BEATRIZ NASCIMENTO CASSENS

**Modelagem do processo de formação de poliuretano rígido com
hidrofluorolefinas como agente expensor**

São Paulo

2018

BEATRIZ NASCIMENTO CASSENS

**Modelagem do processo de formação de poliuretano rígido com
hidrofluorolefinas como agente expensor**

Dissertação Apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências

São Paulo

2018

BEATRIZ NASCIMENTO CASSENS

**Modelagem do processo de formação de poliuretano rígido com
hidrofluorolefinas como agente expensor**

Dissertação Apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências

Área de Concentração: Engenharia
Química

Orientação: Prof. Dr. Reinaldo Giudici

São Paulo

2018

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Cassens, Beatriz

Modelagem do processo de formação de poliuretano rígido com hidrofluorolefinas como agente expensor / B. Cassens -- versão corr. -- São Paulo, 2018.

83 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Polímeros I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer o meu orientador professor Dr. Reinaldo Giudici por todo o suporte e apoio durante o trabalho e que tornou possível a realização desta dissertação.

Ao Diego Santana que esteve comigo todos os momentos me incentivando e dando força para que o trabalho pudesse ser desenvolvido.

A minha irmã Christina Cassens pelo apoio na revisão final do trabalho e por sempre estar presente, mesmo distante.

Agradeço à BASF pelo apoio e pela cessão dos reagentes usados para a realização dos testes experimentais, especialmente ao colega de trabalho e amigo Arlindo Mendonça por permitir e ajudar durante o desenvolvimento dos experimentos.

E por fim, agradeço à FAPESP, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro

“Ao menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”

(Albert Einstein)

RESUMO

CASSENS, Beatriz Nascimento. **Modelagem do processo de formação de poliuretano rígido com hidrofluorolefinas como agente expensor**. 2018. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, 2018.

Os poliuretanos provavelmente são os mais versáteis dentre os polímeros de maior uso industrial por ser possível serem produzidos em uma ampla faixa de densidade, dureza, propriedades mecânicas e por meio de diferentes processos de conversão. Sua síntese envolve uma grande variedade de matérias-primas e proporções entre elas. Um modelo matemático que descreve o processo de formação do poliuretano é bastante útil no desenvolvimento de formulações e definição das condições de processamento, evitando grande consumo de tempo e erros no desenvolvimento e em experimentos. Neste trabalho foi proposta uma modelagem matemática que considera o conhecimento dos parâmetros cinéticos da reação de formação do poliuretano e o equilíbrio líquido-vapor do sistema. Os parâmetros cinéticos da reação entre poliálcool com isocianato foram determinados utilizando o método de temperatura adiabático, obtendo-se os valores de energia de ativação E_a (kJ/g-eq) e entalpia de reação ΔH (kJ/g-eq) de 24,1 e 39,2 respectivamente mostrando-se como uma adequada. O modelo de Flory-Huggins foi utilizado para o estudo do equilíbrio líquido-vapor do agente expensor hidrofluorolefina em mistura binária com poliálcool, por meio de experimentos realizados para medir as temperaturas e composição da mistura na condição de equilíbrio, evidenciando a não idealidade do sistema e mostrando-se satisfatório com desvio de 1,6% em relação aos dados de atividade a experimental. O modelo matemático foi satisfatório para descrever o processo, entretanto a metodologia para obtenção dos dados cinéticos para a reação de poliálcool-isocianato não permitiu a obtenção de um conjunto de parâmetros que ajustasse simultaneamente os dados experimentais do sistema com e sem agente expensor HFO.

Palavras-chave: Modelagem matemática. Poliuretano. Hidrofluorolefinas (HFO).

ABSTRACT

CASSENS, Beatriz Nascimento. **Rigid polyurethane formation process modeling using hydrofluorolefins as blowing agent**. 2018. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, 2018.

Polyurethanes are probably the most versatile among polymers of greater industrial use due to the possibility of being produced in a wide range of density, hardness, mechanical properties and through different conversion processes. Its synthesis involves a great variety of raw materials and proportions between them. A mathematical model that describes the formation process of polyurethane can be very useful for the development of formulations and in the definition of the processing conditions, avoiding great consumption of time and errors in the development and experiments. The present work proposes a mathematical modeling that considers the knowledge of the kinetic parameters of the polyurethane reaction and the liquid-vapor equilibrium of the system. The kinetic parameters of the reaction between polyol with isocyanate were determined using the adiabatic temperature rise method, obtaining the values of activation energy E_a (kJ/g-eq) and heat of reaction ΔH (kJ/g-eq) of 24.1 and 39.2 respectively. The methodology employed to estimate the kinetic data was adequate. The Flory-Huggins model was used for the study of the liquid-vapor equilibrium of the hydrofluorolefin blowing agent in binary polyol mixture, through experiments carried out to measure the temperature and composition of the mixture in the equilibrium condition, verifying the non-ideality of the system and in good agreement with experimental data of activity a with deviation of 1.6%. The mathematical model was satisfactory to describe the process however the methodology used to obtain the kinetic data for a polyol isocyanate reaction did not allow to obtain a set of parameters that simultaneously adjusted the experimental data of the system with and without HFO blowing agent.

Keywords: Mathematical modeling. Polyurethane. Hydrofluorolefins (HFO).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Produção de poliuretano por tipo na América do Sul	17
Figura 1.2 – Representação da estrutura do poliuretano. (a) células abertas (b) células fechadas.....	18
Figura 2.1 - Estrutura de poliuretano rígido com alto conteúdo de ligações cruzadas	22
Figura 2.2 - Isômeros do MDI.....	27
Figura 2.3 - Estrutura molecular do PMDI	27
Figura 3.1 - Esquema para coleta e registro dos dados experimentais.....	40
Figura 3.2 - Dados de resposta do sensor de temperatura linearizados (T: 51→ 6 °C)	42
Figura 3.3 - Perfil de temperatura experimental da reação de poliál e água com isocianato	43
Figura 3.4 - Determinação do coeficiente global de troca térmica.....	44
Figura 3.5 - Temperatura experimental e temperatura adiabática.....	46
Figura 3.6 - Dados de temperatura linearizados	46
Figura 4.1 - Esquema para estudo do equilíbrio vapor-líquido	55
Figura 4.2 - Desvios na pressão de vapor	58
Figura 4.3 - Ajuste da equação de Antoine aos dados de pressão	58
Figura 4.4 - Correlação entre temperatura e concentração.....	59
Figura 4.5 - Comparação entre os valores experimentais e calculados de atividade do agente expensor, com χ constante	61
Figura 4.6 - Dados experimentais ajustados ao modelo Flory-Huggins, com χ constante.....	61
Figura 4.7 - Comparação entre os valores experimentais e calculados de atividade do agente expensor, com $\chi(\phi_2)$	63
Figura 4.8 - Dados experimentais ajustados ao modelo Flory-Huggins, com $\chi(\phi_2)$	63
Figura 5.1 - Esquema do sistema de injeção	69
Figura 5.2 - Cabeçote de mistura a alta pressão.....	70
Figura 5.3 - Molde Brett. A esquerda: molde fechado, a direita: molde aberto.	71
Figura 5.4 - Esquema para medição de temperatura no molde Brett.....	71

Figura 5.5 - Perfil de temperatura para cada sensor após injeção da espuma no molde	72
Figura 5.6 - Perfil de temperatura dos sensores até 150 s.....	73
Figura 5.7 - Determinação do coeficiente global de troca térmica.....	74
Figura 5.8 - Comparação entre o modelo matemático e os dados experimentais.....	75
Figura 5.9 - Comparação entre os ajustes do modelo.....	76
Figura 6.1 - Etapas do trabalho	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição do componente A.	37
Tabela 3.2 - Informações do componente B.....	39
Tabela 3.3 - Dados de temperatura obtidos através do estudo da inércia do sensor	42
Tabela 3.4 - Comparação entre os dados cinéticos obtidos com disponíveis na literatura	48
Tabela 4.1 - Propriedades físico-químicas do agente expensor.....	54
Tabela 4.2 - Resultados do equilíbrio vapor-líquido.	56
Tabela 4.3 - Parâmetros da Eq. de Wagner (TANAKA et al., 2016).....	57
Tabela 4.4 - Parâmetros da Eq. de Antoine	57
Tabela 4.5 - Parâmetros do modelo ajustados para $\chi(\phi_2)$	62
Tabela 5.1 - Composição do componente A.	68
Tabela 5.2 - Informações do Componente B.....	68
Tabela 5.3 - Comparação entre os dados cinéticos obtidos.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CFC	Clorofluorcarbono
DMCHA	dimetilciclohexilamina
GWP	<i>Global Warning Potential</i>
HCFC-141b	1,1,1-diclorofluoroetano
HFC-227ea	1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane
HFC-245fa	1,1,1,3,3-pentafluoropropano
HFC-365mfc	1,1,1,3,3-pentafluorobutane
HFO	hidrofluorolefina
MDI	difenilmetano diisocianato
PMDI	difenilmetano diisocianato polimérico
TDI	tolueno diisocianato

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ_B	densidade do agente expensor, kg/m ³
ρ_p	densidade do poliol, kg/m ³
ρ_{Pol}	densidade do polímero, kg/m ³
ϕ_1	fração volumétrica do solvente
ϕ_2	fração volumétrica do polímero
χ_{FH}	parâmetro de interação de Flory-Huggins
ΔG	variação de energia livre da mistura, kJ/g
ΔH	entalpia de reação, kJ/g
ΔH_{OH}	calor de reação da água dos grupos oxidrilas, kJ/g
ΔH_W	calor de reação da água, kJ/g
λ	calor de vaporização do agente expensor, kJ/kg
A	fator de frequência, s ⁻¹
A_s	área de troca de calor, m ²
a	atividade teórica (calculada)
a^{exp}	atividade experimental do solvente
c_{A0}	concentração inicial dos grupos reativos, g-eq/m ³
c_{Pol}	calor específico do polímero, J/kg K
c_{CO_2}	calor específico do dióxido de carbono, J/kg K
c_{BG}	calor específico agente expensor gasoso, J/kg K
c_{BL}	calor específico agente expensor líquido, J/kg K
$CO_{2,}$	quantidade de dióxido de carbono, g/g _{mis}
E_a	energia de ativação, kJ/g-eq
f_{iso}	funcionalidade do isocianato
f_P	funcionalidade do poliol
G	quantidade de agente expensor no gás, g/g _{mis}
L	quantidade de agente expensor no líquido, g/g _{mis}
M_B	massa molar do agente expensor, g/mol
m_B	massa do agente expensor, g
MEq_{iso}	massa equivalente do isocianato, g
m_p	massa do poliol, g
MM_P	massa molar média do polímero, g/mol
n	ordem da reação

n_1	número de mol do solvente
n_2	número de mol do polímero
P	pressão total, kPa
p^{vap}	pressão de vapor do líquido, kPa
R	constante universal dos gases, J/mol K
r_1	proporção em massa molar do solvente
r_2	proporção em massa molar do polímero
T	temperatura no instante t , °C
T_0	temperatura inicial, °C
T_B	temperatura de bolha da mistura, °C
T_{exp}	temperatura medida experimentalmente, °C
T_{max}	máxima temperatura atingida na reação, °C
T_g	temperatura no ponto de gel, °C
t	tempo, s
U	coeficiente global de troca térmica, J/kg K s
U'	coeficiente global de troca térmica ajustado, s ⁻¹
X_{OH}	conversão dos grupos oxidrilas, %
X_w	conversão de água, %
X_{gel}	conversão no ponto de gel, %
$[NCO]$	concentração de grupos NCO, g-eq/m ³
$[NCO]_0$	concentração inicial de grupos NCO, g-eq/m ³
$[OH]$	concentração de grupos hidroxila, g-eq/m ³
$[OH]_0$	concentração inicial de grupos hidroxila, g-eq/m ³
$[W]_0$	concentração inicial de água, g-eq/m ³
$[W]$	concentração de água, g-eq/m ³

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	POLIURETANOS.....	21
2.1	Obtenção de poliuretano	26
2.1.1	Isocianatos	26
2.1.2	Polióis	27
2.1.3	Silicones	28
2.1.4	Catalisadores.....	29
2.1.5	Agentes expansores	30
3	CINÉTICA DE FORMAÇÃO DO POLIURETANO	32
3.1	Reações de formação de poliuretano	32
3.2	Balanco de massa e energia e cinética	33
3.3	Materiais e métodos	37
3.3.1	Preparação do poliuretano para determinação dos parâmetros cinéticos	39
3.4	Resultados e Discussão	40
3.4.1	Análise da influência da inércia do sensor de temperatura	40
3.4.2	Estudo da cinética da reação	42
3.5	Conclusão.....	48
4	EQUILÍBRIO VAPOR-LÍQUIDO	50
4.1	Modelo de Flory–Huggins.....	50
4.2	Materiais e métodos	54
4.3	Estudo do equilíbrio vapor-líquido	54
4.4	Resultados e Discussão	55
4.4.1	Determinação dos dados de equilíbrio vapor-líquido.....	55
4.4.2	Cálculo da pressão de vapor.	56
4.4.3	Ajuste dos dados de equilíbrio.....	59
4.4.3.1	Equilíbrio vapor-líquido com χ constante	60

4.4.3.2	Cálculo do equilíbrio vapor-líquido com χ dependente da concentração	.61
4.5	Conclusão	64
5	MODELAGEM MATEMÁTICA	65
5.1	Materiais e métodos	67
5.2	Experimentos para a validação do modelo: injeção de poliuretano	68
5.3	Resultados e Discussão	71
5.3.1	Perfil de temperatura utilizando injetora de alta pressão	71
5.3.2	Validação do modelo matemático	74
5.4	Conclusão	76
6	CONCLUSÕES FINAIS e recomendações	78
6.1	Conclusões	78
6.2	Recomendações para trabalhos futuros	80
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1 INTRODUÇÃO

Os poliuretanos são polímeros utilizados nas mais variadas formas e aplicações, como por exemplo na forma de espumas (flexíveis e rígidas), como revestimentos, adesivos, selantes e elastômeros. São produzidos a partir de diferentes tipos de reagentes, sendo que os pesos moleculares e o método de conversão podem variar bastante dependendo do tipo e aplicação que se deseja. Os principais reagentes são os polióis oligoméricos (polímero de baixo massa molar com terminação em grupos hidroxila) e isocianatos (ou poliisocianatos) na presença de catalisadores, surfactantes, aditivos e agentes expansores (SEGURA et al., 2005). Devido à esta grande versatilidade, é possível obter poliuretano com diferentes propriedades físicas e mecânicas permitindo assim o seu emprego nas mais diversas aplicações e segmentos de mercado. Na América do Sul, a maior produção de poliuretano é na forma de espuma flexível seguida de espuma rígida, como pode ser observado na Figura 1.1.

Figura 1.1 - Produção de poliuretano por tipo na América do Sul

Fonte: IAL CONSULTANTS (2014)

As espumas flexíveis são muito utilizadas na forma de assentos de móveis e bancos automotivos bem como na fabricação de colchões e são caracterizadas por apresentar alto conteúdo de células abertas. Por outro lado, as espumas rígidas apresentam grande quantidade de células fechadas (mais de 90%) como indicado

na Figura 1.2 e devido à esta característica são empregadas no isolamento térmico de equipamentos de refrigeração, caminhões frigoríficos e painéis para a construção civil. Os poliuretanos rígidos são até o momento um dos materiais mais eficientes utilizados para isolamento térmico com o menor valor de constante de condutividade térmica, na ordem de 0,022 W/mK (ou comumente chamado de fator K) (IONESCU, 2005; SEGURA et al., 2005).

Figura 1.2 – Representação da estrutura do poliuretano.
(a) células abertas (b) células fechadas

Fonte: Szycher (2012)

Os poliuretanos rígidos são normalmente produzidos com reagentes de alta funcionalidade para que seja possível obter rigidez suficiente em uma extensão de reação relativamente baixa (MARCIANO; ROJAS; WILLIAMS, 1982). O 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) polimérico é o isocianato mais utilizado em espumas rígidas de poliuretano devido à sua alta funcionalidade e baixa viscosidade, que favorece a fluidez do meio reacional durante o processo (VILAR, 2007). Os polióis oligoméricos para poliuretano rígido possuem em geral alto teor de ramificações e com alta funcionalidade (por volta de 3 a 8 grupos hidroxilas por molécula). A reação de polióis com esta característica e MDI polimérico resulta em alto teor de ligações cruzadas e estrutura rígida do polímero (IONESCU, 2005).

Para obtenção dos poliuretanos rígidos são utilizados agentes expansores, responsáveis por promover a expansão da espuma, permanecendo retidos em suas células fechadas, influenciando na propriedade de isolamento térmico deste tipo de material. A densidade das espumas rígidas é diretamente influenciada pela concentração de agente expensor utilizado em sua formulação. Os agentes

expansores podem ser químicos ou físicos (VILAR, 2007). Os agentes expansores químicos são gerados na forma de gás durante as reações de formação do poliuretano, sendo o mais comum nesse processo o gás carbônico, que é gerado a partir da reação entre o isocianato e água (FINK, 2013). Os agentes expansores físicos não participam das reações durante a formação do poliuretano. Tem a propriedade de reduzir a viscosidade do meio reacional, são líquidos à temperatura ambiente e evaporam durante o processo de formação do poliuretano devido ao seu baixo ponto de ebulição e à elevada exotermia do processo. Atualmente alguns dos os agentes expansores mais comuns na América do Sul são HCFC-141b (1,1,1-diclorofluoroetano), HFC-365mfc (1,1,1,3,3-pentafluorobutane)/HFC-227ea (1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane), ciclopentano, pentano ou HFC-245fa (1,1,1,3,3-pentafluoropropano). Os HCFC's e HFC's apresentam desvantagens por serem prejudiciais ao meio ambiente e contribuem para a degradação da camada de ozônio, bem como para o fenômeno do efeito estufa. Por outro lado, o ciclopentano e o pentano não apresentam desvantagens com relação ao meio ambiente, porém são líquidos inflamáveis, o que requer cuidados especiais em seu manuseio e armazenamento, exigindo altos investimentos para adequações de segurança para sua manipulação, inviabilizando o seu uso dependendo da estrutura e capacidade de algumas indústrias (SINGH, 2001; RAABE, 2016).

Recentemente, foram desenvolvidas hidrofluorolefinas (HFO's) como agentes expansores de espuma de poliuretano. Atualmente são uma alternativa aos atuais agentes expansores, pois não agredem o meio ambiente e com a vantagem de não serem inflamáveis. Poucos trabalhos foram realizados no sentido de estudar o processo de formação de espuma, considerando agentes de expansão diferentes do CFC (clorofluorcarbono), especialmente as hidrofluorolefinas (HFO's). O entendimento e habilidade de predizer como ocorre o processo de formação do poliuretano e propriedades resultantes podem facilitar o desenvolvimento deste polímero e sua otimização. Um modelo matemático representativo do processo é bastante útil no desenvolvimento de formulações e definição das condições de processo, evitando grande consumo de tempo e erros no desenvolvimento e em experimentos (BASER; KHAKHAR, 1994a).

O modelo matemático que descreve o processo de polimerização do poliuretano pode ser desenvolvido a partir do estudo da cinética da reação e do equilíbrio vapor-líquido da mistura de polioli com agente expensor. Até então não há

registro em trabalhos anteriores de desenvolvimento de modelo matemático utilizando o HFO como agente expensor e utilizando o modelo de Flory-Huggings para descrever o equilíbrio vapor-líquido considerando o parâmetro de interação de Flory independente da temperatura.

2 POLIURETANOS

Poliuretanos são moléculas extremamente grandes e complexas produzidas a partir da combinação de moléculas mais simples chamadas monômeros. Monômeros são compostos em que as propriedades (massa molar, temperatura de ebulição, temperatura de fusão, cristalinidade, etc.) são discretas. Por outro lado, os poliuretanos tipicamente não têm propriedades discretas, entretanto apresentam uma média de propriedades que representam uma faixa de moléculas com diferentes pesos moleculares e frequentemente estruturas ligeiramente diferentes. O massa molar dos poliuretanos pode afetar significativamente as propriedades físicas. A distribuição de massa molar também pode influenciar consideravelmente nas características do poliuretano, no seu processamento e nas suas características reológicas (SZYCHER, 2012).

Os poliuretanos são polímeros obtidos por meio de reação de poliadição (ou polimerização *step-addition*), um tipo particular de reação de policondensação. Nesse tipo particular de polimerização *step-addition*, monômeros, dímeros, trímeros, oligômeros e polímeros são as espécies reativas que participam do aumento de cadeia. Inicialmente monômeros reagem com monômeros formando dímeros, dímeros reagem com monômeros e dímeros formando trímeros e tetrâmeros respectivamente. O polímero de alto massa molar é formado apenas nos últimos estágios da reação, em altos valores de conversão. Nessa polimerização não há reações de transferência de cadeia e terminação (IONESCU, 2005).

As estruturas rígidas são formadas devido à grande quantidade de reações cruzadas que ocorrem durante a polimerização (IONESCU, 2005). Em espumas rígidas, em que células fechadas são desejáveis para a maioria das aplicações, a formulação do sistema é balanceada de maneira que as estruturas de células não colapsem durante a liberação do gás de expansão. As membranas das células necessitam ter elasticidade adequada para permitir o alongamento sem quebrar. Na preparação de espumas rígidas, é necessário desenvolver resistência suficiente para manter a sua forma durante o resfriamento do contrário ocorrerá encolhimento da espuma devido à contração do gás. Para este efeito, uma estrutura altamente reticulada é mais desejável para proporcionar a resistência necessária no início da etapa de cura do polímero (SZYCHER, 2012). A Figura 2.1 mostra hipoteticamente como seria a estrutura os poliuretanos rígidos.

Figura 2.1 - Estrutura de poliuretano rígido com alto conteúdo de ligações cruzadas

Fonte: IONESCU (2005)

Ao contrário dos poliuretanos flexíveis que apresentam predominantemente estrutura de células abertas, os poliuretanos rígidos, apresentam em grande maioria células fechadas o que lhes confere excelente propriedade de baixa condutividade térmica. Como consequência, a maioria das aplicações de poliuretanos rígidos é como isolante térmico em baixas e médias temperaturas em refrigeradores, na construção civil, tanques de armazenamento de produtos químicos e na indústria de alimentos, em tubulações, entre outras aplicações. A utilização deste tipo de espuma de poliuretano resulta em considerável economia de energia nos locais em que é empregado (IONESCU, 2005).

A reação de formação das ligações de uretano libera grande quantidade de energia. Em reações moderadas ou altamente exotérmicas é possível quantificar continuamente a quantidade de calor liberado com base somente nas medições de temperatura e das equações de balanço de energia. Estas equações podem ser utilizadas para inferir informações úteis com relação ao progresso da reação como por exemplo, parâmetros termodinâmicos e cinéticos (HIROTA et al., 2010).

O processo de formação de poliuretano pode ser descrito através de um modelo matemático que considere os fenômenos envolvidos durante este processo. Tais fenômenos podem ser descritos por equações de balanço de massa, balanço de energia, equilíbrio entre fases, evaporação de agente expensor, troca de calor com o ambiente. Este modelo matemático é então comparado com o perfil de temperatura obtido através de experimentos para avaliar o ajuste deste aos dados.

O balanço de energia descreve a taxa líquida de aumento de temperatura devido ao calor gerado na reação exotérmica de formação do poliuretano e o

consumo de energia devido à evaporação do agente expensor (BASER; KHAKHAR, 1994a). A evaporação do agente expensor (físico ou químico) é governada pela partição vapor-líquido do composto volátil entre a fase polimérica e a fase vapor que pode influenciar no comportamento de todo o processo de formação de espuma de poliuretano (TESSER et al., 2004).

Marciano, Rojas e Williams (1982) desenvolveram as primeiras equações para a modelagem matemática da etapa de cura do processo de formação de poliuretano rígido. Nesse desenvolvimento foi utilizado o método de aumento de temperatura adiabático para obtenção de dados e determinação dos parâmetros cinéticos. Considerou-se formulação com apenas um polioli, mistura manual e relação estequiométrica entre os reagentes. Não foi utilizado agente expensor durante o processo. Foi considerado no balanço de energia o coeficiente global de transferência de calor por unidade de massa para representar o decaimento de temperatura após a completa conversão. Os autores puderam observar que em baixas concentrações de catalisadores o melhor coeficiente de correlação foi obtido considerando reação de segunda ordem durante todo o processo, entretanto, em concentrações maiores de catalisador, a cinética de segunda ordem é apropriada apenas até o ponto de gel.

Baser e Khakhar (1994a) estudaram a dinâmica de formação da espuma de poliuretano utilizando R-11 como agente expensor. Os experimentos foram realizados utilizando mistura manual, razão estequiométrica entre os reagentes e considerando apenas um tipo de polioli na formulação, o qual foi submetido à vácuo por 3 h à 100 °C para remoção da umidade residual que poderia haver no polioli, com a finalidade de isolar o efeito da água no processo de formação do poliuretano. Os autores utilizaram a equação de balanço de energia proposta por Marciano, Rojas e Williams (1982) considerando a hipótese que a espuma é uma fase pseudo-homogênea e introduzindo um termo na equação correspondente à taxa de evaporação do agente expensor, assumindo que esta é controlada pela taxa de geração de calor e um termo para representar o efeito de diluição dos grupos reativos devido à presença do agente expensor na fase líquida na mistura reacional. Foi observado durante os experimentos que a taxa de reação reduz muito após o ponto de gel e, portanto, foi incluída nas equações do balanço um termo empírico $R(X)$ para representar este fenômeno, o qual, segundo os autores, apresentou bom ajuste com os dados experimentais.

Em um trabalho subsequente, Baser e Khakhar (1994b) incluíram no modelo o efeito da água na cinética da reação e estudaram o seu efeito no processo de formação de poliuretano. A reação entre isocianato e água gera um ácido carbâmico instável que se decompõe rapidamente em gás carbônico e amina, a qual reage com isocianato formando ureia disubstituída. Os autores seguiram com a mesma hipótese de seu estudo anterior, em que consideram o poliuretano uma fase pseudo-homogênea e que a evaporação do agente expensor é controlada pela taxa de geração de calor. Consideraram também a hipótese de que o dióxido de carbono produzido vai instantaneamente para a fase gasosa, resultando na expansão do poliuretano e que a perda de dióxido de carbono das células fechadas da espuma em expansão é negligenciável. Foi observado um bom ajuste entre os dados experimentais e o modelo até 140°C, temperatura em que a taxa de aumento da temperatura se torna muito rápida em comparação com o modelo. Esse efeito se tornou ainda mais evidente com o aumento da concentração de água na formulação, não havendo bom ajuste a partir de um determinado ponto em comparação com o processo sem a presença de água. De acordo com Baser e Khakhar (1994b), a poliuréia gerada durante a reação de expansão pode participar como cocatalisador na reação de formação de uretano, contribuindo para este fenômeno.

Modesti, Adriani e Simioni (2000) compararam o processo de formação do poliuretano formulado com dois tipos de polióis e com diferentes agentes expansores: água, n-pentano e formiato de metila. Os dados cinéticos, da mesma maneira que em estudos anteriores, foram obtidos por meio do método de aumento de temperatura adiabático. Para obtenção do perfil de temperatura e verificação do ajuste do modelo matemático, a mistura entre os reagentes foi realizada no cabeçote de uma injetora piloto visando melhorar a homogeneidade entre os reagentes e imediatamente injetada dentro de um molde fechado de alta capacidade térmica, sendo esta uma situação mais próxima dos processos industriais de produção de poliuretano rígido. Os autores estavam interessados em estudar o gradiente de temperatura dentro do molde, uma vez que a temperatura próxima às paredes do molde são diferentes da temperatura do centro e essa diferença entre temperaturas influencia na densidade da espuma de poliuretano formada. Para avaliar o gradiente de temperatura foram ignorados os efeitos de convecção uma vez que o tempo de preenchimento do molde é muito menor quando comparado com o tempo de cura do

poliuretano e difusão molecular foi negligenciada devido ao baixo valor de coeficiente de difusão ($< 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ apud Broyer e Macosko, 1976).

Tesser et al. (2004), a partir do modelo inicialmente proposto por Marciano et al. (1982) e modificado por Baser e Khakhar (1994a), realizaram a modelagem matemática do processo de formação do poliuretano rígido, utilizando ciclopentano como agente expensor, mistura manual e formulação com um tipo de poliol. Tesser et al. (2004) introduziram na modelagem a descrição da não idealidade da mistura entre poliol e agente expensor por meio das relações de Flory-Huggins, as quais comprovaram a não idealidade da mistura reacional, sendo este um fator bastante relevante e não podendo ser negligenciado na modelagem matemática deste processo. Os autores utilizaram o método de aumento de temperatura adiabático para obtenção dos dados experimentais e a partir dos resultados concluíram que a reação é de segunda ordem. Foi notado um decaimento de temperatura após o processo ter atingido sua temperatura máxima, ou máxima conversão e, da mesma forma que Marciano, Rojas e Williams (1982), utilizaram o coeficiente global de transferência de calor para descrever a perda de calor para o ambiente resultando no decaimento de temperatura. O modelo descreveu bem o processo podendo ser evidenciado pelo bom ajuste com os dados experimentais. Porém, de acordo com os autores, a espuma de poliuretano rígida obtida não se apresentou perfeitamente homogênea, sendo sugerido que esse fato fosse corrigido em estudos posteriores e removendo esta limitação.

Zhao et al. (2013) também avaliaram experimentalmente a formação da espuma de poliuretano rígido utilizando modelo teórico para simular o processo, considerando formiato de metila como agente expensor. Ao contrário dos estudos anteriores, foi considerado isocianato em excesso durante a reação com o poliol, o que se aproxima mais da maneira como este tipo de poliuretano é utilizado na indústria. O isocianato é utilizado em excesso pois, favorece a formação de ligações cruzadas (*crosslinking*) melhorando as propriedades mecânicas do poliuretano. Os autores propuseram utilizar os dados cinéticos dos polióis individualmente para simular o perfil de temperatura da mistura destes, alegando que desta maneira poderia haver vantagens no desenvolvimento de formulações a partir dos dados dos polióis individualmente ao invés da mistura entre eles.

2.1 Obtenção de poliuretano

Os poliuretanos são produzidos a partir da reação de condensação de um isocianato e outro composto contendo hidroxila, como por exemplo poliol. Os poliuretanos podem apresentar estrutura química tanto de um termoplástico quanto de um termo fixo e podem ter estrutura física de um sólido rígido, elastômero macio ou de espuma. A composição química do poliuretano também pode variar amplamente dependendo do tipo de matérias-primas selecionadas para sua produção (SZYCHER, 2012).

Durante a formação do poliuretano, é importante que no processo em que este é moldado a mistura reacional permaneça fluida por um período de tempo suficiente para preencher a cavidade do molde, que normalmente é grande e de *design* complexo. O período de tempo requerido para preencher o molde é chamado de tempo de preenchimento. O período de tempo entre a mistura inicial dos reagentes e a primeira alteração perceptível da mistura reacional se dá com aumento de viscosidade do meio e início da expansão e é chamado de tempo de creme. O período de tempo entre a mistura inicial dos reagentes e a formação suficiente de gel para solidificar o poliuretano é chamado de tempo de gel. Logo após a gelificação, o poliuretano cura para formar um objeto moldado tendo suficiente estabilidade dimensional, podendo ser retirado do molde (SZYCHER, 2012).

A seguir será apresentado de maneira simplificada as principais matérias-primas utilizadas na produção do poliuretano, em especial o poliuretano rígido.

2.1.1 Isocianatos

Os isocianatos mais comumente utilizados podem ser aromáticos ou alifáticos sendo o TDI (tolueno diisocianato), o MDI (difenilmetano diisocianato) e PMDI (difenilmetano diisocianato polimérico) os mais empregados nos processos de formação do poliuretano (SEGURA et al., 2005).

O MDI é preferido em relação ao TDI uma vez que o TDI apresenta pressão de vapor significativamente baixa e por isso apresenta maior risco potencial à saúde podendo provocar problemas respiratórios em pessoas que estão expostas à esta

substância. O MDI normalmente é mistura de seus isômeros (2,4- e 4,4-) e são indicadas na Figura 2.2 (SEGURA et al., 2005).

Figura 2.2 - Isômeros do MDI

Fonte: Segura et al. (2005).

Para a produção de poliuretano rígido, o PMDI é o isocianato é mais utilizado uma vez que apresenta alto massa molar e é líquido de baixa viscosidade a temperatura ambiente (SEGURA et al., 2005). O PMDI é um MDI polimérico de elevada funcionalidade obtido após a destilação e obtenção do 4,4'-MDI e sua funcionalidade é próxima a três grupos/mol de $-NCO$ (IONESCU, 2005). A estrutura do PMDI é mostrada na Figura 2.3.

Figura 2.3 - Estrutura molecular do PMDI

Fonte: Segura et al. (2005).

2.1.2 Polióis

As características dos polióis exercem grande influência nas propriedades físicas da espuma final obtida. O polioli determina se a espuma será rígida ou flexível, se será ou não frágil e qual seu comportamento com relação à

permeabilidade de gás e umidade. As características mais importantes do polioli a serem consideradas no desenvolvimento do poliuretano são peso equivalente, funcionalidade e rigidez ou flexibilidade das cadeias (SZYCHER, 2012).

Os polióis utilizados na produção de poliuretanos são divididos em dois grupos considerando sua estrutura. O primeiro grupo é composto por polióis de baixo massa molar como por exemplo o propilenoglicol, etilenoglicol, dipropilenoglicol, dietilenoglicol, 1,4 butanodiol, neopentilglicol, glicerina, etc. São normalmente empregados como extensores de cadeia (no caso dos polióis com dois grupos hidroxila por mol, chamados de dióis) ou reticulantes (polióis que possuem mais de dois grupos hidroxila por mol como os trióis, tetraóis, etc). O segundo grupo de polióis para poliuretanos são oligômeros com máximo massa molar de 10.000 daltons e com terminação em grupos hidroxila chamados também de oligo polióis, caracterizados por um massa molar médio e tendo uma distribuição de massa molar de espécies homólogas (IONESCU, 2005).

Os oligo polióis utilizados para a produção de poliuretano rígido apresentam duas características principais: alta funcionalidade (por volta de 3 a 8 grupos hidroxila por mol) com muitas ramificações e cadeia derivada de um grupo hidroxila curta (peso equivalente baixo). Como consequência desta característica, ao se reagir estes polióis com isocianato, seja o MDI ou o PMDI, obtém-se uma estrutura polimérica com grande quantidade de ligações cruzadas e de estrutura rígida. A alta densidade dos grupos uretanos, como consequência do seu baixo massa molar, ocasiona em forças muito fortes e intensas entre as cadeias, por meio das ligações de hidrogênio e da rigidez elevada. Adicionalmente, a maioria dos oligo polióis utilizados para a produção de poliuretano rígido possuem número de hidroxila em média na faixa de 300 a 600 mgKOH/g (IONESCU, 2005).

2.1.3 *Silicones*

Os silicones ou surfactantes são componentes muito importantes nas formulações utilizadas para a produção de poliuretano. Estes compostos reduzem a tensão superficial do sistema e facilitam a dispersão da água no polioli. Adicionalmente favorecem a nucleação, estabilizam a espuma e controlam a estrutura celular.

Sem os surfactantes, a espuma pode entrar em colapso ou ter uma estrutura celular grosseira. Os surfactantes mais utilizados são copolímeros à base de dimetilpolissiloxano e polissiloxano. Alguns destes silicones são preparados com óxidos de etileno e propileno, contêm ligações Si-O-C e são hidroliticamente instáveis. Outros não contêm uma ligação silício-carbono e são hidroliticamente estáveis. Os copolímeros de silicone de maior viscosidade são mais eficientes e produzem espumas com estruturas celulares mais finas. Os surfactantes são utilizados em concentração média de 0,5 – 3,0% em espumas de uretano. É preciso utilizar a quantidade adequada de silicone para garantir a formação da estrutura celular desejada (SZYCHER, 2012).

2.1.4 Catalisadores

Os catalisadores são fundamentais no processo de formação do poliuretano pois controlam a cinética da reação de maneira adequada durante seu processamento. Ocorrem reações que são responsáveis pela expansão do poliuretano e reações que são responsáveis por formar a estrutura polimérica. Para cada reação, utiliza-se um tipo de catalisador (SZYCHER, 2012). É muito importante selecionar os catalisadores adequados e balancear corretamente sua concentração na formulação para obter o poliuretano com as características desejadas. O catalisador influencia na ordem da reação, na fluidez do sistema, estrutura do polímero e conseqüentemente nas propriedades físicas do polímero resultante (SZYCHER, 2012). Caso a reação de expansão ocorra de maneira muito rápida e bem antes da reação de gel (quando são formadas as estruturas poliméricas) ou se a reação de gel ocorrer muito rápido e não houver tempo para o poliuretano expandir, pode ocorrer colapso, encolhimento ou má formação do poliuretano, por exemplo (FINK, 2013).

A reação entre um isocianato e um grupo hidroxila ocorre mesmo sem a presença de catalisador, mas a uma taxa de reação muito baixa. Sem catalisador, a espuma pode expandir, mas pode não curar adequadamente de forma a obter-se um poliuretano com boas propriedades. A reação de uretano é catalisada por componentes de caráter básico. Os catalisadores comercialmente mais utilizados são aminas, como as aminas terciárias (trimetildiamina, tetrametilbutano diamina, dietilaminoetanol e trietilamina) quaternárias, sais de aminas e carboxilados

metálicos (de Sn^{+2} , Sn^{+4} ou K^{+}). As aminas terciárias atuam fortemente nas reações de expansão, entretanto também influenciam na reação de gel e reações de *cross-linking*. Sais de aminas e aminas termicamente sensíveis são utilizadas como retardantes de reação (SZYCHER, 2012; FINK, 2013).

2.1.5 Agentes expansores

Os agentes expansores são os responsáveis por promover a expansão do poliuretano. Particularmente no caso dos poliuretanos rígido, este fenômeno é fundamental pois é devido a expansão do poliuretano que as células fechadas são formadas e a propriedade de isolamento térmico do poliuretano é obtida.

Durante o processo em que o poliuretano é moldado, o equilíbrio entre a taxa de evaporação do gás e a taxa de cura do poliuretano durante a reação é importante para melhorar as características de enchimento do molde. Quando a taxa de evaporação do gás é mais elevada do que a taxa de cura do poliuretano, o gás retido nas células do poliuretano não é suficiente resultando em volume menor do que o necessário para o preenchimento total do molde. Por outro lado, quando a velocidade de cura do poliuretano é superior à taxa de evaporação do gás, a viscosidade da resina torna-se tão elevada que a fluidez do polímero diminui, o que faz com que o enchimento do molde também seja insuficiente (SZYCHER, 2012).

Os agentes expansores químicos, como mencionado anteriormente, participam das reações e o agente expensor químico mais comum é a água que reage com o isocianato formando dióxido de carbono. Já os agentes expansores químicos não participam da reação e evaporam do meio devido à elevação da temperatura (FINK, 2013).

Por muitos anos os fluorcarbonos e os clorofluorcarbonos foram utilizados como agentes expansores físicos. Devido ao potencial de destruição da camada de ozônio que estes compostos apresentam e ao desenvolvimento de um acordo internacional chamado de Protocolo de Montreal, estes tiveram seu uso bastante reduzido nos países desenvolvidos (SINGH, 2001). Os HFO's são considerados como a quarta geração de fluidos de trabalho e agentes expansores por apresentarem baixo GWP. Até o momento poucos membros da família de HFO são comercializados uma vez que sua produção em escala industrial ainda é pouca e limitada (RAABE, 2015).

O membros comercializáveis da família de HFO's são por exemplo o 2,3,3,3-tetrafluoropropene 1234yf e trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene 1234ze(E). Recentemente o uso dos componentes com base em butenos fluorados como cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno 1336mzz(Z) e compostos clorados hidroclorofluoroolefina (HCFO) como trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno 1233zd(E) aumentou como agentes expansores.

3 CINÉTICA DE FORMAÇÃO DO POLIURETANO

O entendimento sobre como se dá a formação do poliuretano através das reações que ocorrem e dos parâmetros cinéticos é de fundamental importância para que seja possível desenvolver um modelo matemático que represente este processo.

3.1 Reações de formação de poliuretano

Os poliuretanos são caracterizados por apresentar a seguinte estrutura:

A forma mais comum de sintetizar o poliuretano é através da reação de um isocianato com poliol e, normalmente, utilizando uma amina terciária como catalisador, ou ainda compostos de estanho, chumbo ou mercúrio (IONESCU, 2005). A reação em que ocorre a polimerização, é exotérmica e também chamada de reação de gel, mostrada a seguir:

Além da reação de isocianato com poliol, há a reação de isocianato com água. Em algumas aplicações essa reação é indesejada como por exemplo na produção de adesivos e selantes, entretanto em outras aplicações essa reação ocorre de maneira intencional como por exemplo na formação de espumas flexíveis ou rígidas. Nos casos em que a reação ocorre de maneira intencional, a água é adicionada em baixa concentração nas formulações e tem como função principal agir como agente expensor químico devido à formação de dióxido de carbono gasoso. A reação de isocianato com água é mais exotérmica do que com poliol (SEGURA et al., 2005).

A amina formada na reação de isocianato com água, reage rapidamente com moléculas de isocianato gerando uma ureia dissubstituída simétrica.

No caso de espumas de poliuretano rígido, a reação normalmente ocorre com excesso de isocianato para favorecer a reação do isocianato com ureia e uretano, produzindo biureto e alofanato, que são subprodutos de grande importância sendo fonte suplementar de *crosslinking* (SEGURA et al., 2005).

Outras reações paralelas também podem ocorrer, uma vez que a molécula de uretano apresenta átomo de hidrogênio ativo. As moléculas de isocianatos podem reagir entre si formando dímeros, trímeros (isocianuratos) e carbodi-imidas (SEGURA et al., 2005). Estas reações, no entanto, comparativamente com as demais reações, são de menor importância e ocorre em menor grau e, portanto, para fins de modelagem matemática neste trabalho, foram negligenciadas.

3.2 Balanço de massa e energia e cinética

Neste estudo foi adotada uma abordagem clássica empregada na literatura (MARCIANO; ROJAS; WILLIAMS, 1982; BASER; KHAKHAR, 1994a; HIROTA et al., 2010) para o equacionamento do sistema e obtenção dos parâmetros cinéticos. Nesta abordagem utiliza-se o método de aumento de temperatura adiabático. Esse

método tem sido reportado como bastante adequado para obtenção de parâmetros cinéticos em polimerizações com alta taxa de reação ou para polimerizações não tão rápidas desde que sejam aplicadas correções para perda de calor (MARCIANO; ROJAS; WILLIAMS, 1982). Consiste em realizar a reação em recipiente adiabático e registrar a temperatura ao longo da reação em pequenos intervalos de tempo durante todo o processo.

Assim como em estudos anteriores, durante a avaliação da cinética, assume-se que a espuma é uma fase pseudo-homogênea e a taxa de evaporação é controlada pela geração de calor. (MARCIANO; ROJAS; WILLIAMS, 1982; BASER; KHAKHAR, 1994a). Na fase pseudo-homogênea não são considerados gradientes de temperatura e concentração ao longo do reator.

A Equação 3.1 descreve o balanço de energia para um reator adiabático para o sistema sem agente expensor e assumindo constante o calor específico de reação.

$$\rho_{Pol}c_{Pol}\frac{dT}{dt} = (-\Delta H)\frac{dX}{dt}C_{A0} \quad (3.1)$$

em que ρ_{Pol} é a densidade do polímero, c_{Pol} é o calor específico do polímero, tidos como constantes ao longo de todo o processo e adotados os valores da literatura de 1.100 kg/m³ e 1.800 J/kgK, respectivamente (BASER; KHAKHAR, 1994b), ΔH é a entalpia de reação, assumida constante durante toda a reação e C_{A0} é a concentração inicial dos grupos reativos.

Integrando a Equação 3.1,obtem-se:

$$\rho_{Pol}c_{Pol}\int_{T_0}^T \frac{dT}{dt} = (-\Delta H)C_{A0}\int_0^X \frac{dX}{dt} \quad (3.2)$$

$$\rho_{Pol}c_{Pol}(T - T_0) = (-\Delta H)C_{A0}X \quad (3.3)$$

Sendo o sistema adiabático, o calor envolvido na reação é convertido em aumento de temperatura até um valor máximo (T_{max}), quando é atingida a máxima

conversão, que pode ser medida experimentalmente. Dessa forma a conversão pode ser avaliada a partir dos registros de temperatura na forma:

$$X = \frac{(T - T_0)}{(T_{max} - T_0)} \quad (3.4)$$

A temperatura T é a observada em determinado instante t e T_0 é a temperatura inicial. Combinando as Equações 3.3 e 3.4:

$$\rho_{Pol} C_{Pol} (T - T_0) = (-\Delta H) C_{A0} \frac{(T - T_0)}{(T_{max} - T_0)} \quad (3.5)$$

Reescrevendo a Equação 3.5 e considerando $\Delta T_{ad} = (T_{max} - T_0)$:

$$\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta H) C_{A0}}{\rho_{Pol} C_{Pol}} \quad (3.6)$$

Assumindo cinética de ordem n e utilizando-se da equação de Arrhenius:

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X)^n C_{A0}^{n-1} \quad (3.7)$$

$$k = A e^{(-E/RT)} \quad (3.8)$$

Combinando as Equações 3.7 e 3.8:

$$\frac{dX}{dt} = A e^{(-E/RT)} (1 - X)^n C_{A0}^{n-1} \quad (3.9)$$

Manipulando as Equações 3.9 e 3.4, a Equação 3.1 se torna:

$$\ln \left[\frac{1}{(T_{max} - T)^n} \frac{dT}{dt} \right] = \ln \left\{ A \left[\frac{C_{A0}}{(T_{max} - T_0)} \right]^{n-1} \right\} - \frac{E_a}{RT} \quad (3.10)$$

A Equação 3.10 é a base que tem sido usada na literatura para obtenção dos parâmetros cinéticos da reação entre os grupos oxidrilas com isocianato. A partir do gráfico de $\ln\{[1/(T_{max} - T)^n]dT/dt\}$ em função de $1/T$, em que T é o valor medido experimentalmente, é possível obter o valor de E_a a partir da inclinação da reta obtida e o fator de frequência A a partir da intersecção da reta, variando-se o valor da ordem de reação n até o melhor ajuste dos dados.

Estudos de cinética de reações de uretano mostram que a ordem da reação dos grupos hidroxila em relação aos grupos reativos do isocianato varia de 1,5 a 2,0 para concentrações constantes de catalisador. Adicionalmente, a ordem aumenta de 1,5 para 2,0 à medida que há aumento de temperatura (MARCIANO; ROJAS; WILLIAMS, 1982).

De acordo com o estudo de Marciano, Rojas e Williams (1982) o trecho da curva de temperatura em que a linearização é feita é correspondente ao intervalo de temperatura inicial até a temperatura obtida no ponto de gel. A máxima temperatura corresponde à conversão total. O ponto de gel pode ser obtido teoricamente, utilizando as funcionalidades médias dos reagentes. Para o polioli, a funcionalidade f_p é calculada a partir da Equação 3.11:

$$f_p = \frac{n^o OH \times MM_p}{56100} \quad (3.11)$$

O número de hidroxila $n^o OH$ é um valor quantitativo dos grupos OH disponíveis para reagir com isocianato. O número de hidroxila é expresso por miligrama de hidróxido de potássio equivalente por um grama de amostra (mg KOH/g). Este parâmetro é determinado experimentalmente por meio da reação dos grupos hidroxilas com anidridos orgânicos. Os grupos ácidos carboxílicos resultantes desta reação são neutralizados com quantidade equimolar de hidróxido de potássio. Para um grupo hidroxila é consumido um mol de KOH (56100 mg) no processo de neutralização (IONESCU, 2005).

Para o isocianato, a funcionalidade f_{iso} é calculada a partir da Equação 3.12:

$$f_{iso} = \frac{\% NCO \times MEq_{iso}}{4200} \quad (3.12)$$

% NCO é porcentagem em massa de grupos NCO na molécula, 4.200 representa o massa molar de NCO em mg/mol e MEq_{iso} é a massa equivalente em gramas de isocianato necessário para um grupo equivalente de NCO. Um grupo equivalente de NCO são 42 g.

Tendo as funcionalidades dos reagentes conhecidas o ponto de gel teórico pode ser estimado:

$$X_{gel} = \frac{1}{[(f_{iso} - 1) \times (f_P - 1)]^{1/2}} \quad (3.13)$$

Após o ponto de gel a reação entre grupos NCO e grupos OH ainda não reagidos continua com velocidade menor com o tempo, até a máxima conversão e é durante este período que as propriedades mecânicas do poliuretano são aprimoradas bem como sua estabilidade dimensional (IONESCU, 2005).

3.3 Materiais e métodos

Uma formulação composta de uma mistura de polióis, catalisadores, surfactante, água e agente expensor foi preparada e intitulada como componente A. Detalhes da formulação preparada estão na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composição do componente A.

Composição	Concentração (%)	Número de OH médio (mg KOH/g)	n° equivalentes
Poliol poliéter 1	20,0	450	0,2129
Poliol poliéter 2	35,6	387	0,3252
Poliol poliéster 3	14,4	240	0,0816
Tegostab® B 8462	3,8	115	0,0103
Dimetilciclohexilamina	0,5	-	-
Jeffcat® TR-90	0,3	-	-
Agente expensor	24,2	-	-

O poliol poliéter 1 de número de hidroxila médio de 450 mg/g-eq é um poliol com apenas hidroxilas secundárias cuja base química é sucrose e glucose

propoxilada e com elevada funcionalidade. É um líquido altamente viscoso (superior a 15.000 mPA.s à 25 °C) e de coloração marrom. O poliol poliéter 2 de número hidroxila médio de 387 mg/g-eq possui base química aromática sendo toluenodiamina (TDA) propoxilada e etoxilada. Também é um líquido altamente viscoso e de coloração marrom escura. O poliol poliéster 3 possui base aromática com baixa funcionalidade e viscosidade sendo líquido claro a temperatura ambiente. A massa molar média dos três polióis da fórmula é aproximadamente 508 g/mol e o número de OH médio da mistura de 374 mg KOH/g. Foi utilizada a densidade média da mistura de polióis à 25 °C de 1,10 g/cm³.

Tegostab® B 8462 é a marca comercial para copolímero polidimetilsiloxano poliéter da empresa Evonik utilizado como emulsificante no processo e contribuindo para a formação das células e estabilidade do poliuretano.

Dimetilciclohexilamina ou DMCHA é um dos catalisadores mais comuns utilizados para a produção de espuma de poliuretano rígido sendo uma amina terciária de caráter básico forte, atuando predominantemente na reação de gel, com estrutura molecular indicada a seguir:

Jeffcat® TR-90 é a marca comercial da empresa Huntsman para 1,3,5-tris(3-(dimetilamino)propil)- hexahidros-triazina que é um catalisador que favorece predominantemente a reação de expansão, contribuindo para uma boa estabilidade dimensional da espuma rígida. Sua estrutura química é mostrada a seguir:

A formulação foi então reagida estequiometricamente com isocianato polimérico PMDI (difetil metileno diisocianato polimérico), chamado de componente B. O isocianato é um líquido marrom e estável termicamente. Contém mistura de

isocianato poliaromáticos incluindo dois anéis (MMDI), três anéis e espécies maiores. Detalhes do isocianato utilizado estão indicados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Informações do componente B.

Característica	Valor
Composição	4,4'- MDI
Concentração (%)	100
NCO médio (%)	31,5
n° equivalentes	0,7429
Funcionalidade média (gNCO/g)	2,7
Densidade média, à 25 °C (g/cm ³)	1,10

3.3.1 Preparação do poliuretano para determinação dos parâmetros cinéticos

Para obtenção dos parâmetros cinéticos foi realizada a reação entre o componente A sem a adição de agente expensor. Uma vez que o emulsificante e os catalisadores não reagem com os grupos NCO do isocianato, os parâmetros cinéticos para este procedimento são definidos como para os da reação de poliol e água com isocianato. O agente expensor não é considerado nesta etapa, uma vez que ele consome energia do processo para evaporar e pode mascarar os resultados de cinética.

O componente A e o componente B, ambos mantidos à 25 °C, foram pesados em um copo de plástico de capacidade de 630 mL utilizando balança analítica com precisão de 0,1 g e posteriormente foram intensivamente misturados, em proporção estequiométrica, utilizando um agitador de laboratório com hélice *Vollrath* com diâmetro igual a 65 mm, em uma velocidade de 1600 rotações por minuto por 10 segundos, com o tempo medido utilizando cronômetro. Após a mistura, o conteúdo do copo foi vertido em um cilindro de 90 mm de diâmetro interno e 210 mm de altura isolado termicamente utilizando poliestireno expandido para garantir a condição adiabática. No centro do cilindro foi inserido o sensor de temperatura do tipo k conectado ao *software* de aquisição de dados LabVIEW conforme indicado na Figura 3.1.

As temperaturas foram registradas durante 800 segundos e foram realizadas durante o processo utilizando um termômetro digital portátil tipo K com 4 canais,

modelo TH-096 da Instrutherm com precisão de 0,1 °C. O sensor foi conectado ao software LabVIEW® que fez o registro e armazenamento das temperaturas lidas durante todo o processo, com medições feitas a cada 1,85 segundos.

Figura 3.1 - Esquema para coleta e registro dos dados experimentais

Fonte: produção do próprio autor

3.4 Resultados e Discussão

3.4.1 *Análise da influência da inércia do sensor de temperatura*

A influência da inércia do sensor de temperatura durante o experimento foi estudada e foi verificado o seu erro com relação ao registro de dados. Para tanto foi realizado um teste para medir o tempo de resposta do sensor. Foram preparados três recipientes com poliol submetidos a agitação às temperaturas de aproximadamente 5, 60, 110 °C. O sensor foi alternadamente imerso nos banhos e o perfil de resposta a perturbação de temperatura foi medido.

É possível calcular o erro da medida fazendo o balanço de energia para o sensor, conforme Equação 3.14:

$$m_s c_{ps} \frac{dT_s}{dt} = UA(T - T_s) \quad (3.14)$$

em que T_s é a temperatura lida pelo sensor num dado instante, T é a temperatura do meio no qual o sensor de temperatura foi colocado, U e A são o

coeficiente de global e a área de transferência de calor entre o meio e o sensor, respectivamente, m_s e c_{ps} são a massa e o calor específico do sensor de temperatura, respectivamente. A Equação 3.14 pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\frac{dT_s}{dt} = \frac{UA}{m_s c_{ps}} (T - T_s)$$

sendo:

$$\frac{UA}{m_s c_{ps}} = K$$

Uma vez que a temperatura do meio foi mantida constante e o termopar encontrava-se em uma temperatura diferente da do meio, pôde-se medir a resposta $T_s(t)$. Integrando a equação para o caso de T constante, obtém-se:

$$\ln(T - T_s) = \ln(T - T_{s0}) - Kt \quad (3.15)$$

Por meio da Equação 3.15 a constante K pôde ser obtida através do coeficiente angular da reta obtida do gráfico de $\ln(T - T_s)$ por t . Conhecido o valor de K , o erro da medida causado pela inércia do sensor de temperatura foi estimado:

$$erro = T - T_s = \frac{1}{K} \frac{dT_s}{dt} \quad (3.16)$$

A Tabela 3.3 mostra o valor de K obtido por meio das leituras realizadas pelo sensor para cada faixa de temperatura avaliada. A partir dos dados linearizados das diversas medidas realizadas foi estimado o valor médio de K de $0,2881 \text{ s}^{-1}$. A Figura 3.2 mostra uma das linearizações realizadas na faixa de 51 a 6 °C.

A avaliação de K a partir da Equação 3.16 indica que o erro causado pela inércia do sensor de temperatura é na ordem de 3,5 °C. Este erro foi então incluído nos cálculos e os dados experimentais foram corrigidos considerando o desvio ocasionado pela inércia do sensor.

Tabela 3.3 - Dados de temperatura obtidos através do estudo da inércia do sensor

Variação	ΔT (°C)	K (s ⁻¹)	$\ln(T - T_{s0})$	R^2
(48→100)	52	-0,2890	1213,50	0,96
(51→6)	-45	-0,1453	656,78	0,97
(109→50)	-59	-0,3867	1813,90	0,97
(120→48)	-72	-0,3761	1948,50	0,95
(113→6)	-119	-0,1828	967,89	0,98
(108→46)	-62	-0,2828	1522,80	0,97
(44→105)	61	-0,4435	2412,50	0,95
(106→7)	-99	-0,1983	1092,40	0,99

Figura 3.2 - Dados de resposta do sensor de temperatura linearizados (T: 51→ 6 °C)

3.4.2 Estudo da cinética da reação

A partir das medições de elevação de temperatura durante a reação, o valor experimental da energia de ativação e do fator de frequência da reação de poliál e água com isocianato foi determinado utilizando o método de aumento de temperatura em sistema adiabático, observado na Figura 3.3.

A reação de formação do poliuretano é altamente exotérmica e pôde-se registrar a máxima temperatura obtida experimentalmente para a reação de poliol com isocianato sendo 148,6 °C.

Figura 3.3 - Perfil de temperatura experimental da reação de poliol e água com isocianato

O experimento foi idealizado de modo a se ter uma condição adiabática, entretanto a partir dos dados experimentais obtidos indicados na Figura 3.3 foi possível observar que o sistema não se manteve completamente adiabático, evidenciado pelo decaimento da curva de temperatura aproximadamente a partir dos 800 segundos, indicando que houve troca de calor com o ambiente. Por isso, foi necessário corrigir o efeito da perda de calor para o ambiente incluindo no balanço de energia o coeficiente global de troca térmica U . A Equação 3.1 do balanço foi manipulada para considerar este efeito:

$$c_{Pol} \frac{dT_{exp}}{dt} = (-\Delta H) \frac{dX}{dt} - \frac{UA_s}{m_{pol}} (T_{exp} - T_0) \quad (3.17)$$

sendo T_{exp} a temperatura medida experimentalmente a cada instante, T_0 a temperatura ambiente (25 °C), A_s a área superficial de troca de calor e m_{pol} a massa de polímero.

O coeficiente global de troca térmica U pode ser obtido integrando-se a Equação 3.17 para tempos suficientemente longos, para os quais $dX/dt \rightarrow 0$

$$\ln(T_{exp} - T_0) = \ln(T_i - T_0) - U't \quad (3.18)$$

em que:

$$U' = \frac{UA_s}{m_{pol}C_{pol}}$$

O coeficiente U' é a inclinação da reta obtida a partir do gráfico de $\ln(T_{exp} - T_0)$ em função de t , conforme pode ser observado na Figura 3.4

Figura 3.4 - Determinação do coeficiente global de troca térmica

A linearização apresentou um bom ajuste com os dados experimentais com coeficiente de determinação (R^2) de 0,9986 e com valor de $U' = 2,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Com o valor de U' é possível calcular o perfil de temperatura adiabático a partir dos dados experimentais T_{exp} combinando o balanço de energia na situação não adiabática (real) com a situação adiabática (hipotética), conforme mostrado a seguir:

$$c_{Pol} \frac{dT_{exp}}{dt} = (-\Delta H) \frac{dX}{dt} - \frac{UA_s}{m_p} (T_{exp} - T_0)$$

$$c_{Pol} \frac{dT}{dt} = (-\Delta H) \frac{dX}{dt}$$

Combinando as equações:

$$\frac{dT_{exp}}{dt} = \frac{dT}{dt} - U'(T_{exp} - T_0)$$

$$\frac{dT_{exp} - dT}{dt} = -U'(T_{exp} - T_0)$$

$$\int_{T_0}^{T_{exp}} dT_{exp} - \int_{T_0}^T dT = - \int_0^t U'(T_{exp} - T_0) dt$$

Integrando para obter o perfil de temperatura adiabático:

$$T = T_{exp} + \int_0^t U'(T_{exp} - T_0) dt \quad (3.19)$$

O perfil de temperatura na condição adiabática pode ser verificado na Figura 3.5 em que é possível notar que há uma diferença significativa no perfil de dados e na condição adiabática. A máxima temperatura obtida nesta nova situação para a reação de poliol e água com isocianato é de 162,1 °C, uma diferença máxima de 13,5 °C indicando que o ajuste dos dados utilizando o coeficiente global de troca térmica é essencial para a obtenção de um perfil de temperatura na condição adiabática e então determinação dos parâmetros cinéticos.

Figura 3.5 - Temperatura experimental e temperatura adiabática

A partir do gráfico de $\ln\{[1/(T_{\max} - T)^n]dT/dt\}$ em função de $1/T$, sendo T o valor obtido do perfil de temperatura adiabático, foi possível obter o valor de E_a a partir da inclinação da reta e a partir da intersecção da reta, o fator de frequência A . A ordem reação n foi definida variando-se o seu valor em intervalos de 0,25 até o melhor ajuste dos dados linearizados. A Figura 3.6 mostra os dados linearizados da reação de polirol e água com isocianato.

Figura 3.6 - Dados de temperatura linearizados

A linearização foi feita para o trecho da curva correspondente ao início da reação até o ponto de gel teórico, definido conforme Equação 3.20:

$$X_{gel} = \frac{1}{[(2,7 - 1) \times (3,06 - 1)]^{1/2}} = 0,53 \quad (3.20)$$

O ponto de gel teórico resultou em 0,53 ou 53% de conversão. Sendo a máxima temperatura adiabática em $X = 1$, foi possível verificar a temperatura correspondente à conversão de 53% de 96,9 °C após 59,4 segundos de reação. Uma boa estimativa do ponto de gel também pode ser obtida experimentalmente ao se registrar o tempo no qual não se é mais possível movimentar o sensor de temperatura dentro do meio reacional, ou seja, o sensor fica preso dentro do sistema. O tempo obtido experimentalmente foi aproximadamente 54 segundos, em coerência com o obtido teórico.

O calor de reação ΔH foi estimado a partir da Equação 3.3 considerando conversão 100% ou seja, quando $X = 1$ e portanto $(T - T_0) = (T_{max} - T_0)$:

$$\frac{\rho_{Pol} c_{Pol} (T - T_0)}{C_{A0} X} = (-\Delta H)$$

O valor de c_{Pol} foi adotado como igual a 1.800 J/(kg.K) analogamente ao trabalho de Tesser et al. (2004). A concentração inicial dos grupos reativos C_{A0} igual a 7452 g-eq/m³ foi calculada para a composição do componente A mostrada na Tabela 3.1 sem o agente expensor, tomando como base o número de OH médio da composição de 374,8 mg/g-eq. Os resultados dos parâmetros cinéticos obtidos neste estudo estão indicados na Tabela 3.4 assim como os valores encontrados em trabalhos anteriores.

A energia de ativação E_a (kJ/g-eq) obtida no presente trabalho é menor do que à encontrada nos demais estudos. Embora não estejam disponíveis detalhes dos reagentes utilizados nos estudos citados, este fato pode ser atribuído ao tipo e à concentração dos catalisadores utilizados (MARCIANO; ROJAS; WILLIAMS, 1982) assim como à estrutura molecular do isocianato conforme verificado por Aranguren e Williams (1985) em que a energia de ativação na reação com os grupos o-NCO é

significativamente maior (aproximadamente 10 vezes) do que a dos grupos p-NCO devido ao impedimento histérico provocado por grupos metila.

Dentre os resultados da literatura, Tesser et al. (2004) atingiram, em seu sistema, temperatura máxima adiabática menor do que a atingida neste trabalho, bem como por Marciano, Rojas, Williams (1982) e Baser e Khakhar (1994b), portanto, como pode ser observado, a entalpia de reação $-\Delta H$ (kJ/g-eq) obtida por Tesser et al. (2004) é consequentemente menor que a dos outros dois trabalhos da literatura. Os resultados de ΔH (kJ/g-eq) também se mostram coerentes.

Tabela 3.4 - Comparação entre os dados cinéticos obtidos com disponíveis na literatura

Estudo	$-\Delta H$ (kJ/g-eq)	E_a (kJ/g-eq)	A (m ³ /g-eq/s)
Marciano, Rojas, Williams (1982)	73,6	44,8	$3,3 \times 10^3$ ⁽¹⁾
Baser e Khakhar (1994b)	70,7	40,4	$1,73 \times 10^3$
Tesser et al. (2004)	53,8	39,9	6,22
Presente trabalho	39,2	24,1	$1,1 \times 10^2$

⁽¹⁾ Unidade do fator de frequência A : s⁻¹

3.5 Conclusão

Foi verificado que os dados de leitura do sensor de temperatura apresentavam um desvio em relação à temperatura do sistema na ordem de 3,5 °C e os dados foram corrigidos considerando este efeito de modo a minimizar o erro da leitura.

Observou-se que os dados de temperatura medidos não se mantiveram constantes após atingirem a temperatura máxima do processo, havendo um decaimento da curva, portanto, o esquema experimental utilizado para a coleta dos dados não pôde isolar completamente o poliuretano do ambiente havendo troca térmica com o mesmo. Para isolar este efeito, foi considerado no balanço de energia a perda de calor para o ambiente estimando o coeficiente global de troca térmica. Foi possível obter um bom ajuste dos dados para obtenção do valor do coeficiente global de troca térmica e os dados experimentais de temperatura foram ajustados tendo então um perfil de temperatura adiabático. Os dados também foram corrigidos

de modo a considerar o erro ocasionado devido à inércia do sensor, sendo possível verificar a máxima temperatura registrada de 162,1 °C

O perfil de temperatura adiabático foi utilizado para estimar os parâmetros cinéticos e partir da linearização dos dados obtidos variando-se a ordem de reação foi possível estimar os parâmetros cinéticos da reação, considerando reação de segunda ordem com bom ajuste dos dados. A metodologia empregada mostrou-se adequada uma vez que os valores de energia de ativação de 24,1 (kJ/g-eq) e entalpia de reação 39,2 (kJ/g-eq) estão coerentes com os valores estimados em estudos anteriores.

4 EQUILÍBRIO VAPOR-LÍQUIDO

A reação de polimerização exotérmica e a evaporação do agente expensor, permitindo a formação da espuma rígida são fenômenos estritamente interconectados, sendo o calor de reação a força motriz para a evaporação do agente expensor (TESSER et al., 2004). Estudar este fenômeno é de suma importância para que os dados que representam o equilíbrio vapor-líquido sejam contemplados no modelo matemático que descreve o processo de formação do poliuretano.

4.1 Modelo de Flory–Huggins

As equações de Flory–Huggins, que representam bem a não idealidade de misturas binárias constituídas de um componente volátil de baixa massa molar e de um componente de alta massa molar, como os polióis, descrevem adequadamente o equilíbrio líquido-vapor entre o agente expensor e a fase polimérica das formulações para produção de poliuretano, como evidenciado no estudo de Tesser et al. (2004).

A correlação empírica para descrição do equilíbrio vapor-líquido pode ser expressa pela relação entre a fração molar de agente expensor na fase líquida x_{BL} e a temperatura de bolha da mistura T_B , como mostrado na Equação 4.1:

$$x_{BL} = f(T_B) \quad (4.1)$$

Para descrever o equilíbrio vapor-líquido, é necessário derivar uma expressão para a atividade do solvente em uma mistura binária, que de acordo com a teoria de Flory-Huggins, é conveniente iniciar pela equação de energia livre de Gibbs (TESSER et al., 1999).

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + \chi_{FH} \phi_1 \phi_2 \quad (4.2)$$

onde ΔG é a variação de energia livre da mistura por unidade de volume, R a constante dos gases, r_1 e r_2 as proporções em massa molar do solvente e do

polímero, respectivamente, χ_{FH} é o parâmetro de interação de Flory-Huggins e ϕ_1 e ϕ_2 são as frações volumétricas expressas pelas Equações 4.3 e 4.4:

$$\phi_1 = \frac{n_1 r_1}{n_1 r_1 + n_2 r_2} \quad (4.3)$$

$$\phi_2 = \frac{n_2 r_2}{n_1 r_1 + n_2 r_2} \quad (4.4)$$

Nestas equações n_1 e n_2 são os números de mols dos dois componentes. r_1 e r_2 representam as frações ocupadas por solvente e polímero respectivamente e podem ser definidos conforme Equação 4.5:

$$r_2 = r = \frac{M_{w2}}{M_{w1}} \quad (4.5)$$

Alternativamente, para o caso da avaliação de equilíbrio entre o poliálcool e o agente expensor no processo de formação do poliuretano, o solvente é tido como o HFO e o polímero como a mistura de polióis. Portanto, as frações ocupadas por HFO e por poliálcool podem ser representadas pela razão entre as dimensões moleculares ou pela razão de volume molar. Tendo conhecimento da massa de agente expensor utilizada na avaliação do equilíbrio, as densidades do agente expensor e do poliálcool em função da temperatura e assumindo comportamento ideal da fase gás, a Equação 4.4 pode ser reescrita:

$$\phi_2 = \frac{\frac{m_p}{\rho_p}}{\frac{m_p}{\rho_p} + \frac{m_{CL}}{\rho_B}} \quad (4.6)$$

onde m_{CL} é definido por:

$$m_{CL} = m_B - \frac{M_B}{RT} \left[V_T - \left(\frac{m_p}{\rho_p} + \frac{m_B}{\rho_B} \right) \right] \quad (4.7)$$

em que m_B , M_B , ρ_B são a massa, massa molar e densidade do agente expensor, respectivamente, m_p e ρ_p são a massa e densidade do poliálcool respectivamente.

Na Equação 4.2, o parâmetro χ_{FH} é independente da composição e função apenas da temperatura. No estudo de Tesser et al. (1999) esse parâmetro foi substituído por uma função geral tendo em conta a dependência de ambas as variáveis, temperatura e composição, tornando a Equação 4.2 na forma:

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + g(\phi_2, T) \phi_1 \phi_2 \quad (4.8)$$

A partir desta relação o potencial químico do solvente é calculado através da derivada parcial a temperatura e pressão constantes:

$$\Delta \mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} \quad (4.9)$$

A partir da Equação 4.9, obtém-se a expressão do potencial químico para o solvente:

$$\frac{\Delta \mu_1}{RT} = \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 \left(1 - \frac{1}{r} \right) + \chi(T, \phi_2) \phi_2^2 \quad (4.10)$$

Em que o parâmetro de Flory-Huggins é dependente da temperatura e da composição. Para expressar essa dependência, Tesser et al. (1999) propuseram a decomposição desta relação em duas expressões, cada uma dependendo de uma variável como mostrado a seguir:

$$\chi(T, \phi_2) = D(T)B(\phi_2) \quad (4.11)$$

$$B(\phi_2) = 1 + b_1 \phi_2 + b_2 \phi_2^2 \quad (4.12)$$

$$D(T) = d_0 + \frac{d_1}{T} + d_2 \ln T \quad (4.13)$$

As Equações 4.12 e 4.13 possuem 5 parâmetros ajustáveis b_1, b_2, d_0, d_1 e d_2 que podem ser determinados com base em dados experimentais obtidos através da medida do equilíbrio vapor-líquido.

O potencial químico da Equação 4.10 pode ser relacionado com a atividade do solvente calculada a partir de dados experimentais, utilizando as seguintes relações:

$$\ln a = \frac{\Delta\mu_1}{RT} \quad (4.14)$$

$$\ln a = \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 \left(1 - \frac{1}{r_2}\right) + \chi(T, \phi_2) \phi_2^2 \quad (4.15)$$

A atividade experimental do solvente a^{exp} é obtida conhecendo-se a pressão total P medida no equilíbrio e a pressão de vapor do líquido P^{vap} a cada temperatura obtida experimentalmente no estudo do equilíbrio vapor-líquido.

$$a^{exp} = \frac{P}{P^{vap}} \quad (4.16)$$

Foi proposto o ajuste dos parâmetros das Equações 4.12 e 4.13 seguindo os passos descritos a seguir:

1. Calcular o valor da atividade experimental a^{exp} para cada temperatura obtida experimentalmente utilizando a Equação 4.16.
2. Calcular o valor da atividade teórica a para cada temperatura utilizando a Equação 4.15.
3. Estimar valores iniciais para os parâmetros b_1 , b_2 , d_0 , d_1 e d_2 das Equações 4.12 e 4.13.
4. Calcular a diferença relativa entre a^{exp} e a
5. Utilizar algoritmo que ajusta o valor da soma dos quadrados da diferença relativa entre a^{exp} e a para o menor possível definindo os valores dos parâmetros b_1 , b_2 , d_0 , d_1 e d_2
6. Repetir o procedimento descrito nos itens anteriores até que seja obtido o melhor ajuste possível dos dados.

4.2 Materiais e métodos

Foi utilizado uma olefina halogenada do tipo HFO-1336mzz(Z) ou descrita como 1,1,1,4,4,4-Hexafluoro-2-butenos, no estado líquido e que foi recentemente desenvolvida para ser utilizada como agente expensor de espumas de poliuretano. Esta molécula apresenta como vantagem, em comparação com os demais agentes expansores utilizados comumente em espumas de poliuretano como os HFC's e HCFC's, baixo valor de GWP ou *Global Warming Potential*, isso significa que é uma molécula que apresenta baixo potencial de destruição da camada de ozônio. As propriedades do agente expensor utilizado estão apresentados na Tabela 4.1 .

Tabela 4.1 - Propriedades físico-químicas do agente expensor.

Característica	Valor
Nome químico	HFO-1336mzz(Z)
Massa molar (g/mol)	164
Ponto de ebulição (°C)	33,40
Calor latente de Vaporização a 33,40 °C (kJ/kg)	165,67
Calor latente de Vaporização a 20 °C (kJ/kg)	168,12
Pressão de vapor à 20 °C (kPa)	60,43
Densidade fase líquida à 20 °C (g/ml)	1,38
Densidade fase líquida à 26,85 °C (kg/m ³)	1359,5

Fonte: Chemours Netherlands B.v. (2016) – Opteon™ 1100 Foam Expansion Agent Safety Data Sheet

4.3 Estudo do equilíbrio vapor-líquido

Um sistema para avaliar o equilíbrio entre o agente expensor e os polióis da formulação foi preparado utilizando um balão de três bocas com capacidade de 1 L. A mistura de polióis e agente expensor foi colocada neste balão que foi imerso em um banho de silicone aquecido para garantir homogeneidade na transferência de calor. A uma das bocas foi conectado um condensador para garantir o refluxo total do agente expensor evaporado e às demais bocas foram conectados termômetros para medir a temperatura da fase líquida e da fase gás no momento em que a

ebulição da fase líquida era iniciada. Estas temperaturas foram registradas assumindo que a composição da fase líquida não muda na temperatura registrada. Este procedimento foi repetido algumas vezes variando-se a concentração de agente expensor na mistura. Detalhes do sistema podem ser verificados na Figura 4.1.

Figura 4.1 - Esquema para estudo do equilíbrio vapor-líquido

Fonte: produção do próprio autor

4.4 Resultados e Discussão

4.4.1 Determinação dos dados de equilíbrio vapor-líquido

O equilíbrio vapor-líquido foi estudado variando-se a fração mássica de agente expensor na mistura (X_W) e medindo a temperatura de bolha da mistura evidenciada pelo surgimento das primeiras bolhas na mistura. Os resultados de concentração versus temperatura de bolha estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Resultados do equilíbrio vapor-líquido.

X_w	T_b (°C)
0,25	30
0,24	32
0,20	35
0,19	36
0,14	39
0,11	44
0,09	47

A partir dos dados de equilíbrio, o valor de atividade experimental do solvente a^{exp} foi calculado conforme Equação 4.16. Durante o experimento, o sistema foi mantido a pressão P ambiente. Os experimentos foram realizados na cidade de São Paulo onde a pressão ambiente varia em torno de 700 mmHg (0,92 atm), dado que foi utilizado nos cálculos. Para cada temperatura obtida, foi calculada a pressão de vapor P^{vap} do agente expensor.

4.4.2 Cálculo da pressão de vapor.

Foi avaliado para o cálculo da pressão de vapor qual a equação que ajustaria melhor os dados experimentais. Para esta avaliação utilizaram-se as equações do tipo Wagner, Antoine com 2 parâmetros e Antoine com 3 parâmetros utilizando o dados experimentais de pressão de vapor do HFO-1336mzz(Z) obtidos no estudo realizado por Tanaka et al, (2016).

A equação de Wagner é uma modificação da equação de Antoine (TANAKA et al., 2016). Foi proposto o seu uso com o objetivo de aumentar sua precisão por meio de modelo polinomial com variados expoentes para a temperatura, descrita conforme Equação 4.17

$$\ln\left(\frac{P_s}{P_c}\right) = \frac{T_c}{T} (A_1\tau + A_2\tau^{1,5} + A_3\tau^{2,5} + A_4\tau^5) \quad (4.17)$$

em que:

$$\tau = 1 - \frac{T}{T_c} \quad (4.18)$$

Foram adotados do estudo de Tanaka et al.. (2016) os parâmetros A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , p_c e T_c . Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 4.3. A partir destes parâmetros a pressão de vapor em cada ponto foi calculada.

Tabela 4.3 - Parâmetros da Eq. de Wagner (TANAKA et al., 2016).

Parâmetro	Valor
A_1	-7.93972
A_2	1,85470
A_3	-2,93418
A_4	-5,48416
p_c (kPa)	2901
T_c (K)	444,42

A pressão de vapor também foi calculada utilizando a equação de Antoine com 2 e com 3 parâmetros e estes foram ajustados utilizando o mecanismo de gradiente reduzido generalizado não linear. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.4.

$$\log_{10}(P^{vap}) = A - \frac{B}{T + C}$$

onde A, B e C são constantes e T é a temperatura (K).

Tabela 4.4 - Parâmetros da Eq. de Antoine

Equação de Antoine	A	B	C
2 parâmetros (2p)	15,3591	3.284,8	-
3 parâmetros (3p)	6,820433	1.550,58	17,1292

O desvio entre os dados calculados e os dados experimentais foram comparados podendo ser verificados confirmados na Figura 4.2.

Figura 4.2 - Desvios na pressão de vapor

Os dados de pressão de vapor calculados por Wagner apresentam um desvio máximo em relação aos dados experimentais na ordem de 0,063% ou 1,78 kPa enquanto que Antoine com 2 e 3 parâmetros apresentam desvio na ordem de -0,34% (-9,7 kPa) e -0,23% (-6,42 kPa) respectivamente, portanto a equação de Wagner é a que apresenta o melhor ajuste dos dados portanto foi esta utilizada para os cálculos de atividade experimental. A Figura 4.3 mostra o ajuste da equação aos dados.

Figura 4.3 - Ajuste da equação de Antoine aos dados de pressão de vapor do agente expensor

4.4.3 Ajuste dos dados de equilíbrio

No estudo realizado por Tesser et al. (2004), em que o agente expensor utilizado foi o n-pentano, o parâmetro de interação de Flory-Huggins χ foi considerado em função da temperatura e da composição. Para o conjunto de dados do presente trabalho foi observado que a concentração e a temperatura estão relacionadas como pode ser observado na Figura 4.4, deste modo ao se aumentar a concentração de agente expensor na mistura o equilíbrio será em uma temperatura maior.

Figura 4.4 - Correlação entre temperatura e concentração

Uma vez que estas variáveis estão relacionadas é interessante que sejam realizadas abordagens diferentes da proposta no estudo de Tesser et al. (2004) em que são utilizadas funções separadas para a estimativa de χ , tendo-se a necessidade de serem ajustados 5 parâmetros.

Portanto, foram realizadas duas abordagens neste estudo em que a primeira considera que o parâmetro de interação de Flory-Huggins é fixo e na segunda χ é tido como em função da concentração do agente expensor.

4.4.3.1 Equilíbrio vapor-líquido com χ constante

Considerando que o parâmetro de interação de Flory-Huggins χ não é função nem da temperatura e nem da concentração, a Equação 4.15 pode ser reescrita na forma:

$$\ln a = \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 \left(1 - \frac{1}{r_2}\right) + \chi \phi_2^2 \quad (4.19)$$

Desde modo, aos dados experimentais de atividade do agente expensor calculados utilizando a Equação de Wagner, cobrindo a faixa de temperatura de 32 a 47 °C e fração mássica de agente expensor de 9,1 a 24,1% (fração volumétrica de polímero ϕ_2 de 79,8 a 92,7%), foi realizado o ajuste do modelo de Flory-Huggins por regressão não-linear obtendo-se deste ajuste o valor do parâmetro de interação $\chi = 1,6107$.

A comparação entre a atividade calculada a partir da Equação 4.19 e a atividade experimental do HFO está apresentada na Figura 4.5, mostrando que os desvios estão dentro da faixa de $\pm 4\%$ para a maioria dos dados. Os resultados de atividade evidenciaram a não-idealidade da mistura líquida entre poliol e agente expensor sendo bem representada pela equação de Flory-Huggins.

A Figura 4.6 mostra a previsão da curva de temperatura de equilíbrio para diferentes valores de fração mássica de agente expensor HFO na fase líquida, calculada usando o modelo de Flory-Huggins com o parâmetro de interação determinado no presente trabalho e sua comparação com os dados experimentais obtidos para este sistema. O modelo apresentou boa concordância com os dados experimentais, indicando que este é adequado para a descrição do equilíbrio vapor-líquido entre misturas binárias de poliol e agente expensor hidrofluorolefina. Admitindo-se um desvio máximo de 4% é possível neste sistema considerar o valor de parâmetro de interação de Flory-Huggins não é função da temperatura e da composição.

Figura 4.5 - Comparação entre os valores experimentais e calculados de atividade do agente expensor, com χ constante

Figura 4.6 - Dados experimentais ajustados ao modelo Flory-Huggins, com χ constante

4.4.3.2 Cálculo do equilíbrio vapor-líquido com χ dependente da concentração

Foi avaliado o ajuste dos dados experimentais com o χ apenas em função da concentração de acordo com a Equação 4.20.

$$\ln a = \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 \left(1 - \frac{1}{r_2}\right) + \chi(\phi_2) \phi_2^2 \quad (4.20)$$

em que

$$\chi(\phi_2) = b_0 + b_1 \phi_2 + b_2 \phi_2^2 \quad (4.21)$$

A Equação 4.21 possui 3 parâmetros ajustáveis que não dependem de T , uma vez que este e ϕ_2 estão correlacionados. Estes parâmetros foram resolvidos utilizando um algoritmo que ajusta o valor da soma dos quadrados da diferença relativa entre a^{exp} e a para o menor possível definindo os valores dos parâmetros b_0 , b_1 e b_2 .

Os parâmetros obtidos estão indicados na Tabela 4.5 e o desvio entre a atividade calculada a partir dos dados experimentais e a partir do modelo apresentaram um desvio na ordem de 1,6% como pode ser verificado na Figura 4.7 Esta abordagem mostra um ajuste mais preciso quando comparado a abordagem em que o χ é considerado constante, em que o desvio verificado foi na ordem de 4%

Tabela 4.5 - Parâmetros do modelo ajustados para $\chi(\phi_2)$

Parâmetros	Valor
b_0 ,	16,43718472
b_1	-27,97150867
b_2	13,47213389
SSQ	0,033871214

Figura 4.7 - Comparação entre os valores experimentais e calculados de atividade do agente expensor, com $\chi(\phi_2)$

A Figura 4.8 mostra a previsão da curva de temperatura de equilíbrio para diferentes valores de fração mássica de agente expensor HFO na fase líquida, calculada usando o modelo de Flory-Huggins com o parâmetro de interação $\chi(\phi_2)$.

Figura 4.8 - Dados experimentais ajustados ao modelo Flory-Huggins, com $\chi(\phi_2)$

4.5 Conclusão

A Equação de Wagner se mostra como adequada para o cálculo da pressão de vapor da mistura binária entre poliol com HFO como agente expensor, apresentando um desvio de apenas 0,063% em relação aos dados experimentais sendo possível sua utilização para avaliação do equilíbrio vapor-líquido para o sistema utilizado no presente estudo.

O modelo de Flory-Huggins apresentou bom ajuste aos dados experimentais descrevendo bem o equilíbrio vapor líquido entre mistura de poliois e agente expensor, em coerência com estudos anteriores que também verificaram a boa concordância ao modelo, entretanto diferentes abordagens podem ser consideradas para o cálculo do parâmetro de interação χ de maneira distinta a Tesser et al. (2004), uma vez que foi verificado que para o conjunto de dados do presente trabalho, a concentração e a temperatura estão relacionadas podendo-se adotar χ constante ou χ em função de ϕ_2 , sendo este último o mais adequado por apresentar um desvio entre a atividade experimental e a atividade calculada em torno de 1,6%. Ambas as abordagens diminuem a complexidade de cálculos no estudo do equilíbrio vapor-líquido reduzindo o número de equações e parâmetros a serem estimados.

Os resultados mostraram, em concordância com estudos anteriores de outros autores, que a mistura de poliol e agente expensor não pode ser admitida como ideal e para aplicações em modelagem matemática e coeficiente de atividade diferente de 1 deve ser considerado. Uma abordagem mais completa para a avaliação do equilíbrio seria considerar o sistema incluindo o reagente isocianato. Devido à grande complexidade do esquema experimental para realizar as medições dos dados, esta inclusão não foi realizada, mas é sugerido que haja continuidade dos estudos considerando esta abordagem. Para fins deste estudo, o equilíbrio entre poliol e agente expensor, sem incluir o isocianato, mostrou-se satisfatório.

5 MODELAGEM MATEMÁTICA

Em um reator não adiabático, mudanças de temperatura estão relacionadas à taxa de liberação de calor devido à reação exotérmica e à troca de calor entre o reator e o ambiente. Após conversão do reagente limitante, a temperatura decresce devido à troca de calor do reator com o ambiente (HIROTA et al., 2010).

O balanço de energia e o balanço de massa são utilizados em combinação com relações cinéticas e termodinâmicas para obter a variação da temperatura com o tempo (BASER; KHAKHAR, 1994a).

O balanço de energia para o poliuretano em expansão livre com água e agente expensor na composição é dado por:

$$\begin{aligned} & (c_P + CO_2 c_{CO_2} + G c_{BG} + L c_{BL}) \frac{dT}{dt} \\ &= \left[\frac{(-\Delta H)_{OH} [OH]_0}{\rho_P} \right] \frac{dX_{OH}}{dt} + \left[\frac{(-\Delta H)_W [W]_0}{\rho_P} \right] \frac{dX_W}{dt} - \lambda \left(-\frac{dL}{dt} \right) \end{aligned} \quad (5.1)$$

Na Equação 5.1, CO_2 , G e L são as quantidades de dióxido de carbono, agente expensor no gás e agente expensor no líquido (relativas à quantidade de polímero), respectivamente. c_P , c_{CO_2} , c_{BG} e c_{BL} são o calor específico do polímero, do dióxido de carbono, agente expensor gasoso e agente expensor líquido respectivamente, considerados constante durante o processo. X_W e X_{OH} referem-se à conversão de água e dos grupos oxidrilas. ΔH_W e ΔH_{OH} são o calor de reação da água e dos grupos oxidrilas e λ é o calor de vaporização do agente expensor, considerados constante durante o processo.

A taxa de consumo dos grupos hidroxilas é dada por:

$$\frac{d[OH]}{dt} = -A_{OH} e^{(-E_{OH}/RT)} [OH][NCO] \quad (5.2)$$

Sendo que:

$$\begin{aligned} [NCO] &= [NCO]_0 - 2([W]_0 - [W]) - ([OH]_0 - [OH]) \\ [OH] &= [OH]_0 (1 - X_{OH}) \\ [W] &= [W]_0 (1 - X_W) \end{aligned}$$

A taxa de conversão dos grupos hidroxilas do poliol e a taxa de conversão da água na reação de formação do poliuretano são expressas por:

$$\begin{aligned} \frac{dX_{OH}}{dt} = & A_{OH} e^{(-E_{OH}/RT)} [OH]_0 (1 - X_{OH}) \\ & \times (r_{NCO} - 2r_w X_w - X_{OH}) \left[\frac{1}{1 + (L\rho_P/\rho_{BL})} \right] \end{aligned} \quad (5.3)$$

Em que:

$$X_{OH} = \frac{([OH]_0 - [OH])}{[OH]_0}$$

$$r_{NCO} = \frac{[NCO]_o}{[OH]_0}$$

$$r_w = \frac{[W]_o}{[OH]_0}$$

A taxa de consumo da água é dada por:

$$\frac{d[W]}{dt} = -A_w \exp(-E_w/RT) [W] \quad (5.4)$$

E a conversão com o tempo é descrita por:

$$\frac{dX_w}{dt} = A_w e^{(-E_w/RT)} (1 - X_w) \left[\frac{1}{1 + (L\rho_P/\rho_{BL})} \right] \quad (5.5)$$

onde:

$$X_w = \frac{[W]_o - [W]}{[W]_o}$$

A partição do agente expensor físico entre a fase líquida e a fase gasosa é governada pela lei de equilíbrio termodinâmico:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{M_B}{M_{no}} \left[\frac{1}{(1 - x_{BL})^2} \right] \frac{dx_{BL}}{dt} \frac{dT}{dt} \quad \text{para } T \geq T_c$$

(5.6)

$$\frac{dL}{dt} = 0 \quad \text{para } T < T_c$$

em que M_B é a massa molar do agente expensor, M_{no} é a massa molar média do polímero e T_c é a temperatura de creme. A temperatura de creme representa o momento em que a espuma começa a expandir. É assumido que a vaporização inicia quando o sistema atinge a temperatura T_c representando o ponto de bolha inicial da mistura.

As Equações 5.1, 5.3, 5.5 e 5.6 constituem um sistema de equações diferenciais ordinárias (ODE) que devem ser integradas numericamente para a obtenção do perfil de temperatura da reação para que este então possa ser comparado com os dados experimentais e confirmando a validade do modelo matemático.

Para a realização da modelagem matemática, o balanço de energia e o balanço de massa das reações paralelas que ocorrem durante a formação do poliuretano rígido não foram consideradas neste estudo por ocorrerem em menor quantidade quando comparadas com as indicadas anteriormente, influenciando muito pouco na variação da temperatura da reação com o tempo.

5.1 Materiais e métodos

Uma formulação composta de uma mistura de polióis, catalisadores, surfactante, água e agente expensor foi preparada e intitulada como componente A. Detalhes da formulação preparada estão na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Composição do componente A.

Composição	Concentração (%)	Número de OH médio (mg/g-eq)	n° equivalentes
Poliol Poliéter	20,0	450	0,2129
Poliol Poliéter	35,6	387	0,3252
Poliol Poliéster	14,4	240	0,0816
Tegostab® B 8462	3,8	115	0,0103
Dimetilciclohexilamina	0,5	-	-
Jeffcat® TR-90	0,3	-	-
Agente expensor	24,2	-	-
Água	1,15	6233	0,13

A formulação foi então reagida estequiometricamente com isocianato polimérico PMDI (difetil metileno diisocianato polimérico), chamado de componente B. O isocianato é um líquido marrom e estável termicamente. Contém mistura de isocianatos poliaromáticos com dois anéis (MMDI), três anéis e espécies maiores. Detalhes do isocianato utilizado estão indicados na Tabela 5.2

Tabela 5.2 - Informações do Componente B.

Característica	Valor
Composição	4,4'- MDI
Concentração (%)	100
NCO médio (%)	31,5
n° equivalentes	0,7429
Funcionalidade média (gNCO/g)	2,7

5.2 Experimentos para a validação do modelo: injeção de poliuretano

Para validação do modelo matemático proposto com dados experimentais, foi realizada a injeção da espuma de poliuretano utilizando uma injetora piloto Puromat® PU. À injetora são acoplados dois tanques de 200 L de capacidade, sendo um para a mistura de polioli (componente A) e outro para isocianato (componente B) sendo as composições as indicadas na Tabela 5.1 e na Tabela 5.2, respectivamente.

Ambos os tanques permaneceram pressurizados com ar comprimido isento de umidade, para garantir que não houvesse incorporação de umidade aos reagentes. A água presente no tanque de isocianato pode reagir com grupos NCO ocasionando a formação de biuretos, consequentemente redução de grupos reativos disponíveis e em grande quantidade podem provocar a obstrução do sistema de mangueiras, válvulas e bomba interferindo no processo de injeção. No caso do poliol, a presença de umidade altera a quantidade de grupos funcionais disponíveis, modificando assim a estequiometria de reação.

Os tanques também possuem controle de temperatura, com sistema de agitação ligado a todo instante. A temperatura foi mantida constante em 25 °C durante todo o tempo uma vez que a reatividade dos grupos funcionais tanto de isocianato quanto de poliol aumenta em função da temperatura e, portanto, é importante manter esse parâmetro controlado e constante para não influenciar durante a injeção. Cada tanque é interligado a um conjunto de mangueiras e bombas de deslocamento positivo que direcionam o componente A e o componente B a um cabeçote de alta pressão (aproximadamente 150 bar) e com vazão total de descarga de 250 g/s de acordo com o esquema mostrado na Figura 5.1

Figura 5.1 - Esquema do sistema de injeção

Fonte: produção do próprio autor

Somente no cabeçote ocorre a mistura do componente A com o componente B, de acordo com a relação de mistura previamente estabelecida nos parâmetros de processos da injetora. Esta relação de mistura é definida a fim de se atingir relação estequiométrica entre os componentes. Um esquema ilustrando o cabeçote onde ocorre a mistura dos componentes é mostrado na Figura 5.2.

Figura 5.2 - Cabeçote de mistura a alta pressão

Fonte: produção do próprio autor

A mistura reacional dos componentes foi injetada em um molde de alumínio à temperatura ambiente de 25 °C. O molde de alumínio possui formato retangular com dimensão 2000×200×50 mm (chamado de molde *Brett*) conforme Figura 5.3. Durante o período em que a reação ocorre no interior de molde, esse permanece fechado, evitando que haja expansão livre da espuma de poliuretano.

Figura 5.3 - Molde Brett. A esquerda: molde fechado, a direita: molde aberto.

Fonte: produção do próprio autor

Ao molde foram conectados 4 sensores de temperatura igualmente espaçados e conectados ao *software* de aquisição de dados LabVIEW®, conforme esquema indicado na Figura 5.4, sendo que o sentido de expansão da espuma é do sensor T1 para o sensor T4.

Figura 5.4 - Esquema para medição de temperatura no molde *Brett*

Fonte: produção do próprio autor

5.3 Resultados e Discussão

5.3.1 Perfil de temperatura utilizando injetora de alta pressão

Foi obtido o perfil de temperatura para cada sensor utilizado conforme ilustrado na Figura 5.5 sendo que a máxima temperatura média obtida foi de 135,2 °C, menor do que na condição em que foi realizado o experimento para obtenção dos dados cinéticos do Capítulo 3 em que a temperatura antes da correção para situação adiabática era de 148,6 °C e após correção de 162,1 °C. A temperatura

mais baixa já era esperada uma vez que para este experimento utilizou-se o agente expensor que retira parte do calor da reação durante sua evaporação, além disso o molde utilizado não foi mantido na condição adiabática, sem controle de temperatura e com área superficial maior para troca de calor.

É possível observar que ao longo do comprimento do molde, o perfil de temperatura de cada sensor durante os 800 segundos em que foram registradas as temperaturas é bastante semelhante entre si, podendo concluir que ao longo do comprimento do molde não há grande variação de temperatura do polímero. Esta informação é bastante útil uma vez que o modelo matemático pode ser utilizado para prever o perfil de temperatura para moldes de alumínio do tipo *Brett*, que são amplamente utilizados durante o desenvolvimento de formulações de espuma rígida especialmente para aplicação como isolante térmico em equipamentos de refrigeração.

Figura 5.5 - Perfil de temperatura para cada sensor após injeção da espuma no molde

A principal diferença entre os sensores que pode ser observada é o início da leitura de cada sensor, sendo que o sensor T4 localizado a 160 cm do ponto de injeção teve registrada a primeira temperatura em 31,5 segundos como pode ser visto na Figura 5.6. Até aproximadamente 50 segundos, na faixa de 49 a 60 °C nota-se uma perturbação no perfil de temperatura. Nessa faixa de temperatura, para

a concentração adicionada de agente expensor, ocorre a vaporização do agente expensor.

Figura 5.6 - Perfil de temperatura dos sensores até 150 s

Para este conjunto de dados, usando os dados da Figura 5.5 medidos após $t=380$ s, também foi estimado o coeficiente global de troca térmica, sendo este considerado no modelo para corrigir a perda de calor do sistema. Como pode ser verificado na Figura 5.7 obteve-se um bom ajuste dos dados (R^2) de 0,9986 e com valor de $U' = 1,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Figura 5.7 - Determinação do coeficiente global de troca térmica

5.3.2 Validação do modelo matemático

O modelo proposto a partir das Equações de 5.2 a 5.5 foi validado por meio da resolução das equações diferenciais ordinárias sem considerar o efeito da taxa de evaporação do agente expensor dL/dt para o conjunto de dados experimentais sem a presença do HFO na formulação, e considerando este efeito para o ensaio em que o expensor estava presente na formulação. Os parâmetros cinéticos obtidos no Capítulo 3 deste estudo não simularam os dados de temperatura de maneira satisfatória, sendo necessário realizar um ajuste dos parâmetros cinéticos utilizando o recurso Solver do Excel® que tem como base o uso da metodologia de cálculo por gradiente reduzido não-linear), de modo a obter o melhor ajuste do modelo aos dados experimentais. É possível verificar que um bom ajuste do modelo aos dados foi obtido, conforme indicado na Figura 5.8.

Figura 5.8 - Comparação entre o modelo matemático e os dados experimentais

Os parâmetros cinéticos ajustados a partir do modelo matemático e os estimados no estudo da cinética do Capítulo 3 a apresentaram uma diferença de 9% e 58% para a entalpia de reação e energia de ativação, respectivamente e uma diferença bastante considerável para o fator de frequência, como pode ser verificado na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Comparação entre os dados cinéticos obtidos

Parâmetros	$-\Delta H$ (kJ/g-eq)	E_a (kJ/g-eq)	A (m ³ /g-eq/s)
Estudo da cinética (Cap. 3)	39,2	24,1	$1,1 \times 10^2$
Parâmetros ajustados pelo modelo, sem HFO	43,0	14,1	$4,4 \times 10^4$
Parâmetros ajustados pelo modelo, com HFO	51,5	21,0	$2,7 \times 10^2$

Ao simular o modelo matemático considerando a reação de polioli e isocianato na presença de HFO e considerando as equações de equilíbrio vapor líquido bem como efeito da taxa de evaporação do agente expensor dL/dt com os parâmetros obtidos pelo estudo da cinética (Capítulo 3), verificou-se novamente que não foi

possível obter uma boa aderência aos dados. Os parâmetros cinéticos da reação isocianato com água foram adotados do estudo realizado por Baser e Khakhar (1994b) sendo $-\Delta H = 86,0$ (kJ/g-eq), $E_a = 44,1$ (kJ/g-eq) e $A = 25,8$ (m³/g-eq/s).

Para que fosse possível validar o modelo, um novo ajuste dos parâmetros cinéticos agora considerando o conjunto de dados de temperatura obtido na reação com HFO foi realizado. Este novo ajuste permitiu que o modelo fosse comparado aos dados experimentais, como mostrado na Figura 5.9

Figura 5.9 - Comparação entre os ajustes do modelo

A Figura 5.9 evidencia que os parâmetros cinéticos estimados pelo estudo da cinética, na situação adiabática e sem HFO não ajustam satisfatoriamente o sistema quando realizada a injeção de poliuretano utilizando injetora de alta pressão e com HFO presente na formulação. Foi necessário ajustar um novo conjunto de dados cinéticos para que o modelo pudesse descrever adequadamente o perfil de temperatura, com dados obtidos apresentados na Tabela 5.3.

5.4 Conclusão

Com base na cinética e no equilíbrio vapor-líquido do sistema, é possível desenvolver um modelo matemático que pode ser utilizado para prever as

propriedades e performance mecânica da espuma de poliuretano rígido que é bastante útil no desenvolvimento de novas formulações podendo ser incluída na modelagem matemática a predição da densidade final da espuma obtida bem como a influência dos catalisadores e agentes expansores no processo.

O modelo matemático proposto em estudos anteriores e avaliado neste estudo, considerando balanço de massa, balanço de energia e equilíbrio líquido vapor se mostrou adequado para o processo de formação do poliuretano rígido, entretanto verificou-se que os parâmetros cinéticos obtidos por meio da metodologia de aumento de temperatura adiabático não ajustou adequadamente todo o conjunto de dados experimentais. Diferentemente dos estudos anteriormente realizados, na formulação utilizada para o processo utilizou-se 3 poliois com características distintas, além também utilizar-se um agente expensor diferente. A formulação utilizada para a obtenção dos dados cinéticos da reação entre poliol e isocianato não passou por um processo para retirar traços de água presente no poliol e a presença de água na formulação, mesmo que em baixas quantidades pode alterar a taxa da reação devido a formação de subprodutos, especialmente poliuréia que pode agir como co-catalisador conforme observado no estudo de Baser e Khakhar (1994b). Embora tenha se obtido um bom ajuste durante a linearização dos dados no estudo da cinética, como mostrado no Capítulo 3, não foi possível obter um conjunto de parâmetros cinéticos que ajustasse simultaneamente o sistema com HFO e sem HFO. É possível que a metodologia empregada não seja a mais apropriada para o sistema do presente estudo sendo sugerido que outras metodologias sejam avaliadas em estudos posteriores a fim de validar a metodologia mais aplicável à este sistema. Adicionalmente seria também importante estimar os parâmetros cinéticos da reação isocianato com água para o sistema em questão, não tomando como base dados de cinética de outros sistemas e para a obtenção dos parâmetros cinéticos da reação entre poliol e isocianato utilizar um sistema sem a presença de traços ou resíduos de água para não influenciar nos resultados.

6 CONCLUSÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

6.1 Conclusões

A reação de formação de poliuretano rígido é altamente exotérmica. Trata-se de um sistema complexo envolvendo simultaneamente a partição de fase do agente expensor presente na formulação e reação de polimerização para formação de cadeias uretânicas.

Neste estudo ambos os fenômenos foram estudados, para que fosse possível a aplicar o modelo matemático inicialmente proposto por Marciano, Rojas e Williams (1982) e modificado por Baser e Kakhar (1994a), Baser e Kakhar (1994b) e Tesser et al. (2004) para simular o processo de formação do poliuretano rígido utilizando hidrofluorolefina como agente expensor. A Figura 6.1 mostra de maneira resumida as etapas deste trabalho e suas principais hipóteses e abordagens.

Figura 6.1 - Etapas do trabalho

Fonte: o próprio autor

As principais conclusões e contribuições do presente trabalho são a seguir sumarizadas.

- (1) A partição de fase do agente expensor hidrofluorolefina foi avaliada utilizando-se o modelo de Flory-Huggins para descrever o equilíbrio vapor-líquido, uma vez que o sistema foi considerado como um sistema binário constituído por um composto volátil de baixo peso molecular e um

composto de alto peso molecular. A descrição do equilíbrio foi obtida através da estimativa da atividade do composto volátil em função da fração volumétrica do polioli, utilizando-se duas abordagens: a primeira com o parâmetro de interação de Flory Huggings χ constante e a segunda admitindo-se χ como função da composição. Ambas as abordagens se mostraram satisfatórias sendo que a primeira apresentou desvio maior (4%) entre a atividade experimental e a calculada, e a segunda um desvio menor (1,6%). O estudo também mostrou que o modelo de Flory com a equação de Wagner para calcular a pressão de vapor do agente expensor é adequado para o estudo do equilíbrio deste tipo de sistema e que a mistura de polioli e agente expensor não pode ser admitida como ideal.

- (2) Estudou-se a cinética de formação de cadeias uretânicas utilizando-se uma abordagem clássica da literatura por meio da correção da temperatura medida experimentalmente para obter o perfil de temperatura para um sistema adiabático equivalente. Os resultados de temperatura obtidos mostraram que o sistema utilizado para determinação dos parâmetros cinéticos não se manteve completamente adiabático sendo necessária a inclusão do coeficiente global de troca térmica nos cálculos. A máxima temperatura obtida, após correção para uma situação adiabática, foi de 162,2 °C e os valores de energia de ativação de 24,1 (kJ/g-eq) e entalpia de reação 39,2 (kJ/g-eq) puderam ser estimados.
- (3) Foi possível ajustar o modelo matemático aos dados experimentais obtidos do ensaio com a injetora de alta pressão e com HFO na formulação considerando os parâmetros cinéticos obtidos por ajuste. Os parâmetros cinéticos estimados no estudo da cinética não apresentaram boa aderência aos dados experimentais. Possíveis explicações podem ser atribuídas ao procedimento experimental adotado no que se refere à pesagem das matérias-primas e na regulação do equipamento para ajuste da proporção estequiométrica durante o ensaio de injeção do poliuretano no molde. Além disso, a formulação utilizada para obtenção dos parâmetros cinéticos dos grupos OH (polioli) continha uma pequena quantidade de água, que pode ter alterado taxa da reação devido a

formação de subprodutos e os parâmetros obtidos podem não ser apenas dos grupos OH do poliol.

6.2 Recomendações para trabalhos futuros

Na realização de trabalhos futuros, sugere-se que sejam realizados ensaios para estimativa dos parâmetros cinéticos dos grupos OH sem água na composição, realizando uma etapa posterior ao ensaio para sua remoção completa, utilizando métodos de evaporação por exemplo e comparar com os parâmetros obtidos sem a adoção desta etapa.

Sugere-se também que na etapa de validação do modelo matemático, este seja feito tomando como base os dados experimentais obtidos no ensaio em bancada, o que representaria uma situação piloto em menor escala e comparar com a validação do modelo nos dados experimentais obtidos da injeção do poliuretano, o que representaria situação industrial em larga escala.

Por fim, avaliar outras metodologias para estimativa dos parâmetros cinéticos, levando em consideração outros fenômenos reacionais que estão presentes nesse processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARANGUREN, Mirta I.; WILLIAMS, Roberto J.J. Kinetic and statistical aspects of the formation of polyurethanes from toluene diisocyanate. *Polymer*, Argentina, v. 27, p.425-430, mar. 1985.

BASER, S. A.; KHAKHAR, D. V.. Modeling of the dynamics of R-11 blown polyurethane foam formulation. **Polym. Eng. Sci.**, Bombay, v. 34, n. 8, p.632-641, abr. 1994a.

BASER, S. A.; KHAKHAR, D. V.. Modeling of the dynamics of water and R-11 blown polyurethane foam formation. **Polym. Eng. Sci.**, Bombay, v. 34, n. 8, p.642-649, abr. 1994b. Wiley-Blackwell.

CHAPMAN, Stephen J.. **Programação em MATLAB para engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Thomson, 2006. 477 p. Tradução técnica Flavio Soares Correia da Silva.

FINK, Johannes Karl. **Reactive Polymers Fundamentals and Applications: A Concise Guide to Industrial Polymers**. 2. ed. Oxford, Inglaterra: Elsevier, 2013. 536 p.

HIROTA, Wilson Hideki; RODRIGUES, Rodolfo B; SAYER, Claudia; GIUDICI, Reinaldo.. Hydrolysis of acetic anhydride: Non-adiabatic calorimetric determination of kinetics and heat exchange. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 65, n. 12, p.3849-3858, jun. 2010. Elsevier BV.

IAL CONSULTANTS. **2014 End-Use Market Survey on Polyurethanes Industry**. Wahsington, D.C: American Chemistry Council, 2014.

IONESCU, Mihail. **Chemistry and technology of polyols for polyurethanes**. United Kingdom: Rapra Technology Limited, 2005. 586 p.

MARCIANO, Jorge H.; ROJAS, Alfredo J.; WILLIAMS, Roberto J. J.. Curing kinetics of a rigid polyurethane foam formulation. **Polymer**, Mar del Plata, v. 23, p.1489-1492, set. 1982.

MODESTI, M.; ADRIANI, V.; SIMIONI, F.. Chemical and physical blowing agents in structural polyurethane foams: Simulation and characterization. **Polym. Eng. Sci.**, [s.l.], v. 40, n. 9, p.2046-2057, set. 2000. Wiley-Blackwell.

RAABE, Gabriele. Molecular Simulation Studies on the Vapor–Liquid Equilibria of the *cis*- and *trans*-HCFO-1233zd and the *cis*- and *trans*-HFO-1336mzz. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 60, n. 8, p.2412-2419, 22 jul. 2015. American Chemical Society (ACS).

RAABE, Gabriele. Molecular simulation studies in hydrofluoroolefine (HFO) working fluids and their blends. **Science And Technology For The Built Environment**, [s.l.], v. 22, n. 8, p.1077-1089, 11 ago. 2016. UK Limited.

SEGURA, D. M.; NURSE, A. D.; MCCOURT, A.; PHELPS, R.; SEGURA, A.. Chemistry of polyurethane adhesives and sealants. In: COGNARD, Phillipe. **Adhesives and Sealants: Basic concepts and high tech bonding**. Versailles: Elsevier, 2005. Cap. 3. p. 101-162.

SINGH, S.N. **Blowing Agents for Polyurethane Foams**. USA: Rapra Technology, 2001. 160 p.

SZYCHER, Michael. **Szycher's Handbook of Polyurethanes**. 2. ed. Estados Unidos: CRC Press, 2012. 1144 p.

TANAKA, Katsuyuki; AKASAKA, Ryo; SAKAUE, Eiichi; ISHIKAWA, Junichi; KONTOMARIS, Konstantinos Kostas. Thermodynamic Properties of *cis*-1, 1, 1, 4, 4, 4-Hexafluoro-2-butene (HFO-1336mzz (Z)): Measurements of the ppT Property and Determinations of Vapor Pressures, Saturated Liquid and Vapor Densities, and Critical Parameters. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 61, n. 7, p.2467-2473, 2016,

TESSER, R.; MUOSSO, E.; SERIO, Di M.; BASILE, B.; SANTACESARIA, E.. Description of the vapor-liquid equilibrium in binary refrigerant/lubricating oil systems by means of an extended Flory-Huggins model. **Journal of Fluorine Chemistry**, [s.l.], v. 99, n. 1, p.29-36, out. 1999. Elsevier BV.

TESSER, R.; SERIO, Di M.; SCLAFANI, A.; SANTACESARIA, E.. Modeling of polyurethane foam formulation. **Journal of Applied Polymer Science**. Napoli, v.92, p. 1875-1886. 3 mar. 2004.

VILAR, Walter Dias. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. 3. ed. São Paulo: Pronor, 2007. 400 p.

ZHAO, Yusheng; GORDON, Michael J.; TEKEEI, Ali; HSIEH, Fu-Hung; SUPPES, Galen J.. Modeling reaction kinetics of rigid polyurethane foaming process. **Journal of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 130, n. 2, p.1131-1138, 17 abr. 2013. Wiley-Blackwell.