



Nova geração de espumas para isolamento térmico com expansores não agressivos ao meio ambiente

➤ André Fernandes¹, Paulo Altoé²

Dow Brasil

¹ Sistemas de Poliuretanos – Jundiaí – SP

² Poliuretanos – São Paulo – SP

Eliminação de HCFCs em Espumas Rígidas de Poliuretano



❖ Protocolo de Montreal – Acordo Histórico de 2007

Define nova agenda e nova base para eliminação de HCFCs

- Eliminação de HCFCs é antecipada
 - Eliminação total muda de 2040 para 2030
 - A redução é acelerada tendo início em 2015

- Necessidade de alternativa zero PDO com baixo GWP
 - Opções ficam ainda mais limitadas
 - Substituição HCFC 141b fica ainda mais desafiadora



Protocolo de Montreal 19ª Reunião – Novas bases do Acordo Histórico de 2007



Table 1. HCFC Consumption Controls Under the Montreal Protocol

Previous Montreal Protocol HCFC Schedule (As approved in the Copenhagen Amendment [1992])		New Montreal Protocol HCFC Schedule (As approved in the Montreal Adjustment from the 19th MOP)	
Control Date	HCFC Control Measure	Control Date	HCFC Control Measure
NON-ARTICLE 5(1) COUNTRIES			
Base level: 1989 HCFC consumption +2.8% of 1989 CFC consumption		Base level: 1989 HCFC consumption +2.8% of 1989 CFC consumption	
1 January 1996	Freeze	1 January 1996	Freeze
1 January 2004	35% reduction	1 January 2004	35% reduction
1 January 2010	65% reduction	1 January 2010	75% reduction
1 January 2015	90% reduction	1 January 2015	90% reduction
1 January 2020	99.5% reduction	1 January 2020	99.5% reduction
1 January 2030	100% reduction	1 January 2030	100% reduction
ARTICLE 5(1) COUNTRIES			
Base level: 2015 HCFC consumption		Base level: Average of 2009 and 2010 HCFC consumption	
1 January 2016	Freeze	1 January 2013	Freeze
		1 January 2015	10% reduction
		1 January 2020	35% reduction
		1 January 2025	67.5% reduction
		1 January 2030	97.5% reduction
1 January 2040	100% reduction	1 January 2040	100% reduction

Original [Copenhagen 1992]
 2015 Linha Base
 2016 Congelar Produção e Consumo
 2040 Redução 100%

Acordo de 2007 [Montreal]
 2010 Linha Base
 2013 Congelar Produção e Consumo
 2015 Redução 10%
 2020 Redução 35%
 2025 Redução 75%
 2030 Redução 100%

Source: http://ec.europa.eu/environment/ozone/workshop_montreal.htm



Visão Gráfica da Redução de HCFCs

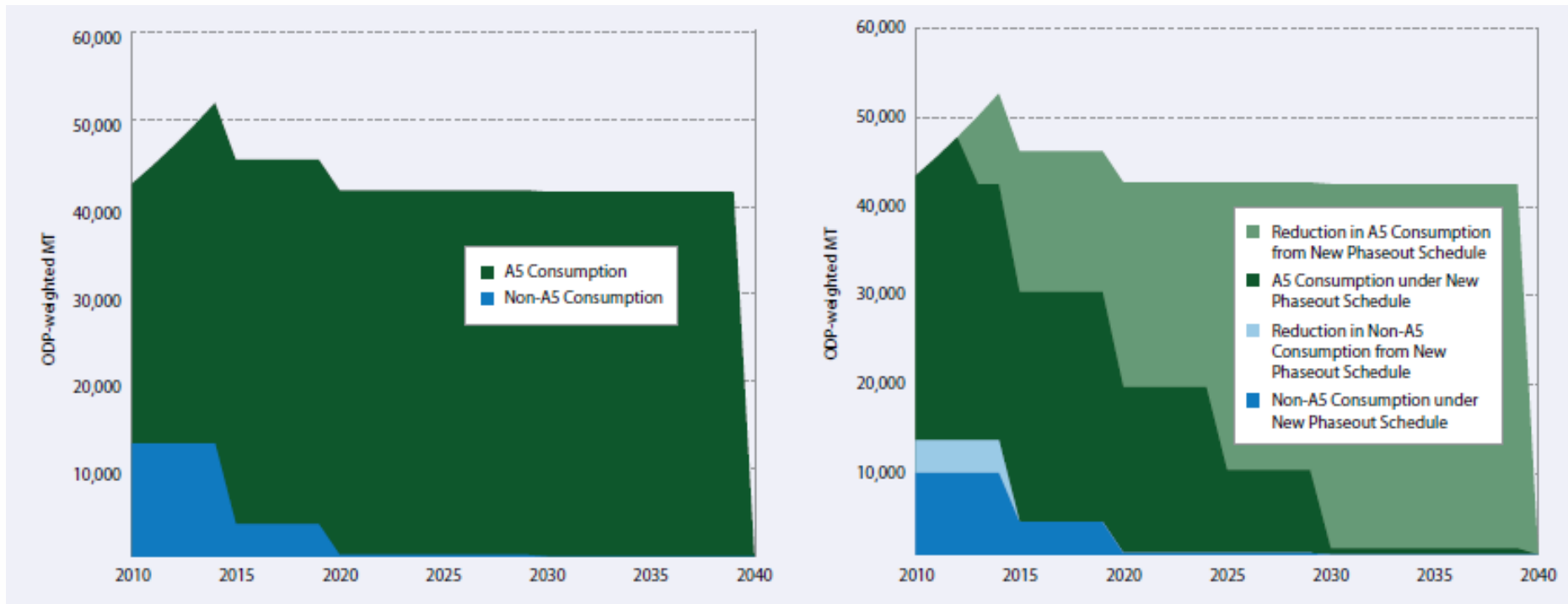
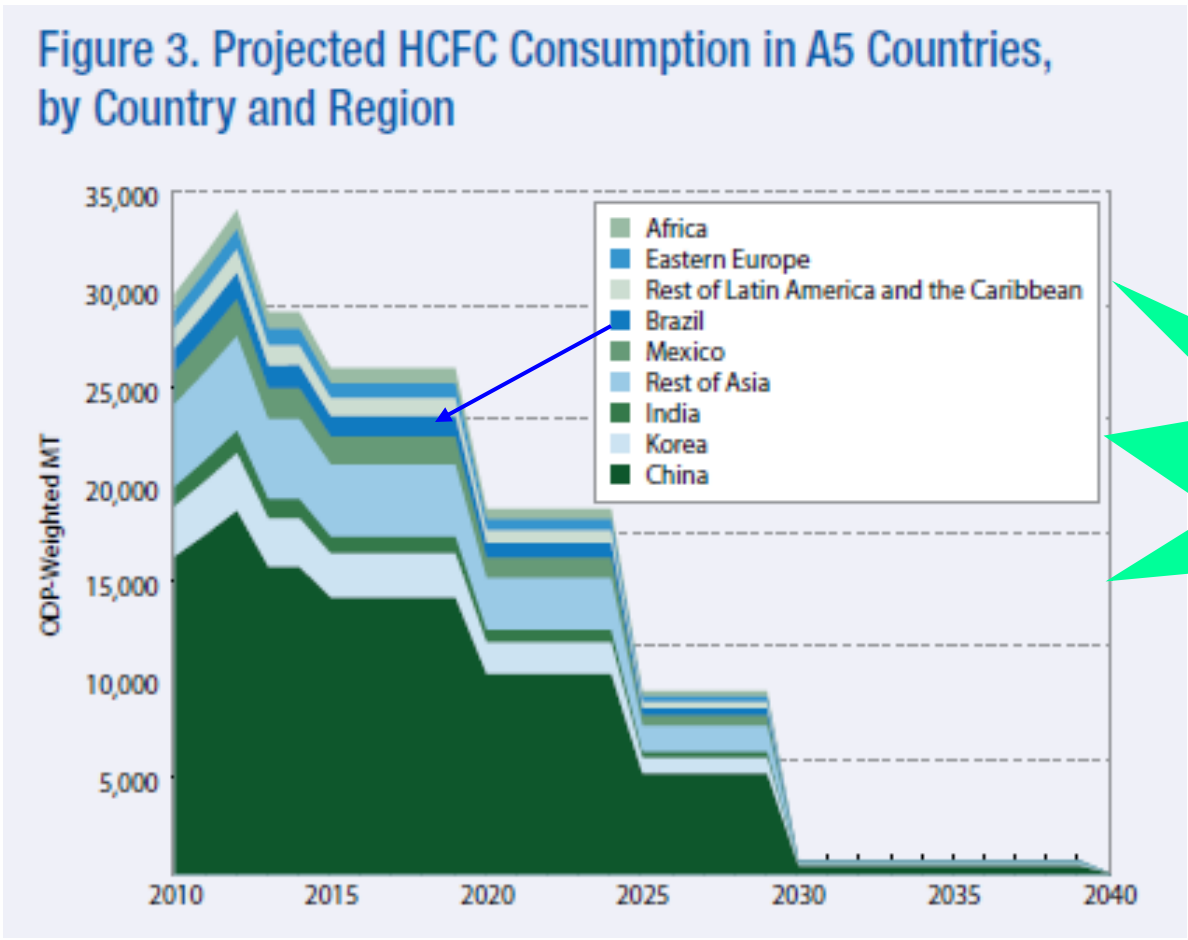


Figure 1. Projected HCFC Consumption in A5 and Non-A5 Countries, based on Montreal Protocol Phaseout Schedule from Copenhagen Amendments (1992)

Figure 2. Projected HCFC Consumption in A5 and Non-A5 Countries, based on Montreal Protocol Phaseout Schedule as Approved at the 19th Meeting of the Parties

Source: http://ec.europa.eu/environment/ozone/workshop_montreal.htm



Consumo Projetado de HCFCs Países do Artigo 5

Source: http://ec.europa.eu/environment/ozone/workshop_montreal.htm

Eliminação de HCFCs – Diagnóstico e Projeção do PBH



Consumo Brasileiro de HCFCs - 2009

	t. SDO	% SDO	t. PDO	% PDO
HCFC-22	13.692,67	68,3	753,10	53,6
HCFC-141b	5.902,85	29,4	649,31	45,9
HCFC-142b	67,23	0,3	4,37	0,3
HCFC-123	9,99	0,05	0,20	0,0141
HCFC-124	385,72	1,9	8,48	0,6
HCFC-225	0,05	0,00025	0,0035	0,0
TOTAL	20058,51	100	1415,47	100



Consumo Brasileiro de HCFC-141b por Aplicação - Espumas

Setor	Aplicação	Consumo de Empresas em 1a Conversão			Consumo de Empresas em 2a Conversão			Consumo TOTAL		
		Empresa	L. SDO	L. PDO	Empresa	L. SDO	L. PDO	Empresa	L. SDO	L. PDO
PU Rígido	Ref. Domestica	1	541,57	59,57	1	1.287,78	141,70	2	1.829,35	201,27
	Paineis Contínuos	0	0,00	0,00	4	366,91	40,36	4	366,91	40,36
	Paineis, outros	15	169,32	18,63	42	230,54	25,36	57	399,86	43,98
	Blocos	32	146,09	16,07	26	312,00	34,32	58	458,09	50,39
	Ref. Comercial	159	240,17	26,42	30	320,00	35,20	189	560,17	61,62
	Transporte	45	130,00	14,30	19	245,70	27,03	64	375,70	41,33
	Rev em Canos	3	13,90	1,53	3	101,21	11,13	6	115,11	12,66
	Spray	5	29,08	3,20	2	87,50	9,63	7	116,58	12,82
	Aquecedores Sol.	18	112,30	12,35	10	57,60	6,34	28	169,90	18,69
	Estrutural	23	45,60	5,02	17	37,50	4,13	40	83,10	9,14
	Empacotamento	4	31,00	3,41	1	14,80	1,63	5	45,80	5,04
	Thermoware	5	22,00	2,42	1	17,50	1,93	6	39,50	4,35
	Flexível, todas	43	120,55	13,26	16	180,45	19,85	59	301,00	33,11
Pele Integral, todas	98	419,00	46,09	41	327,64	36,04	139	746,64	82,13	
TOTAL		451	2.020,58	222,26	213	3.587,13	394,62	664	5.607,71	616,89

Eliminação de HCFCs – Diagnóstico e Projeção do PBH

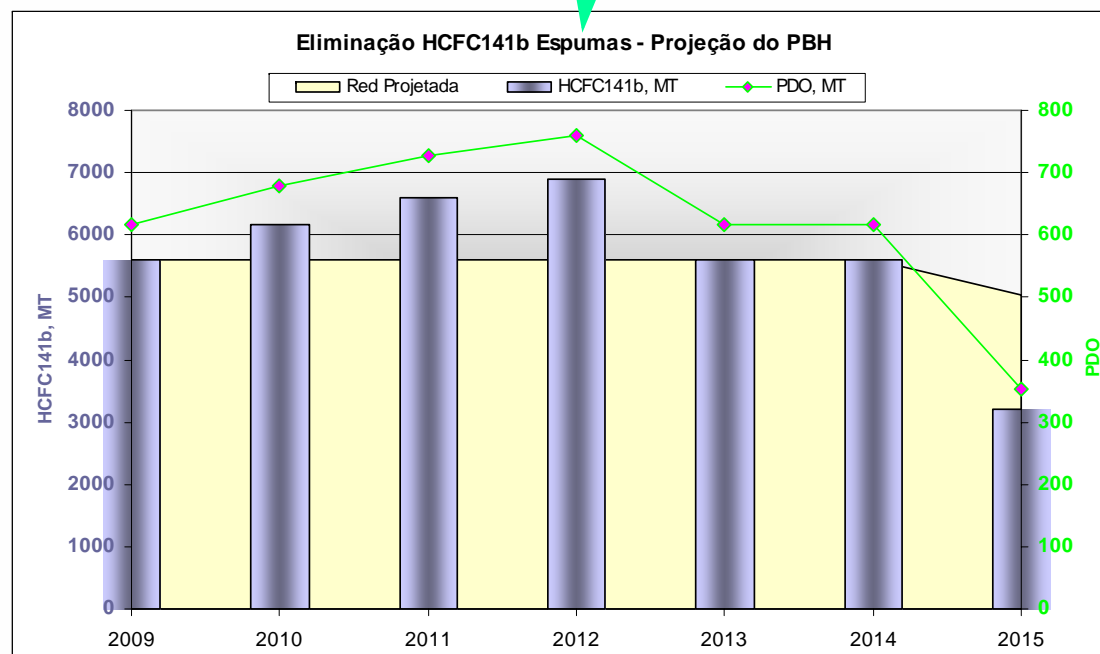
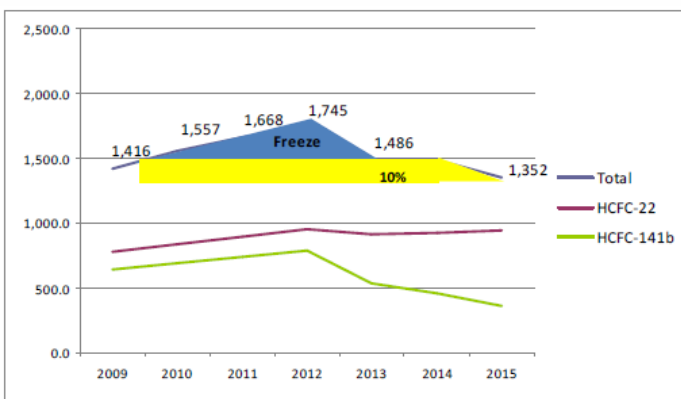


Simulação
- 3700 MT em 2015
Versus 2012



259 t. PDO: crescimento até 2013;
148 t. PDO: Redução 10% em 2015

407 t. PDO: total



	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
PDO, MT	617	679	727	760	617	617	353
HCFC141b, MT	5608	6169	6606	6909	5608	5608	3209
Redução, PDO							-407

Opções para Eliminação de HCFCs em Espumas Rígidas de Isolamento Térmico



Agentes de Expansão: Propriedades físicas e impacto ao meio ambiente

Como equacionar:
Eficiência Energética
Aspectos Legais, Meio Ambiente
e Custos ?

Agentes de Expansão Fluorados										
	CFC-11	CFC-12	HCFC-22	HCFC-142b	HCFC-141b	HFC-134a	HFC-152a	HFC-245fa	HFC-365mfa-93 HFC-227ea-7	HFC-227ea
Chemical Formula	CFCl ₃	CCl ₂ F ₂	CHClF ₂	CH ₃ CClF ₂	CCl ₂ FCH ₃	CCl ₂ FCF ₃	CHF ₂ CH ₃	CF ₃ CH ₂ CHF ₂	CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃ CF ₃ CHF ₂ CF ₃	CF ₃ CH ₂ CF ₃
Molecular Weight	137	121	86	100	117	102	56	134	148	170
Boiling Point, C	24	-22	-41	-10	32	-27	-25	15.3	31	-16.5
Gas Conductivity mW/mK at 10 C	7.4	10.5	9.9	8.4	8.8	12.4	14.3	12.5	10.8	11.6
Flammable Limit in air, Vol	None	None	None	6.7-14.9	1.4-8.0	None	3.9-16.9	None	None	None
TLV or OEL (USA), ppm	1000	1000	1000	1000	500	1000	1000	N/A	N/A	1000
GWP (100yr)	4000	8500	1700	2000	630	1300	140	820	1140	2900
ODP	1.0	1.0	0.055	0.055	0.11	0	0	0	0	0

Source: TEAP Report, 2006

Agentes de Expansão não Fluorados											
	Methylene Chloride	Trans-1,2-dichloroethylene	Isopentane	Cyclo-pentane	n-pentane	Carbon Dioxide	Isobutane	n-butane	Mehtyl Formate Ecomate ®	Water CO ₂	Methylal
Chemical Formula	CH ₂ Cl ₂	C ₂ H ₂ Cl ₂	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	(CH ₂) ₅	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	CO ₂	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀	CH ₃ (HCOO)	H ₂ O	CH ₃ OCH ₂ OCH ₃
Molecular Weight	84.9	97	72.1	70.1	72.1	44.0	58.1	58.1	60	18	76.1
Boiling Point, C	40	48	28	49.3	36	-139	-11.7	0.5	31.5	100	42.3
Gas Conductivity mW/mK at 10 C	N/A	N/A	13.0	11.0	14.0	14.5	15.9	13.6	10.7	14.5	14.2
Flammable Limit in air, Vol	None	6.7-18	1.4-7.6	1.4-8.0	1.4-8.0	None	1.8-8.4	1.8-8.5	5.0-23.0	None	2.2-19.9
TLV or OEL (USA), ppm	35 to 100	200	1000	600	610	N/A	800	800	100	None	1000
GWP (100yr)	NA	<25	<25	<25	<25	1	<25	<25	<25	1	NA
ODP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Source: TEAP Report, 2006



HCFC 141b (PDO)

Potencial destruidor de ozônio



Opções Zero PDO

Água [CO₂]

HFCs 134 365/227 ou 245fa [GWP ???]

Hidrocarbonetos [Pentanos]

Metilal

Formiato de Metila





➤ Aspectos Envolvendo PU Rígido

➤ Meio Ambiente

- Zero ODP e baixo GWP



➤ Propriedades da Espuma

- Isolamento térmico
- Densidade moldada
- Custo do sistema
- Processabilidade



➤ Implementação e Investimentos

- Inflamabilidade → Segurança
- Equipamento Adequado → Resistência a Sistemas corrosivos
- Processamento → Maior controle temperatura moldes



Eliminação de HCFCs em Espumas Rígidas de Isolamento Térmico



➤ Aplicações em Destaque

- Câmaras Expositoras
- Câmaras Frigoríficas
- Máquinas de Gelo
- "Máquinas de Venda"
- Refrigeradores & Freezers



Eliminação de HCFCs em Espumas Rígidas de Isolamento Térmico

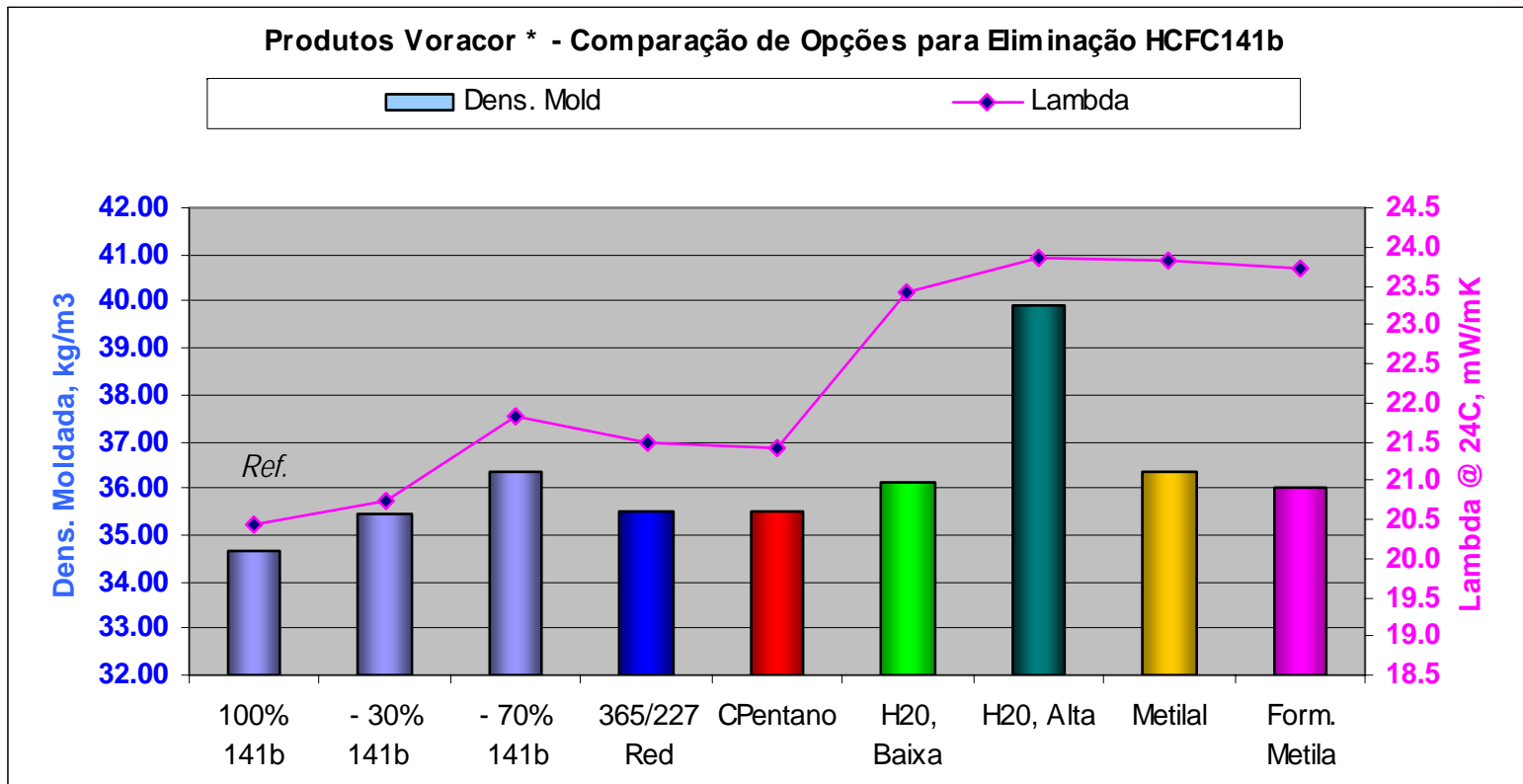


➤ Aplicações em Destaque

- Carretas, Containers
- Paines e Telhas
- Tanques
- Tubulações
- Spray

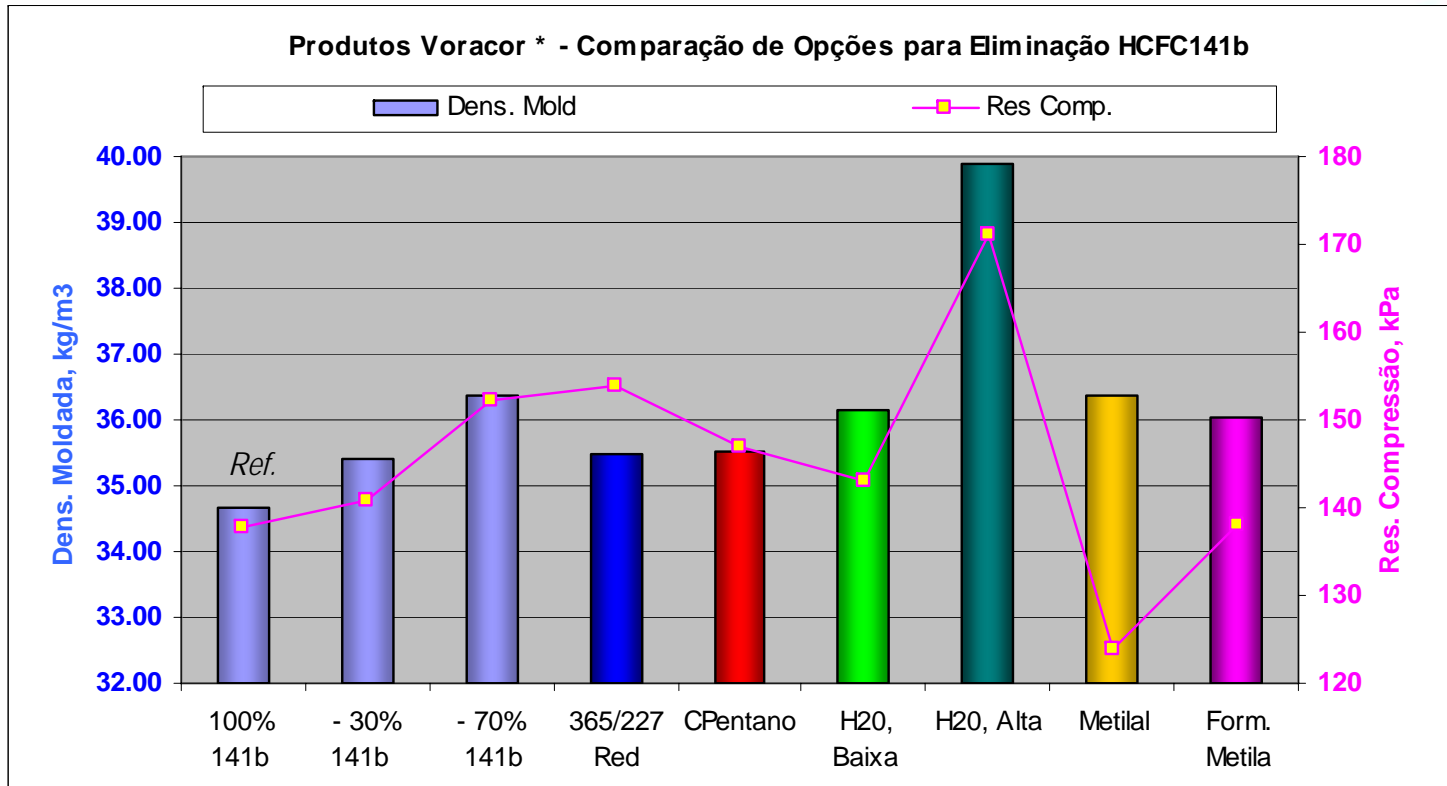


Comparação de espumas – Densidade vs lambda



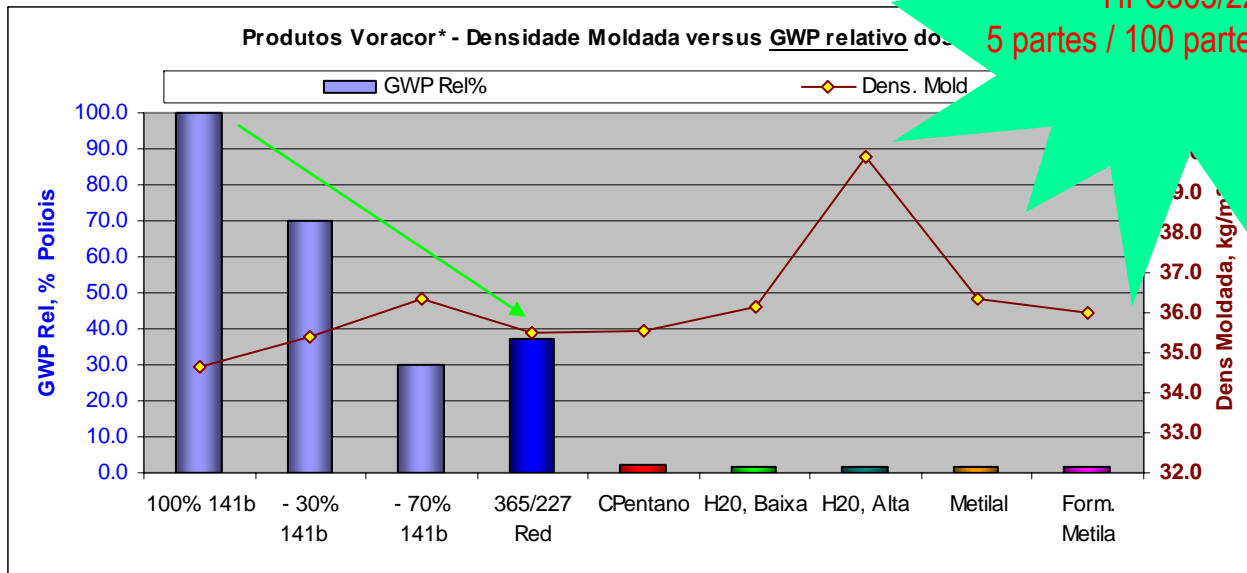
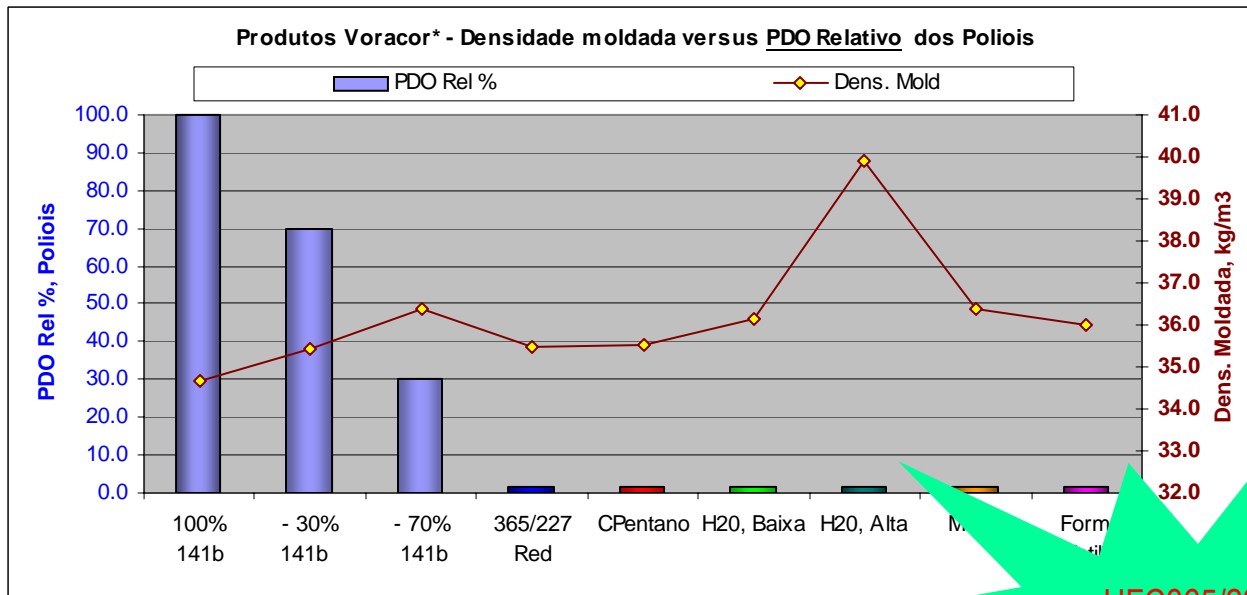
Produtos Voracor *	mW/mK	kg/m ³	kPa	Seg.	Seg.	Seg.	Ag. Exp
	Lambda	Dens. Mold	Res Comp.	T.Creme	T.Gel	T.Pega	100PP
100% 141b Ref	20.44	34.65	138	5	42	78	23.9
- 30% 141b	20.75	35.42	141	4	39	75	16.7
- 70% 141b	21.83	36.36	152	5	37	71	7.2
365/227 Red	21.49	35.48	154	6	41	69	5.0
CPentano	21.40	35.53	147	6	42	70	13.0
H2O, Baixa	23.41	36.15	143	6	41	71	3.9
H2O, Alta	23.87	39.90	171	4	36	68	2.8
Metilal	23.82	36.37	124	6	43	71	8.0
Form. Metila	23.72	36.02	138	5	42	70	8.0

Comparação de espumas – Densidade vs resistência a compressão



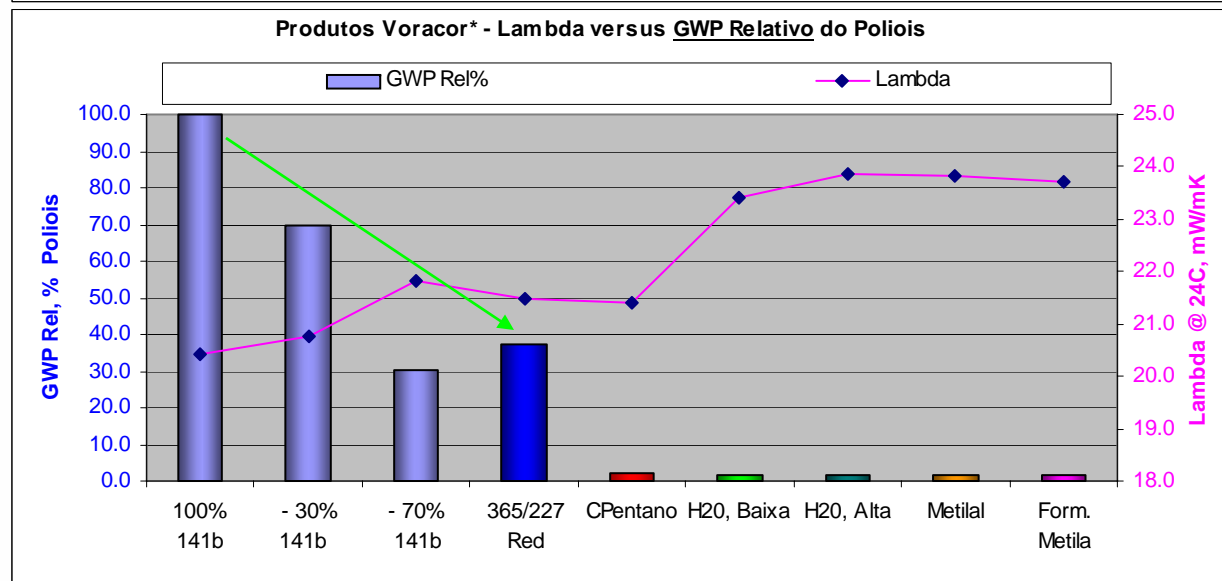
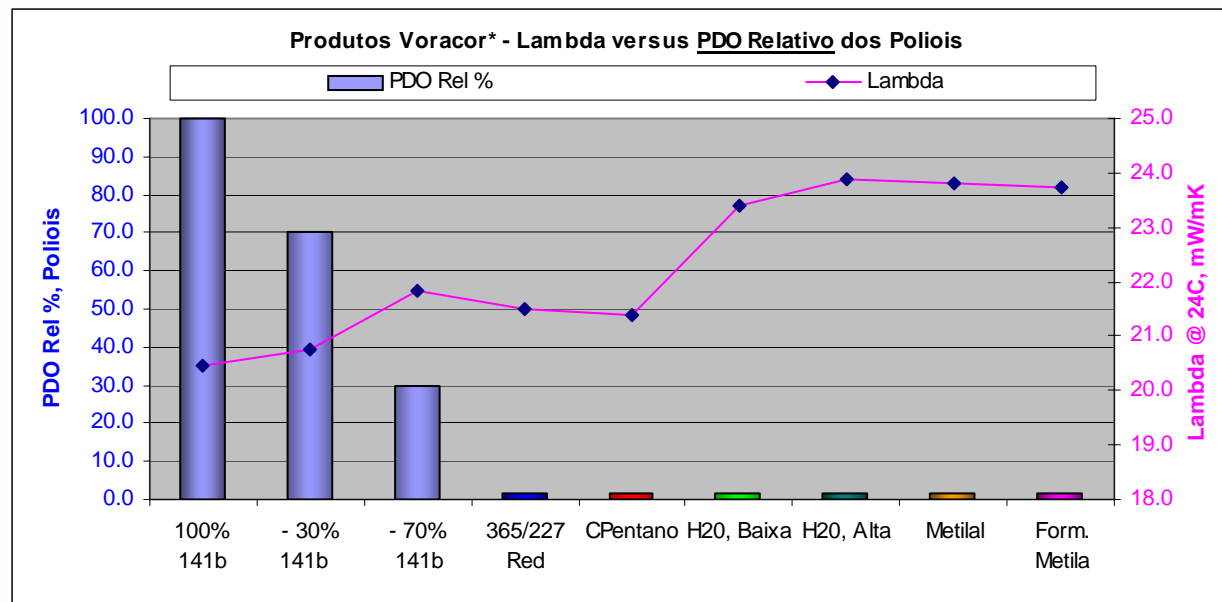
Produtos Voracor *	mW/mK	kg/m3	kPa	Seg.	Seg.	Seg.	Ag. Exp
	Lambda	Dens. Mold	Res Comp.	T.Creme	T.Gel	T.Pega	100PP
100% 141b Ref	20.44	34.65	138	5	42	78	23.9
- 30% 141b	20.75	35.42	141	4	39	75	16.7
- 70% 141b	21.83	36.36	152	5	37	71	7.2
365/227 Red	21.49	35.48	154	6	41	69	5.0
CPentano	21.40	35.53	147	6	42	70	13.0
H2O, Baixa	23.41	36.15	143	6	41	71	3.9
H2O, Alta	23.87	39.90	171	4	36	68	2.8
Metilal	23.82	36.37	124	6	43	71	8.0
Form. Metila	23.72	36.02	138	5	42	70	8.0

Impacto ao meio ambiente das opções sem HCFC141b – Foco em densidade moldada



HFC365/227
5 partes / 100 partes de Poliol

Impacto ao meio ambiente das opções sem HCFC141b – Foco em lambda



Resumo características - HCFC141b vs Agentes de expansão *inflamáveis*



➤ CPentano – Metilal – Formiato Metila

Resumo Espumas HCFC 141b vs Agentes de Expansão Inflamáveis				
Características	100% 141b	Ciclo Pentano	Metilal	Formiato Metila
Agente expansão	Referência			
Pt Fulgor, Ag. Exp. Copo Fechado, C	/	- 42	- 32	- 19
Pt Fulgor, Poliul Form, Copo Fechando, C	/	< 1	<20	<30
ODP	0.11	0	0	0
GWP (100 a)	630	< 25	NA	< 25

CPentano
Espuma com melhores propriedades
Requer alto investimento

Densidade Moldada	~	~	~
Lambda	↓	↓↓	↓↓
Resistência Compressão	~	↓	~
Estabilidade Dimensional	~	↓	~
Custo Sistema, \$	~	\$	\$
Inflamabilidade	S	S	S
Corrosão	N	N	S
Investimento Equipamento Injeção	\$\$\$	\$\$	\$\$
Investimento Planta, Moldes	\$\$\$	\$	\$

Legenda	
~	Similar
↑	Melhor
↓	Pior
N	Não
S	Sim

* Protegido Patente - Foam Supplies Inc USA

Considerações - Substituição de HCFC141b por



➤ **Agentes de Expansão Inflamáveis** → **Cpentano – Metilal – Formiato Metila**

Apresentam riscos na estocagem, transporte, manuseio e processabilidade por serem inflamáveis!

Produtos Voracor* → Zero ODP, zero GWP

➤ Requerem investimentos em máquinas e modificações em plantas devido inflamabilidade (\$)

➤ **CPentano**

Menor densidade moldada

Espuma com o melhor compromisso de propriedades dentre os agentes de expansão inflamáveis

➤ **Metilal**

Estabilidade dimensional inferior

Lambda similar ao das espumas expandidas com água

➤ **Formiato de Metila**

Densidade moldada similar a HCFC141b

Lambda similar ao das espumas expandidas com água

Tendência a apresentar corrosão em equipamentos de injeção

Resumo características - HCFC141b vs Agentes de expansão *não inflamáveis*



➤ HFC 365/227 – H2O Baixa - H2O Alta

Resumo Espumas HCFC 141b vs Agentes de Expansão não Inflamáveis

Características	100% 141b	- 70% 141b	365/227 Red	H2O Baixa	H2O Alta
Agente expansão	Referência				
Ponto de Fulgor, Copo Fechado, C	/	/	/	/	/
	/	/	/	/	/
ODP	0.11	0.11	0	0	0
GWP (100 a)	630	630	@1140	0	0

Densidade Moldada	~	~	~	↓	↓ ↓
Lambda	↓	~	~	↓ ↓	↓ ↓
Resistência Compressão	~	↑	~	~	~
Estabilidade Dimensional	~	~	~	~	↓
Custo Sistema, \$	~	\$	~	~	~
Inflamabilidade	N	N	N	N	N
Corrosão	N	S	S	S	S
Investimento Equipamento Injeção	/	\$	\$	\$	/
Investimento Planta - Moldes	/	/	/	\$	\$\$

Legenda

- ~ Similar
- ↑ Melhor
- ↓ Pior
- N Não
- S Sim

Considerações – Substituição de HCFC141b por



Agentes de Expansão não Inflamáveis → HFC 365/227 - H2O Baixa - H2O Alta

Produtos Voracor* → HFC 365/227 - H2O Baixa - H2O Alta – Zero ODP, baixo ou Zero GWP

- Baixo ou nenhum investimento em máquinas e adequação de plantas

- HFC 365/227
 - Custo de formulação maior que HCFC141b
 - Baixa densidade
 - Melhor compromisso de propriedades dentre os agentes de expansão não inflamáveis
 - Tendem a apresentar corrosão em máquinas
 - Sistemas possuem baixo GWP e não Zero GWP
 - Recomendado para todas as aplicações e especialmente spray

- H2O Baixa e H2O Alta
 - Densidade bem superior a HCFC141b
 - Lambda típico de sistemas expandidos com água
 - Requerem maior controle de temperatura de moldes
 - Recomendado para todas as aplicações, especialmente as com retardância a chama e spray

Conclusão



- Não existe opção ideal para a eliminação do HCFC141b em espumas rígidas de isolamento térmico.
- A eliminação do HCFC141b, com qualquer dos agentes de expansão disponíveis, resultará em algum aspecto desfavorável a ser equacionado:
Custo do sistema, do equipamento, investimento em plantas, eficiência energética ou impacto para o meio ambiente.
- A eliminação do HCFC deveria partir de exigências técnicas da espuma, focadas em volume de produção e compatíveis com o aporte de investimentos disponível.
- A Dow está preparada para discutir todas as opções e propor soluções que atendam necessidades técnicas e econômicas caso a caso.
Inclusive em projetos com incentivo do Fundo Multilateral do Banco Mundial e PNUD
- A Dow está comprometida em participar ativamente do PBH (Programa Brasileiro de Eliminação de HCFCs) e em concordância com o Protocolo de Montreal contribuir para a proteção do meio ambiente e a sustentabilidade.



Muito obrigado!

Paulo Altoé

paltoe@dow.com

+55-11-51889140

+55-11-99716995

André Fernandes

alfernandes@dow.com

+55-11-45897913

+55-11-99820036