



INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

Área Departamental De Engenharia Química

**Estudo de retardantes de chama, isentos de halogéneos,
em espumas de Poliuretano monocomponente**

MARTA SUSANA ANDRADE RAMOS
(Licenciada)

Estágio de natureza profissional para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia
Química

Orientadores:

Prof. Doutor João Fernando Pereira Gomes
Prof. Doutora Ana Marques

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Jaime Puna
Vogais: Prof. Doutor João Bordado
Prof. Doutora Ana Marques

Novembro de 2015

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Greenseal Research Lda, pela oportunidade de realização deste estágio. Queria expressar a minha gratidão ao meu orientador Professor João Gomes que me sugeriu e convidou a realizar este estágio. À Dr.^a Ana Marques um muito obrigado pelo acolhimento, acompanhamento e coorientação durante a realização de todo o estágio. Aos meus colegas e amigos de trabalho Luís Guerra, Mário Vale, Mariana Sousa e Bruno Sargaço, pela boa energia, paciência e toda a ajuda que me prestaram neste percurso. Um especial agradecimento ao Gonçalo Monteiro, pela partilha de conhecimento e suporte durante toda a realização deste trabalho. Um agradecimento ao Prof. José Prata pela realização da Análise Termogravimétrica/Calorimetria Diferencial de Varrimento de algumas espumas testadas neste trabalho e à Dr.^a Margarida Mateus pela realização das análises de Ressonância Magnética Nuclear ao composto sintetizado.

Um agradecimento especial ao meu companheiro de vida e para a vida, pelo seu apoio, suporte e boa disposição, sem ele era tudo mais difícil.

Resumo

As espumas de poliuretano monocomponente, além de terem um papel importante no isolamento de edifícios, permitindo uma maior eficiência energética, são amplamente utilizadas no preenchimento de lacunas e na fixação de portas e janelas. Sendo essencialmente utilizadas na construção civil, é importante que as espumas respeitem as normas de segurança vigentes para a sua aplicação, garantindo a sua segurança, quer para o meio ambiente, quer para os seres humanos.

As espumas de poliuretano como todos os materiais orgânicos são inflamáveis. Para prevenir ou retardar a sua queima é necessário incorporar compostos designados por retardantes de chama. Os retardantes de chama halogenados são os mais utilizados, pois são muito eficazes em quantidades relativamente baixas, tendo um baixo impacto sobre as características do polímero, e são baratos. O reconhecimento da sua toxicidade e acumulação no meio ambiente conduziram à proibição da produção e da utilização de muitos destes compostos. Existe assim uma crescente necessidade da sua substituição por retardantes de chama isentos de compostos halogenados.

Este estudo visa a obtenção de uma espuma de baixa inflamabilidade, isenta de compostos halogenados, que exiba uma classificação B2 segundo a norma DIN 4102-1:1998-05. É pretendido, também, que as latas com a formulação de espuma de poliuretano desenvolvida apresentem um tempo de prateleira de 12 meses. Para tal, testou-se a incorporação de retardantes de chama não halogenados numa formulação base, também ela isenta de compostos halogenados de modo a que a espuma gerada vá de encontro aos requisitos pretendidos.

Abstract

Besides having an important role in building insulation, allowing a greater energy efficiency, one-component polyurethane foams are widely applied in the filling of gaps and fixing of doors and windows. Since their main market is construction, they must comply with the safety regulations relative to their application, ensuring environment and health safety.

Polyurethane foams are organic materials and therefore they are flammable. In order to prevent or slow down its burning process, it is necessary to incorporate flame retardant compounds. Halogenated flame retardants are most frequently used because they are very effective at relatively low quantities, having a low impact on polymer characteristics, and they are typically inexpensive. The awareness of their toxicity and bioaccumulation in the environment has led to the ban of some of these compounds in what concerns production and utilization into different markets. Thus, there is a growing need for their replacement by halogen-free flame retardant compounds.

This study aims at obtaining a foam exhibiting low flammability, free of halogenated compounds, which displays a B2 rating according to DIN 4102-1:1998-05. It is also desired that the cans prepared with these polyurethane foam formulations present a shelf life of at least 12 months. Having this into consideration, a variety of halogen-free flame retardants and their combinations have been tested into a base formulation, which is also free of halogenated compounds, in order to select the best recipe to generate a foam that meets the requirements.

Índice

Agradecimentos.....	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Abreviaturas	xii
1 Introdução.....	1
1.1 História dos poliuretanos.....	1
1.2 Mercado europeu dos poliuretanos.....	2
1.3 Química dos poliuretanos	3
1.4 Espumas de poliuretano	5
1.4.1 Espumas monocomponente.....	6
1.4.2 Componentes utilizados na produção da espuma de poliuretano.....	7
1.5 Degradação térmica dos poliuretanos.....	11
1.6 Retardantes de chama (FR).....	12
1.6.1 Classificação dos retardantes de chama e mecanismos de ação.....	14
1.6.2 Mercado Global dos retardantes de chama isentos de compostos halogenados (HFFRs).....	23
2 Procedimento Experimental	24
2.1 Preparação das latas	24
2.2 Medição da concentração de NCO (grupos isocianato)	25
2.3 Testes e Avaliação das espumas.....	27
2.3.1 Teste rápido	27
2.3.2 Avaliação da espuma	30
2.4 Teste de envelhecimento acelerado	33
2.5 Teste de queima	34
2.6 Análise termogravimétrica (TGA) / Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	36
2.7 Síntese do retardante de chama PAHEDE	37
3 Resultados Experimentais e discussão	39

3.1	Formulação base isenta de compostos halogenados.....	39
3.2	Retardantes de chama utilizados e sua caracterização	44
3.3	“Screening” dos vários retardantes de chama não halogenados.....	45
3.3.1	Azoto.....	45
3.3.2	Fósforo.....	46
3.3.3	Intumescente.....	47
3.3.4	Borato de zinco	48
3.3.5	Siloxano	49
3.3.6	Combinações	49
3.4	Avaliação das espumas contendo os retardantes de chama mais eficazes	52
3.4.1	Borato de zinco	52
3.4.2	Exolit OP 1311	56
3.4.3	Exolit RP6520	59
3.4.4	Silres IC 836.....	62
3.4.5	Combinações	64
3.5	Comparação das formulações analisadas por termogavimetria	72
3.6	RMN do PAHEDE	74
4	Conclusões	76
5	Benefício deste trabalho para a Greenseal e perspectivas futuras.....	78
6	Bibliografia	79

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Débito da espuma ao longo de 12 meses, para as formulações 456 e 456*.	39
Tabela 2 – Avaliação das espumas para as formulações 456 e 456* .	40
Tabela 3 – Alturas da chama obtidas para as formulações 456 e 456* .	42
Tabela 4 – Caracterização dos retardantes de chama utilizados.	44
Tabela 5 – Combinações dos retardantes de chama estudados.	45
Tabela 6 – Alturas da chama obtidas para as formulações cujo FR utilizado é à base de “Azoto” .	45
Tabela 7 – Alturas da chama obtidas para as formulações cujo FR utilizado é à base de “Fósforo” .	46
Tabela 8 – Alturas da chama obtidas para as formulações cujo FR utilizado possui o mecanismo “intumescente” .	47
Tabela 9 – Alturas da chama obtidas para as formulações cujo FR utilizado é o Borato de zinco.	48
Tabela 10 – Alturas da chama obtidas para as espumas utilizando o FR à base de silicone, Silres IC 836.	49
Tabela 11 – Alturas da chama obtidas, combinado o FR intumescente com o silicone.	49
Tabela 12 – Alturas da chama obtidas, combinado o FR intumescente com o silicone.	50
Tabela 13 – Altura da chama obtidas, combinado o borato de zinco com o silicone. ...	51
Tabela 14 – Altura da chama obtida, combinando os FRs à base de “Azoto”, intumescente” e à base de “Silicone” .	51
Tabela 15 – Avaliação da qualidade da espuma 456* (3 % Zinborel).	52
Tabela 16 – Avaliação da espuma 456* (9 % OP1311).	56
Tabela 17 - Avaliação da espuma 456* (9 % RP).	59
Tabela 18 – Débito das espumas aos 0 meses.	64
Tabela 19 – Avaliação das espumas combinando os FRs Exolit OP1311 e o Silres IC 836.	65
Tabela 20 – Avaliação da espuma 456* (9 % OP1311 / 3% IC 836).	67
Tabela 21 – Avaliação das espumas combinando os FRs Zinborel e Silres IC 836. ...	69
Tabela 22 – Avaliação das espumas combinando os FRs MCA-15 Exolit OP1311 e Silres IC 836.	71

Índice de Figuras

Figura 1 – Contribuição Económica na União Europeia da indústria dos PUs.	2
Figura 2 – Representação do grupo uretano.....	3
Figura 3 – Reação entre um grupo isocianato e um álcool, formando um grupo uretano.	3
Figura 4 – Reação entre um grupo isocianato e um uretano, formando um grupo alofanato.....	4
Figura 5 – Reação entre um grupo isocianato e uma ureia, formando um grupo biureto.	4
Figura 6 – Reação de dimerização.	4
Figura 7 – Reação de trimerização.	4
Figura 8 – Reação entre um grupo isocianato e água.....	5
Figura 9 – Reação entre um grupo isocianato e uma amina, formando uma ureia disubstituída.	5
Figura 10 – Ilustração da estrutura molecular dos isómeros 2,4-TDI (1); 2,6-TDI (2); 4,4'-MDI (3) e 2,4'-MDI (4). ⁹	7
Figura 11 – Ilustração da estrutura molecular de um poliálcool poliéter linear.	8
Figura 12 – Ilustração da estrutura molecular de um poliálcool poliéster linear.	8
Figura 13 – Ilustração da estrutura molecular do 2-etil hexanol.	8
Figura 14 – Ilustração da estrutura molecular do DMDEE.	9
Figura 15 – Ilustração da estrutura molecular do TEP.	9
Figura 16 – Ilustração da estrutura molecular do TCPP.....	9
Figura 17 – Ilustração da estrutura molecular do DME.	10
Figura 18 – Ilustração das estruturas moléculares do propano e do isobutano.....	10
Figura 19 – Mecanismo de decomposição dos PUs.....	11
Figura 20 – Ilustração dos mecanismos de ação dos FRs. ¹⁵	12
Figura 21 – Reações da decomposição térmica da melamina. ¹⁶	17
Figura 22 – Ilustração das latas preparadas.	25
Figura 23 – Reação de um isocianato com dibutilamina, com formação de ureia.	25
Figura 24 – Ponto de viragem obtido na titulação da dibutilamina com o ácido clorídrico.	26
Figura 25 – Medição do débito da espuma.	27
Figura 26 – Espuma dispensada no papel e no molde.....	28
Figura 27 – Ilustração do escoamento da espuma.....	29
Figura 28 – Ilustração da friabilidade na espuma.	29
Figura 29 – Ilustração de bolhas de vidro existente nas espumas.	30

Figura 30 – Ilustração de uma espuma sem contração (A) e espuma com contração (B).....	31
Figura 31 – Ilustração da estrutura celular, células grandes.	31
Figura 32 – Ilustração de vazios e furos na espuma.	32
Figura 33 – Ilustração dos buracos na base da espuma.	32
Figura 34 – Ilustração da tira de cura.....	33
Figura 35 – Molde preparado (esquerda), espuma dispensada no molde (direita).	34
Figura 36 – Amostra, provete, da espuma para o teste de queima.	35
Figura 37 – Câmara de queima (esquerda), amostra a ser queimada (direita).....	35
Figura 38 – Ilustração da estrutura molecular do PAHEDE.....	37
Figura 39 – Débito da espuma ao longo de 12 meses, para as formulações 456 e 456*.	39
Figura 40 – Espuma dispensada com o papel seco (lado esquerdo), com o papel molhado (lado direito).	41
Figura 41 – Gráfico aranha da qualidade da espuma a T=5 °C para as formulações 456 e 456*.	41
Figura 42 – Gráfico aranha da qualidade da espuma a T=23 °C para as formulações 456 e 456*.	42
Figura 43 – TGA e DSC para as formulações 456 e 456*.....	43
Figura 44 – Débito da espuma 456* (3 % Zinborel) ao longo de 12 meses.....	52
Figura 45 – Gráfico aranha da qualidade da espuma para T = 5 °C e 23 °C para a formulação 456* (3 % Zinborel).	53
Figura 46 – TGA e DSC das espumas 456* e 456* (3 % Zinborel).	54
Figura 47 – TGA e DSC obtidos para o FR Zinborel.	55
Figura 48 – Termograma do Zinborel fornecido pelo produtor. ²⁵	55
Figura 49 – Débito da espuma 456* (9 % OP1311) ao longo de 12 meses.....	56
Figura 50 – Gráfico aranha da qualidade da espuma para T=5 °C e 23 °C para a formulação 456* (9 % OP1311).	57
Figura 51 – TGA e DSC das espumas 456* e 456* (9 % OP1311).	57
Figura 52 – TGA e DSC obtidos para o FR Exolit OP1311.	58
Figura 53 - Débito da espuma 456* (9 % RP) ao longo de 12 meses.	59
Figura 54 – Gráfico aranha da qualidade da espuma para T = 5 °C e 23 °C para a formulação 456* (9 % RP).	60
Figura 55 – TGA e DSC das espumas 456* e 456* (9 % RP).	60
Figura 56 – TGA e DSC das espumas 456* e 456* (9 % IC 836).....	62
Figura 57 – TGA e DSC obtidos para o FR Silres IC 836.....	63
Figura 58 – Débito da espuma 456* (9 % OP1311 / 3 % IC 836) aos 0 e 12 meses. ...	66

Figura 59 – Débito das espumas aos 0 e 12 meses, combinando os FRs Zinborel e Silres IC 836.	68
Figura 60 – Débito das espumas aos 0 e 12 meses, combinando os FRs Phoniton MCA-15, o Exolit OP1311 e o Silres IC 836.....	70
Figura 61 – TGA para todas as espumas analisadas em conjunto com a 456, espuma de referência.....	72
Figura 62 – Espectro RMN do próton, ^1H	74
Figura 63 – Espectro RMN do carbono, ^{13}C	75

Abreviaturas

APP – polifosfato de amónio

ATH – trihidrato de alumina ou hidróxido de alumínio

ATO – trióxido de antimónio

BDES – difenil éteres bromados

BFRs – Retardantes de chama bromados

CAGR – Taxa de crescimento anual composta

DMDEE – *2,2'- dimorpholinodiethyl ether*

DME – dimetil éter

DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento

FRs – Retardantes de chama

GA13 VTA – Green Adduct 13

HFFRs – Retardantes de chama isentos de compostos halogenados

HFRs – Retardantes de chama halogenados

ISOPA – Associação comercial europeia dos produtores de isocianatos e polióis

LPG – Gás de petróleo liquefeito (70% de isobutano e 30 % de propano)

MDI – 4,4 diisocianato do difenil metano

NCO – Grupo isocianato

OCF (one component foam) – Espuma de um componente

PAHEDE - n-2(-hidróxi etil) dietilester

PBB – bifenilos polibromados

PFRs – Retardantes de chama com Fósforo

PUs – Poliuretanos

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

TCPP – tri (1-metil 2-cloro etil) fosfato

TDI – diisocianato de tolueno

TEA - trielamina

TEP – trietil fosfato

TGA – Análise termogravimétrica

THR – tetrahidrofurano

..

1 Introdução

Os poliuretanos (denominados pela sigla PUs) são uma classe importante de polímeros, devido à flexibilidade da ligação de uretano que os caracteriza. Podem ser utilizados na produção de uma grande variedade de produtos.¹

Devido à sua versatilidade, podem existir em várias formas: rígidos, semirrígidos ou flexíveis, e podem ser escolhidos como material de isolamento, revestimentos, espumas, fibras, elastómeros, entre outros.^{1,2}

1.1 História dos poliuretanos

A descoberta da ligação uretano ocorreu no ano de 1849 quando Wurtz e Hoffman estudaram a reação entre um isocianato e um composto com grupos funcionais álcool. No entanto, a produção industrial dos PUs só teve início em 1937, na Alemanha, pelo Dr. Otto Bayer.³

Durante a Segunda Guerra Mundial devido à carência de materiais em borracha, foram desenvolvidas outras aplicações para os PUs, como fibras e revestimentos, especialmente em relação aos revestimentos de todos os tipos de aviões.⁴

O desenvolvimento comercial dos PU na forma de espumas flexíveis registou-se durante a década de 50. Entre os anos de 1957 e 1958, o desenvolvimento da indústria de PUs foi viabilizado pela introdução dos polióis de base poliéter. Uma conjugação de fatores como baixo custo, o fácil manuseamento, e a estabilidade hidrolítica ditaram a substituição de polióis de poliéster por polióis de poliéter. ⁴

1.2 Mercado europeu dos poliuretanos

De acordo com um estudo efetuado em 2013 para a Associação Comercial Europeia dos Produtores de Isocianatos e Polióis (ISOPA) cerca de 240.000 empresas Europeias estão envolvidas na fabricação, transformação ou uso de PUs.

São cerca de 200 as empresas Europeias cuja atividade principal é a produção de PUs. 4.600 empresas são suas clientes diretas e mais de 18.300 são produtores de artigos com base em PUs. A indústria dos PUs contribui com cerca de 207 bilhões de euros/ano para a economia Europeia e emprega direta ou indiretamente mais de 1 milhão de pessoas.²

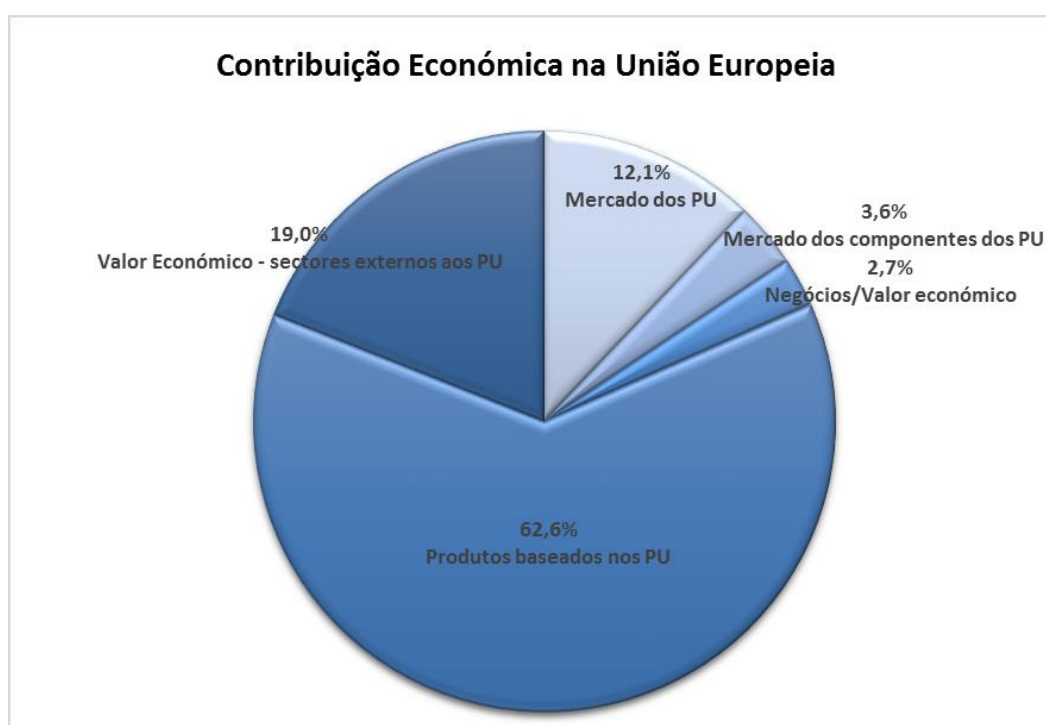


Figura 1 – Contribuição Económica na União Europeia da indústria dos PUs.

1.3 Química dos poliuretanos

Os PUs são polímeros caracterizados pela presença do grupo funcional uretano, figura 2. A sua formação advém da reação de um isocianato (NCO) com um composto com função álcool (OH), figura 3. Para além do grupo uretano, a molécula do polímero pode conter outros grupos funcionais, tais como os grupos éster, éter, alofanato, ureia, amida, entre outros.^{3,5}

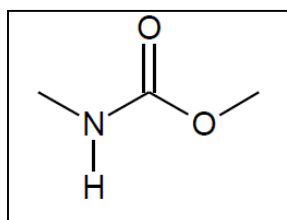


Figura 2 – Representação do grupo uretano.

O processo mais utilizado na produção dos PUs é a reação exotérmica de um composto, com dois ou mais grupos funcionais álcool, tais como um poliálcool poliéter ou poliálcool poliéster, com um isocianato di ou polifuncional.^{3,5}

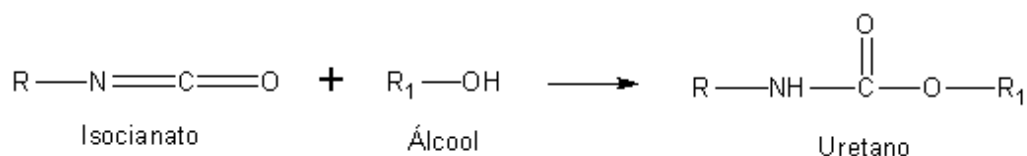


Figura 3 – Reação entre um grupo isocianato e um álcool, formando um grupo uretano.

Ao se utilizarem reagentes difuncionais (2 grupos OH por molécula de álcool, ou 2 grupos de NCO por molécula de isocianato) obtêm-se PUs de cadeia linear; enquanto se for usado um componente com funcionalidade 3 ou superior, o PU apresentará uma estrutura de cadeias ramificadas.^{3,5}

A existência de algumas reações secundárias, que resultam na formação de grupos alofanato, grupos biureto e a dimerização e trimerização dos isocianatos, interferem fortemente no grau de reticulação do polímero, aumentando a viscosidade e em certos casos a resistência térmica e a mecânica, reações ilustradas nas figuras 4, 5, 6 e 7 respetivamente.^{3,5}

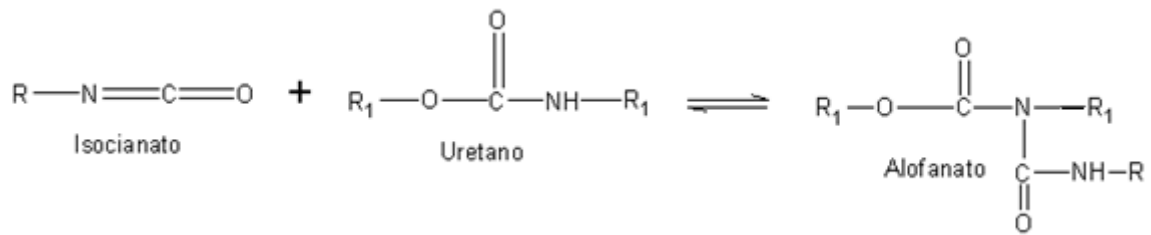


Figura 4 – Reação entre um grupo isocianato e um uretano, formando um grupo alofanato.

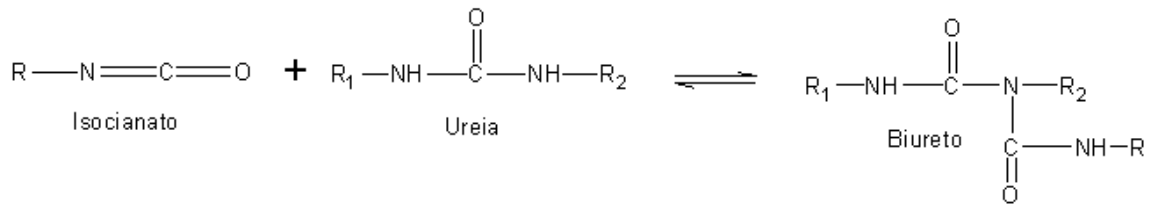


Figura 5 – Reação entre um grupo isocianato e uma ureia, formando um grupo biureto.

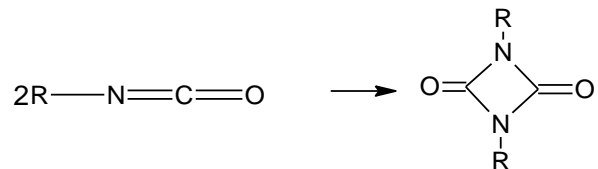


Figura 6 – Reação de dimerização.

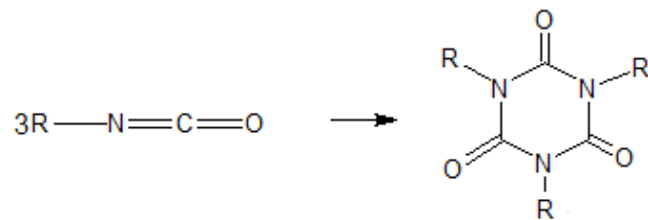


Figura 7 – Reação de trimerização.

1.4 Espumas de poliuretano

Na produção de uma espuma de PU, destacam-se dois processos fundamentais: a formação da matriz sólida (gelificação), derivada da reação química entre o polioli e o poliisocianato, e a expansão que conduz à formação da espuma. O processo de expansão da espuma deve-se à reação entre o isocianato e a água, o ácido carbâmico instável formado decompõe-se espontaneamente numa amina e CO₂ que atua como agente de expansão, ilustrado na figura 8.³

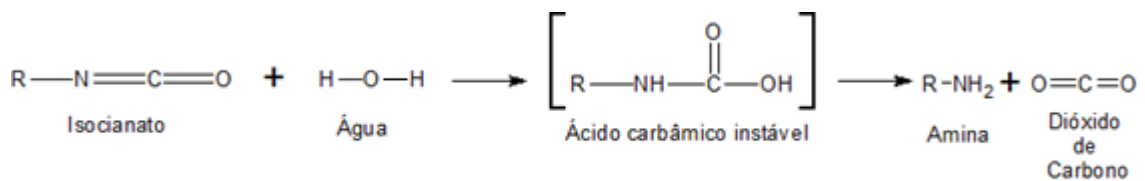


Figura 8 – Reação entre um grupo isocianato e água.

A amina pode reagir com outra molécula de isocianato produzindo-se ureia, conforme ilustrado na figura 9.

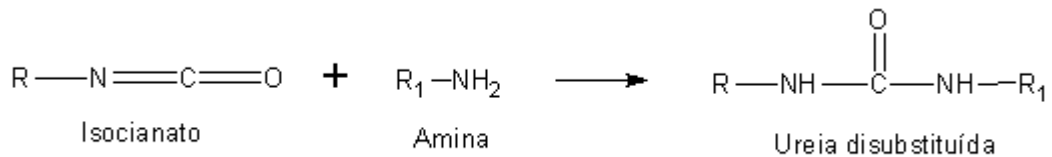
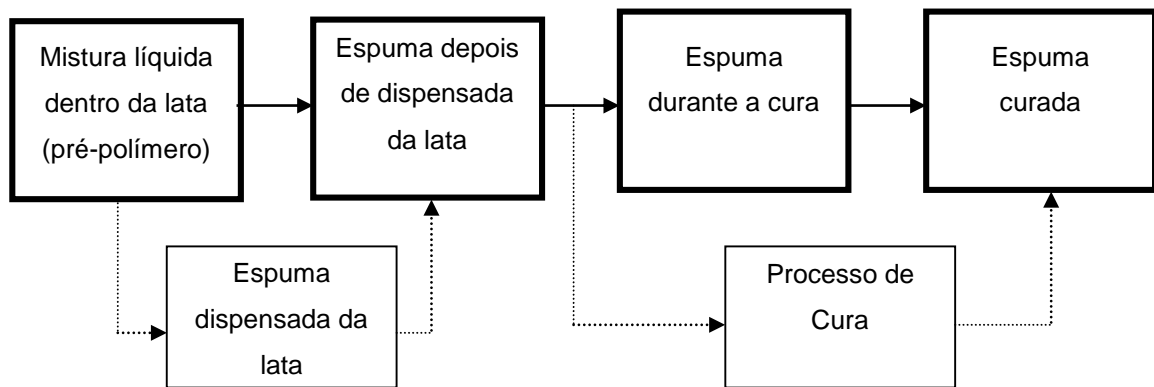


Figura 9 – Reação entre um grupo isocianato e uma amina, formando uma ureia dissubstituída.

1.4.1 Espumas monocomponente

No início dos anos 70 um grupo de cientistas, da Imperial Chemical Industries, desenvolveram as espumas de um componente. As espumas de um componente são auto aderentes, auto expansíveis, de auto cura quando em contacto com a humidade do ar e auto propulsoras. As suas aplicações principais são fixação e preenchimento de lacunas ao redor dos caixilhos das janelas e portas isolando termicamente, sendo comercializadas em latas de aerossol.⁶

O processo de produção de uma espuma de PU de um componente é constituído por quatro etapas.



Na primeira etapa são colocados dentro da lata a mistura do polioliol com os restantes aditivos (componente A) e o componente rico em isocianato (componente B) que contém um teor de isocianato em excesso face ao teor de grupos OH (do componente A). Após a selagem da lata os agentes propulsores (componente C) no estado líquido são acrescentados à mistura reacional. Os agentes de expansão não reagem com os outros componentes, têm como função auxiliar a saída do PU da lata. Antes da sua aplicação, a lata de aerossol deverá ser agitada de forma a obter uma mistura dos três componentes, designado por pré-polímero, que se encontram no interior da lata e subsequentemente, um produto final homogeneizado. A pré-polimerização ocorre dentro da lata de aerossol.^{7,8}

Na segunda etapa, o pré-polímero é expulso da lata de aerossol, e a ação do agente expansor leva à formação de bolhas no seio do pré-polímero. A espuma começa então a expandir-se devido à vaporização do agente de expansão. As bolhas crescem até se atingir um equilíbrio entre a pressão atmosférica e a pressão do gás no interior das bolhas.^{7,8}

Com a exposição ao ar, terceira etapa, inicia-se o processo de cura da espuma, em que os grupos isocianato presentes em excesso reagem com a humidade do ar formando-se CO_2 ^{7,8} e ocorrendo a finalização do processo de cura da espuma.

Na quarta etapa a espuma encontra-se completamente curada.^{7,8}

1.4.2 Componentes utilizados na produção da espuma de poliuretano

Isocianatos

Os isocianatos são uma das matérias-primas fundamentais na produção das espumas de PU, podem ser aromáticos ou alifáticos. Os poliisocianatos aromáticos apresentam uma maior reatividade para com o grupo hidroxilo, produzindo assim espumas de PU com melhores propriedades mecânicas.^{3,5}

Os isocianatos mais utilizados na indústria são o 4,4 diisociato do difenil metano (MDI), o diisocianato de tolueno (TDI) e seus derivados. O TDI é geralmente utilizado como uma mistura dos isômeros 2,4 e 2,6 nas proporções de 80:20 e 65:35.^{3,5}

Atualmente, na produção das espumas rígidas, o isocianato mais utilizado é o MDI, pois resulta numa espuma polimérica de maior rigidez e apresenta menor toxicidade que o TDI.

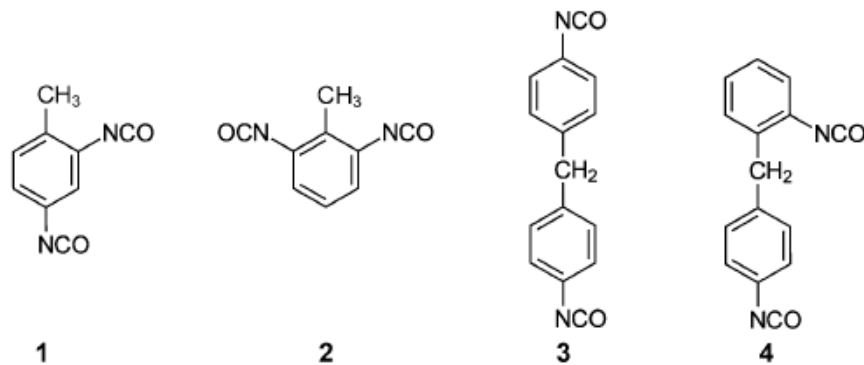


Figura 10 – Ilustração da estrutura molecular dos isómeros 2,4-TDI (1); 2,6-TDI (2); 4,4'-MDI (3) e 2,4'-MDI (4).⁹

Neste trabalho foi utilizado um pré-polímero com funcionalidade isocianato (aducto) à base de MDI, propriedade da empresa Greenseal Research Lda, designado por Green Adduct 13 (GA13 VTA).

Polióis e monoálcoois

Os dois principais tipos de polióis utilizados na formação dos PU são, os polióis de base poliéter e poliéster. A sua estrutura influencia a estrutura molecular do PU formado, a qual por sua vez, determina as propriedades macroscópicas do polímero nomeadamente a sua resistência química, resistência térmica, resistência mecânica, entre outros.³

As espumas rígidas de PU são geralmente formuladas em sistemas constituídos por um ou mais polióis. Na formulação das espumas de PU efetuadas neste estudo utilizou-se uma combinação de um poliól de base poliéster, o Hoopol 1395P, e um poliól de base poliéter, o Voranol 1010L. Na figura 11 e 12 encontram-se ilustrados um poliól poliéter linear e um poliól poliéster linear, respetivamente.

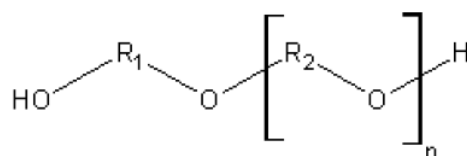


Figura 11 – Ilustração da estrutura molecular de um poliól poliéter linear.

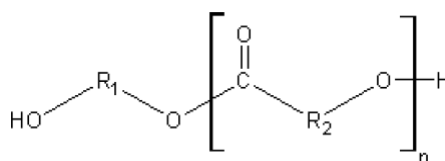


Figura 12 – Ilustração da estrutura molecular de um poliól poliéster linear.

Em conjunto com os polióis referidos anteriormente adicionou-se um monoálcool, o 2-etil hexanol. A utilização deste monoálcool de baixo peso molecular (130,23 g/mol) é vantajoso não só na redução do teor de isocianatos monoméricos livres mas igualmente na limitação do crescimento exagerado das cadeias do pré polímero.¹⁰

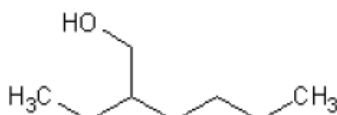


Figura 13 – Ilustração da estrutura molecular do 2-etil hexanol.

Catalisadores

Os catalisadores são utilizados com o objetivo de promover as duas principais reações que ocorrem: a reação entre os isocianatos e os grupos OH de humidade do ar e as reações entre os isocianatos e os grupos OH dos polióis. Existe uma grande variedade de catalisadores que podem ser utilizados: aminas terciárias, alifáticas ou aromáticas, e compostos organometálicos, sendo as aminas terciárias os catalisadores mais utilizados na produção das espumas de PU.⁵ Na formulação das espumas utilizadas neste estudo foi utilizado como catalisador o *2,2'-dimorpholinodiethyl ether* (DMDEE), que catalisa tanto a reação do isocianato com o poliól como com a água, como ilustrado na figura 14.

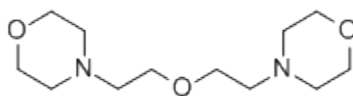


Figura 14 – Ilustração da estrutura molecular do DMDEE.

Tensioativos

Os tensioativos são compostos que, quando utilizados em espumas auxiliam o controlo do tamanho das suas células, estabilizando as bolhas formadas durante a nucleação. A maioria das espumas rígidas ou flexíveis utiliza tensioativos à base de silicone (organosiloxanos).⁵ Nas espumas produzidas para o estudo efetuado foi utilizado o Tegostab B8871, tensioativo à base de silicone.

Plastificantes

Os plastificantes permitem reduzir a viscosidade do polímero. O trietilfosfato, (TEP), e o tri (1-metil 2-cloro etil) fosfato, TCPP, são os dois plastificantes utilizados neste trabalho, que também atuam como retardantes de chama devido à presença de espécies fosfato e cloro. (figura 15 e 16)

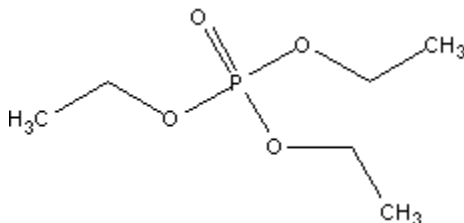


Figura 15 – Ilustração da estrutura molecular do TEP.

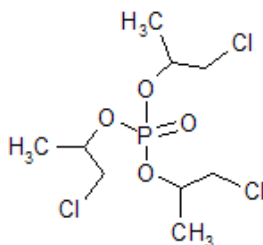


Figura 16 – Ilustração da estrutura molecular do TCPP.

Agentes de expansão

A produção de gás é essencial para a formação das espumas, esta produção pode ser efetuada através de dois processos: o processo químico, adição de compostos que reagem com os grupos isocianato para produzir CO₂, ou processo físico, adição de líquidos que não reagindo com os isocianatos, possuem um baixo ponto de ebulição e vaporizam devido à energia libertada durante a reação exotérmica de formação da espuma. As propriedades das espumas rígidas são bastante influenciadas pelo tipo e concentração do agente de expansão utilizado, para além do CO₂ resultante da reação água/isocianato.⁵ Os gases que se utilizaram nas formulações de espuma deste trabalho foram o dimetil éter (DME) e o gás de petróleo liquefeito (LPG, 70 % isobutano e 30 % de propano). O DME é especialmente utilizado por apresentar uma elevada capacidade de solubilidade no pré-polímero formado na lata, favorecendo a homogeneização da mistura pré-polimérica na lata.

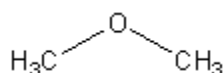


Figura 17 – Ilustração da estrutura molecular do DME.

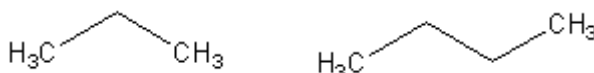


Figura 18 – Ilustração das estruturas moleculares do propano e do isobutano.

Retardantes de chama (FRs)

As espumas rígidas de PU, como todos os materiais orgânicos, são inflamáveis. Devido à sua utilização na construção civil no isolamento de edifícios, tem que respeitar a legislação vigente em termos de retardação da chama. Deste modo torna-se necessário adicionar FRs ao polímero.^{5,11}

Os FRs são materiais combustíveis que previnem ou retardam a queima do polímero, podendo interferir com vários processos envolvidos na combustão do polímero: aquecimento; pirólise; ignição; propagação da degradação térmica.¹²

1.5 Degradação térmica dos poliuretanos

A decomposição térmica dos PUs é um processo heterogêneo complexo e consiste em diversas reações de decomposição parcial. A decomposição térmica ocorre como resultado de múltiplos fenômenos químicos e físicos, não sendo dominado por um só processo.¹²

No geral, a degradação térmica dos PUs envolve três passos:

1º) libertação do material volátil;

2º) cisão e despolimerização, resultando na perda de massa e degradação das propriedades mecânicas do polímero;

3º) completa degradação térmica das cadeias que origina a mistura de hidrocarbonetos simples, CO, CO₂, HCN, metanol, acetonitrilo, acrilonitrilo, propionitrilo, pirrol, piridina, anilina, benzonitrilo, quinolina e fenilisocianato e um resíduo carbonáceo (*char*).¹² O resíduo carbonáceo consiste em compostos polinucleares, aromáticos à base de carbono e, dependendo da estrutura do PU, podem conter também heteroátomos, como O, N, P, S, Si resultando em regiões amorfas e/ou cristalinas.¹³

A temperatura inicial de decomposição das ligações de uretano depende da estrutura do isocianato e do polioli usado, bem como a composição dos produtos resultantes da decomposição, depende da estrutura química do PU em questão.^{12,14}

O mecanismo detalhado para a pirólise do PU sob atmosfera inerte, sugere que a sua decomposição começa a cerca dos 170 °C e intensifica-se aos 200 °C. Pode decompor-se em diisocianatos e polióis (1) ou aminas, olefinas e dióxido de carbono (2), predominando as reações de decomposição (1) devido à sua característica maior velocidade de reação.¹⁴

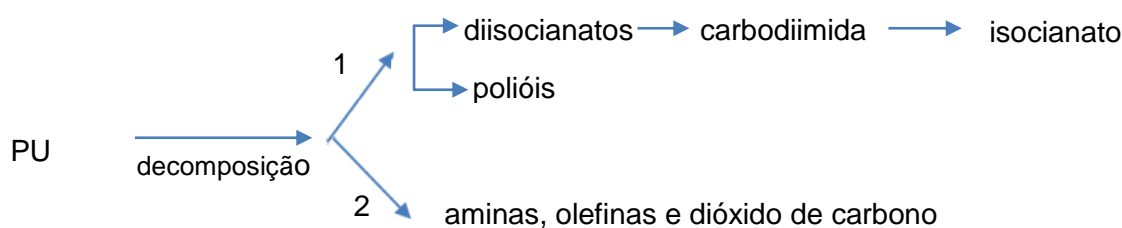


Figura 19 – Mecanismo de decomposição dos PUs.

Estudos efetuados referem que quanto mais fácil for a formação do uretano menos estável e mais fácil é de dissociar.^{12,13}

1.6 Retardantes de chama (FR)

A resistência à chama do PU depende não só da estrutura dos seus componentes, mas também do rácio NCO/OH, da densidade do material e da adição de alguns aditivos como os retardantes de chama.¹²

O mecanismo de ação dos FRs, ou seja, a sua interferência no processo de combustão, ocorre tanto na fase condensada (fase sólida) como na fase gasosa (zona da chama) por ação física, química ou por combinação de ambas as ações. Cada tipo de FR é caracterizado por um determinado mecanismo de ação, tal como a figura 20 ilustra.^{11,12}

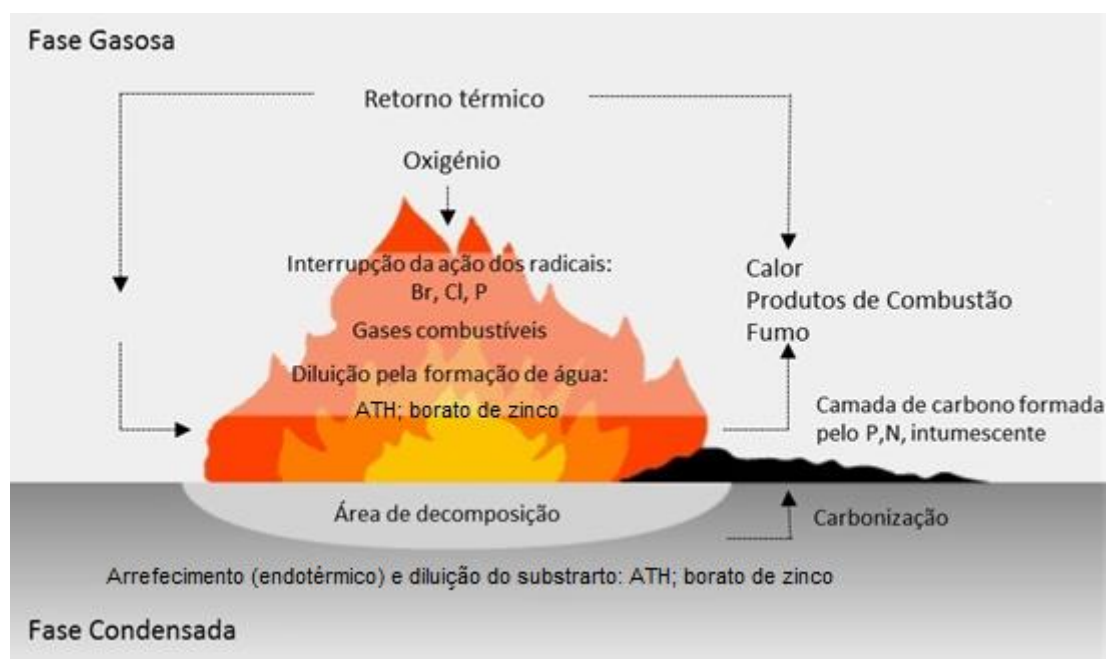


Figura 20 – Ilustração dos mecanismos de ação dos FRs.¹⁵

O processo de combustão pode ser retardado por ação física do seguinte modo:

- ✓ Por arrefecimento: Os retardantes de chama, que se decompõem por reações endotérmicas, arrefecem a combustão a temperaturas inferiores às requeridas para a ocorrência de pirólise;

- ✓ Formação de uma camada protetora: A fase condensada do substrato combustível (polímero) é isolada da fase gasosa por uma camada protetora sólida (resíduo carbonáceo) ou gasosa. O processo de retroalimentação térmica é retardado ou interrompido, o que causa o arrefecimento da fase condensada inibindo a pirólise. A camada protetora também reduz a transferência de gases combustíveis para a região de queima gasosa, o que contribui para a inibição das reações de combustão.

✓ Por diluição: A incorporação de aditivos que libertam gases inertes quando decompostos dilui os combustíveis na fase sólida e gasosa.¹¹

Por ação química, o processo de combustão pode ser retardado através de reações na fase gasosa ou na fase condensada:

✓ Reações na fase gasosa: O FR interrompe a ação dos radicais livres no processo da combustão. O processo exotérmico que ocorre na queima é assim interrompido, causando um arrefecimento do sistema como um todo, devido à diminuição da concentração de gases inflamáveis formados até eventualmente a sua completa extinção.

✓ Reações na fase sólida: O FR acelera o processo de fragmentação do polímero formando uma camada de carbono (resíduo carbonáceo) na superfície do PU a qual atuará como uma camada protetora. As propriedades protetoras dependem da estrutura física e química da camada de resíduo carbonáceo. Frequentemente a camada de resíduo carbonáceo formado na superfície produz uma matriz espumosa num processo denominado intumescência.^{11,12}

A combinação de FRs com diferentes modos de ação pode produzir efeitos complementares (soma dos efeitos individuais), sinérgicos ou antagônicos (respetivamente, maiores ou menores que a soma das suas ações individuais).¹¹

Um retardante de chama ideal deverá ter como propriedades:

- 1-Resistência à chama e redução a inflamabilidade acima de certo valor;
- 2-Termicamente estável às temperaturas de processamento dos polímeros;
- 3-Manter ou melhorar as propriedades mecânicas do PU;
- 4-Isenção de riscos para a saúde e ambiente;
- 5-Economicamente viável.¹²

Métodos de incorporação dos FRs nas espumas rígidas de PUs

Os principais métodos utilizados para incorporar os FRs são como compostos aditivos na formulação ou então como espécies reativas em que participam na formação dos PUs. Os retardantes de chama do tipo aditivo são incorporados no PU por mistura (meios físicos), o que pode resultar numa baixa compatibilidade, bem como degradar as propriedades mecânicas do polímero. Por outro lado, os retardantes de chama reativos são principalmente componentes orgânicos que têm uma funcionalidade de retardação de chama, bem como grupos funcionais ativos que podem formar ligações covalentes com os PUs.¹²

Os FRs reativos possuem as seguintes vantagens face aos FRs aditivos:

- a) Maior compatibilidade entre polímero e o FR;
- b) Menor degradação das propriedades mecânicas do PU;
- c) Possibilidade de serem usados em menores teores para atingir o mesmo grau de retardação de chama.¹²

1.6.1 Classificação dos retardantes de chama e mecanismos de ação

Os retardantes de chama podem ser classificados como: halogenados e isentos de compostos halogenados (HFFRs).

1.6.1.1 Halogenados

A eficácia dos retardantes de chama halogenados depende do halogéneo usado, aumentando segundo a ordem $F < Cl < Br < I$. Na prática, os halogéneos à base de flúor e iodo não são utilizados, pois o fluor possui fortes ligações com as moléculas de carbono o que o impede de se tornar um eficaz intercetor radicalar na fase gasosa. Por outro lado, o iodo estabelece ligações tão fracas com o carbono que basta um fornecimento de energia insignificante para que a ligação se quebre. Dos restantes halogéneos, o bromo é mais eficaz que o cloro, uma vez que possui ligações mais fracas ao carbono, o que lhe permite interferir de uma forma favorável num maior número de reações no processo de combustão.^{16,17,18}

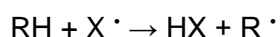
A sua interferência no processo de combustão é principalmente por ação química na fase gasosa onde interrompe o mecanismo de ação dos radicais livres, isto é, a quantidade de matéria combustível mantém-se constante, mas o calor libertado na combustão diminui.¹³

O seguinte esquema descreve as reações que ocorrem:^{13,16,17}

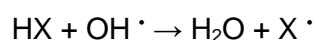
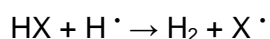
a. Libertação de radicais de halogéneo ($X \cdot = Cl \cdot$ ou $Br \cdot$) do retardador de chama RX:



b. A formação de hidróxidos de halogéneo (HX)



c. A neutralização de radicais ricos em energia



Os retardantes de chama halogenados (HFRs) são frequentemente utilizados por possuírem um baixo impacto sobre as características do polímero, sendo muito eficazes em quantidades relativamente baixas em comparação com outros FRs e são relativamente baratos. Em 2004, os FRs Bromados (BFRs) representaram aproximadamente cerca de 21% da produção mundial total de FRs, no entanto, alguns estudos mostraram que alguns destes compostos são tóxicos não só para o ambiente, mas também para a saúde pública, persistentes e bio acumuláveis em cadeias alimentares aquáticas e terrestres. O reconhecimento da toxicidade e persistência ambiental dos HFRs levaram a uma proibição da produção e da utilização de muitos destes compostos, tais como bifenilos polibromados (PBB) e vários difenil éteres bromados (BDES). Por isso, há uma crescente necessidade de substituição dos HFRs por retardantes de chama alternativos, livres de compostos halogenados (HFFRs) produzidos de preferência através de rotas sustentáveis.¹⁹

1.6.1.2 Retardantes de chama isentos de compostos halogenados (HFFRs)

Retardantes de chama com Fósforo (PFRs)

A gama de FRs baseados em compostos fosforados é extremamente vasta, entre eles incluem-se o fósforo vermelho, fosfatos inorgânicos, compostos à base de fósforo orgânico (fosfatos, fosfonatos e os fosfinatos).^{13,16,18} Um exemplo dos compostos à base dos fosfatos inorgânicos é o polifosfato de amónio (APP). O polifosfato de amónio é um sal inorgânico que se decompõe próximo dos 300 °C em ácido fosfórico e amónia.¹⁶

Os PFRs podem ser utilizados como aditivos ou como reagentes para a formação da matriz polimérica de PU, são conhecidos como sendo principalmente ativos na fase condensada alterando o percurso pirolítico do polímero e reduzindo a quantidade de gases combustíveis (por desidratação e formação de um resíduo carbonáceo são os principais modos de ação). A maior parte dos compostos à base de fósforo convertem-se em ácido fosfórico durante a decomposição térmica, que por condensação gera pirofosfatos e polifosfatos através da eliminação da água. Estes compostos podem catalisar a desidratação e provocar a formação de resíduo carbonáceo. A água libertada dilui a fase gasosa.^{13,16,18}

Em alguns casos, os retardantes de chama à base de fósforo podem volatilizar para a fase gasosa formando radicais ativos (PO_2^* ; PO^* e HPO^*) que atuam como captadores de radicais H^* e OH^* e catalisadores da recombinação de átomos de H^* a moléculas de H_2 .^{13,16,20}

No decorrer deste trabalho, este mecanismo será designado “fósforo”.

Retardantes de chama à base de Azoto

Um dos principais compostos à base de azoto orgânico utilizado como FR é a melamina e seus derivados. O uso de melamina não só melhora o retardamento do fogo mas também suprime a geração de fumos. Os FRs de azoto podem atuar na fase gasosa através da libertação de gases inertes (amónia, azoto) ou por reações de condensação na fase condensada.^{13,16}

A melamina é um composto cristalino termicamente estável, caracterizado por um ponto de fusão alto 345 °C que contém 67 % (m/m) de nitrogénio.^{13,16}

A temperaturas elevadas decompõe-se com a libertação de amoníaco que dilui o oxigénio e outros gases combustíveis conduzindo à formação de compostos termicamente estáveis conhecidos como *melam*, *melem* e *melon*. A formação destes compostos produz resíduos na fase condensada originando processos endotérmicos com efeitos de retardamento de chama.^{16,13}

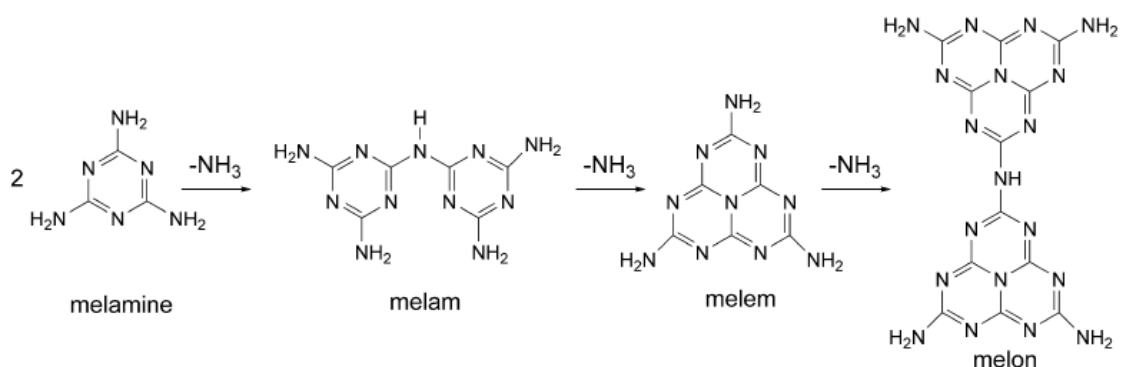


Figura 21 – Reações da decomposição térmica da melamina.¹⁶

A melamina pode formar sais termicamente estáveis com ácidos fortes: cianurato de melamina, fosfato de melamina, pirofosfato de melamina. Com o aumento da temperatura, os sais de melamina dissociam-se e a melamina recentemente formada volatiliza, sendo que uma grande proporção da melamina sofre uma condensação progressiva maior do que no caso da melamina pura. A ação dos sais é deste modo significativamente maior na fase condensada que a da melamina pura.¹⁶

No decorrer deste trabalho, este mecanismo será designado “azoto”.

Agentes intumescentes

Os FRs intumescentes são materiais que expandem quando expostos ao fogo ou ao calor. Durante a degradação térmica existe a formação de uma camada expandida, geralmente carbonizada, na superfície do polímero. Esta camada atua não só como uma barreira de isolamento, reduzindo a transferência de calor entre a fonte de calor e a superfície do polímero, como limita também a transferência de material combustível a partir do polímero em direção à chama, bem como a difusão de oxigênio para o material.¹⁶

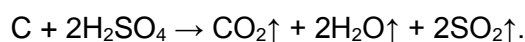
Geralmente, uma formulação intumescente requer três componentes:

1. Agente ácido: um ácido inorgânico, sal de ácido ou outro ácido que promove a desidratação do agente de carbonização;
2. Agente de carbonização: uma fonte de carbono que é desidratado pelo ácido para formar um resíduo carbonáceo (pentaeritritol, grafite etc...);
3. Agente de expansão que se decompõe e liberta gás, conduzindo à expansão do polímero e à formação de uma intumescência multicelular (melamina, ureia, guanidina etc...). O gás deve ser libertado durante a decomposição térmica do agente de carbonização, a fim de provocar a expansão da camada carbonizada.^{13,16}

O agente ácido tem de ser libertado a uma temperatura inferior à temperatura de decomposição do agente de carbonização e a sua desidratação deve ocorrer em torno da temperatura de decomposição do polímero. O polifosfato de amónio é o agente ácido mais utilizado.^{13,16,21}

Grafite expansível (EG)

A grafite expansível, como agente intumescente, é um composto derivado dos flocos de grafite em que moléculas de ácido sulfúrico são intercaladas entre as camadas de carbono.^{12,22,23} A reação de oxidação da grafite com o ácido sulfúrico a temperaturas altas é dada pela seguinte equação:



Os gases resultantes da reação causam a expansão do material e inibem a chama, atuando como uma barreira à transferência de massa e calor.^{12,22}

No decorrer deste trabalho, este mecanismo será designado “intumescente”.

Compostos à base de silício

A adição de pequenas quantidades de compostos à base de silício (silicones, sílica, organosilanos, silicatos...) ao polímero melhoram substancialmente o seu retardamento à chama, uma vez que quando expostos a temperaturas elevadas resultam numa camada inorgânica vítrea de sílica, protetora do polímero. Os silicones são compostos não halogenados, não corrosivos e que geram um fluxo mínimo de fumo quando expostos ao fogo, estes podem não só ser utilizados como agentes HFRs do tipo aditivo, como reativo. O mais comum é o polidimetilsiloxano.^{12,16,18}

Daqui em diante este mecanismo será designado por “silicone”.

Inorgânicos

Qualquer tipo de carga inorgânica, mesmo que inerte, pode influenciar a reação de combustão do polímero:

- reduzindo o teor de produtos combustíveis;
- modificando a condutibilidade térmica do material resultante e todas as suas propriedades termofísicas;
- alterando a viscosidade do material resultante.

Alguns exemplos de retardantes de chama inorgânicos são: o borato de zinco, hidróxido de alumínio, hidróxido de magnésio e óxidos de antimónio.¹⁶

Os retardantes de chama inorgânicos não evaporam sob a influência do calor decompõem-se endotermicamente, absorvendo a energia e consequentemente arrefecendo o polímero e reduzindo a formação de produtos de pirólise.

Desta reação são produzidos gases (H_2O e CO_2) que atuam como diluente da mistura dos gases combustíveis e podem promover a formação de uma camada cerâmica ou vítrea protetora.¹⁶

Borato de zinco

O borato de zinco é um FR eficiente possuindo as propriedades características de supressor de fumo e promoção da carbonização.^{24,25,26} A sua decomposição endotérmica ocorre entre 290 °C e 450 °C com libertação de água, ácido bórico e óxido de boro (B_2O_3). O B_2O_3 formado apresenta uma temperatura de amolecimento de 350 °C e um ponto de fusão aos 500 °C, a partir do qual há a formação de uma camada vítrea de B_2O_3 protetora do polímero.²⁵

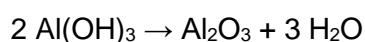
No caso de polímeros que contêm átomos de oxigênio, a presença do ácido de boro causa a desidratação, que conduz a formação de uma camada carbonizada. Esta camada serve de barreira ao calor e ao oxigênio e leva à redução da produção de gases combustíveis.²⁵ Dependendo das condições de reação, pode ser formada uma diversidade de compostos de boratos de zinco com diferentes razões molares de ZnO: B₂O₃: H₂O. A maioria dos boratos de zinco utilizados tem a seguinte fórmula molecular: 2ZnO.7H₂O.3B₂O₃, 2ZnO.3B₂O₃.3.5H₂O, 4ZnO.B₂O₃.H₂O, 2ZnO.3B₂O₃.3H₂O.²⁴

O borato de zinco é vulgarmente utilizado como retardador de chama multifuncional em combinação com outros sistemas de retardantes de chama halogenados ou isentos de compostos halogenados.²⁵

Daqui em diante este mecanismo será designado “borato de zinco”.

Trihidrato de Alumina ou hidróxido de alumínio (ATH)

Alguns estudos referem que o trihidrato de alumina também conhecida como hidróxido de alumínio é um bom FR e supressor de fumo em espumas de PU. A ATH é um composto não higroscópico, não corrosivo, não tóxico, estável à temperatura ambiente sendo constituído por uma alta porção de água (34 %). A decomposição da ATH ocorre a cerca dos 220 °C resultando em alumina (Al₂O₃) e H₂O, segundo a equação



A água libertada dilui os gases combustíveis, com consequente limitação do processo de combustão e supressão de fumos tóxicos. A alumina forma uma camada isolante ao fogo na superfície do polímero.¹⁸

Na formulação de PUs o ATH pode ser adicionado ao isocianato ou ao polioli. Uma vez que possui uma maior densidade, a viscosidade do composto a que ele está associado tende a aumentar.¹⁸

O ATH é frequentemente usado em combinação com outros compostos FRs de modo a reduzir-se a sua concentração na formulação. A sua sinergia com outros compostos também tem sido reportada.²⁷ O conceito de sinergia será explicado na seção seguinte.

Trióxido de antimônio (ATO)

O trióxido de antimônio, (ATO) Sb₂O₃ é utilizado como retardante de chama, mas quando usado isoladamente apresenta fraca eficiência. No entanto, quando usado em

conjunto com os retardantes de chama halogenados, bem como com borato de zinco e APP, apresenta um efeito sinérgico forte.

Sinergia

Por vezes, altos níveis de resistência ao fogo podem implicar a combinação de diversos FRs.¹⁶

A Sinergia é o fenómeno da combinação de dois ou mais aditivos de forma que o resultado dessa combinação seja maior do que a soma dos resultados que esses aditivos teriam individualmente. Este conceito é utilizado não só para otimizar as formulações de retardantes de chama mas, de igual modo, melhorar o desempenho de misturas dois ou mais aditivos.¹⁶

Como referido anteriormente, os FRs podem atuar tanto na fase gasosa como na fase condensada por ação física, química ou por combinação de ambas as ações. Os fenómenos sinérgicos podem ser obtidos de duas formas: combinação de FRs com mecanismos diferentes, tais como PFRs (formação de resíduo carbonáceo) combinados com FRs halogenados (ação na fase gasosa); ou pelo reforço do mesmo mecanismo, combinação de dois ou mais FRs com o mesmo mecanismo.¹⁶ Um exemplo de combinação de FRs com efeitos sinérgicos são os FRs à base de fósforo combinados com FRs à base de nitrogénio.

Na literatura existem diversos estudos sobre o efeito sinérgico de diversos retardantes de chama aplicados em espumas rígidas de poliuretano, são exemplos disso:

- ✓ **Jing Jin et al**²⁷, em 2014, estudaram o efeito sinérgico da EG combinado com ATH no retardamento de chama nas espumas rígidas de poli isocianato com PU (PIR-PUR);
- ✓ **M. Modesti et al**²², em 2002, verificaram que existe um efeito sinérgico entre a EG e o TEP;
- ✓ **M.Thirumal et al**²⁸, em 2008, verificaram a sinergia de ATH e fosfato de trifênilo (TPP) utilizando água como agente de expansão;
- ✓ **Hongyu Yang et al**²³, 2014, investigaram o efeito sinérgico entre EG e o hipofosfite de alumínio (AHP) na resistência à chama e as propriedades de degradação térmica.

1.6.2 Mercado Global dos retardantes de chama isentos de compostos halogenados (HFFRs)

O mercado global dos HFFRs deve alcançar 2,54 mil milhões de dólares em 2020, de acordo com um estudo recente da Grand View Research, Inc. A preocupação com a saúde humana e o ambiente tem levado muitos países a proibirem o uso de compostos halogenados como retardantes de chama. Estes regulamentos e legislações são fatores-chave que incentivam a procura de FRs isentos de halogéneo. A Taxa de Crescimento Anual Composta (CAGR) estimada para a receita do mercado é de 8,2 %.²⁹

As principais conclusões do estudo sugerem:

✓ O mercado global dos HFFRs deverá atingir 2013, 9 mil toneladas, crescendo a uma CAGR estimado de 7,3 % entre 2014-2020 em termos de volume.

✓ Os FRs com base nos compostos de fósforo deverão gerar mais de 50 % da receita global do mercado, crescendo a uma CAGR estimada de 8,3 % até 2020.

✓ A América do Norte, tal como em 2013, era um consumidor dominante de HFFRs com mais de 40 % de participação de volume e é esperado que continue esta tendência com uma CAGR de 7 %.²⁹

2 Procedimento Experimental

2.1 Preparação das latas

A formulação da espuma de PU divide-se em três componentes: componente A, constituído por uma mistura de polióis e aditivos, componente B constituído pelo isocianato em excesso, mais o retardante de chama e o componente C constituído pelos gases expansores.

A primeira etapa na preparação das latas de espuma de PU consiste em determinar da formulação a ser testada. A empresa Greenseal Research, Lda possui para isso uma folha de cálculo denominada *Foamcalc*.

A *Foamcalc* possui uma base de dados que nos permite seleccionar primeiramente os reagentes que iremos utilizar bem como as suas quantidades (caso os reagentes não se encontrarem na base dados é possível acrescentar). Seleccionados os reagentes e a quantidade de FR a testar, insere-se o valor de rácio NCO/OH pretendido, neste estudo foi utilizado o rácio 3,25. Por último, define-se o número e o volume das latas a serem utilizadas.³⁰

A etapa seguinte será a preparação dos componentes A e B. Em primeiro lugar prepara-se o componente B. Num mesmo recipiente bem seco com o volume adequado pesa-se o isocianato e o retardante de chama, em quantidades pré-estabelecidas através da *Foamcalc*. Mistura-se posteriormente com a ajuda de um agitador mecânico de forma a garantir homogeneização da mistura. Se o valor de OH do retardante de chama for conhecido segue-se a preparação do componente A, caso contrário terá que se deixar reagir o isocianato com o retardante de chama e ir medindo o conteúdo de NCO até este valor ser constante. Nesse caso introduz-se este novo valor de NCO na *Foamcalc* que nos indicará as quantidades de componentes A, B e C corrigidas para este valor. A preparação do componente A faz-se de maneira semelhante ao componente B. Pesam-se todos os componentes num mesmo recipiente submetendo-se posteriormente a mistura a uma agitação mecânica para homogeneização.³⁰

Com os componentes A e B previamente preparados introduz-se a quantidade determinada de componente B em todas as latas pré-estabelecidas, seguindo-se a introdução do componente A isoladamente lata a lata. Esta adição terá que ser efetuada com alguma rapidez pois o isocianato começa a reagir imediatamente com os grupos hidróxilo dos polióis. Estando o componente A e B na lata segue-se a sua selagem, posicionando-se a válvula no topo da lata e cravando-a. Ao efetuar-se o cravamento da

válvula é importante garantir que este é bem efetuado de forma a evitar fugas de gás pela válvula. Por último, adicionam-se os gases de expansão LPG e DME em quantidades pré estabelecidas. Para isso é necessário pressionar a válvula contra o bocal da bureta onde se encontram os gases em estado liquido. Primeiro adiciona-se o LPG seguindo-se do DME. Efetuada a adição agita-se vigorosamente a lata durante cerca de 1 minuto de forma a homogeneizar a mistura. Efetua-se a adição do componente A e C de igual forma para as restantes latas a preparar. Após este procedimento deixa-se repousar as latas à temperatura ambiente durante 24 horas de forma a garantir que todas as reações estão concluídas.³⁰



Figura 22 – Ilustração das latas preparadas.

2.2 Medição da concentração de NCO (grupos isocianato)

A determinação do teor de NCO, numa formulação de espuma de PU, num pré-polímero ou qualquer outra mistura à base de isocianatos, destina-se à quantificação o teor de grupos de isocianato livres, ou seja os grupos de isocianato que não reagiram. Esta determinação é efetuada através da prévia reação dos grupos de NCO com um excesso de dibutilamina formando ureia.³¹

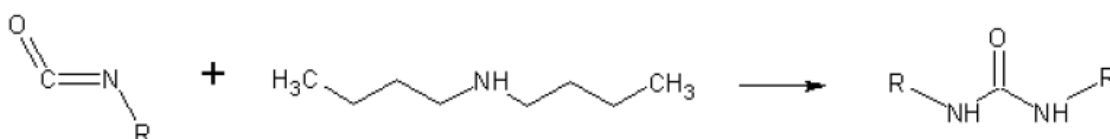


Figura 23 – Reação de um isocianato com dibutilamina, com formação de ureia.

Posteriormente, a dibutilamina que não reagiu é titulada com ácido clorídrico 1N usando-se como indicador o azul de bromofenol. O ponto de viragem é atingido quando a cor azul da solução passa a amarelo.

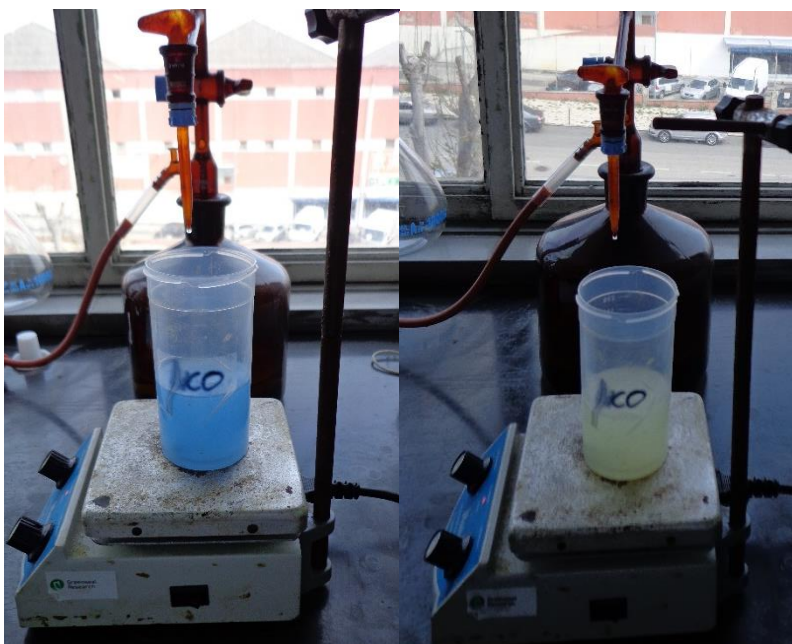


Figura 24 – Ponto de viragem obtido na titulação da dibutilamina com o ácido clorídrico.

Através deste método o teor de NCO é quantificado em percentagem mássica pela seguinte fórmula:^{31.32}

$$\% \text{ NCO} = \frac{(V_b - V_a) \times 4,2}{m}$$

V_a – Volume de ácido consumido na titulação do ensaio da amostra (mL)

V_b – Volume de ácido consumido na titulação do ensaio em branco (mL)

m – massa da amostra (g)

2.3 Testes e Avaliação das espumas

2.3.1 Teste rápido

A primeira avaliação a ser efetuada é a medição do débito da espuma, caudal de espuma que sai da lata (g/s). Para isso a lata é previamente colocada durante cerca de 4 h no frigorífico a 5 °C de modo a garantir uma homogeneização de temperatura em todo o seu conteúdo. Após este período, retira-se a lata do frigorífico, enrosca-se o adaptador e mede-se a **taxa de agitação**.³³

A **taxa de agitação** consiste em agitar a lata vigorosamente para se sentir o grau de agitação, dependendo da viscosidade do pré-polímero no interior da lata. Este parâmetro é avaliado logo na primeira ou segunda agitação da lata, pois o pré-polímero vai passando de líquido a espuma com as sucessivas agitações impossibilitando a sua averiguação. A avaliação da formulação é feita numa escala de -5 a 5 (com intervalos de uma unidade), em que 5 corresponde a um material muito fluido dentro da lata e -5 a um material quase sólido dentro da lata.³³

A lata é de seguida pesada e a espuma dispensada pressionando o adaptador para a válvula totalmente aberta em cima de um papel previamente pesado colocado em cima da balança entre 3 e 10 segundos (o tempo varia consoante a espuma se apresentar mais ou menos fluida). Aponta-se o valor do peso de espuma sobre o papel e pesa-se também a lata com o adaptador, após dispensar a espuma.

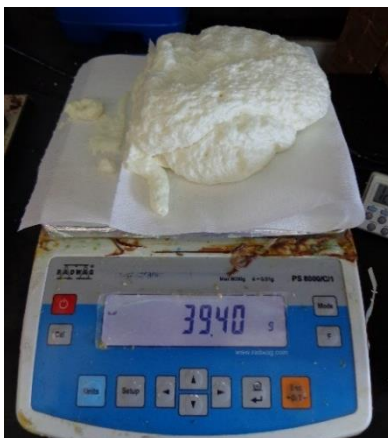


Figura 25 – Medição do débito da espuma.

Este processo não deve ultrapassar 1 minuto fora do frigorífico, ou seja, para que a temperatura dentro da lata não ultrapasse-se os 5 °C.³³ O valor do débito da espuma é calculado através da seguinte equação:

$$\text{Débito da espuma (g/s)} = \frac{(\text{massa}_{\text{papel + espuma}} - \text{massa}_{\text{papel}})}{\text{tempo do débito}}$$

O débito mínimo aceitável é cerca de 3,5 g/s para uma lata de 375 mL.

Após a medição do débito efetuaram-se os testes de avaliação da qualidade das espumas, quando dispensadas quer em papel quer em molde a 5 °C e 23 °C. A 5 °C foram dispensadas duas linhas de espuma no papel uma menor 10 cm e uma maior 50 cm e também uma linha no molde (50 x 22 x 11 cm) previamente forrado com papel (figura 26). O papel e o molde encontravam-se dentro do frigorífico. Aquando da saída da espuma é necessário ter o cuidado de as linhas serem o mais direito possível tendo em atenção não deixar sair a espuma nem muito depressa nem muito devagar.³³



Figura 26 – Espuma dispensada no papel e no molde.

Após a dispensa de espuma a 5 °C em papel, monitorizou-se o comportamento da espuma durante o primeiro minuto. Durante este tempo observou-se a contração da espuma e o escoamento da espuma.³³

O **encolhimento da espuma** é o encolhimento da frente da espuma após a espuma ter sido dispensada nos primeiros minutos. A sua avaliação é feita igualmente numa escala de -5 a 5, em que um 5 equivale à não alteração da espuma após ser dispensada, em oposto -5 corresponde ao encolhimento da espuma como se esta secasse ao ponto de quase desaparecer.³³

Por outro lado o **escoamento da espuma** ocorre quando esta é tão fluída que não retém a sua forma, correspondendo a um abaixamento da espuma com aumento de diâmetro, após ser dispensada. Este fenómeno deve-se ao pré-polímero presente na lata não ser suficientemente reticulado e viscoso e após a sua dispensa a espuma formada não é firme, ocorrendo o seu escoamento. A avaliação das espumas é feita numa escala de -5 a 5, em que o valor de 5 corresponde à não alteração da espuma após ser dispensada, enquanto -5 corresponde ao alastramento da espuma pelo papel como se dum líquido viscoso se tratasse. (figura 27)³³



Figura 27 – Ilustração do escoamento da espuma.

A fim de se solucionar este problema é necessário aumentar a viscosidade da espuma, por exemplo através da reticulação das cadeias poliméricas. Para tal pode-se usar uma mistura de polióis com maior funcionalidade, menor quantidade de plastificantes, um rácio NCO/OH menor, e/ou uma menor quantidade de gases expansores na formulação.³³

Na linha mais pequena dispensada no papel mediu-se a propriedade chamada de friabilidade. **A friabilidade** mede-se aplicando uma pressão sobre a espuma (pressionando com o dedo indicador), se a espuma não sofrer alteração corresponde a uma classificação de 5, se a espuma se desfizer em pó é atribuído o valor de -5. O fenómeno de friabilidade ocorre mais frequentemente quando a espuma é dispensada a baixas temperaturas, pois devido á cristalização de grupos livres de NCO existe um atraso na reação de cura. Aumentando a quantidade de plastificante na formulação ou utilizar polióis com maior peso molecular e baixa funcionalidade é possível solucionar este fenómeno. Esta avaliação foi realizada ao final de 1 h, 2 h e 24 h após a espuma ser dispensada no papel a 5 °C.³³



Figura 28 – Ilustração da friabilidade na espuma.

Após se terem efetuado todas as dispensas de espuma a 5 °C, deixou-se a lata à temperatura ambiente para que no dia seguinte se efetuassem os testes, em papel e

molde, a 23 °C. Nos testes efetuados a 23 °C o modo de dispensa e as propriedades avaliadas são as mesmas que as realizadas a 5 °C.

2.3.2 Avaliação da espuma

Após 24 h da dispensa das espumas prepararam-se as amostras para a avaliação. Na linha de espuma de maior comprimento (50 cm) cortou-se uma amostra, onde a espuma se encontra uniforme com cerca de 10 a 15 cm de comprimento, e efetuou-se um corte no centro da espuma para que se possa abrir a amostra e proceder à avaliação da espuma no seu interior. O mesmo processo é efetuado nas amostras dispensadas no molde. A avaliação das espumas é feita numa escala de -5 a 5, em que 5 é o ideal.³³

As propriedades avaliadas são: bolhas de vidro, contração na cura, estrutura celular, vazios e furos, buracos na base, tira de cura e colapso celular.

As **bolhas de vidro** são bolhas facilmente reconhecidas na superfície da espuma pelo seu brilho tipo vidro (figura 29). Este fenómeno está relacionado com a solubilidade do gás na espuma que aumenta para temperaturas mais baixas. Aquando da saída da espuma através do adaptador já existe alguma expansão da espuma no seu tubo. O contacto da espuma com o tubo pode provocar a coalescência das células na superfície da espuma, formando as bolhas de vidro. De forma a minimizar a ocorrência deste fenómeno, pode-se aumentar a quantidade de silicone, diminuir o rácio NCO/OH e reduzir o peso molecular da mistura de polióis. A propriedade é avaliada, para espumas em molde e papel a 5 °C e 23 °C.³³

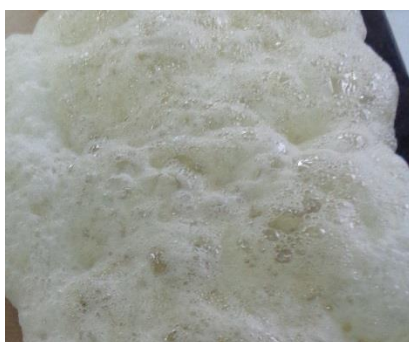


Figura 29 – Ilustração de bolhas de vidro existente nas espumas.

A **contração na cura** é a contração que ocorre na espuma após a cura como ilustrado na Figura 30. Durante o processo de cura existe a formação de CO₂, responsável pela expansão da espuma. Quando a difusão do CO₂ para o ar ocorre mais rapidamente do que a velocidade de difusão do ar para as células da espuma forma-se

um diferencial de pressão e consequente contração da espuma. Este problema pode ser solucionado usando polióis com maior funcionalidade, o que permite aumentar a reticulação no pré-polímero dentro da lata, diminuir a quantidade de plastificante e silicone e/ou aumentar o rácio NCO/OH. Esta propriedade avaliou-se em molde e papel, a 23 °C e 5 °C.³³

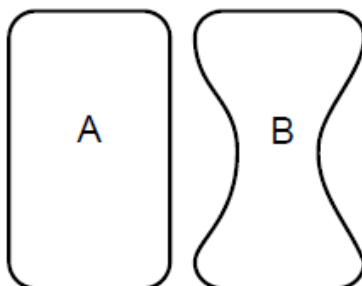


Figura 30 – Ilustração de uma espuma sem contração (A) e espuma com contração (B).

O **empenamento** é a contração de cura obtida quando a espuma é dispensada no papel adotando uma forma côncava ou convexa.³³

A **estrutura celular** está relacionada com a dimensão e distribuição das células na espuma (figura 31). De forma a melhorar a estrutura celular da espuma pode-se: usar menor quantidade de plastificante na formulação diminuindo a possibilidade de as células colapsarem, usar maior quantidade de silicone contribuindo para a estabilidade da espuma evitando a coalescência celular. Embora o uso de uma grande quantidade de agente expensor aumentar o tamanho médio das células, ao se aumentar a quantidade de gás DME na formulação aumenta-se a miscibilidade do dispersante no pré-polímero, conduzindo assim a células de menor dimensão. Esta propriedade avaliou-se em molde e papel, a 23 °C e 5 °C.³³



Figura 31 – Ilustração da estrutura celular, células grandes.

Os **Vazios e furos** não são mais que bolsas de gás produzidas após a dispensa da espuma que permanecem dentro da espuma após a sua cura como é possível observar na figura 32. A fraca miscibilidade entre o gás expansor e o pré-polímero aliada a uma má agitação da lata antes da dispensa da espuma leva à ocorrência de vazios e furos na espuma. Para solucionar este problema é necessário na formulação da espuma utilizar uma mistura de polióis com elevada funcionalidade. Esta propriedade foi avaliada em molde e papel a 5 °C e 23 °C.³³

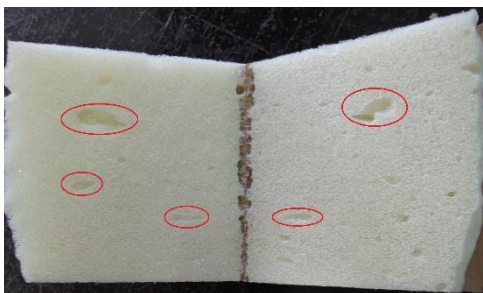


Figura 32 – Ilustração de vazios e furos na espuma.

Os **Buracos na base** são buracos existentes na base da espuma, i.e., na interface espuma/substrato como se pode observar na figura 33. Numa superfície irregular como o papel, o gás é aprisionado nas irregularidades do papel, causando buracos na base da espuma. A fim de minimizar este problema deve-se humidificar com água o substrato antes da dispensa da espuma. Pode-se também utilizar uma mistura de polióis com elevada funcionalidade, menor quantidade de plastificante, menor rácio NCO/OH e menor quantidade de gás expansor. Pode-se também aumentar a quantidade de catalisador na formulação, que conduz a um aumento de pressão na espuma, reduzindo assim os buracos na base. A presença de uma grande quantidade de buracos na base resulta numa fraca adesão da espuma ao substrato. Esta propriedade avaliou-se em espumas dispostas em papel e molde, a 5 °C e 23 °C.³³



Figura 33 – Ilustração dos buracos na base da espuma.

A **tira de cura e o colapso celular** são zonas rígidas e compactas da espuma, que resultam da coalescência das células no interior da espuma. O colapso celular é caracterizado pela presença de buracos profundos, sendo uma forma acentuada de tira de cura que observamos na figura 34. Resultado de um processo de cura lento, ou das paredes das células serem demasiado finas ou frágeis. A morosidade do processo de cura pode dever-se à baixa humidade do ar, ou à presença de uma grande quantidade de catalisador na formulação, que ao acelerar a formação da película na espuma impede a entrada de humidade. Por outro lado, o uso de plastificante em grande quantidade torna a membrana das células mais fraca, provocando coalescência celular, pelo que é aconselhável a utilização de pouco plastificante na formulação. A adição de silicone evita a coalescência das células no interior da espuma.

Esta propriedade avaliou-se em espumas em molde e papel, a 23 °C e 5 °C.³³



Figura 34 – Ilustração da tira de cura.

2.4 Teste de envelhecimento acelerado

O **teste de envelhecimento** acelerado tem como objetivo testar a estabilidade do pré-polímero na lata, ou seja, a sua viscosidade. Para isso foi necessário manter as latas na estufa a 45 °C durante 12, 26 e 52 dias equivalendo a 3, 6 e 12 meses a 23 °C respetivamente. As elevadas temperaturas promovem o envelhecimento do pré-polímero contido dentro da lata correspondendo 1 dia à temperatura de 45 °C a 7 dias a 23 °C.

2.5 Teste de queima

O **teste de queima** é realizado segundo a norma DIN-4102, parte 1 de 1998, o que consiste na exposição de uma amostra a uma chama calibrada durante 15 s.³⁴

As amostras, para se executar este teste são obtidas dispensando a espuma a testar num molde de placas de gesso constituído por duas placas de gesso dispostas paralelamente separadas por duas cunhas de madeira em cada uma das extremidades presas por grampos estando a base do molde forrada com papel, conforme se ilustra na figura 35.³⁵

Após o molde estar preparado borriça-se a sua base e as paredes interiores laterais com água, é efetuada uma primeira saída de espuma uniforme de modo a garantir que a totalidade da base está preenchida. Aguarda-se cerca de 2 minutos e borriça-se novamente o molde com água. Aguarda-se cerca de 2 minutos novamente e aplica-se uma segunda camada por cima da primeira tendo o cuidado de esta também ficar uniforme. Após 2 minutos borriça-se uma última vez a espuma com água e deixa-se a espuma a curar por 14 dias à temperatura ambiente. Este período é necessário para assegurar que os gases inflamáveis migram através da estrutura celular sendo totalmente libertados da espuma.³⁵



Figura 35 – Molde preparado (esquerda), espuma dispensada no molde (direita).

Passados os 14 dias e retirados os grampos e as cunhas corta-se o molde, utilizando uma serra tico - tico, de modo a se obterem 6 amostras com 19 cm de comprimento e 5 cm de largura. As amostras são posteriormente aspiradas, para remoção de partículas de gesso e pó que possam conter, e são marcadas, com o auxílio de um marcador, três linhas (5 cm, 10 cm e 15 cm).



Figura 36 – Amostra, provete, da espuma para o teste de queima.

A amostra é então colocada no suporte que a câmara de queima possui, e inicia-se o teste colocando a amostra em contacto com uma chama previamente calibrada com um distanciamento da chama de 2 cm, durante 15 segundos. O caudal de ar dentro da câmara varia entre 0,6 e 0,8 cm/s e utiliza-se o propano como gás de queima.^{34,35}



Figura 37 – Câmara de queima (esquerda), amostra a ser queimada (direita).

Para a espuma testada obter uma classificação B2, em nenhum instante dos 15 segundos em que decorre o teste a altura da chama poderá ultrapassar os 15 cm. Se essa altura for ultrapassada para algum dos 5 provetes da mesma formulação em teste, a espuma dessa formulação é classificada de B3 (facilmente inflamável).^{34,35}

2.6 Análise termogravimétrica (TGA) / Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica analítica que mede a variação do peso de uma pequena amostra em função do tempo ou temperatura e, por isso fornece uma descrição quantitativa da estabilidade térmica do material e da quantidade do correspondente resíduo. A medição é normalmente efetuada numa atmosfera de N₂/hélio/árgon ou em ar, O₂, de modo a estudar-se a estabilidade térmica dos materiais numa atmosfera inerte ou para estudar a sua estabilidade termo-oxidativa, respetivamente. A análise pode ser efetuada a uma temperatura constante (isotérmico), onde a amostra é submetida a uma temperatura pré-estabelecida por um determinado tempo, ou a uma temperatura variável, em que a temperatura é pré-programada de modo a aumentar linearmente em relação ao tempo. A amostra é colocada no cadinho e este é conduzido a um forno aquecido eletricamente contendo um termopar que mede a temperatura com precisão. Uma vez que o instrumento regista o peso da amostra em relação ao tempo, este tem que possuir um elevado grau de precisão nas medições que efetua, tais como o peso (ou massa m/m%), de temperatura (T), variação de temperatura (ΔT) e do tempo (t). Os dados podem ser apresentados em termos de variação % massa residual vs T ou t, conhecido como um termograma TGA. ¹²

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é igualmente uma técnica de análise térmica que regista, em função da temperatura, o fluxo de energia calorífica respetivo às transições nos materiais. É um método de variação entálpica, em função da temperatura. É medida a diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma substância e um material de referência, enquanto ambas as amostras são submetidas a um mesmo programa de aquecimento ou arrefecimento. Estas medições fornecem dados qualitativos e quantitativos relativos aos processos endotérmicos e exotérmicos, possibilitando adquirir informações alusivas a alterações de propriedades físicas e/ou químicas. ³⁶

2.7 Síntese do retardante de chama PAHEDE

As fosforamidas são uma classe de compostos organofosforados que possuem um grande potencial como retardantes de chama, são relativamente baratos de fabricar, são pouco voláteis, têm boa estabilidade térmica e como possuem na sua constituição fósforo produzem resíduo carbonáceo durante o processo de queima, podendo ser aplicados em vários polímeros.³⁷

Neste estudo foi sintetizado o composto n-2(-hidróxi etil) dietilester, uma fosforamida secundária, designado por PAHEDE.

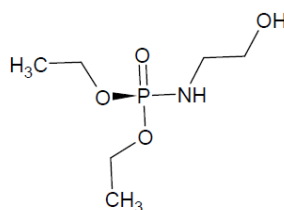


Figura 38 – Ilustração da estrutura molecular do PAHEDE.

Procedimento Experimental

Os reagentes utilizados para esta síntese foram o dietil fosfito, tetrahydrofurano (THF) e tetracloreto de carbono (CCl₄), adquiridos na Sigma Aldrich, bem como a etanolamina e a trietilamina (TEA) que foram adquiridos na Alfa Aesar.

A síntese do PAHEDE foi efetuada da seguinte forma:

1- Num balão de três tubuladuras coloca-se 0,1 mol de dietil fosfito e 0,1 mol de tetracloreto de carbono (CCl₄) misturado com 200 mL de tetrahydrofurano (THF). A mistura é posteriormente arrefecida a 0°C com gelo.

2- Uma mistura de 0,1 mol de etanolamina e 0,1 mL de trietilamina (TEA) é dissolvida em 50 mL de tetrahydrofurano (THF). Esta solução é adicionada gota a gota durante 30 minutos à solução preparada anteriormente com agitação. A temperatura da reação deve permanecer entre 0 °C e 5 °C durante adição das amins.

3- Após a adição das amins estar completa, a reação de mistura é mantida à temperatura ambiente durante a noite com agitação.

4- A solução resultante é filtrada para remover o sal *hydrochloride triethylamine*.

5- O PAHEDE é obtido removendo o solvente (THF) sob vácuo.

Após a síntese da fosforamida é necessário confirmar a existência da sua estrutura no produto final, para isso analisou-se uma amostra através da Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

A espectroscopia RMN³⁸ é uma técnica analítica que nos permite determinar a quantidade e o tipo de grupos químicos existentes num composto, sendo importante na determinação da sua estrutura molecular. Alguns núcleos atômicos, tais como ¹H, ¹³C, ¹⁹F ou ³¹P, quando submetidos à ação de um campo magnético forte absorvem radiação eletromagnética na região das radiofrequências. A frequência exata em que ocorre a absorção não só depende da natureza do núcleo em estudo mas também do ambiente químico onde se inserem. Através desta análise é obtido um gráfico que ilustra a frequência (ppm) versus a intensidade de radiação absorvida, o espectrómetro de RMN. A intensidade de radiação absorvida é diretamente proporcional à concentração desses núcleos.

3 Resultados Experimentais e discussão

3.1 Formulação base isenta de compostos halogenados

A primeira etapa do trabalho experimental consistiu em identificar e substituir na formulação base da espuma, os compostos halogenados por compostos isentos de halogéneo, resultando numa formulação isenta dos mesmos. Para isso foi necessário substituir o composto TCPP por TEP, mantendo o valor Total eq NCO/eq OH igual a 3,25. De forma a verificar se esta substituição tinha influência no débito, qualidade e resistência à chama da espuma resultante, foram produzidas latas com a formulação contendo TCPP, designada por 456, e latas com formulação contendo TEP, designada por 456*.

Seguidamente são apresentados os débitos das espumas obtidos ao longo dos 12 meses (teste de envelhecimento acelerado), para as formulações 456 e 456*.

Tabela 1 – Débito da espuma ao longo de 12 meses, para as formulações 456 e 456*.

Formulação	Débito (g/s)			
	0 Mês	3 Mês	6 Mês	12 Mês
456	4,7	4,4	4,7	2,7
456*	4,8	5,0	6,2	4,3

Através da tabela 1 e correspondente figura 39, verifica-se que a formulação 456* possui sempre um débito superior ao da formulação 456, o tempo de prateleira da formulação 456* é de 12 meses e da formulação 456 é de 9 meses. Concluimos assim que esta substituição melhorou não só o débito mas também aumentou 3 meses o tempo de prateleira da espuma.

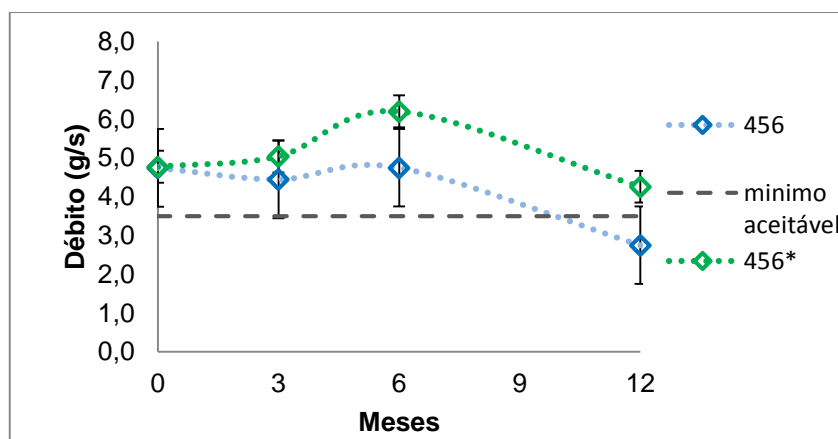


Figura 39 – Débito da espuma ao longo de 12 meses, para as formulações 456 e 456*.

A tabela 2 possui a avaliação das propriedades das espumas resultantes do uso de TCPP, 456, e do uso de TEP, 456*. Os valores apresentados resultam da média aritmética dos valores obtidos na avaliação das espumas durante o processo de envelhecimento (0, 3, 6 e 12 meses). Para uma análise mais fácil da tabela foi adotada a cor vermelha para valores entre -5 e 1 e a cor amarela para o valor 2. Para valores superiores ou iguais a 3 admite-se que a espuma apresenta uma boa qualidade.

Tabela 2 – Avaliação das espumas para as formulações 456 e 456*.

Formulação		456		456*	
Papel	Temperatura	23 °C	5 °C	23 °C	5 °C
	Taxa de Agitação	4	3	4	4
	Encolhimento da Espuma	5	5	5	5
	Escoamento da Espuma	5	5	5	5
	Friabilidade 1 hr	5	5	5	5
	Friabilidade 2 hr	5	5	5	5
	Friabilidade 24 hr	5	5	5	5
	Bolhas de Vidro	5	4	5	5
	Contração na Cura	4	5	5	5
	Estrutura Celular	5	5	5	5
	Vazios e Furos	4	4	3	3
	Buracos na Base papel	-2	-1	-2	-2
	Colapso Celular	5	5	5	5
	Tira de Cura	5	5	5	5
	Molde	Contração da Espuma	3	4	3
Bolhas de Vidro		4	4	4	4
Estrutura Celular		5	5	5	5
Vazios e Furos		3	4	3	3
Buracos na Base		1	2	-1	0
Colapso Celular		5	5	5	5
Tira de Cura		4	4	4	4

Através da tabela 2 verifica-se que ambas as espumas produzidas apresentam boa qualidade, à exceção da presença de buracos na base da espuma, quer em papel quer no molde. Este problema pode ser minimizado ou mesmo anulado se molharmos o papel antes de efetuar a dispensa da espuma, como ilustrado na figura 40.

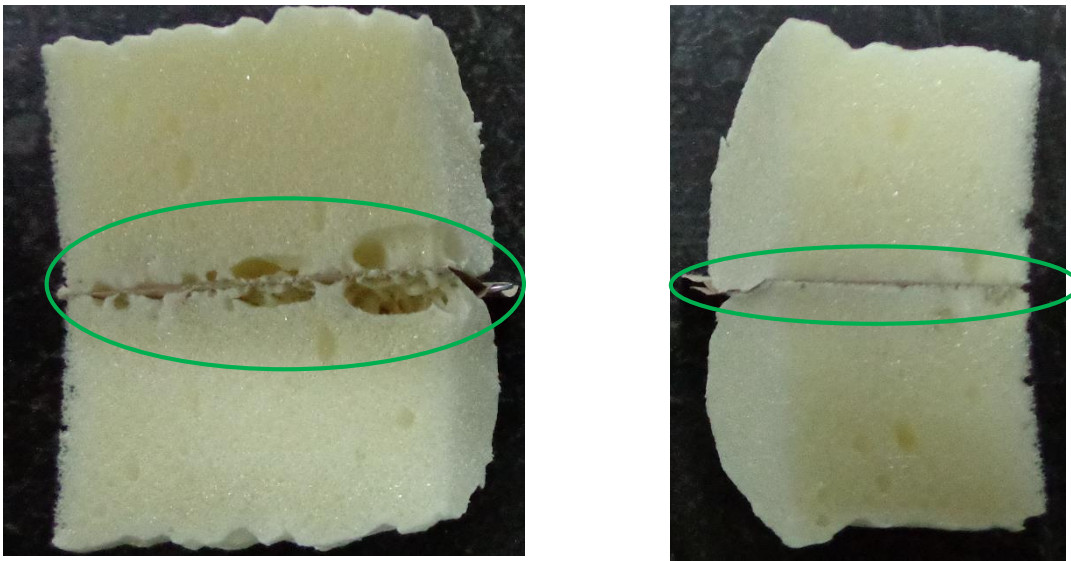


Figura 40 – Espuma dispensada com o papel seco (lado esquerdo), com o papel molhado (lado direito).

Pela tabela 2 e a figura 41, verifica-se que à temperatura de 5 °C as formulações 456 e 456* apresentam algumas diferenças. A taxa de agitação é superior na espuma da formulação 456*, este facto poderá explicar o seu débito ser maior. Os buracos na base têm uma pior classificação na espuma 456*, quer em papel quer molde, bem como os vazios e os furos em molde.

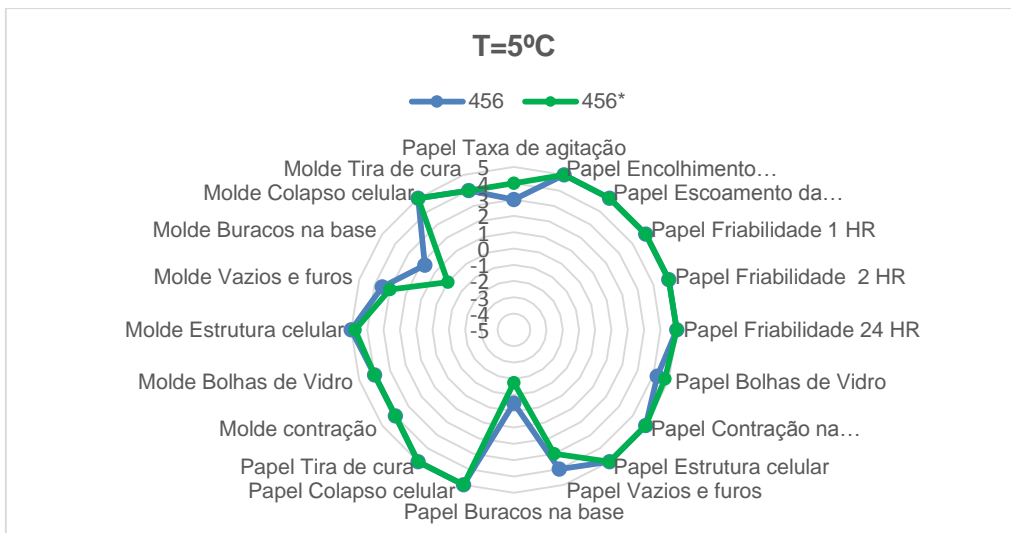


Figura 41 – Gráfico aranha da qualidade da espuma a T=5 °C para as formulações 456 e 456*.

Através da tabela 2 e da figura 42 verifica-se que a 23 °C os buracos na base no molde e os vazios e furos no papel possuem uma pior classificação na espuma 456*, no entanto a contração da espuma no papel é menor.

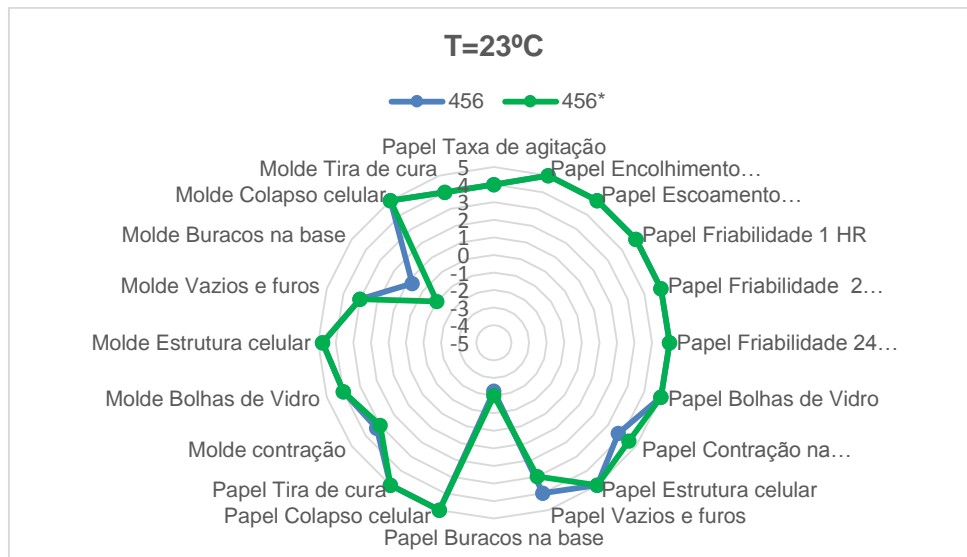


Figura 42 – Gráfico aranha da qualidade da espuma a T=23 °C para as formulações 456 e 456*.

Através da tabela 3 verifica-se que os resultados obtidos no teste de queima para ambas as formulações é o mesmo. No entanto, há que notar que a indicação dos 23 cm corresponde à altura máxima que se consegue visualizar na gravação do teste de queima, para ambas as formulações a chama ultrapassa esse valor. Podemos afirmar sim, que a altura da chama para ambas as formulações ultrapassa os 23 cm e, portanto, são altamente inflamáveis. Nem o TEP, nem o TCPP, por si só, e nas quantidades utilizadas nestas formulações são suficientes para obter uma classificação B2 (altura da chama inferior a 15 cm)

Tabela 3 – Alturas da chama obtidas para as formulações 456 e 456*.

Formulação	Provete					Média (cm)
	1	2	3	4	5	
456	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
456*	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0

De modo a compreender melhor o resultado da modificação do composto TCPP por TEP na degradação térmica do PU, foram obtidos os respectivos termogramas, como demonstra a figura 43.

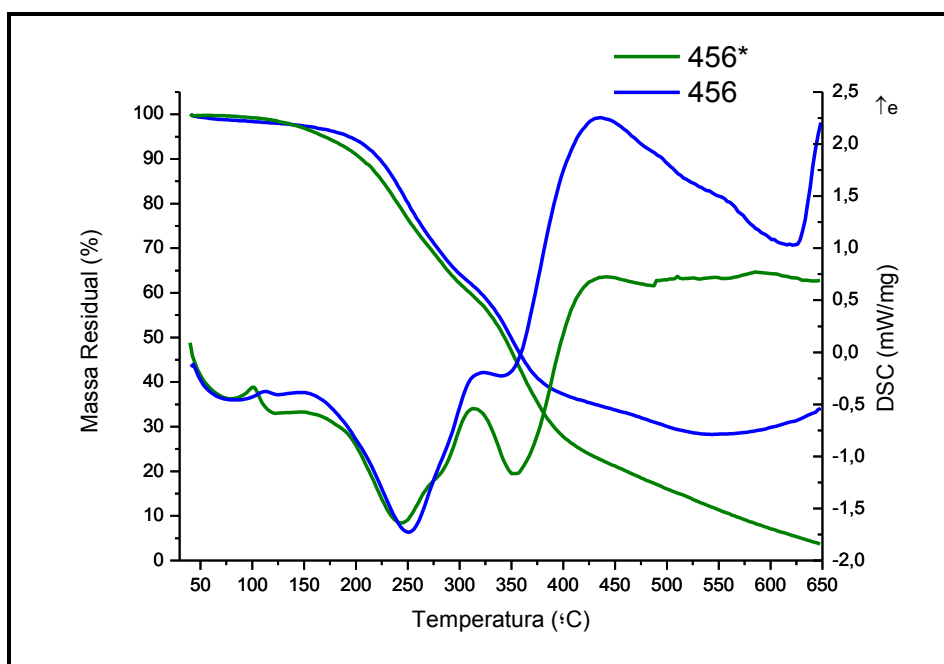


Figura 43 – TGA e DSC para as formulações 456 e 456*.

Pela figura 43, quer através dos termogramas quer pelos gráficos de DSC, observa-se que a degradação térmica do PU analisado envolve duas etapas. Ambas as etapas são endotérmicas, a 1ª etapa ocorre por volta dos 200 °C e a 2ª etapa cerca dos 330 °C.

A degradação térmica ocorre mais tarde na espuma 456. A massa residual a 250 °C obtida para a espuma 456 é de 79,7 % e de 76,0 % para a espuma 456*. A 450 °C a massa residual obtida para a espuma 456 é de 34,0 % e de 21,1 % para a espuma 456*. Esta diferença pode dever-se ao TCPP sendo um composto halogenado é mais eficiente na retardação da chama do que o TEP, um composto à base de fósforo.

De seguida, procedeu-se ao estudo da eficácia dos HFFRs. Os diferentes FRs foram incorporados isoladamente ou em combinação na formulação 456* que passou a ser a formulação de referência.

3.2 Retardantes de chama utilizados e sua caracterização

Na tabela seguinte estão referenciados os vários FRs utilizados neste estudo, a sua composição e a temperatura de degradação foram obtidas da correspondente ficha técnica ou ficha de dados de segurança (msds) fornecidas pelo fabricante. A composição do Exolit OP1311 foi retirada do artigo científico **A. Ramani et al**³⁹, 2009.

Tabela 4 – Caracterização dos retardantes de chama utilizados.

Nome	Acrônimo	Composição	Principais mecanismos	Temp. de degradação (°C)	% Mássica testada
Exolit AP422	AP422	Polifosfato de Amónio (II)	Intumescente	> 275	3; 5; 9
Exolit AP462	AP462	Exolit AP422 micro encapsulado com resina de melamina	Intumescente	> 275	3; 5; 9
Exolit AP750	AP750	Polifosfato de Amónio com aditivos azotados	Intumescente	> 250	3; 5; 9
Exolit OP550	OP550	Éster polimérico de etilenoglicol e ácido fosfórico com grupos etílicos e hidroxilalquílicos	Fósforo	> 150	5; 9; 13
Exolit OP560	OP560	Poliol de fósforo	Fósforo	> 150	5; 9
Exolit OP1311	OP1311	2:1 dietilfosfinato de alumínio e polifosfato de melamina	Intumescente	> 300	9; 13
Exolit RP6520	RP	Fósforo vermelho disperso em óleo de ricínio	Fósforo	> 350 (Castor oil)	9; 13
DDP	DDP	"[(6-Oxido-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin-6-yl)methyl]butanedioic acid"	Fósforo	> 312	9; 13
Zinborel	Zinborel	2ZnO.3B ₂ O ₃ .3.5H ₂ O Borato de zinco	Inorgânico Borato de zinco	290	1,5; 3; 4,5; 9
Phoniton MCA-15	MCA-15	Cianurato de melamina	Azoto	440-450	9; 13
Preniphor™ EPFR-APP222H	APP222H	Polifosfato de amónia	Intumescente	≥ 260	9; 13
Preniphor™ EPFR-APP262	APP262	EPFR-APP222H encapsulado com melamina formaldeído	Intumescente	≥ 260	9; 13
Preniphor™ EPFR-APP224	APP224	Polifosfato de amónio (II) 15 um	Intumescente	≥ 260	9; 13
Preniphor™ EPFR-APP263	APP263	EPFR-APP224 encapsulado com melamina formaldeído	Intumescente	≥ 260	9; 13
Silres 603	603	Polisiloxano	Silicone	> 250	
Silres IC 836	IC 836	Polisiloxano	Silicone	> 250	4,5; 9

Para além dos FRs utilizados isoladamente, foram efetuados estudos utilizando FRs com mecanismos diferentes reunidos na mesma formulação.

Tabela 5 – Combinações dos retardantes de chama estudados.

Combinações	% Mássica testada
Exolit OP1311 / Silres 603	9 / 1 13 / 1
Exolit OP1311 / Silres IC 836	9 / 1 9 / 3 13 / 1
Zinborel / Silres IC 836	1,5 / 3 3 / 3
Phoniton MCA-15 / Exolit OP1311 / Silres IC 836	4,5 / 4,5 / 3

3.3 “Screening” dos vários retardantes de chama não halogenados

De modo a se identificar os FRs com o melhor desempenho em relação à retardância de chama, estes foram incorporados na formulação da espuma de referência, 456*. Foram efetuados testes de queima para cada uma das formulações estudadas, verificando se a sua incorporação reduzia a altura da chama em relação à espuma de referência e se detinha uma classificação B2. Para uma melhor análise separaram-se os FRs pelo seu mecanismo.

3.3.1 Azoto

Na tabela seguinte apresentam-se os resultados obtidos no teste de queima utilizando 9 e 13 % de Phoniton MCA-15, FR cujo mecanismo que possui é “Azoto”.

Tabela 6 – Alturas da chama obtidas para as formulações cujo FR utilizado é à base de “Azoto”.

Formulação	Provete					Média (cm)
	1	2	3	4	5	
456* (9 % MCA-15)	20,0	17,0	23,0	21,0	19,0	20,0
456* (13 % MCA-15)	20,0	21,0	14,0	18,0	16,0	17,8

A altura da chama diminuiu em ambos os casos em relação à formulação 456* (23 cm). Aumentando a quantidade de FR a altura da chama diminuiu. No entanto, esta diminuição não é suficiente para que possua uma classificação B2.

3.3.2 Fósforo

Na tabela 7 apresentam-se os resultados obtidos no teste de queima para as formulações contendo os FRs Exolit OP550, Exolit OP560, Exolit RP5620 e DDP, FR cujo mecanismo que possui é “Fósforo”.

Tabela 7 – Alturas da chama obtidas para as formulações cujo FR utilizado é à base de “Fósforo”.

Formulação	Provete					Média (cm)
	1	2	3	4	5	
456* (5 % OP550)	23,0	24,0	24,0	24,0	24,0	23,8
456* (9 % OP550)	22,0	24,0	24,0	24,0	24,0	23,6
456* (13 % OP550)	23,0	24,0	24,0	24,0	24,0	23,8
456* (5 % OP560)	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
456* (9 % OP560)	22,5	19,0	21,0	21,0	22,5	21,2
456* (9 % RP)	10,0	12,5	12,5	10,0	10,5	11,1
456* (13 % RP)	12,5	12,5	11,5	11,0	12,5	12,0
456* (5 % DDP)	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
456* (9 % DDP)	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5

Através da tabela 7 verifica-se que, quer ao incorporar o FR Exolit OP550, quer ao incorporar o DDP, este não tem efeito no retardamento da chama, mesmo aumentando a sua quantidade. Ao incorporar 9 % de Exolit OP560 existe uma pequena melhoria, 21,2 cm mas pouco significativa.

Utilizando o Exolit RP6520 existe uma diminuição significativa da altura da chama, 11,1 cm e 12,0 cm para 9 % e 13 % de FR respetivamente. Devido a todos os provetes queimados possuírem as alturas máximas de chama inferiores a 15 cm a espuma obtida é de classificação B2. No entanto, o Exolit RP6520 é um retardante de chama à base de fósforo vermelho que quando sujeito à chama produz gases perigosos⁴⁰. Para que a utilização deste FR seja viável, é necessário efetuar uma análise detalhada dos gases emitidos aquando da queima da espuma com esta formulação.

3.3.3 Intumescente

Na tabela seguinte apresentam-se os resultados obtidos no teste de queima para as formulações utilizando os FRs cujo mecanismo é “intumescente”.

Tabela 8 – Alturas da chama obtidas para as formulações cujo FR utilizado possui o mecanismo “intumescente”.

Formulação	Provete					Média (cm)
	1	2	3	4	5	
456* (3 % AP462)	23,0	24,0	24,0	24,0	21,0	23,2
456* (5 % AP462)	24,0	24,0	22,0	22,0	23,0	23,0
456* (9 % AP462)	22,0	24,0	24,0	24,0	24,0	23,6
456* (3 % AP422)	23,0	20,0	21,0	24,0	22,0	22,0
456* (5 % AP422)	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
456* (9 % AP422)	19,0	21,0	16,0	21,0	21,0	19,6
456* (3 % AP750)	19,0	15,0	20,0	17,0	18,0	17,8
456* (5 % AP750)	20,0	20,0	19,0	17,0	22,5	19,7
456* (9 % AP750)	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
456* (9 % OP1311)	12,0	10,0	11,0	15,5	13,0	12,3
456* (13 % OP1311)	13,0	12,0	14,5	12,0	12,5	12,8
456* (13 % OP1311) repetição	17,0	16,0	17,5	16,0	17,0	16,7
456* (9 % APP 262)	22,5	22,5	17,5	23,0	23,0	21,7
456* (13 % APP 262)	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
456* (9 % APP 224)	22,5	22,5	21,0	20,0	22,5	21,7
456* (13 % APP 224)	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
456* (9 % APP 263)	22,5	22,5	22,5	21,0	22,5	22,2
456* (13 % APP 263)	22,5	17,0	22,5	22,5	20,0	20,9
456* (9 % APP 222H)	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
456* (13 % APP 222H)	23,0	23,5	23,5	23,0	23,0	23,2

Através da tabela 8, podemos verificar que de todos os retardantes intumescentes analisados o que teve maior impacto foi o Exolit OP1311. No caso da formulação 456* (13 % OP1311) foi efetuada uma repetição para se verificar a sua reprodutibilidade, obtendo-se resultados diferentes no teste de reprodutibilidade. A 1ª queima desta formulação foi efetuada no dia 24 de março e a 2ª no dia 24 de junho. A temperatura em Lisboa nos últimos 10 dias de março⁴¹ situou-se entre 11,2 °C e 18,5 °C e a humidade relativa de 71,0 %. Já nos últimos 10 dias de junho⁴² a temperatura situou-se entre 17,5 °C e 29,4 °C e a humidade relativa de 66,0 %. Segundo a norma DIN-4102 parte 1

de 1998 a temperatura ambiente deverá rondar os 20 °C. Visto a temperatura e a humidade no laboratório não ser controlada, tal facto poderá contribuir para a diferença de resultados obtidos na 1ª e na 2ª queima. De facto, na 1ª queima a média de alturas obtida foi de 12,8 cm (em que a temperatura era bem mais inferior e a humidade era bem mais superior que a sugerida na norma) e na 2ª queima foi de 16,7 cm.

3.3.4 Borato de zinco

Através da tabela 9, podemos observar os resultados obtidos no teste de queima para as formulações utilizando o FR borato de zinco, com o nome comercial Zinborel.

Tabela 9 – Alturas da chama obtidas para as formulações cujo FR utilizado é o Borato de zinco.

Formulação	Provete					Média (cm)
	1	2	3	4	5	
456* (1,5 % Zinborel)	18,0	18,0	16,0	16,0	19,0	17,4
456* (3 % Zinborel)	12,5	12,0	10,5	12,0	10,0	11,4
456* (3 % Zinborel) repetição	18,0	17,0	18,0	16,0	17,0	17,2
456* (4,5 % Zinborel)	17,0	19,0	18,0	17,0	17,0	17,6
456* (9 % Zinborel)	18,0	18,0	20,0	16,0	22,0	18,8

O estudo com o FR borato de zinco iniciou-se com a formulação 456* contendo 3 % Zinborel, onde, pelas alturas de chama obtidas, a espuma resultante possuía a classificação B2. Para se realizar um estudo mais completo deste FR foram efetuadas as formulações 456* (1,5 % Zinborel), 456* (4,5 % Zinborel), 456* (9 % Zinborel), repetindo também a formulação 456* (3 % Zinborel). Ao efetuar o teste de queima da formulação 456* (3 % Zinborel) repetida verificou-se que as alturas obtidas foram superiores às obtidas no primeiro teste, à semelhança com o que ocorreu na repetição da formulação 456* (13 % OP1311). Os dias da realização dos testes foram os mesmos, pelo que conclui-se que maiores temperaturas e menores teores de humidade no acondicionamento das amostras e na realização dos testes de queima levam a alturas de chama maiores.

3.3.5 Siloxano

O estudo da retardação da chama utilizando unicamente o FR à base de siloxano, nomeadamente silicone foi efetuado por último. Depois dos resultados dos testes de queima das diferentes combinações serem conhecidos, verificou-se que o silicone Silres IC 836 apresentava melhor eficácia do que o Silres 603. Decidiu-se então efetuar o estudo deste silicone utilizando-o isoladamente.

Tabela 10 – Alturas da chama obtidas para as espumas utilizando o FR à base de silicone, Silres IC 836.

Formulação	Provete					Média (cm)
	1	2	3	4	5	
456* (4,5 % IC 836)	21,0	21,0	20,0	20,0	21,0	20,6
456* (9 % IC 836)	17,0	20,0	18,0	13,0	16,0	16,8

Através da tabela 10 observa-se que ao incorporar o Silres IC 836 a altura da chama diminui. Ao aumentar a sua quantidade a altura da chama diminui, no entanto, a espuma obtida não possui ainda classificação B2.

3.3.6 Combinações

No estudo das combinações dos FRs com diferentes mecanismos começou-se por averiguar qual o silicone, Silres IC 836 ou Silres 603, que possuía maior afinidade com o Exolit OP1311.

Tabela 11 – Alturas da chama obtidas, combinado o FR intumescente com o silicone.

Formulação	Mecanismo	Provete					Média (cm)
		1	2	3	4	5	
456* (9 % OP1311 / 1 % 603)	Intumescente+ Silicone	17,0	17,0	21,5	22,0	21,0	19,7
456* (9 % OP1311 / 1 % IC 836)	Intumescente+ Silicone	18,0	19,0	20,0	17,0	18,5	18,5

Através da tabela 11 podemos verificar que o Exolit OP1311 possui maior afinidade com o Silres IC 836, pois a altura da chama obtida foi menor.

De seguida aumentou-se a quantidade do Exolit OP1311 mantendo a mesma quantidade dos dois silicones, 1%. Simultaneamente efetuou-se uma espuma em que mantendo 9 % de Exolit OP1311 se aumentou a quantidade de Silres IC 836 de 1 % para 3 %.

Tabela 12 – Alturas da chama obtidas, combinado o FR intumescente com o silicone.

Formulação	Mecanismo	Provete					Média (cm)
		1	2	3	4	5	
456* (13 % OP1311 / 1 % 603)	Intumescente + Silicone	16,0	16,0	15,0	15,0	15,0	15,4
456* (13 % OP1311 / 1 % IC 836)	Intumescente + Silicone	11,0	13,0	14,0	15,0	14,0	13,4
456* (9 % OP1311 / 3 % IC 836)	Intumescente + Silicone	14,0	19,0	17,0	18,0	15,0	16,6

À semelhança do ocorrido anteriormente, obteve-se uma menor altura da chama com a combinação do Exolit OP1311 com o Silres IC 836 do que quando combinado com o Silres 603. O facto de se adicionar 1 % de silicone a 13 % de Exolit OP1311, 456* (13 % OP1311 / 1 % IC 836), resulta numa diminuição da altura da chama superior à obtida utilizando somente 13 % Exolit OP1311, 456* (13 % OP1311) repetição. Os testes de queima das amostras foram efetuados no mesmo dia. Não se pode efetuar uma comparação entre as formulações 456* (9 % OP1311 / 3 % IC 836) e a 456* (9 % OP1311) pois os testes foram efetuados em meses diferentes com temperaturas e humidades distintas.

Ao aumentar a quantidade de Silres IC 836 e mantendo 9 % de Exolit OP1311 a altura da chama diminui.

De seguida combinou-se o FR borato de zinco com o silicone, Silres IC 836.

Tabela 13 – Altura da chama obtidas, combinado o borato de zinco com o silicone.

Formulação	Mecanismo	Provete					Média (cm)
		1	2	3	4	5	
456* (1,5 % Zinborel / 3 % IC 836)	Borato de zinco + Silicone	15,0	15,0	13,0	16,0	16,0	15,0
456* (3 % Zinborel / 3 % IC 836)	Borato de zinco + Silicone	16,0	15,0	15,0	16,0	17,0	15,8

O facto de se adicionar silicone ao borato de zinco resulta numa diminuição da altura da chama, comparando com o caso em que se adiciona somente o borato de zinco. A comparação de alturas obtidas foi efetuada em relação às espumas 456* (1,5 % Zinborel) e 456* (3 % Zinborel) repetição pois ambos os testes de queima foram efetuados no mesmo período.

Por último efetuou-se uma espuma reunindo os FRs: Phoniton MCA-15; Exolit OP1311 e Silres IC 836.

Tabela 14 – Altura da chama obtida, combinando os FRs à base de “Azoto”, intumescente” e à base de “Silicone”.

Formulação	Mecanismo	Provete					Média (cm)
		1	2	3	4	5	
456* (4,5 % MCA-15 / 4,5 % OP1311 / 3 % IC 836)	Azoto + Intumescente + Silicone	14,0	14,0	14,0	13,0	13,0	13,6

Ao combinar os FRs Phoniton MCA-15, Exolit Op1311, Silres IC 836, houve uma redução da altura da chama suficiente para a espuma poder ter classificação B2. A veracidade deste resultado não pode ser posta em causa pois o teste de queima foi realizado no mesmo dia do teste de reprodutibilidade das espumas 456* (13 % OP1311) e 456* (3 % Zinborel) onde a temperatura era mais elevada e a humidade relativa mais baixa

3.4 Avaliação das espumas contendo os retardantes de chama mais eficazes

Durante o estudo da eficácia da incorporação dos diferentes FRs na espuma efetuou-se a avaliação das espumas resultantes. Neste capítulo encontram-se avaliadas as espumas contendo os FRs mais eficazes isoladamente, bem como a combinação de diferentes FRs na mesma espuma.

3.4.1 Borato de zinco

A espuma contendo 3 % de borato de zinco, 456* (3 % Zinborel), foi a que apresentou melhor desempenho em relação à retardação da chama.

Observando o débito da espuma obtido ao longo de 12 meses, verifica-se que o tempo de prateleira é de 12 meses. (figura 44)

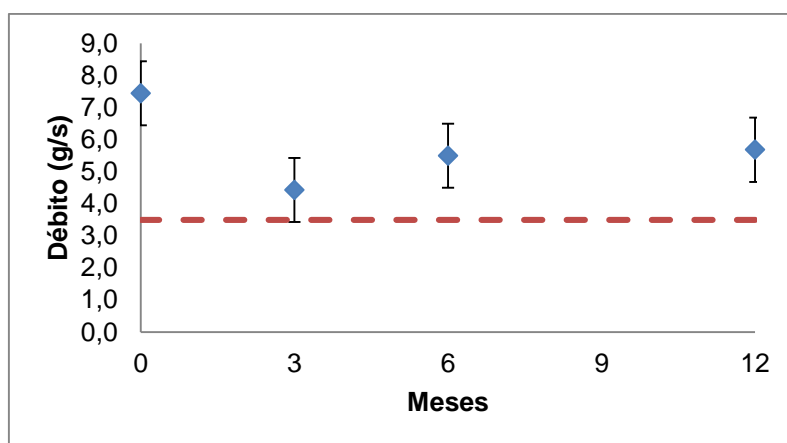


Figura 44 – Débito da espuma 456* (3 % Zinborel) ao longo de 12 meses.

Na tabela 15 encontra-se a avaliação da espuma durante o processo de envelhecimento. Os valores apresentados resultam da média aritmética dos valores obtidos na avaliação das espumas aos 0, 3, 6 e 12 meses.

Tabela 15 – Avaliação da qualidade da espuma 456* (3 % Zinborel).

Formulação		456* (3 % Zinborel)	
Papel	Temperatura	23 °C	5 °C
	Taxa de Agitação	5	4
	Encolhimento da Espuma	5	5
	Escoamento da Espuma	5	5
	Friabilidade 1 hr	5	5
	Friabilidade 2 hr	5	5
	Friabilidade 24 hr	5	5
	Bolhas de Vidro	5	4
	Contração na Cura	5	5
	Estrutura Celular	5	5

Formulação		456* (3 % Zinborel)	
Papel	Temperatura	23 °C	5 °C
	Vazios e Furos	3	3
	Buracos na Base papel	-3	-1
	Colapso Celular	5	5
	Tira de Cura	5	5
Molde	Contração da Espuma	3	3
	Bolhas de Vidro	4	4
	Estrutura Celular	4	5
	Vazios e Furos	3	3
	Buracos na Base	0	1
	Colapso Celular	5	5
	Tira de Cura	4	4

Pela tabela 15, e correspondente figura 45, podemos verificar que a espuma apresenta boa qualidade à exceção da presença de buracos na base da espuma, sendo que este problema é minimizado molhando o papel antes da dispensa da espuma.

A espuma apresenta uma taxa de agitação a 5 °C menor que obtida a 23 °C. Este acontecimento deve-se ao facto de quanto mais baixa for a temperatura maior é a viscosidade e, conseqüentemente, pior a taxa de agitação. Igualmente, a 5 °C tem uma pior classificação na presença de bolhas de vidro na espuma quando dispensada em papel, este parâmetro tende a piorar a temperaturas menores pois a solubilidade dos gases aumenta.

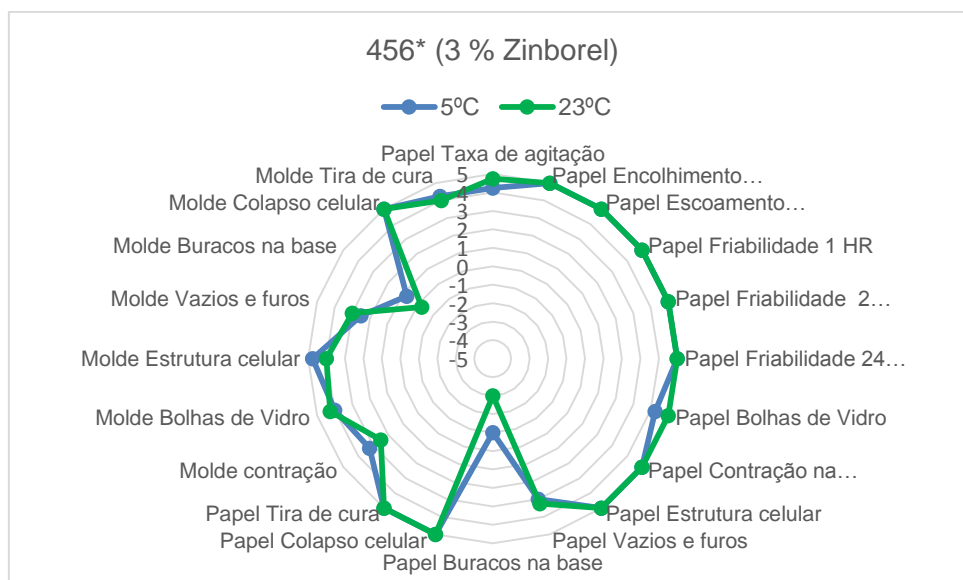


Figura 45 – Gráfico aranha da qualidade da espuma para T = 5 °C e 23 °C para a formulação 456* (3 % Zinborel).

A espuma 456* (3 % Zinborel) foi ainda analisada termicamente. A figura 46 ilustra o TGA e o DSC, obtidos para as espumas 456* e 456* (3 % Zinborel).

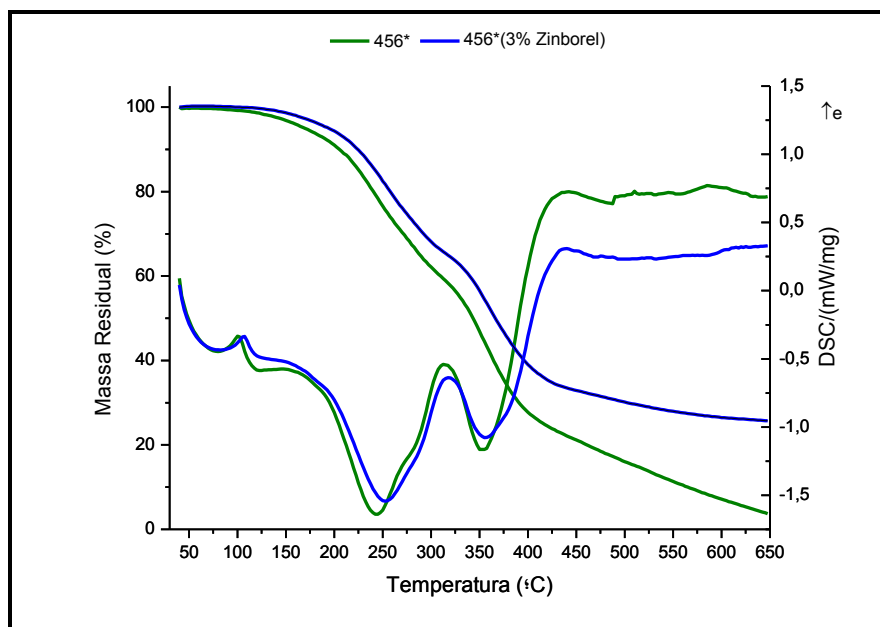


Figura 46 – TGA e DSC das espumas 456* e 456* (3 % Zinborel).

Através da figura 46 observamos que ao se introduzir o FR Zinborel na espuma a temperatura em que ocorre a 1ª e a 2ª etapa de degradação aumenta. Para a espuma 456* (3 % Zinborel) a 1ª etapa de degradação ocorre aproximadamente a 201,3 °C e a 2ª etapa a 339,7 °C. A massa de resíduo obtida a 250 °C para a espuma 456* (3 % Zinborel) é de 82,2 % e a 450 °C é de 33,0 %, ambas superiores às obtidas para a espuma 456*.

De modo a comparar o termograma facultado pelo produtor do borato de zinco, Zinborel, foi também efetuado o seu termograma e o DSC, ilustrado na figura 47.

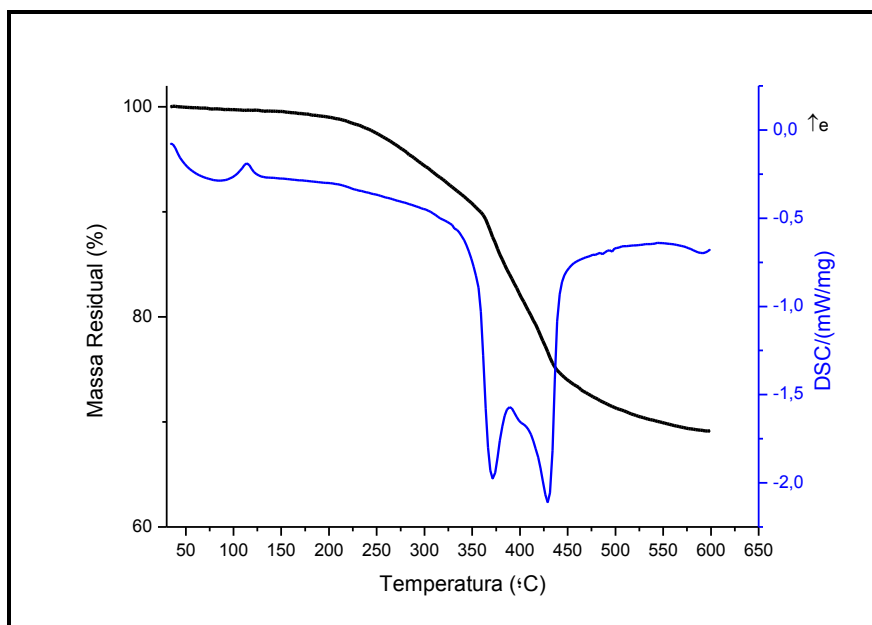


Figura 47 – TGA e DSC obtidos para o FR Zinborel.

Na figura 48 encontra-se o termograma fornecido pelo produtor do borato de zinco, Zinborel.

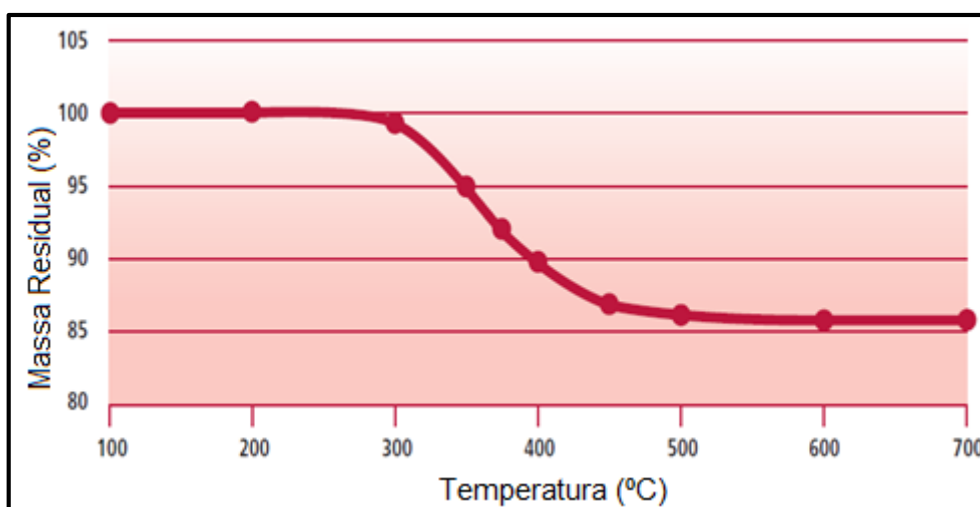


Figura 48 – Termograma do Zinborel fornecido pelo produtor.²⁵

Comparando as figuras 47 e 48, observa-se que a massa residual obtida a 250 °C e a 600 °C é maior no termograma fornecido pelo produtor. A 250 °C a massa residual obtida é de 100 % no termograma do produtor e de 97,5 % no termograma experimental, a 600 °C é de 86,0 % e de 69,2 % respetivamente. A temperatura de degradação dada pelo produtor, > 290 °C, é também superior à obtida experimentalmente, entre os 200 °C e os 250 °C. Conclui-se que o material recebido do fornecedor não exhibe exatamente as mesmas características do reportado pelo fornecedor. Este facto poderá estar relacionado com uma possível degradação.

3.4.2 Exolit OP 1311

A espuma que apresentou melhor desempenho com o FR cujo mecanismo é intumescente foi a espuma contendo 9 % de Exolit OP1311, 456* (9 % Exolit OP1311).

Observando o débito da espuma obtido ao longo de 12 meses, verifica-se que o tempo de prateleira para esta espuma é de 12 meses. (figura 49)

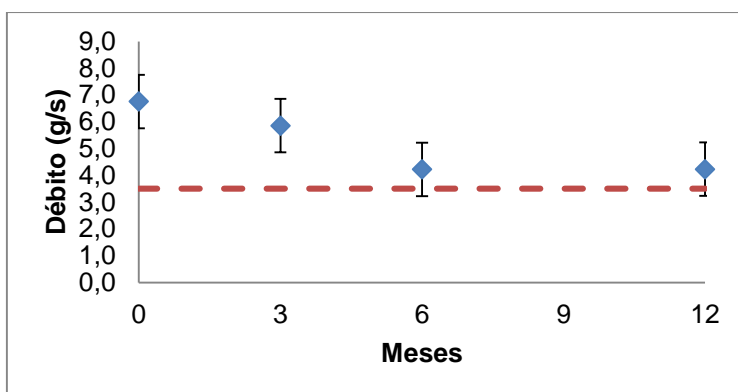


Figura 49 – Débito da espuma 456* (9 % OP1311) ao longo de 12 meses.

Na tabela 16 encontra-se a avaliação da espuma durante o processo de envelhecimento. Os valores apresentados resultam da média aritmética dos valores obtidos na avaliação das espumas aos 0, 3, 6 e 12 meses.

Tabela 16 – Avaliação da espuma 456* (9 % OP1311).

Formulação		456* (9 % OP1311)	
Papel	Temperatura	23 °C	5 °C
	Taxa de Agitação	4	4
	Encolhimento da Espuma	5	5
	Escoamento da Espuma	5	5
	Friabilidade 1 hr	5	5
	Friabilidade 2 hr	5	5
	Friabilidade 24 hr	5	5
	Bolhas de Vidro	5	4
	Contração na Cura	5	5
	Estrutura Celular	5	5
	Vazios e Furos	3	3
	Buracos na Base papel	-2	-1
	Colapso Celular	5	5
	Tira de Cura	5	5
Molde	Contração da Espuma	3	3
	Bolhas de Vidro	5	3
	Estrutura Celular	5	4
	Vazios e Furos	3	3
	Buracos na Base	-1	-1
	Colapso Celular	5	5
	Tira de Cura	4	4

Através da tabela 16 e correspondente figura 50, verifica-se que a espuma 456* (9 % OP1311) apresenta boa qualidade à exceção da presença de buracos na base da espuma.

Podemos ainda verificar que a espuma apresenta a 5 °C uma pior classificação referente à presença de bolhas de vidro e à sua estrutura celular, quando comparada à obtida a 23 °C.

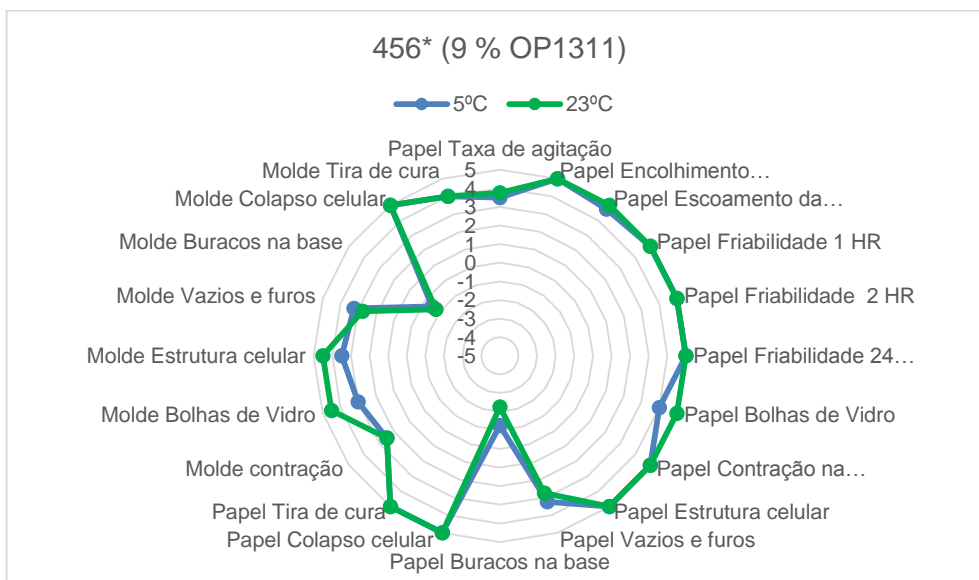


Figura 50 – Gráfico aranha da qualidade da espuma para T=5 °C e 23 °C para a formulação 456* (9 % OP1311).

Esta espuma foi ainda analisada termicamente, a figura 51 ilustra o TGA e o DSC, obtidos para as espumas 456* e 456* (9 % OP1311).

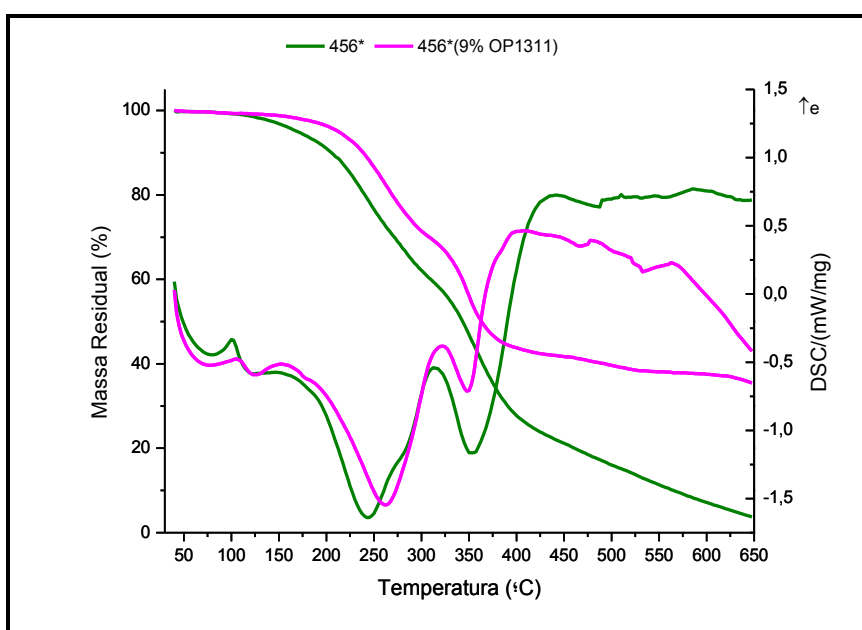


Figura 51 – TGA e DSC das espumas 456* e 456* (9 % OP1311).

Através da figura 51 observamos que ao se introduzir o FR Exolit OP1311 na espuma a temperatura em que ocorre a 1ª e a 2ª etapa de degradação aumenta. Para a espuma 456* (9 % OP1311) a 1ª etapa de degradação ocorre aproximadamente a 215,4 °C e a 2ª etapa a 333,5 °C. A massa de resíduo obtida a 250 °C para a espuma 456* (9 % OP1311) é de 86,6 % e a 450 °C é de 41,6 %, ambas superiores às obtidas para a espuma 456*.

De modo a verificar a temperatura de degradação do FR facultada pelo fornecedor, foi efetuado o TGA e o DSC para o FR Exolit OP1311, ilustrado na figura 52.

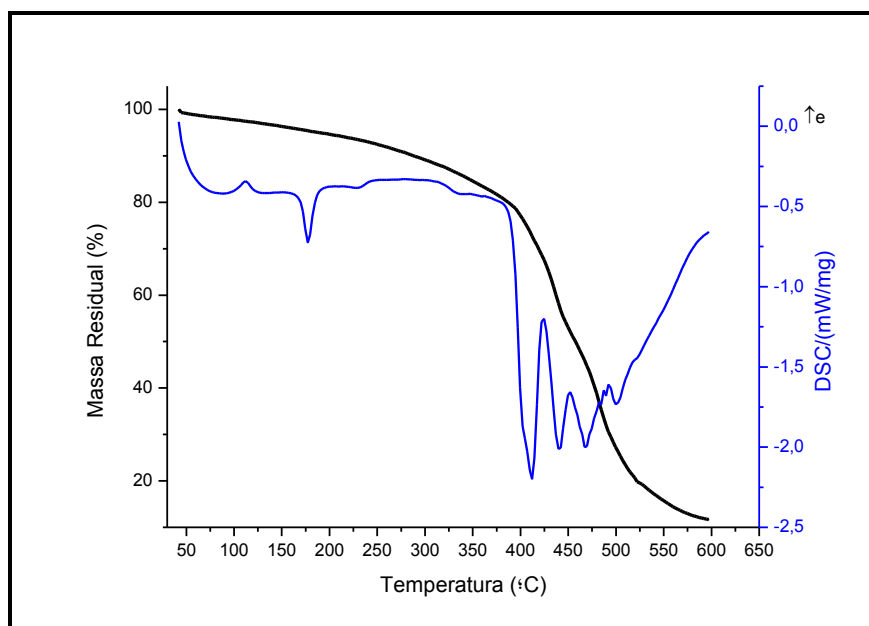


Figura 52 – TGA e DSC obtidos para o FR Exolit OP1311.

A temperatura de degradação do FR obtida foi de 346,6 °C, o que coincide com a temperatura de degradação facultada pelo fornecedor, superior a 300 °C.

3.4.3 Exolit RP6520

A espuma que apresentou melhor desempenho com o FR cujo mecanismo é fósforo, foi a espuma contendo 9 % de Exolit RP6520, 456* (9 % RP).

Observando o débito da espuma obtido ao longo de 12 meses, verifica-se que o tempo de prateleira desta espuma é inferior a 3 meses. (figura 53)

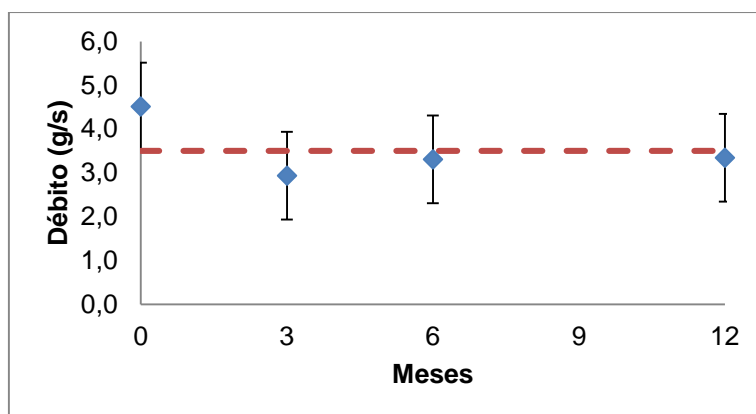


Figura 53 - Débito da espuma 456* (9 % RP) ao longo de 12 meses.

Na tabela 17 encontra-se a avaliação da espuma durante o processo de envelhecimento. Os valores apresentados resultam da média aritmética dos valores obtidos na avaliação das espumas aos 0, 3, 6 e 12 meses.

Tabela 17 - Avaliação da espuma 456* (9 % RP).

Formulação		456* (9 % RP)	
Papel	Temperatura	23 °C	5 °C
	Taxa de Agitação	4	3
	Encolhimento da Espuma	5	5
	Escoamento da Espuma	5	5
	Friabilidade 1 hr	5	5
	Friabilidade 2 hr	5	5
	Friabilidade 24 hr	5	5
	Bolhas de Vidro	5	4
	Contração na Cura	5	5
	Estrutura Celular	5	5
	Vazios e Furos	4	3
	Buracos na Base papel	-2	-1
	Colapso Celular	5	5
	Tira de Cura	5	5
Molde	Contração da Espuma	2	4
	Bolhas de Vidro	5	4
	Estrutura Celular	4	4
	Vazios e Furos	3	3
	Buracos na Base	-1	-1
	Colapso Celular	5	5
	Tira de Cura	4	4

Através da tabela 17 e a correspondente figura 54, verifica-se que a espuma apresenta boa qualidade à exceção da presença de buracos na base da espuma, em ambas as temperaturas, e à contração da espuma quando dispensada no molde a 23 °C.

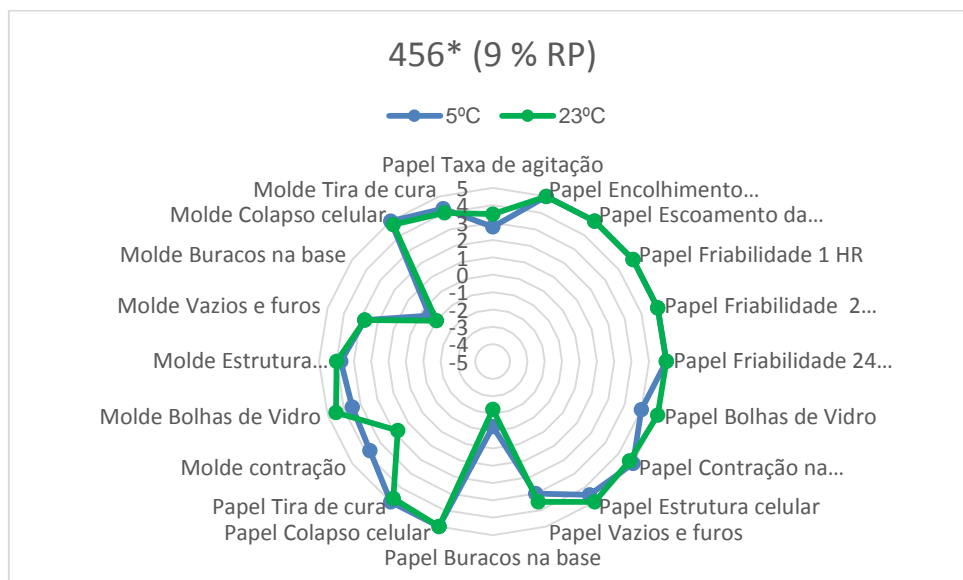


Figura 54 – Gráfico aranha da qualidade da espuma para T = 5 °C e 23 °C para a formulação 456* (9 % RP).

Esta espuma foi ainda analisada termicamente, a figura 55 ilustra o TGA e o DSC, obtidos para as espumas 456* e 456* (9 % RP)

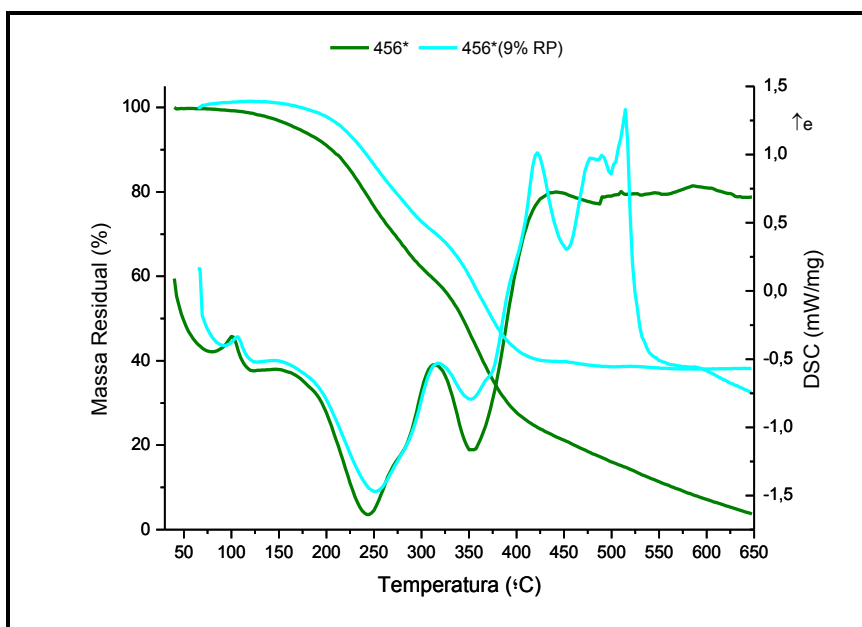


Figura 55 – TGA e DSC das espumas 456* e 456* (9 % RP).

Através da figura 55 observamos que ao se introduzir o FR RP6520 na espuma a temperatura em que ocorre a 1ª e a 2ª etapa de degradação aumenta. Para a espuma 456* (9 % RP) a 1ª etapa de degradação ocorre aproximadamente a 211,5 °C e a 2ª

etapa a 336,9 °C. A massa de resíduo obtida a 250 °C para a espuma 456* (9 % RP) é de 86,2 % e a 450 °C é de 39,6 %, ambas superiores às obtidas para a espuma 456*.

3.4.4 Silres IC 836

A espuma que apresentou melhor desempenho utilizando silicone como FR, foi a espuma contendo 9 % de Silres IC 836, 456* (9 % IC 836).

Uma vez que a Greenseal Research, entretanto, adotou no fabrico das suas espumas uma nova formulação, à base de compostos não destilados, a produção do pré-polímero de funcionalidade isocianato, GA13 (composto destilado), foi descontinuada. Durante este estudo foi necessário gerir o GA13 que havia disponível e em algumas formulações não foi possível efetuar o seu estudo completo.

No caso da espuma 456* (9 % IC 836), uma das últimas formulações a serem preparadas, devido à limitação da quantidade de isocianato disponível, foi só possível efetuar o teste de queima.

Esta espuma foi ainda analisada termicamente, a figura 56 ilustra o TGA e o DSC, obtidos para as espumas 456* e 456* (9 % IC 836).

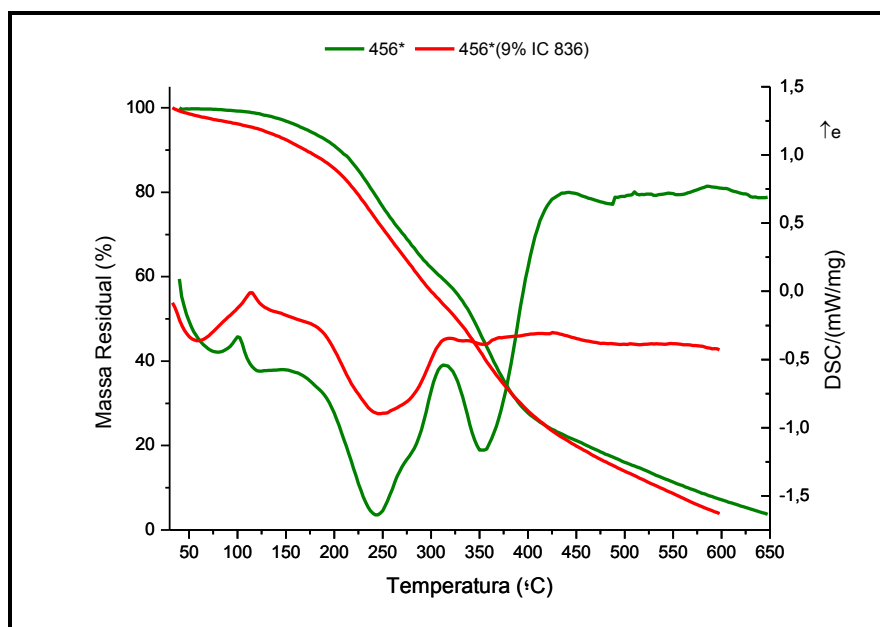


Figura 56 – TGA e DSC das espumas 456* e 456* (9 % IC 836).

Através da figura 56 podemos verificar que mal a espuma 456* (9 % IC 836) é sujeita a um aumento de temperatura existe logo uma perda de massa, esta perda de massa pode dever-se à libertação de solventes existentes na espuma e não propriamente à sua degradação. De notar que a amostra desta espuma para a realização da análise térmica, ao contrário das outras espumas analisadas, não ficou os 14 dias a curar. Foi dispensada a espuma e após 24 horas retirou-se a amostra, os solventes poderão advir daí. Para a espuma 456* (9 % IC 836) a 1ª etapa de degradação ocorre à temperatura de 178,9 °C e a 2ª etapa a 325 °C. A 250 °C a percentagem da massa de resíduo é de 71,2 % e a 450 °C 19,7 %.

Foi efetuado o termograma e o DSC para o FR Silres IC 836, utilizado na formulação 456* (9 % IC 836), ilustrado na figura 57.

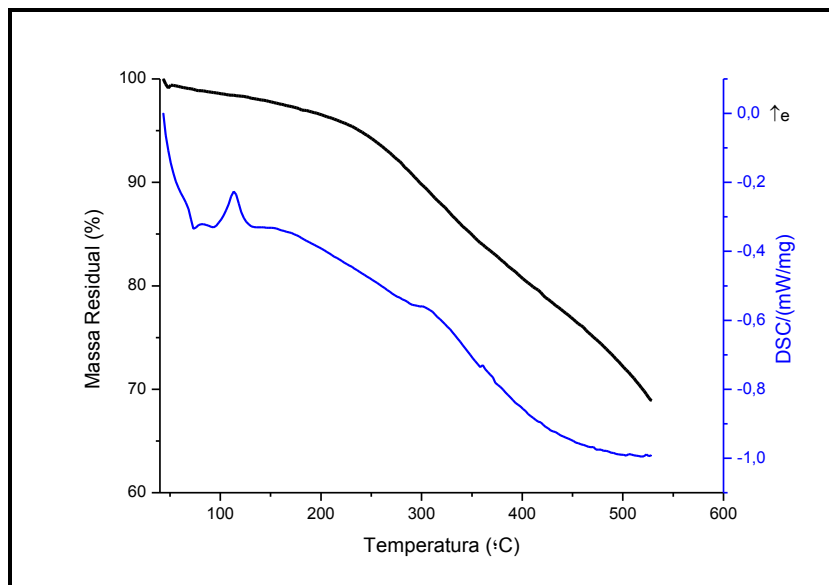


Figura 57 – TGA e DSC obtidos para o FR Silres IC 836.

A temperatura de degradação do FR obtida foi de 240,5 °C, menor que a temperatura fornecida pelo produtor, superior a 250 °C.

3.4.5 Combinações

3.4.5.1 Intumescente e composto de silicone

Devido à limitação do isocianato disponível só foi realizada a avaliação da espuma a 0 meses bem como o teste de queima nas seguintes espumas: 456* (9 % OP1311 / 1 % 603); 456* (9 % OP1311 / 1% IC 836); 456* (13 % OP1311 / 1 % 603), 456* (13 % OP1311 / 1 % IC 836).

Tabela 18 – Débito das espumas aos 0 meses.

Formulação	Débito aos 0 meses (g/s)
456* (9 % OP1311 / 1 % 603)	5,9
456* (9 % OP1311 / 1 % IC 836)	6,0
456* (13 % OP1311 / 1 % 603)	4,9
456* (13 % OP1311 / 1 % IC 836)	5,1

Através da tabela 18 verifica-se que todas as espumas aos 0 meses possuem um débito superior a 3,5 g/s. O débito obtido para as espumas que possuem o FR Silres IC836 é sempre superior ao obtido utilizando o Silres 603, embora essa diferença seja pequena.

Na tabela 19 encontra-se a avaliação das espumas 456* (9 % OP1311 / 1 % 603); 456* (9 % OP1311 / 1 % IC 836); 456* (13 % OP1311 / 1 % 603), 456* (13 % OP1311 / 1 % IC 836) aos 0 meses.

Tabela 19 – Avaliação das espumas combinando os FRs Exolit OP1311 e o Silres IC 836.

Formulação	456* (9 % OP1311 / 1 % 603)		456* (9 % OP1311 / 1 % IC 836)		456* (13 % OP1311 / 1 % 603)		456* (13 % OP1311 / 1 % IC 836)		
	23°C	5°C	23 °C	5°C	23 °C	5°C	23°C	5°C	
Papel	Taxa de Agitação	4	2	4	3	4	3	4	4
	Encolhimento da Espuma	5	5	5	5	5	5	5	5
	Escoamento da Espuma	5	5	5	5	5	5	5	5
	Friabilidade 1 hr	5	5	5	5	5	5	5	5
	Friabilidade 2 hr	5	5	5	5	5	5	5	5
	Friabilidade 24 hr	5	5	5	5	5	5	5	5
	Bolhas de Vidro	5	4	5	4	5	4	5	4
	Contração na Cura	5	5	5	5	5	5	5	5
	Estrutura Celular	5	4	5	5	5	4	5	5
	Vazios e Furos	4	4	3	4	3	4	4	4
	Buracos na Base papel	-3	-1	-2	0	-1	-1	-1	0
	Colapso Celular	5	5	5	5	5	5	5	5
Tira de Cura	5	5	5	5	5	5	5	5	
Molde	Contração da Espuma	4	5	4	4	3	4	3	4
	Bolhas de Vidro	4	4	5	4	5	4	5	4
	Estrutura Celular	4	4	5	4	5	4	5	4
	Vazios e Furos	3	4	4	2	2	2	2	3
	Buracos na Base	-2	0	-2	0	0	-4	-1	0
	Colapso Celular	5	5	5	5	5	5	5	5
Tira de Cura	4	5	4	5	5	5	4	5	

Através da tabela 19 podemos verificar que as espumas 456* (9 % OP1311 / 1 % IC 836); 456* (13% OP1311 / 1 % 603), 456* (13 % OP1311 / 1 % IC 836 possuem uma classificação 2 no parâmetro vazios e furos no molde. Este facto está relacionado à adição de silicone.

No caso da espuma utilizando 9% de Exolit OP1311 com 3% de Silres IC 836, bem como para as espumas realizadas posteriormente com diferentes FRs combinados efetuou-se o estudo a 0 meses e a 12 meses. Assim, é possível verificar se as espumas possuem ou não um tempo de prateleira de 12 meses.

Observando o débito da espuma obtido ao longo de 12 meses, verifica-se que a espuma com a formulação 456* (9 % OP1311/ 3 % IC 836) tem um tempo de prateleira de 12 meses. (figura 58)

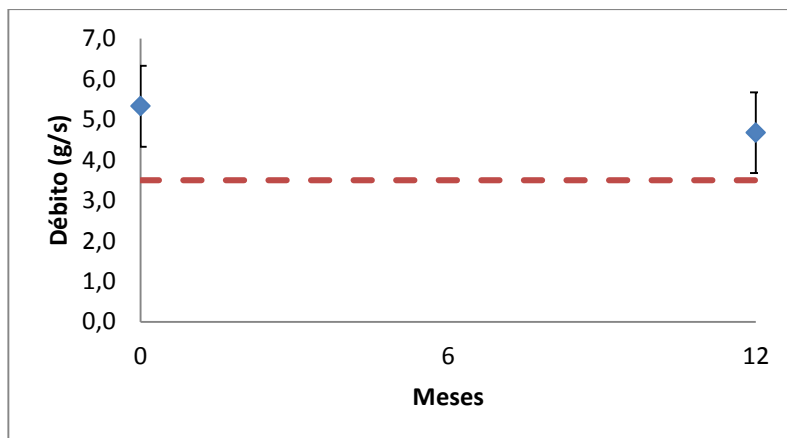


Figura 58 – Débito da espuma 456* (9 % OP1311 / 3 % IC 836) aos 0 e 12 meses.

Na tabela 20 encontra-se a avaliação da espuma durante o processo de envelhecimento. Os valores apresentados resultam da média aritmética dos valores obtidos na avaliação das espumas aos 0 e 12 meses.

Tabela 20 – Avaliação da espuma 456* (9 % OP1311 / 3% IC 836).

Formulação		456* (9 % OP1311 / 3 % IC 836)	
Papel	Temperatura	23 °C	5 °C
	Taxa de Agitação	5	2
	Encolhimento da Espuma	5	5
	Escoamento da Espuma	5	5
	Friabilidade 1 hr	5	5
	Friabilidade 2 hr	5	5
	Friabilidade 24 hr	5	5
	Bolhas de Vidro	5	4
	Contração na Cura	5	5
	Estrutura Celular	5	5
	Vazios e Furos	4	4
	Buracos na Base papel	-4	-2
	Colapso Celular	5	5
	Tira de Cura	5	5
Molde	Contração da Espuma	4	5
	Bolhas de Vidro	4	3
	Estrutura Celular	4	5
	Vazios e Furos	3	4
	Buracos na Base	-3	-1
	Colapso Celular	5	5
	Tira de Cura	4	5

Através da tabela 20 verifica-se que as espumas apresentam boa qualidade à exceção da taxa de agitação a 5 °C e da presença de buracos na base, problema esse que é minimizado se molharmos previamente o papel. De forma a melhorar a taxa de agitação pode se aumentar o rácio NCO:OH, adicionar mais plastificante (TEP) e/ou aumentar a percentagem de gás.

3.4.5.2 Borato de zinco e silicone

De seguida encontram-se os débitos e avaliações das espumas combinando os FRs borato de zinco com o silicone Silres IC 836.

Observando o débito das espumas onde se conjugam os FRs Zinborel e IC 836 verifica-se que ambas as espumas têm um tempo de prateleira de 12 meses. (figura 59).

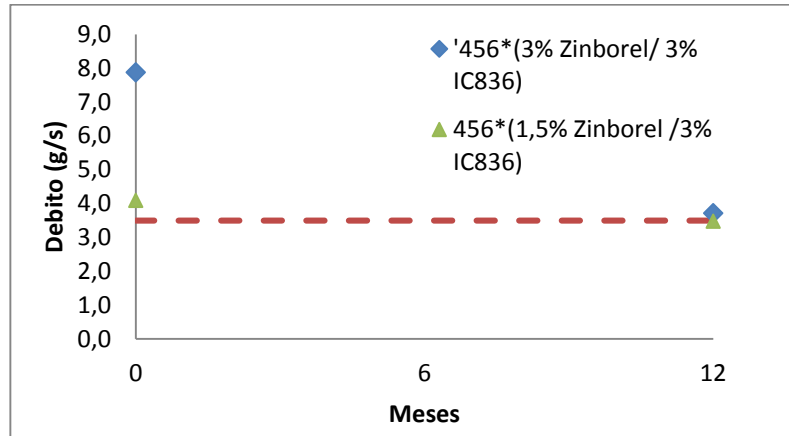


Figura 59 – Débito das espumas aos 0 e 12 meses, combinando os FRs Zinborel e Silres IC 836.

Na tabela 21 encontra-se a avaliação da espuma durante o processo de envelhecimento. Os valores apresentados resultam da média aritmética dos valores obtidos na avaliação das espumas aos 0 e 12 meses.

Tabela 21 – Avaliação das espumas combinando os FRs Zinborel e Silres IC 836.

	Formulação	456* (1,5 % Zinborel / 3% IC836)		456* (3 % Zinborel / 3% IC836)	
		23°C	5°C	23 °C	5°C
Papel	Temperatura	23°C	5°C	23 °C	5°C
	Taxa de Agitação	5	3	5	3
	Encolhimento da Espuma	5	5	5	5
	Escoamento da Espuma	5	5	5	5
	Friabilidade 1 hr	5	5	5	5
	Friabilidade 2 hr	5	5	5	5
	Friabilidade 24 hr	5	5	5	5
	Bolhas de Vidro	5	4	5	4
	Contração na Cura	5	5	5	5
	Estrutura Celular	5	5	5	5
	Vazios e Furos	4	3	4	4
	Buracos na Base papel	-2	-2	-4	-3
	Colapso Celular	5	5	5	5
Tira de Cura	5	5	5	5	
Molde	Contração da Espuma	3	5	3	4
	Bolhas de Vidro	5	4	4	4
	Estrutura Celular	4	5	4	5
	Vazios e Furos	2	3	3	4
	Buracos na Base	-3	-2	-1	0
	Colapso Celular	5	5	4	5
	Tira de Cura	4	5	4	5

Através da tabela 21 verifica-se que as espumas apresentam boa qualidade à exceção da presença de buracos em ambas as espuma, problema esse que é minimizado se molharmos previamente o papel. A espuma 456* (1,5 % Zinborel / 3 % IC 836) apresenta ainda uma má qualificação no parâmetro vazios e furos em molde. Este facto está relacionado à adição de silicone.

3.4.5.3 Azoto mais intumescente mais silicone

De seguida encontra-se a avaliação da espuma combinando os FRs: Phoniton MCA-15; Exolit OP1311 e Silres IC 836.

Observando o débito da espuma obtido ao longo de 12 meses, verifica-se que a espuma com a formulação 456* (4,5 % MCA-15 / 4,5 % OP1311 / 3% IC 836) tem um tempo de prateleira de 12 meses. (figura 60)

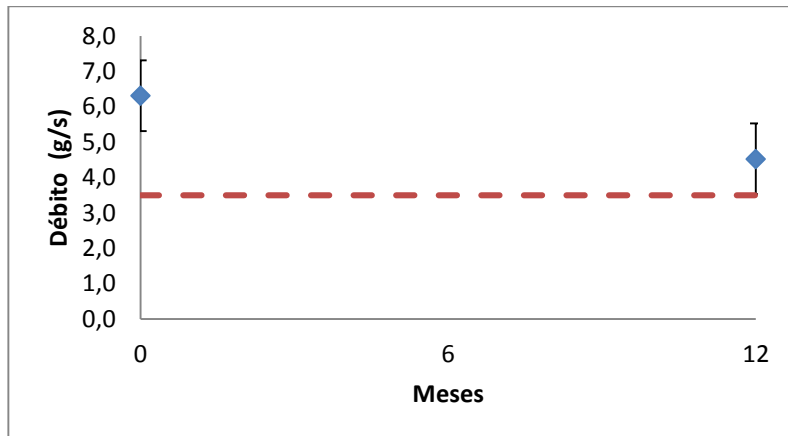


Figura 60 – Débito das espumas aos 0 e 12 meses, combinando os FRs Phoniton MCA-15, o Exolit OP1311 e o Silres IC 836.

Na tabela 22 encontra-se a avaliação da espuma durante o processo de envelhecimento. Os valores apresentados resultam da média aritmética dos valores obtidos na avaliação das espumas aos 0 e 12 meses.

Tabela 22 – Avaliação das espumas combinando os FRs MCA-15 Exolit OP1311 e Silres IC 836.

Formulação		456* (4,5 % MCA / 4,5 % OP1311 / 3% IC 836)	
Papel	Temperatura	23 °C	5 °C
	Taxa de Agitação	4	3
	Encolhimento da Espuma	5	5
	Escoamento da Espuma	5	5
	Friabilidade 1 hr	5	5
	Friabilidade 2 hr	5	5
	Friabilidade 24 hr	5	5
	Bolhas de Vidro	5	4
	Contração na Cura	5	5
	Estrutura Celular	5	5
	Vazios e Furos	3	4
	Buracos na Base papel	-3	-1
	Colapso Celular	5	5
	Tira de Cura	5	5
Molde	Contração da Espuma	4	4
	Bolhas de Vidro	5	3
	Estrutura Celular	5	4
	Vazios e Furos	2	3
	Buracos na Base	-1	-1
	Colapso Celular	4	5
	Tira de Cura	4	5

Através da tabela 22 verifica-se que a espuma apresenta boa qualidade à exceção da presença de buracos na espuma, problema esse que é minimizado se molharmos previamente o papel.

3.5 Comparação das formulações analisadas por termogavimetria

De forma a se verificar a influência dos diversos FRs no processo de degradação da espuma, na figura 61 estão representados todos os termogramas obtidos incluindo o da espuma de referência, (456*).

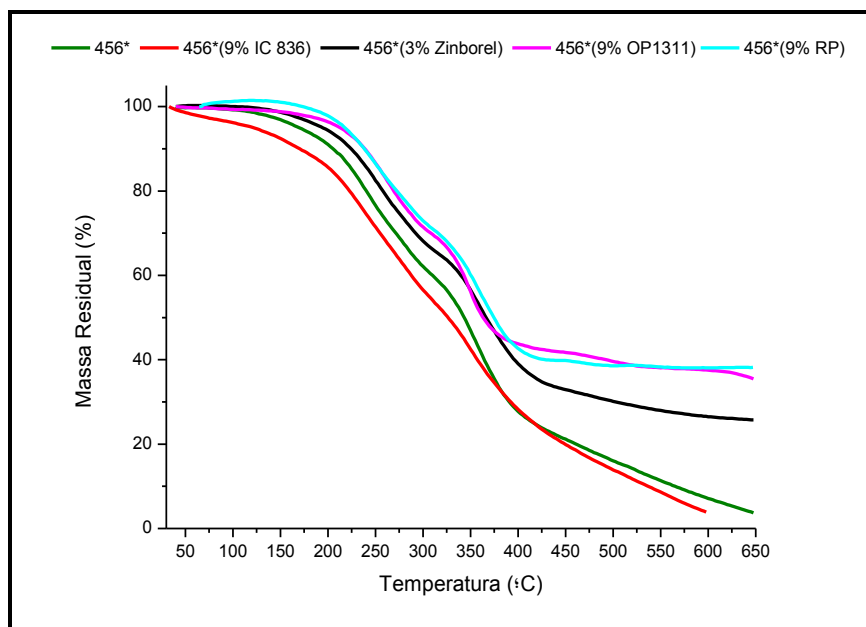


Figura 61 – TGA para todas as espumas analisadas em conjunto com a 456, espuma de referência.

Através da figura 61 observamos que ao se introduzir os FRs na espuma, a temperatura em que ocorre a 1ª e a 2ª etapa de degradação aumenta, exceto quando introduzimos o Silres IC 836. Este facto deve-se a uma possível libertação de componentes voláteis no início do seu processo de degradação, que pode ser devido ao facto da análise ter sido realizada apenas um dia após a dispensa da espuma e os gases estarem ainda retidos nas células da espuma. Se esta perda de massa não tivesse ocorrido a curva do IC 836 iria ficar posterior à da espuma de referência. E assim ir ao encontro com os resultados obtidos no teste de queima. Portanto, não vamos considerar este termograma na análise de resultados abaixo descrita.

Ao existir um aumento da temperatura de degradação verifica-se que existe um retardamento no início do processo de pirolise.

A 1ª etapa de degradação ocorre primeiramente na espuma

1ª Etapa

456* < 456* (3 % Zinborel) < 456* (9 % RP) < 456* (9 % OP1311)

2ª Etapa

456* < 456* (9 % OP1311) < 456* (9 % RP) < 456* (3 % Zinborel)

✓ **% Massa Residual a 250°C**

456* < 456* (3 % Zinborel) < 456* (9 % RP) < 456* (9 % OP1311)

✓ **% Massa Residual a 450°C**

456* < 456* (3 % Zinborel) < 456* (9 % RP) < 456* (9 % OP1311)

Verifica-se ainda que ao utilizar FRs que possuem fósforo na sua constituição, OP1311 e RP, a quantidade de resíduo obtida é maior do que ao utilizar o FR Zinborel, o que está alinhado ao facto do mecanismo “fósforo” promover fortemente a formação de uma camada carbonácea (char).

3.6 RMN do PAHEDE

Após a síntese da fosforamida, PAHEDE, foi analisada uma amostra através de RMN de modo a confirmar a existência de ligações químicas que evidenciem a estrutura esperada. Através do espectro RMN do próton e do carbono confirmamos a sua existência.

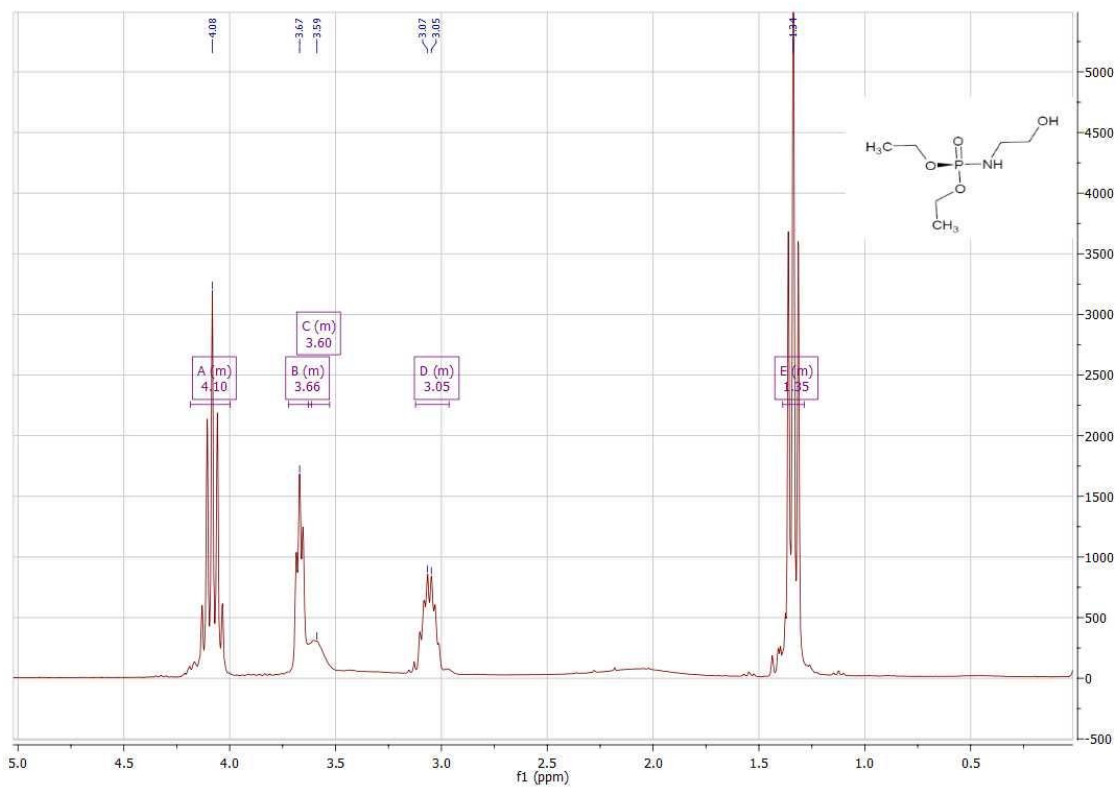


Figura 62 – Espectro RMN do próton, ¹H.

¹H RMN (CDCl₃) δ (ppm): 1,35 (m, - CH₃), 3,05 (m, - CH₂ - O -), 3,60 (m, - NH - C), 3,66 (m, - C - OH), 4,10 (m, - N-CH₂-)

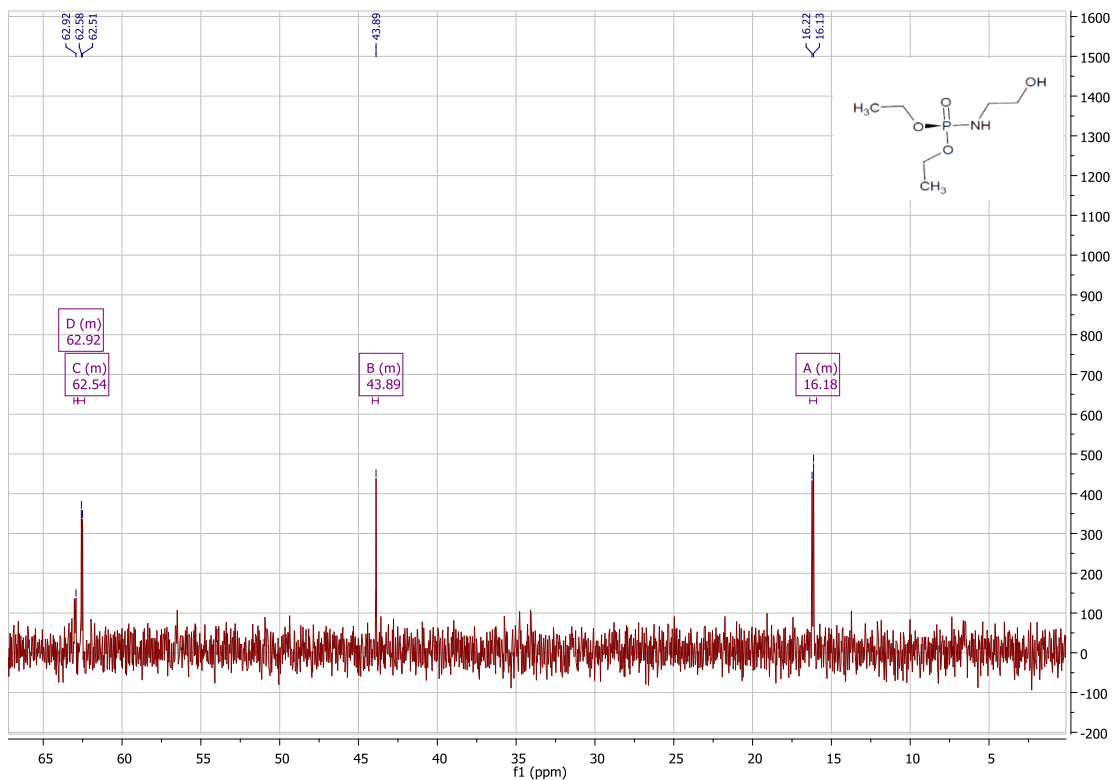


Figura 63 – Espectro RMN do carbono, ^{13}C .

^{13}C RMN (CDCl_3) δ (ppm): 16.18 (d- CH_3), 43,89 (s,- $\text{CH}_2\text{-N}$ -), 62,54 (d,- $\text{CH}_2\text{-OH}$), 62,92 (- $\text{CH}_2\text{-O-P}$).

Por falta de tempo, não foi possível efetuar o estudo do composto sintetizado, nas espumas de PU.

4 Conclusões

Os objetivos traçados no início do estágio foram atingidos: obteve-se pelo menos uma espuma de formulação isenta de compostos halogenados, com elevada qualidade, que simultaneamente exhibe uma classificação B2 e um tempo de prateleira de 12 meses. Esta espuma foi obtida combinando os FRs MCA-15, Exolit OP1311 e o Silres IC 836, i.e. combinando três mecanismos distintos de retardação de chama: “azoto”, “intumescente” e “silicone”.

Ao efectuar-se, na formulação base da espuma de PU, a substituição do composto halogenado, TCPP, por um composto não halogenado, TEP, a qualidade da espuma não foi alterada. A substituição melhorou não só o débito mas também o seu tempo de prateleira, apesar de se degradar termicamente mais cedo.

No que diz respeito aos HFFRs testados, podemos concluir que a maior ou menor retardação da chama depende do FR utilizado. No caso da incorporação dos FRs: Exolit OP550, Exolit OP560, DDP, APP 462; APP262, APP 224, APP 263 e APP 222H não se observou diminuição na altura da chama, ou essa diminuição foi de tal forma mínima que pode ser desprezada.

De todos os FRs testados neste estudo, os que se mostraram serem mais eficazes na retardação da chama foram: o Exolit RP6520, o Zinborel, o Exolit OP1311 e o Silres IC 836.

Apesar da espuma incorporada com o Exolit RP6520 ser classificada de B2, sendo este FR à base de fósforo vermelho por uma questão de segurança foi descartada a hipótese de utilizá-lo em futuras aplicações.

Os FRs Zinborel e Exolit OP1311 mostraram-se também ser eficazes no retardamento da chama. No entanto quando efetuado o teste de reprodutibilidade da formulação 456* (13 % OP1311) e 456* (3 % Zinborel) as espumas que se mostravam ser de classificação B2 no 1º teste de queima deixaram de o ser no 2º teste. Este acontecimento poderá dever-se à temperatura e humidade do laboratório não ser controlada. O teste realizado a temperatura ambiente superior e a humidade relativa inferior originou uma altura de chama superior, e portanto um pior resultado no teste de queima. Podemos sim comparar amostras acondicionadas e testadas em condições ambientais semelhantes.

Do estudo efetuado através das combinações de FRs com diferentes mecanismos de atuação, para além da obtenção da espuma B2 referida anteriormente, observaram-se diminuições significativas na altura da chama em outras combinações, o que sugere a existência de sinergia quando se combinam determinados FRs.

A espuma proveniente da combinação dos FRs Exolit OP1311 com o Silres IC 836, apesar de não poder ser classificada de B2, pois um dos provetes queimados exibiu uma altura de chama superior a 15 cm, resultou numa significativa diminuição da altura da chama. A combinação dos FRs Zinborel e Silres IC 836 resultou também numa significativa diminuição da altura da chama.

Por último, os TGAs efetuados corroboram os resultados obtidos no teste de queima. A degradação térmica das espumas com os FRs seleccionados é de facto menor do que a da espuma sem FRs, à exceção da espuma contendo o silicone Silres IC 836, que ainda continha no seu interior compostos voláteis aquando a realização da análise.

O estudo de *screening* levado a cabo neste trabalho envolveu os vários FRs existentes no mercado e a correlação dos resultados obtidos com o seu mecanismo de atuação. Deste modo, foi possível, com sucesso, determinar a combinação otimizada de FRs na formulação de espuma de PU. Parte do estudo realizado neste trabalho foi apresentado como Poster no Fórum de Engenharia Química e Biológica do ISEL.

5 Benefício deste trabalho para a Greenseal e perspectivas futuras.

A realização deste trabalho serve como base para estudos futuros, no âmbito de formulações de espumas de PU monocomponente com HFFRs, pois envolveu o *screening* de vários tipos de HFFRS existentes, bem como a correlação dos resultados com os seus mecanismos de ação, criando deste modo conhecimento no seio da empresa.

Possibilitou testar diversos HFFRs existentes no mercado verificando-se quais os mais adequados em relação à retardação de chama nas espumas, e com isso, estabelecer uma relação não só comercial mas também troca de informação com as diversas empresas produtoras destes compostos.

Permitiu ainda a obtenção de uma espuma isenta de compostos halogenados de boa qualidade com classificação B2.

Como perspetiva futura, aconselha-se que se testem as melhores formulações alcançadas neste trabalho na nova formulação adotada pela empresa (F946). Sendo para isso necessário substituir previamente os compostos halogenados por compostos isentos de halogéneo, verificando posteriormente se a qualidade da espuma é preservada.

Aconselha-se também a testar os HFFRs cedidos pela empresa LKAB tendo como base dois minerais a *huntite* e *hydromagnesite* e o *Ammonium Pentaborate Tetrahydrate* cedido pela Società Chimica Larderello, de quem recebemos amostras recentemente, bem como o aditivo DC40-001 da Dow Corning. Adicionalmente, aconselha-se o estudo do composto sintetizado, PAHEDE, como HFFR, isoladamente ou combinado com outro FR.

No estudo efetuado penso ser importante não só efetuar a análise dos resíduos resultantes, mas também efetuar a análise dos gases libertados durante o processo de queima, através por exemplo de análise termogravimétrica acoplada a espectroscopia de infravermelho, ou cromatografia de fase gasosa.

6 Bibliografia

1. Pinto, M.L. - "Formulation, Preparation, and Characterization of Polyurethane Foams". *Journal of Chemical Education*. 2010, 87.
2. ISOPA - "Socio-economic contribution of the polyurethane industry to growth and jobs in Europe". [online]. Bruxelas, 2014. Disponível em: <http://www.isopa.org/media/1100/isopa-socioeconomic-report.pdf>. [acedido em 15 de Dezembro 2014]
3. Bordado J.; Gil, M.; Ferreira, P.; Clara, M. - Síntese de Poliuretanos. Aplicações. In Melo, J.; Moreno, M.; Burrows, H.; Gil, M. - "Química Dos Polímeros". Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra. 2004, 35-62.
4. Pires, M. - "Histórico do Poliuretano". [online]. Disponível em: <https://poliuretano.wordpress.com/historia-do-poliuretano/>. [acedido em 16 de Dezembro de 2014]
5. Vilar, W.D. - "Química E Tecnologia Dos Poliuretanos". [online]. Pronor, 2004 Disponível em: <http://www.poliuretanos.com.br/>. [acedido em 10 de Dezembro de 2014]
6. De Schrijver, A.; Mota, A.; Matos, S.; Dias, H.; Bordado, J. C.; Humberto- A. "Novel One Component Polyurethane Greenfoams Packed in Aerosol Cans or Pressure Vessels for DIY and Craftsmen". 2012.
7. Ciriminna, R.; Alterman, A.; Loddo, V.; De Schrijver A.; Pagliaro, M. - "Enhanced One-Component Spray Polyurethane Foams via Sol-Gel 2 Microspheres Doped with Aqueous Glycerol". ACS Publications. 2013,1-6.
8. Altachem NV. - "Global Report". Deinze. 2003.
9. Engels, H-W. et al. - "Polyurethanes: versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges". *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 9422-9441.
10. Marques A. et al. - "Polyurethane OCF Formulation Optimization for Low Free Isocyanate Monomer Content". *Journal of Cellular Plastics*. 2013.
11. Gallo, J.; Agnelli, J. - "Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio". *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 1998, 8, 23-37.
12. Chattopadhyay, D.K.; Webster, D.C. - "Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes". *Progress in Polymer Science*. 2009, 34, 1068-1133.
13. Dasari, A.; Yu, Z-Z.; Cai, G-P.; Mai, Y-W. - "Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials". *Progress in Polymer Science*. 2013, 38, 1357-1387.
14. Shufen, L.; Zhi, J.; Kaijun, Y.; Shuqin, Y.; Chow, W. - "Studies on the Thermal Behavior of Polyurethanes". *Polymer Plastics Technology Engineering*. 2006, 45, 95-108

15. Flame Retardants-online. - "Flame Retardants mode of action". [online]. Disponível em: <http://www.flameretardants-online.com/web/en/106/84575cb4764b9030e1338c8cfd52c9a2.htm>. [acedido em 17 de Dezembro de 2014]
16. Laoutid, F.; Bonnaud, L.; Alexandre, M.; Lopez-Cuesta J.; Dubois; P. - "New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites". *Materials Science Engineering R*. 2009, 63,100-125.
17. D'Silva, K.; Fernandes, A.; Rose, M. - "Brominated Organic Micropollutants—Igniting the Flame Retardant Issue". *Critical Reviews in Environmental Science Technology*. 2004, 34, 141-207.
18. Singh, H.; K. Jain A. - "Ignition, combustion, toxicity, and fire retardancy of polyurethane foams: A comprehensive review". *Journal of Applied Polymer Science*. 2008,111, 1115-1143.
19. Waaijers, S. et al. - "Toxicity of new generation flame retardants to *Daphnia magna*". *Science of Total Environment*. 2013, 463-464, 1042-1048.
20. ScharTEL, B. - "Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development?". *Materials*. 2010, 3, 4710-4745.
21. Wu, D-H.; Zhao, P-H.; Liu, Y-Q.; Liu, X-Y.; Wang, X. - "Halogen Free flame retardant rigid polyurethane foam with a novel phosphorus–nitrogen intumescent flame retardant". *Journal of Applied Polymer Science*. 2014.
22. Modesti, M.; Lorenzetti, A.; Simioni, F.; Camino, G. - "Expandable graphite as an intumescent flame retardant in polyisocyanurate–polyurethane foams". *Polymer Degradation Stability*. 2002, 77, 195-202.
23. Yang, H. et al. - "Aluminum hypophosphite in combination with expandable graphite as a novel flame retardant system for rigid polyurethane foams". *Polymers Advanced Technologies*. 2014, 25, 1034-1043.
24. Cui, Y.; Liu, X.; Tian, Y.; Ding, N.; Wang, Z. - "Controllable synthesis of three kinds of zinc borates and flame retardant properties in polyurethane foam". *Colloids Surfaces A: Physicochem and Engineering Aspects*. 2012, 414, 274-280.
25. Soc. Chim. Larderello. -"Zinborel". [online]. Disponível em: www.scl.it/img/scl-www/schede/ZINBOREL.pdf.
26. Yildiz, B.; Seydibeyoğlu, M.; Güner, F. - "Polyurethane-zinc borate composites with high oxidative stability and flame retardancy". *Polymer Degradation Stability*. 2009, 94, 1072-1075.
27. Jin, J.; Dong, Q.; Shu, Z.; Wang, W.; He, K. - "Flame Retardant Properties of Polyurethane/Expandable Graphite Composites". *Procedia Engineering*. 2014, 71, 304-309.

28. Thirumal, M.; Khastgir, D.; Singha, N.; Manjunath, B.; Naik, Y. - "Effect of expandable graphite on the properties of intumescent flame-retardant polyurethane foam". *Journal of Applied Polymer Science*. 2008, 110, 2586-2594.
29. SpecialChem. - "Global Market for Non-halogenated FRs to Reach USD 2.54 Bn by 2020: Grand View Research". [online]. Disponível em: <http://polymer-additives.specialchem.com/news/industry-news/global-market-for-non-halogenated-frs-to-reach-usd-254-bn-by-2020-grand-view-research>. [2014-10-30]
30. Greenseal Research Lda. "Protocolo de Fabrico Greenfoam". Lisboa. 2012.
31. Blank, J. - "Polymer Industrial Coatings Crosslinkings". [online]. Disponível em: <http://www.wernerblank.com/polyur/testmethods/ncotitrat.htm>. [acedido em 5 de Agosto 2015]
32. Society AC. - "Standard Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Materials or Prepolymers". *Current*. 1998, 06, 4-5.
33. Greenseal Research Lda. - "Protocolo de Avaliação Da Espuma". Lisboa. 2012.
34. Deutsches Institut Fur Normung. - "DIN 41201-1". Berlim. 1998.
35. Greenseal Research Lda. - "Protocolo Do Teste B2". Lisboa. 2014.
36. Faculdade de Ciências e Tecnologia Universidade Nova de Lisboa. - "Calorimetria Diferencial de Varrimento". [online]. Disponível em: <http://www.dq.fct.unl.pt/servicos-externos/calorimetria-diferencial-de-varrimento>. [acedido em 18 de Agosto 2015]
37. Gaan, S. et al. - "Thermal decomposition and burning behavior of cellulose treated with ethyl ester phosphoramidates: Effect of alkyl substituent on nitrogen atom". *Polymer Degradation Stability*. 2009, 94, 1125-1134.
38. Konstain, L.; Abrantes, M. - "Ressonância Magnética Nuclear - Ferramenta Versátil em Química Farmacêutica e Imagiologia Médica". *Sociedade Portuguesa de Química*. 2010, 117, 25-30.
39. Ramani, A. et al. - "Interaction of a phosphorus-based FR, a nanoclay and PA6- Part 1: Interaction of FR and nanoclay". *Fire Mater*. 2009, 33, 273-285.
40. Clariant. - "MSDS Exolit RP 6520". Frankfurt. 2013.
41. Instituto Português do Mar e da Atmosfera. - "Boletim Meteorológico Para a Agricultura nº51". [online]. Disponível em: http://www.ipma.pt/resources.www/docs/im.publicacoes/edicoes.online/20150520/nyvBVliHIFHCyljhmipA/agr_20150301_20150331_bag_3d_co_pt.pdf.
42. Instituto Português do Mar e da Atmosfera. - "Boletim Meteorológico Para a Agricultura nº54". [online]. Disponível em: https://www.ipma.pt/resources.www/docs/im.publicacoes/edicoes.online/20150714/UvVtpzTtrfTrFnKRIEqB/agr_20150601_20150630_bag_3d_co_pt.pdf.

