

## Consumer Solutions

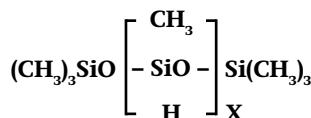
# Manuseio seguro de polissiloxanos contendo hidreto de silício

### Sobre este folheto

Este folheto contém informações de risco e reatividade química, além de informações sobre controle de incêndio e derramamento para materiais de polissiloxano contendo hidreto de silício, além de recomendações sobre a infraestrutura de equipamentos e operação segura. O objetivo da Dow ao compartilhar estas informações é assegurar que nossos materiais sejam usados de maneira segura e eficiente.

### Descrição

Os polissiloxanos contendo hidreto de silício são uma classe geral de polímeros de siloxano, sendo o mais comum deles o poli(metilhidrogênio) siloxano. Esse polímero linear, que contém ligações reativas de hidrogênio-silício (hidreto de silício) junto com uma cadeia de polissiloxano, é representado por:



Ele é identificado pelo número de registro 63148-57-2 no CAS. Os polímeros de siloxano dessa classe são tipificados pelo Fluido MHX-1107 da XIAMETER™, um líquido claro com viscosidade de 30 centistokes e ponto de fulgor em vaso fechado de 66°C (150°F).

Poli(metil-hidrogênio)siloxanos são usados para a formulação de vários revestimentos e tratamentos, como amaciadores e impermeabilizantes de água para tecidos. Eles podem ser misturados a outros materiais ou emulsificados para criar produtos com uma ampla diversidade de usos. Também podem ser usados como material de base quimicamente reativo para produzir outros silicones e copolímeros de silicone orgânicos. Outros siloxanos de hidreto de silício podem incorporar uma combinação de dimetil e metil hidrogênio e/ou siloxanos terminais SiH.

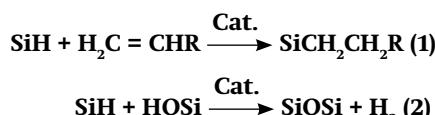
### Riscos à saúde

Os poli(metil-hidrogênio)siloxanos, como o XIAMETER™ MHX-1107 Fluido, não têm efeitos crônicos adversos à saúde conhecidos. O contato direto com os olhos pode causar um leve desconforto com leve vermelhidão e secura semelhante a uma dermatose causada por vento. Lavar os olhos com água por 15 minutos pode aliviar os sintomas. Os usuários devem consultar a ficha técnica de segurança do material para conhecer as recomendações de manuseio. Os materiais derivados dos poli(metil-hidrogênio) siloxanos, tais como misturas, emulsões ou produtos de reação, devem ter seus efeitos à saúde avaliados com base em todos os componentes ou produtos de reação presentes.

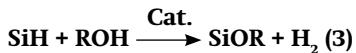
### Reatividade química

Poli(metil-hidrogênio)siloxanos, como o XIAMETER™ MHX-1107 Fluido, são materiais estáveis em temperatura ambiente e não sofrerão polimerização, decomposição ou condensação vigorosas CONFORME EMBALADOS ORIGINALMENTE. O valor desses polímeros como uma fonte de produtos industriais está na reatividade química extrema da ligação do hidreto de silício com inúmeras outras substâncias químicas. Entre elas, os álcoois, adeídos, acetonas, olefinas, ácidos, catalisadores ácidos, bases e silanol. Muitos metais, como zinco, estanho, níquel, cromo, cobalto, platina e seus vapores metálicos catalisam a reação com água, álcoois ou silanol. Essas reações podem ser bastante rápidas e são extremamente exotérmicas. Todas, exceto a reação com olefinas, aldeídos e acetonas emitem hidrogênio inflamável gasoso como produto derivado. Esse fato deve ser levado em consideração quando esses materiais forem processados e armazenados.

Duas das reações geralmente mais utilizadas são:



Uma reação adversa comum e indesejável causada pela presença de água ou álcoois é:



### Onde ROH é água ou um álcool

Mesmo na ausência de uma fonte de hidrogênio ativo, produtos contendo SiH podem apresentar riscos. Processos de polimerização, despolimerização e equilíbrio podem causar reações adversas que produzam gases ou vapores inflamáveis diferentes de hidrogênio.

Na presença de catalisadores ácidos ou básicos (p. ex. ácidos e bases de Lewis, argilas etc.) -mesmo na ausência de umidade- a redistribuição da cadeia de siloxano foi observada associada à formação de produtos derivados altamente inflamáveis, como  $\text{Me}_3\text{SiH}$ ,  $\text{Me}_2\text{SiH}_2$  e  $\text{MeSiH}_3$ , dependendo da natureza estrutural do siloxano.

Em condições extremas, nas quais unidades  $\text{HSiO}_{1.5}$  trifuncionais estejam presentes, a formação de gás silano ( $\text{SiH}_4$ ) é possível.  $\text{SiH}_4$  é um gás altamente volátil (p.e. -112°C) e pirofórico (auto-inflamável) no ar.

Poli(metil-hidrogênio) siloxanos, como o XIAMETER™ MHX-1107 Fluido, podem se decompor a temperaturas elevadas e liberar quantidades significativas de gás hidrogênio rapidamente, podendo exercer pressão excessiva no equipamento. Desta forma, medidas de engenharia devem ser tomadas para impedir situações nas quais siloxanos SiH possam ser aquecidos acima de 270°C.

### Infra-estrutura de equipamentos

Uma Análise de riscos de processo deve ser executada para todos os processos que utilizarem siloxano SiH, principalmente quando reações exotérmicas, como as mostradas, estiverem sendo realizadas. O objetivo dessa análise é identificar situações nas quais reações descontroladas ou contaminação cruzada poderiam ocorrer e identificar medidas de engenharia ou procedimento que deverão ser implementados. Os clientes em dúvida sobre como proceder com esse tipo de análise de riscos devem entrar em contato com a Dow para obter informações, por meio de seu representante de vendas. Se reações químicas exotérmicas como as mostradas acima estiverem sendo realizadas, um sistema de resfriamento automatizado altamente seguro é um recurso de infra-estrutura desejável. Deve ser fornecida a instrumentação adequada para monitorar e controlar condições críticas de processo, como temperatura e pressão.

O poli(metil-hidrogênio)siloxano no estado puro é essencialmente não corrosivo, portanto o aço é um material de construção satisfatório. Aço inoxidável pode ser usado como medida de proteção adicional da qualidade do produto, se desejado. A adequação desses e de outros materiais de construção depende dos componentes presentes durante o processamento e das condições de processamento, tais como temperatura. Cada situação deverá ser avaliada para determinar os materiais de construção ideais.

Os processos devem ser desenvolvidos de modo que os siloxanos SiH tenham sistemas de carga exclusivos (lanças, mangueiras, tubulação e bombas) para impedir a contaminação com outros materiais que poderiam causar reações adversas e gerar gás hidrogênio.

Reagentes e recipientes de armazenamento devem ter sistemas de ventilação para liberar qualquer hidrogênio e outros gases gerados durante as operações de processo normais. É necessário muito cuidado para evitar a contaminação não intencional de tanques de armazenamento ou recipientes de processo com álcalis ácidos, como, por exemplo, pelo refluxo de sistemas de limpeza de ventilação cáustica. Isso pode resultar na geração rápida de pressão excessiva por liberação de hidrogênio, o que é considerado impossível de ventilar com sistemas comuns de alívio.

Os recipientes devem possuir um sistema de purga com gás inerte (por exemplo, nitrogênio) para assegurar que a concentração de oxigênio seja mantida abaixo dos 2% antes da colocação de material no recipiente e durante as operações de processamento. (A concentração mínima de oxigênio necessária para provocar combustão de hidrogênio é de 5% e é recomendável que um fator de segurança adequado seja aplicado a esse valor.)

Os níveis de oxigênio podem ser verificados e controlados com o uso de um sistema de monitoramento contínuo de oxigênio que retira amostras do espaço de vapor do recipiente. No decorrer do tempo, os materiais contendo silício volátil podem afetar a precisão de alguns analisadores de oxigênio. Por isso, consulte o fabricante do analisador para saber as recomendações específicas de manutenção e aplicação.

Todos os equipamentos de processamento e armazenamento (recipientes) devem ser projetados com instalações elétricas e aterrimento adequados, a fim de reduzir a possibilidade de haver eletricidade estática, visto que o hidrogênio possui uma energia de ignição relativamente baixa. O carregamento e descarregamento de materiais com o uso de tubos de imersão ou por enchimento na parte inferior também é recomendado para reduzir a geração de eletricidade estática. Aconselha-se que todos os equipamentos, volumes de acondicionamento e contêineres sejam neutralizados com nitrogênio ou outro gás inerte para evitar que uma carga estática incendeie uma atmosfera potencialmente inflamável. Deve-se considerar a instalação de equipamentos de ventilação nos locais onde o material possa ser exposto ao ar.

O processo de fabricação deve ser desenvolvido de modo a impedir situações nas quais o siloxano SiH possa ser aquecido acima de 270°C. Cuidado especial deve ser tomado com sistemas de bomba, nos quais a operação da bomba contra uma válvula fechada possa resultar em aquecimento do líquido na bomba a esse tipo de temperatura.

### Procedimentos operacionais

Os procedimentos operacionais devem ser planejados com ênfase em minimizar a possibilidade de haver reações descontroladas. No caso das reações exotérmicas, é aconselhável fazer a contenção com a adição controlada do poli(metil-hidrogênio) siloxano aos outros reagentes no recipiente da reação. Dessa forma, é reduzida a quantidade de hidreto de silício disponível no recipiente a qualquer momento, permitindo que os reagentes ajam como um dissipador de calor para a reação.

Em caso de reações exotérmicas, é importante monitorar a temperatura no início da reação para confirmar a ocorrência e evitar a adição excessiva, potencialmente perigosa, de

poli(metil-hidrogênio)siloxano. Se a reação não for iniciada ou parar logo após o início, a adição de poli(metil-hidrogênio) siloxano deve ser interrompida imediatamente para impedir a geração de reagentes e uma possível reação exotérmica descontrolada. A adição não deve ser retomada até que a situação seja compreendida e corrigida.

É imprescindível manter um ambiente bem misturado durante a realização de reações com materiais contendo SiH. A falta de agitação pode criar materiais sem reação em zonas de processo, que podem reagir de forma descontrolada com a mistura ou o bombeamento posterior de fluido. As reações descontroladas podem apresentar geração de calor extremamente exotérmica, alta produção de gás ou uma combinação dos dois.

Se for realizada uma “adição na ordem inversa”, na qual a quantidade total de poli(metil-hidrogênio)siloxano é inicialmente carregada no recipiente e os outros reagentes são adicionados depois, é necessário que haja o total conhecimento das situações que poderiam levar a reações adversas indesejadas e das medidas a serem tomadas nos procedimentos de planejamento e operação para prevenir a ocorrência de tais situações. É extremamente importante controlar o pH das emulsões aquosas de poli(metil-hidrogênio)siloxanos para minimizar a liberação de gás hidrogênio. Análises laboratoriais mostraram que, para a estabilidade ideal, o pH da fase aquosa deve estar na faixa de 5,5 a 6,0. O desvio dessa faixa, principalmente na faixa alcalina, pode resultar na liberação extremamente rápida de gás hidrogênio.

As práticas operacionais precisam assegurar que somente equipamentos designados sejam utilizados no serviço com siloxanos SiH. É necessário consideração para controlar o uso de equipamentos que poderiam ser compartilhados, tais como mangueiras e bombas portáteis. O equipamento dedicado ao manuseio de SiH deve ser claramente etiquetado para ajudar na identificação.

Atenção especial deve ser dada aos procedimentos de limpeza dos equipamentos para assegurar que todos os recipientes e os sistemas de tubulação correspondentes estejam limpos e secos antes do uso. Traços de ácidos e bases devem ser removidos antes da condução de reações ou enchimento dos tanques de armazenamento e acondicionamento. Álcoois primários não devem ser usados para limpar equipamentos que trabalhem com siloxano SiH.

## Acondicionamento

A Dow optou por acondicionar a maioria dos materiais contendo poli(metil-hidrogênio)siloxanos em pequenos contêineres plásticos ou contêineres com um dispositivo de respiro devido ao potencial de geração de pequenas quantidades de hidrogênio durante o transporte e o armazenamento. O respiro faz parte do fecho do contêiner e possibilita o alívio da pressão interna excessiva, que pode ser causada pela formação de hidrogênio, evitando a deformação ou rompimento do volume de acondicionamento. Não é permitido o transporte aéreo de materiais perigosos acondicionados em contêineres ventilados. (Consulte o regulamento de artigos perigosos da IATA 5.0.2.13.2.)

O armazenamento dos fluidos contendo SiH em contêineres fechados de vidro não é recomendado devido à possibilidade de geração de pressão por hidrogênio sem uma indicação visual da alta pressão sobre o contêiner de vidro antes da quebra.

Tambores que acondicionaram outros materiais não devem ser reutilizados para armazenar siloxanos SiH devido à possibilidade de contaminação, resultando em reações químicas indesejáveis. Da mesma forma, o reacondicionamento de poli(metil-hidrogênio)siloxanos é fortemente desaconselhável a fim de reduzir possível contaminação.

## Proteção contra incêndio

Por definição, o XIAMETER™ MHX-1107 Fluido, é classificado como um líquido combustível classe IIIA. As precauções normais para armazenamento e manuseio de líquidos combustíveis devem ser aplicadas com ênfase adicional no controle de riscos de incêndio que podem surgir a partir da geração de hidrogênio,  $\text{Me}_3\text{SiH}$  ou  $\text{Me}_2\text{SiH}_2$ .

Os procedimentos normais incluem o isolamento de material de fontes de ignição, como chamas abertas, faíscas e superfícies quentes. As medidas adicionais incluem ventilação mecânica adequada para minimizar a concentração de quaisquer emissões fugitivas de gás hidrogênio que possa se formar, instalações elétricas/aterramento adequados e o uso de gases secos, inertes (por exemplo, nitrogênio) em equipamentos e contêineres. Ao usar purga e gás inerte, é essencial que os níveis de oxigênio sejam mantidos baixos. As concentrações mínimas de oxigênio necessárias para a combustão do hidrogênio são de aproximadamente 5 vol % (menos da metade dos hidrocarbonetos típicos) e, dessa forma, um fator de segurança apropriado deve ser utilizado.

Uma ventilação adequada de alto nível deve ser fornecida quando materiais geradores de gás hidrogênio forem armazenados ou manuseados. É importante ventilar as áreas superiores de prédios ou instalações de armazenamento que utilizarem ou armazenarem materiais que liberem hidrogênio, a fim de evitar a geração de bolsas concentradas de gás hidrogênio inflamável.

**Observação:** as características de inflamabilidade de outros polissiloxanos semelhantes poderão variar e alguns poli(metil-hidrogênio) siloxanos são classificados como líquidos inflamáveis (Classe I ou II). Desse modo, cada produto e cada fonte de distribuição deve ser individualmente avaliado com suas propriedades específicas, conforme declarado pelo fornecedor ou determinado pelo usuário.

Os poli(metil-hidrogênio)siloxanos, tais como o XIAMETER™ MHX-1107 Fluido, podem apresentar risco de incêndio por combustão espontânea, se houver contato com material absorvente, como isolamento de célula aberta. Esse é um fenômeno apresentado por alguns outros polissiloxanos e muitos materiais orgânicos. Embora o XIAMETER™ MHX-1107 Fluido tenha uma temperatura de auto-ignição de 311°C, a combustão espontânea pode ocorrer a apenas 50°C quando houver contato com isolamento de forno ou cano de célula abertos. É necessário tomar precauções para impedir que vazamentos ou derramamentos entrem em contato com esses materiais ou instalar isolamento de célula fechada nas áreas em que seja esperado haver vazamento ou derramamento.

A temperatura de auto-ignição do  $\text{Me}_2\text{SiH}_2$  é 230°C e seu ponto de ebólusão é -20°C. A temperatura de auto-ignição do  $\text{MeSiH}_3$  é 130°C e o ponto de ebólusão é -57°C. As providências apropriadas deverão ser tomadas se esses produtos derivados forem produzidos. Esses dois materiais são gases extremamente inflamáveis que incendiarão em atmosferas contendo pouco oxigênio com fontes de ignição de baixa energia (por exemplo, faíscas estáticas).

## Extinção de incêndio

Incêndios envolvendo materiais polissiloxanos SiH podem ser difíceis de apagar. O controle pode ser obtido com a maioria dos agentes de extinção, como névoa de água, espuma ou dióxido de carbono. O uso de agentes extintores de pó químico seco não é recomendável.

Testes mostraram que o combate ao incêndio, especialmente para incêndios bem desenvolvidos, é melhor realizado com espuma compatível com álcool AFFF. Assim como na queima de qualquer líquido, fluxos diretos de água devem ser evitados, pois podem agitar e dispersar o líquido que está inflamando e aumentar a intensidade do fogo. Sistemas automáticos de sprinkler disparam água de forma semelhante ao esguicho de névoa de água e mostraram-se eficientes no controle de incêndios envolvendo o XIAMETER™ MHX-1107 Fluido.

É necessário cuidado ao utilizar agentes de extinção de incêndio à base de água, pois pode haver liberação de hidrogênio e, uma vez que o fogo seja apagado, ele pode se acumular em áreas pouco ventiladas ou confinadas, causando novas chamas ou explosão, se inflamado. Cobertores de espuma também retêm hidrogênio ou vapores inflamáveis, com a possibilidade de explosões sob a superfície.

Extintores de pó químico seco não devem ser usados, pois são geralmente muito alcalinos ou acidíferos. Se utilizados em materiais de SiH, causarão liberação de hidrogênio.

Os produtos da combustão dos poli(metil-hidrogênio) siloxanos são o dióxido de silício, dióxido de carbono, vapor d'água e diversos compostos de silício e carbono parcialmente queimados. Esses produtos de combustão devem ser evitados e o equipamento de proteção pessoal deve ser usado durante o combate a incêndios que envolverem esses materiais.

## Controle de derramamento

Os derramamentos de poli(metil-hidrogênio)siloxanos devem ser limpos imediatamente para evitar risco de queda e minimizar o potencial de incêndio. Materiais absorventes não-combustíveis

neutros, tais como areia, devem ser usados para coletar materiais derramados contendo SiH. O material absorvente deve ser logo descartado ou deve imediatamente receber ventilação adequada para evitar a ignição espontânea. Nenhum outro resíduo deve ser adicionado ao material absorvente. Também podem ser usados equipamentos de sucção para remoção de derramamento, mas esses equipamentos devem ser projetados e operados de maneira semelhante àqueles usados para materiais inflamáveis, devido ao potencial de liberação de hidrogênio. O equipamento utilizado para a coleta de resíduo deve ser dedicado somente a esse uso ou completamente limpo antes de ser usado em outra aplicação. Os materiais coletados deverão ser descartados de acordo com as normas federais, estaduais e locais.

## Questões ambientais e descarte

A Folha de dados de segurança de material deve ser consultada para a caracterização apropriada dos resíduos de poli(metil-hidrogênio) siloxano para descarte. Como a reação produz géis, gera calor e libera gases inflamáveis (por exemplo, hidrogênio), não devem ser usados métodos de armazenamento, coleta, tratamento e descarte do resíduo que envolvam a possibilidade de fluxos contendo hidreto de silício se misturarem com outros resíduos. O método recomendado de descarte é a destruição térmica em um incinerador de resíduos perigosos licenciado.

**Observação:** as informações contidas neste folheto são oferecidas de boa-fé como prática comum e não como recomendações específicas para situações particulares. Os procedimentos recomendados são tomados como aplicações gerais. Entretanto, cada usuário deverá analisar estas recomendações no contexto específico do uso pretendido e determinar se são ou não apropriadas.

## Referências

Informações adicionais sobre o manuseio seguro de produtos contendo SiH podem ser encontradas nos sites das associações de produtores de silicone na Internet:

- The Silicones Environmental, Health and Safety Council of North America, Materials Handling Guide: Hydrogen-Bonded Silicon Compounds (<https://sehsc.americanchemistry.com/Research-Science-Health-and-Safety/Materials-Handling-Guide-Hydrogen-Bonded-Silicon-Compounds.pdf>)

## INFORMAÇÕES SOBRE GARANTIA LIMITADA – LEIA CUIDADOSAMENTE

As informações aqui contidas são oferecidas de boa fé e acredita-se que sejam precisas. Entretanto, uma vez que as condições e os métodos de uso de nossos produtos estão fora de nosso controle, estas informações não deverão ser utilizadas em substituição aos testes do cliente, para garantir que nossos produtos sejam eficientes em termos de segurança e completamente satisfatórios para a finalidade destinada. As sugestões de uso não devem ser consideradas como indução para violação de qualquer patente.

A única garantia da Dow é de que nossos produtos atenderão as especificações de vendas em vigor no momento da remessa.

Seu único recurso para a violação de tal garantia está limitado ao reembolso do valor de compra ou à substituição de qualquer produto que esteja em desacordo com as especificações de garantia.

**NA EXTENSÃO MÁXIMA PERMITIDA PELA LEI APLICÁVEL, A DOW EXCLUI QUALQUER OUTRA GARANTIA, EXPRESSA OU IMPLÍCITA, DE ADEQUAÇÃO PARA UM DETERMINADO PROPÓSITO OU COMERCIALIZAÇÃO.**

**A DOW NÃO SE RESPONSABILIZA POR QUAISQUER DANOS INCIDENTAIS OU CONSEQUENCIAIS.**

®TM Marca da The Dow Chemical Company ("Dow") ou de uma empresa afiliada da Dow.

© 2018 The Dow Chemical Company. Todos os direitos reservados.

30023848

Catálogo No. 24-711-11 C