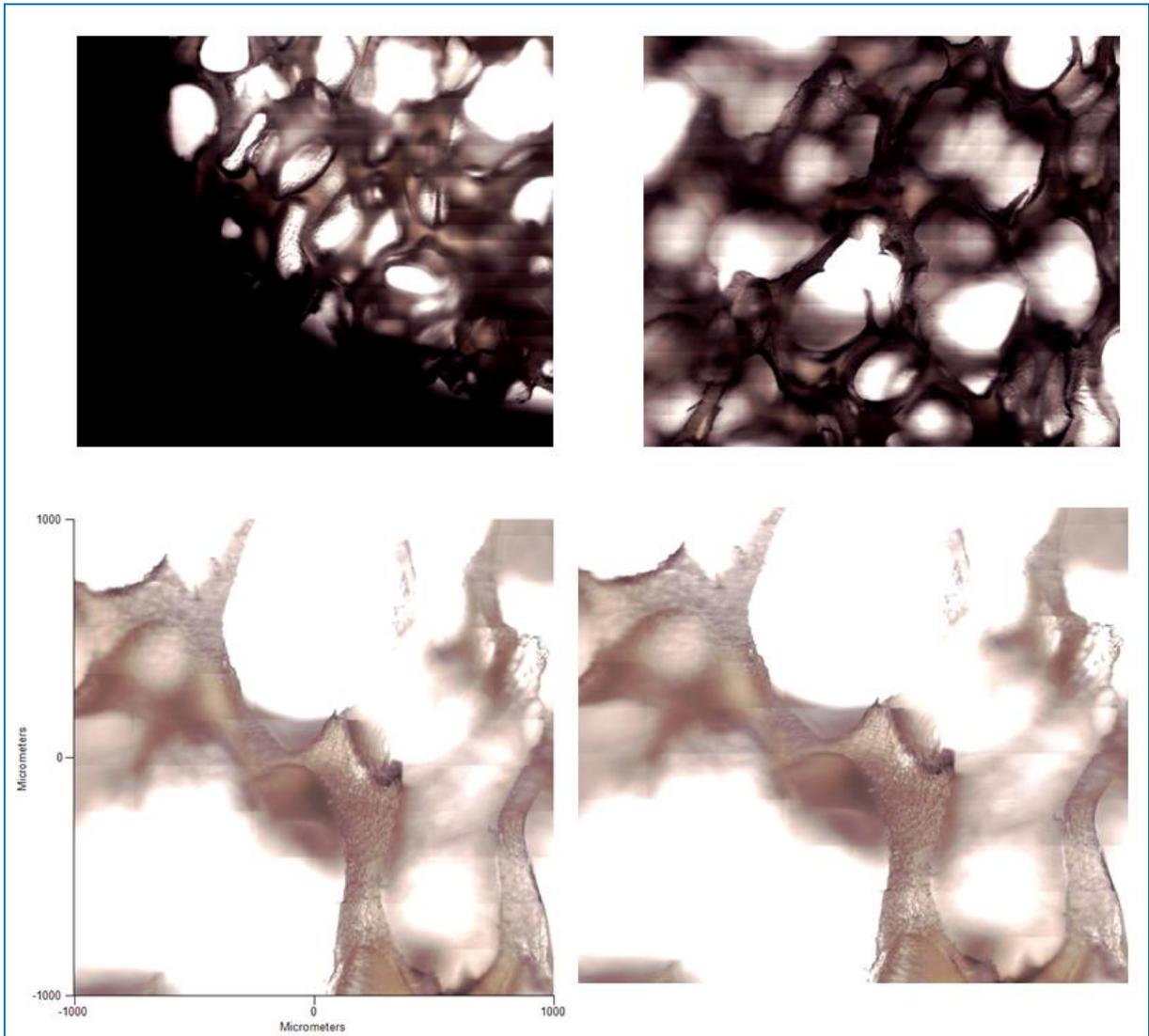


Figura 64. Imagens obtidas pelo Micro FTIR para a espuma Base com Voranol

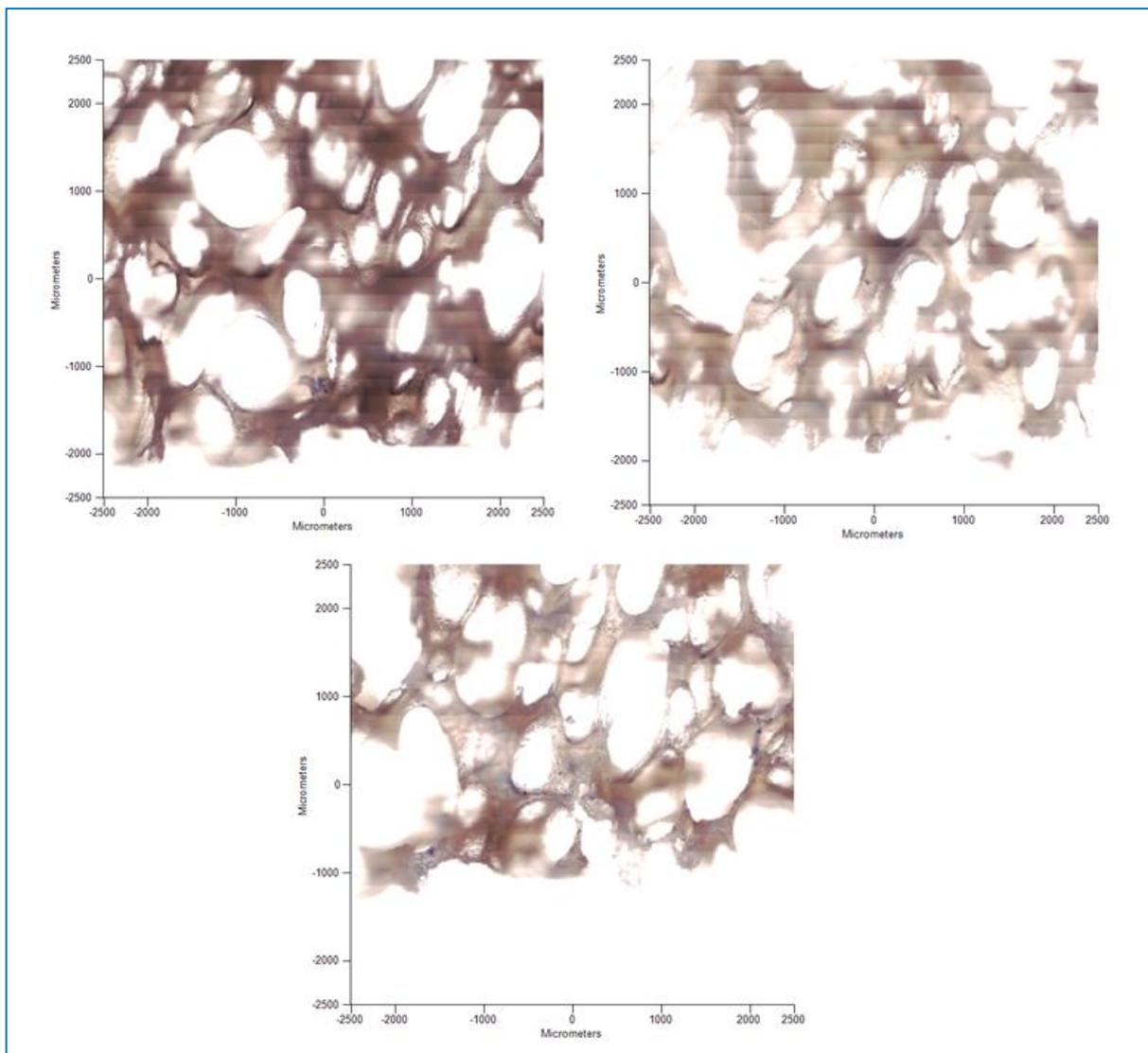


Figura 65. Imagem obtidas pelo Micro FTIR para a espuma 5% PCM

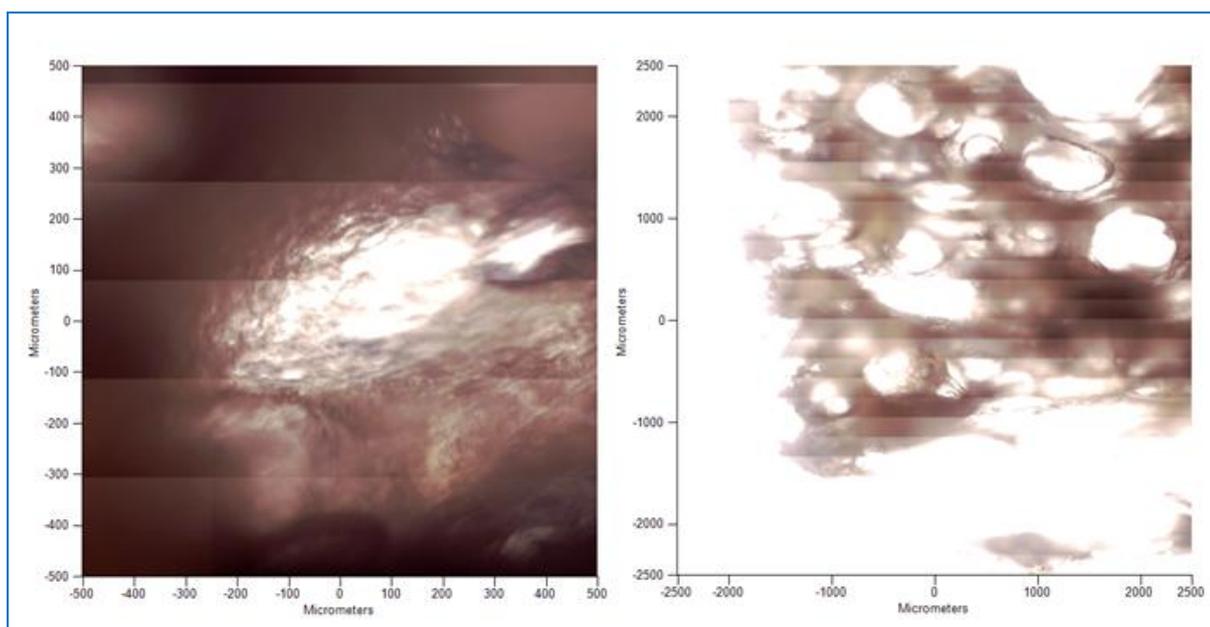


Figura 66. Imagens obtidas pelo Micro FTIR para a espuma 10% PCM

Anexo 6 – Imagens SEM

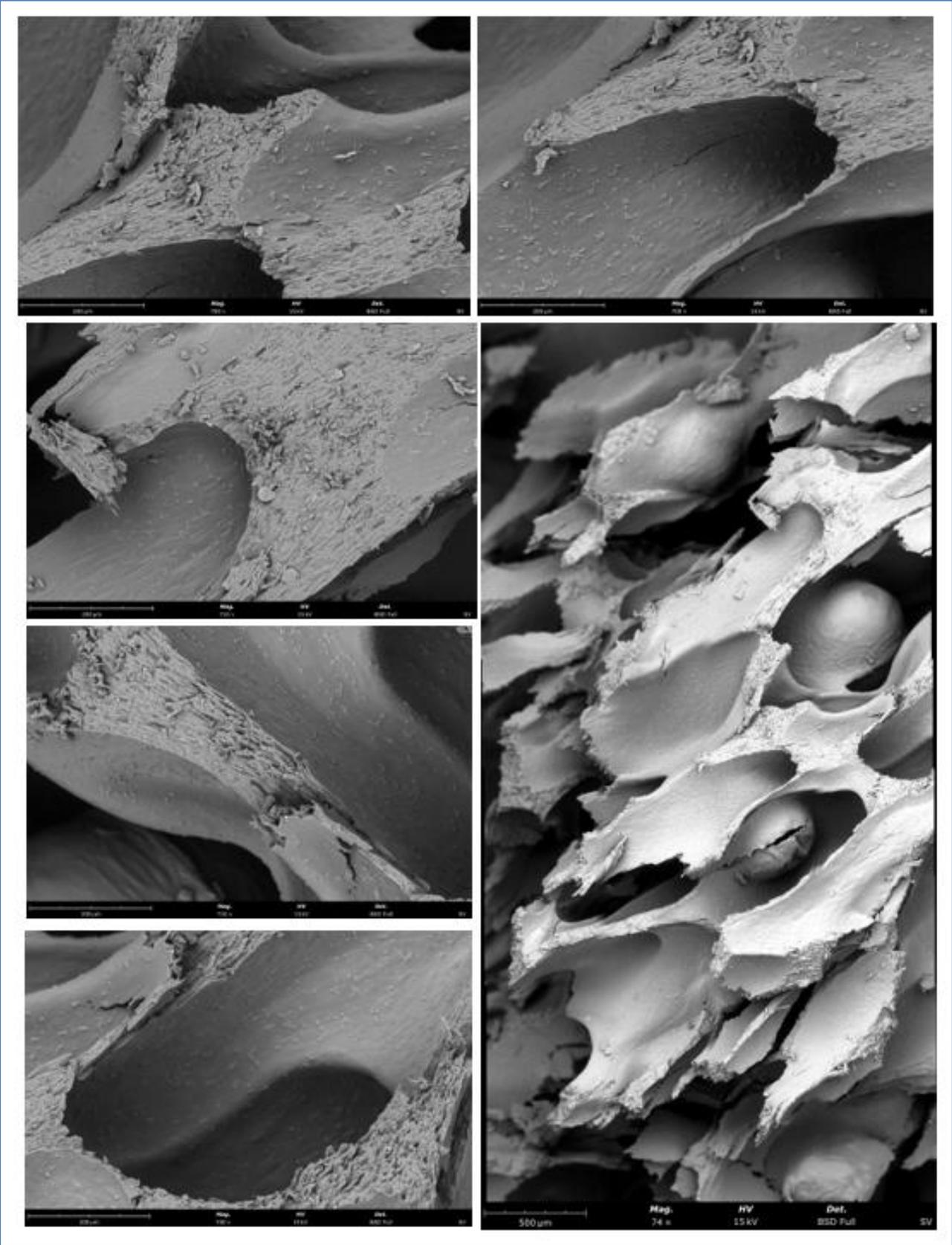


Figura 67. Imagem SEM da espuma Base sem Voranol

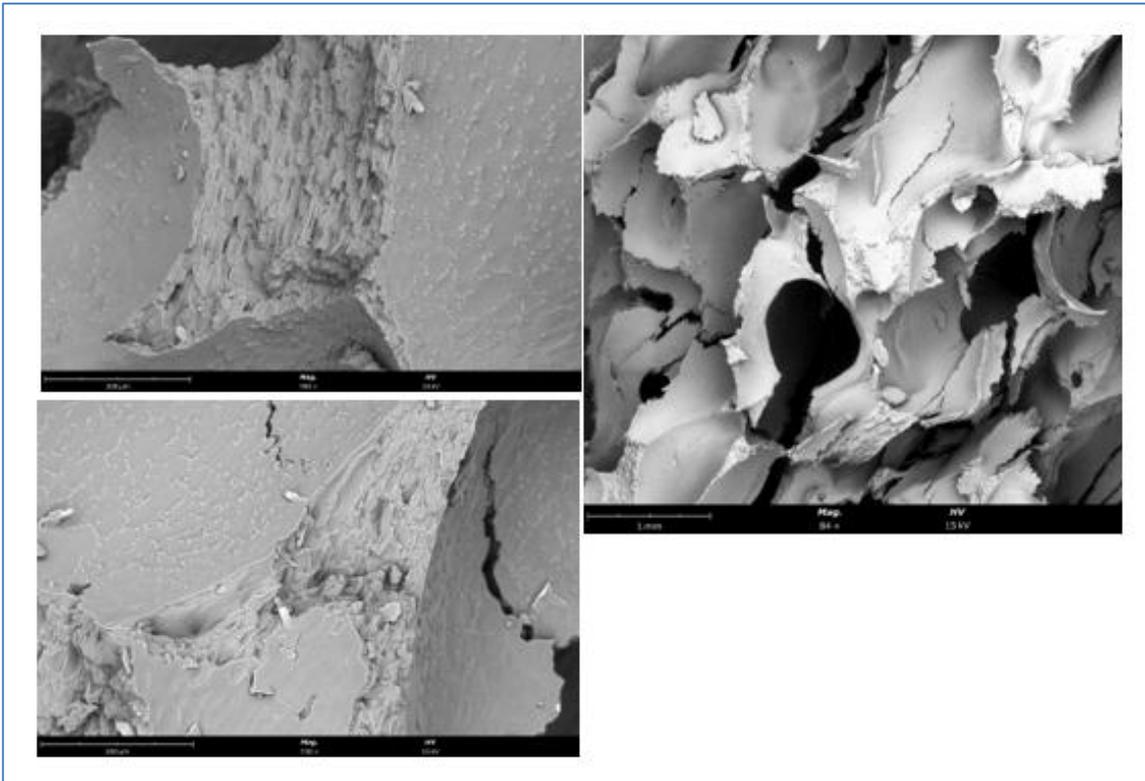


Figura 68. Imagem SEM espuma Base com Voranol

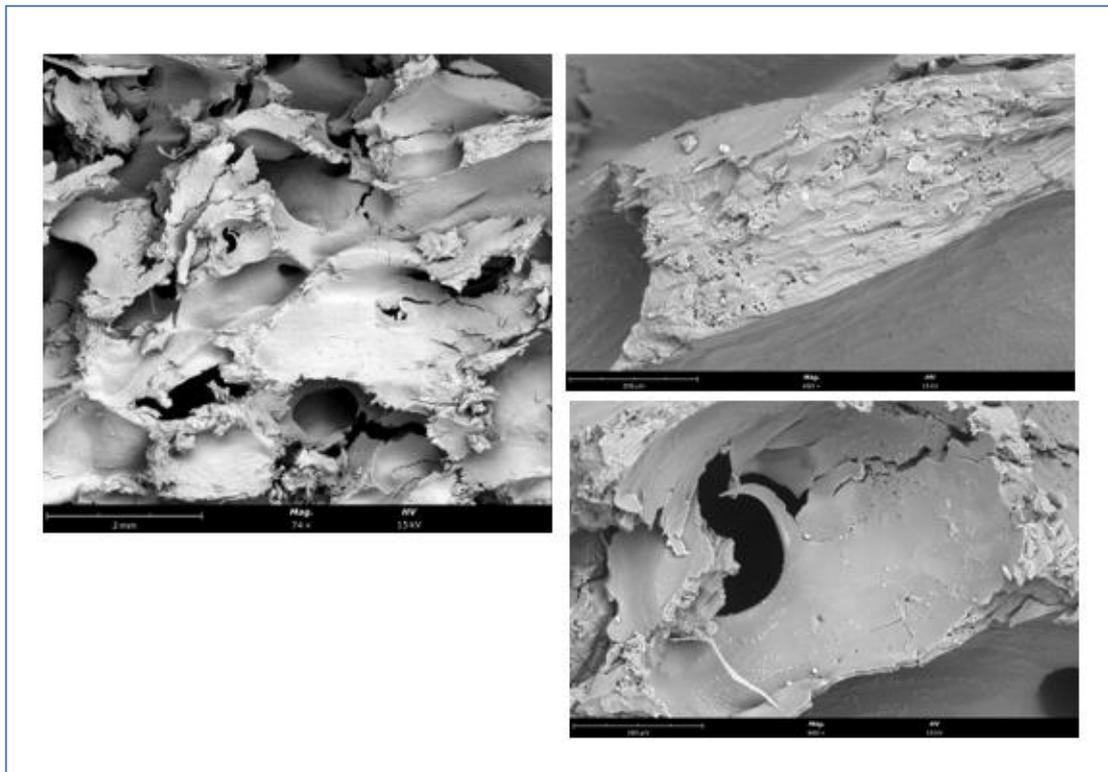


Figura 69. Imagem SEM espuma 5% PCM

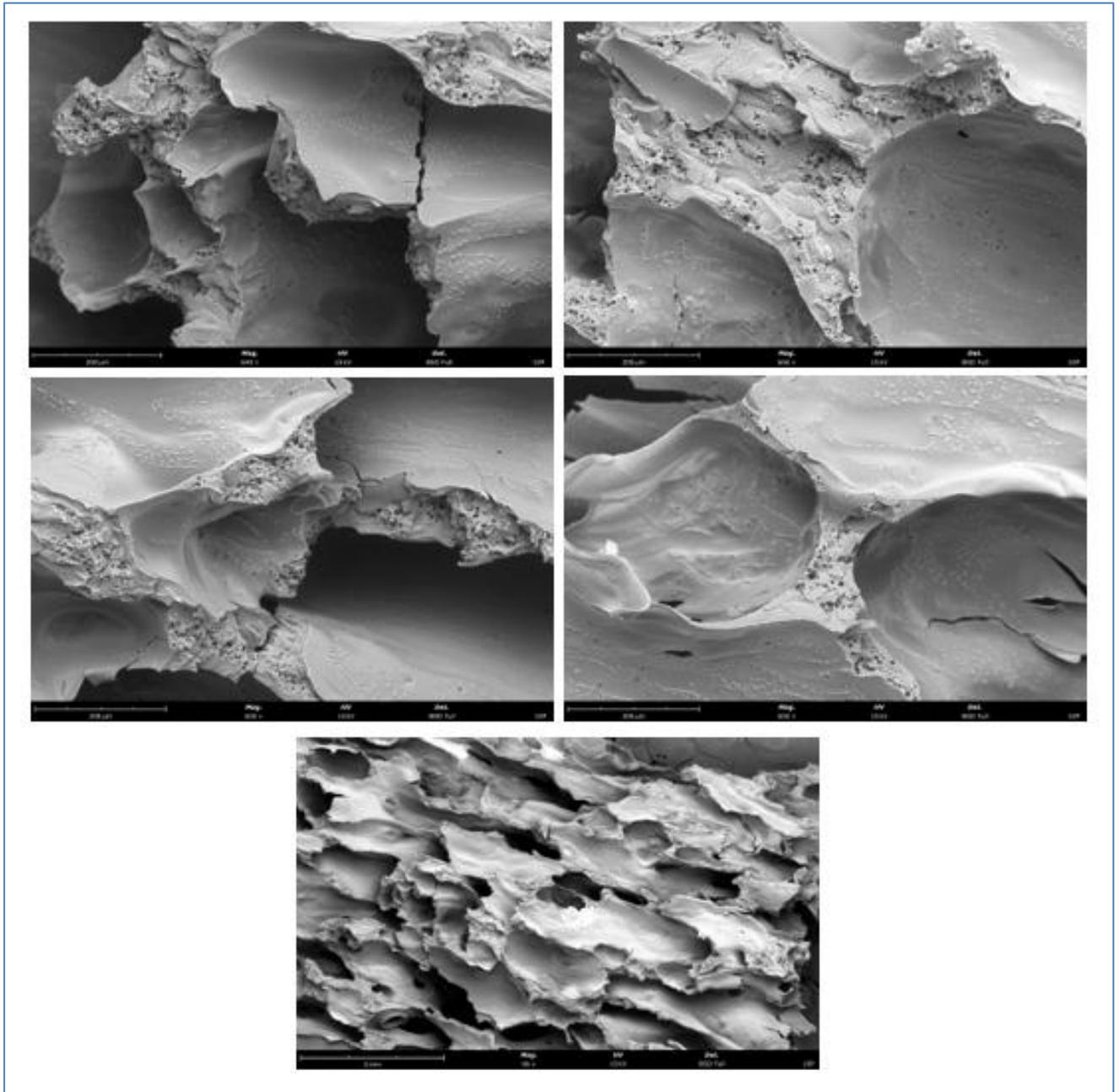


Figura 70. Imagem SEM espuma 10% PCM

Anexo 7 – Gráficos Obtidos Através da Análise Termo gravimétrica

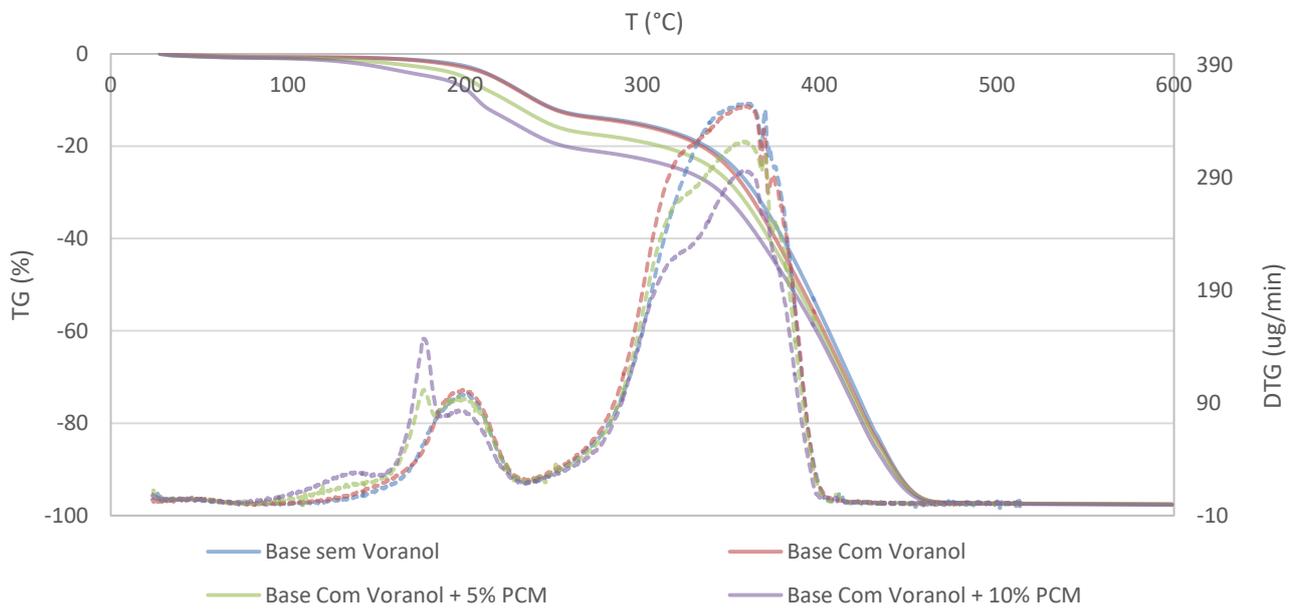


Figura 71. Gráfico da perda de massa em função da temperatura para as diferentes espumas

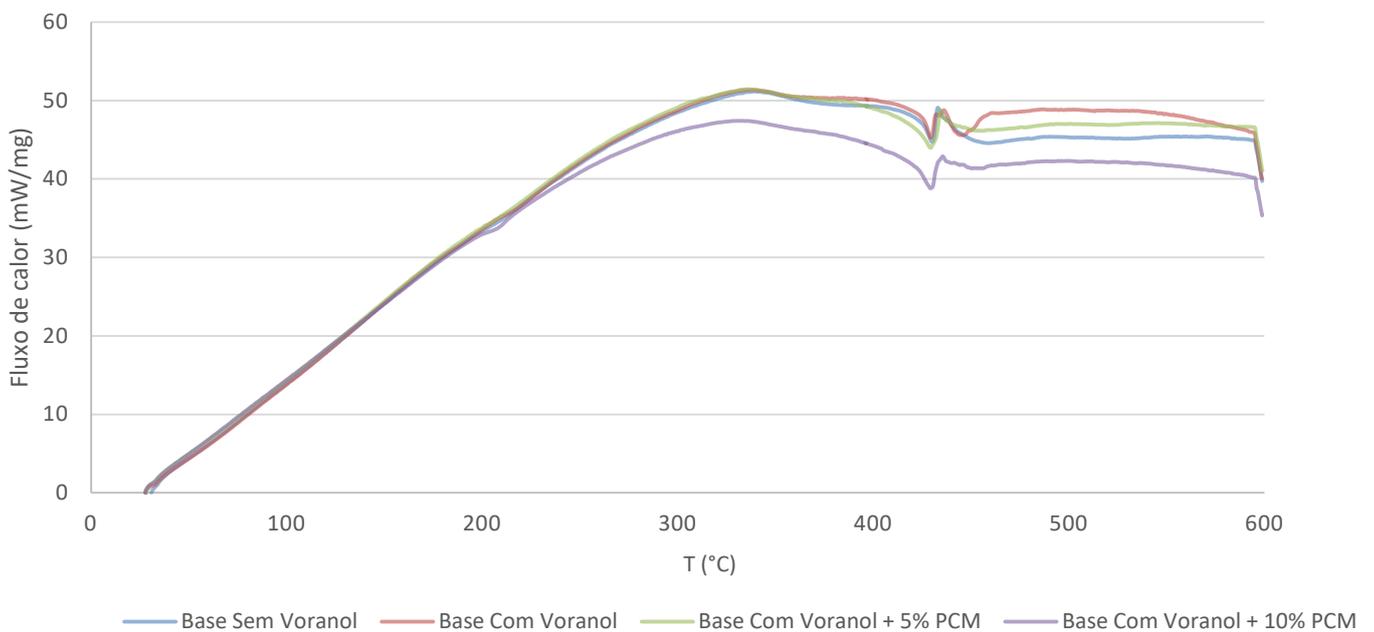


Figura 72. Gráfico do fluxo de calor em função da temperatura

Anexo 8 – Tabelas dos Ensaios de Compressão Uniaxial e os Respetivos Gráficos.

Tabela 13. Ensaio de compressão no sentido de crescimento da espuma

Sentido de Crescimento da Espuma			
	Força Final (N)	Área de Secção (cm ²)	Nominal Compression Stress (MPa)
Base Sem Voranol	80	6,25	0,128
Base Com Voranol	60	6,25	0,096
5 % PCM	75	6,25	0,12
10 % PCM	80	6,25	0,128

Tabela 14. Ensaio de compressão perpendicular ao sentido de crescimento da espuma

Direção Perpendicular ao Sentido de Crescimento da Espuma			
	Força Final (N)	Área de Secção (cm ²)	Nominal Compression Stress (MPa)
Base Sem Voranol	73	6,25	0,117
Base Com Voranol	117	6,25	0,187
5 % PCM	105	6,25	0,168
10 % PCM	80	6,25	0,128

Base Sem Voranol

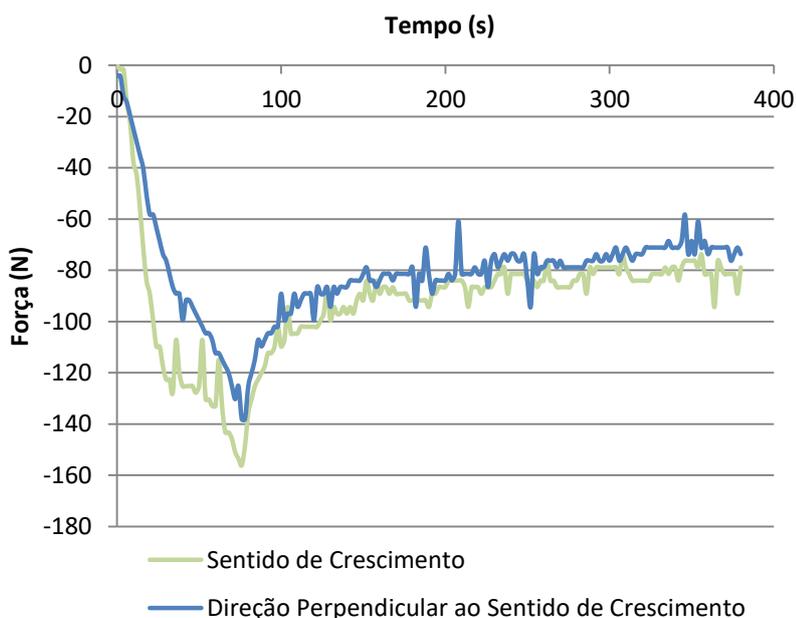


Figura 73. Gráfico do ensaio de compressão uniaxial Base sem Voranol

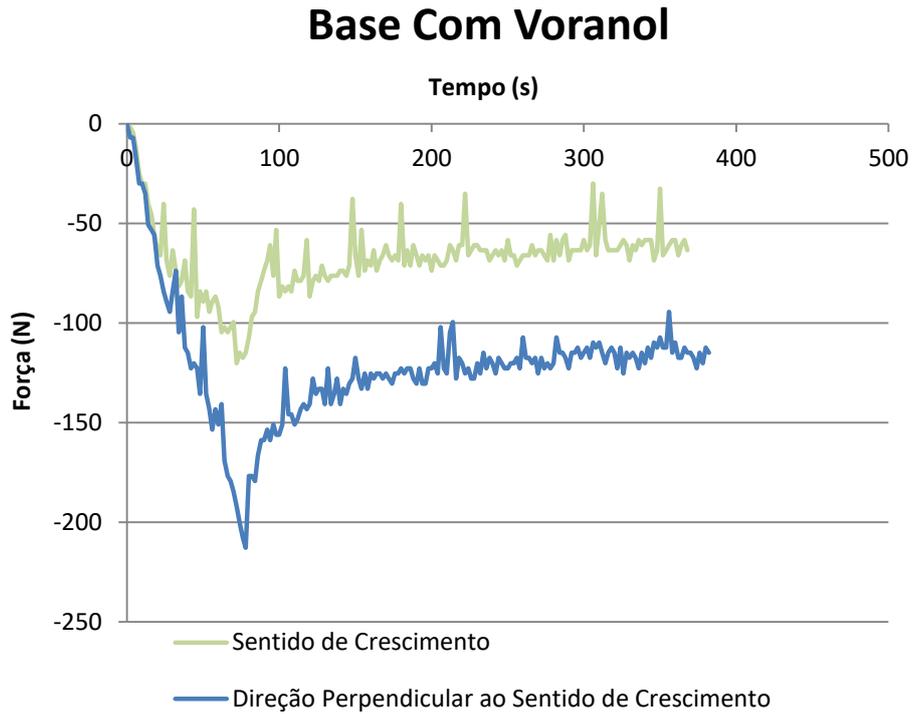


Figura 74. Gráfico do ensaio de compressão uniaxial Base com Voranol

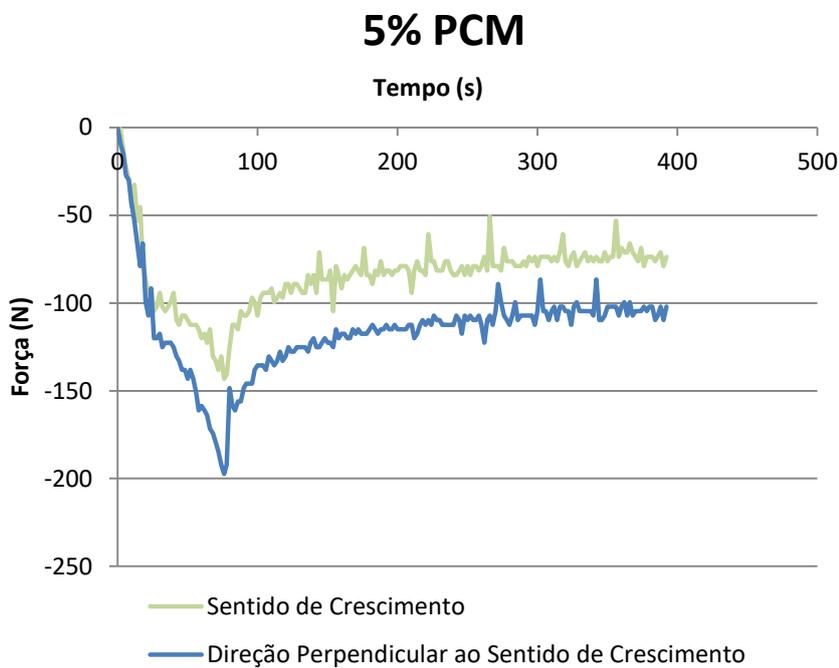


Figura 75. Gráfico do ensaio de compressão uniaxial 5% PCM

10% PCM

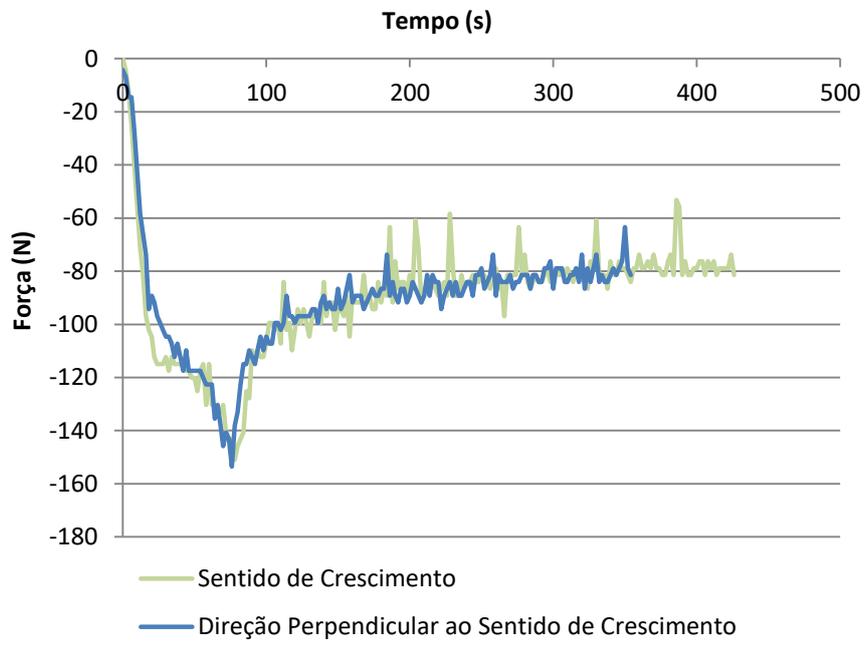


Figura 76. Gráfico do ensaio de compressão uniaxial 10% PCM