DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE POLIURETANO RÍGIDO

Beatriz N. Cassens*, Reinaldo Giudici

Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo (USP), Escola Politécnica, São Paulo, SP
beatrizcassens@yahoo.com.br, rgiudici@usp.br

Resumo: Neste trabalho foram determinados os parâmetros cinéticos da reação entre poliol com isocianato durante o processo de produção de poliuretano utilizando o método de temperatura adiabático, em que é registrado o perfil de temperatura durante a reação e a partir deste perfil é feito o ajuste dos dados com base nos balanços de massa e de energia do sistema. O conhecimento dos parâmetros cinéticos da reação de formação do poliuretano é essencial para a simulação do processo. Um modelo matemático representativo do processo 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. Os valores de energia de ativação Ea (kJ/mol) e entalpia de reação ΔH (kJ/mol) obtidos foram 43,8 e 252,4 respectivamente.

Palavras-chave: *Modelagem matemática, poliuretano, cinética, hidrofluorolefinas*

Kinetics parameters determination of rigid polyurethane reaction

Abstract: The kinetic parameters of the reaction between polyol and isocyanate in the polyurethane production process were determined using the adiabatic temperature method, in which the temperature evaluation recorded during the reaction is fitted to a process model based on the mass and energy balances. The knowledge of the kinetic parameters of the polyurethane formation reaction is essential for the simulation of the process. A mathematical model representative of the process is very useful in the development of formulations and definition of the process conditions, avoiding great consumption of time and errors in the development and experiments. The values of activation energy Ea (kJ/g-eq) and heat of reaction ΔH (kJ/g-eq) obtained were 43.8 and 252.4 respectively.

Keywords: *Mathematical modeling, polyurethane, kinetics, hydrofluoroolefin*

Introdução

Os poliuretanos são os mais versáteis dentre todos os polímeros. Suas aplicações incluem diversos tipos de espumas (flexíveis e rígidas), revestimentos, adesivos, selantes e elastômeros. São obtidos a partir da reação entre polióis oligoméricos (polímero de baixo peso molecular com terminação em grupos hidroxila) e diisocianato (ou poliisocianato) na presença de catalisadores, surfactantes, aditivos e agentes expansores [1].

Durante o processo de polimerização, a reação em que ocorre a 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 [2]. 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 representados por equações de balanço de massa, balanço de energia, equilíbrio entre fases, evaporação de agente expansor, troca de calor com o ambiente externo. Este modelo

matemático é então comparado com o perfil de temperatura obtido através de experimentos para avaliar o ajuste deste aos dados. Esta abordagem é conhecida por calorimetria de reação.

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 expansor [3]. A evaporação do agente expansor (físico ou químico) é governada pela partição vapor-liquido 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 [4].

Poucos trabalhos foram realizados no sentido de estudar o processo de formação de espuma rígida. O estudo da cinética de reação da formação do poliuretano é fundamental para o emprego de um modelo matemático que represente todos os fenômenos do processo [3]. No presente trabalho foi estudada a cinética da reação de formação de poliuretano usando a técnica de calorimetria de reação.

Experimental

Para obtenção dos parâmetros cinéticos foi realizada a reação entre polióis e isocianato em uma mistura contendo também catalisadores e estabilizantes. Uma vez que os catalisadores e estabilizantes não reagem com os grupos reativos do isocianato, os parâmetros cinéticos obtidos são referentes à reação entre os grupos hidroxilas dos polióis e grupos NCO do isocianato, colocados no meio reacional em quantidade estequiométrica. O agente expansor não foi adicionado nesta etapa uma vez que ele consome energia do processo para evaporar e isto poderia mascarar os resultados de cinética.

As quantidades dos reagentes foram pesadas em quantidades estequiométricas, rápida e vigorosamente misturadas e imediatamente a mistura foi transferida para um cilindro de 90 mm de diâmetro e 210 mm de altura, isolado termicamente para diminuir as perdas de calor. No centro do cilindro foi colocado um termômetro digital (termopar tipo K) com um registrador portátil de 4 canais, modelo TH-096 da Instrutherm com precisão de 0,1 °C, conectado ao software LabVIEW que fez o registro e armazenamento das temperaturas lidas durante todo o processo. As medições foram feitas a cada 1,85 segundos.

Assim como em estudos anteriores, assume-se que a espuma é uma fase pseudo-homogênea [3; 5] a são desconsiderados os gradientes de temperatura e concentração ao longo do reator.

Resultados e Discussão

Neste estudo foi adotada uma abordagem clássica empregada na literatura [3-6] para o equacionamento do sistema e obtenção dos parâmetros cinéticos. A Eq. 1 descreve o balanço de energia para um reator adiabático:

$$\rho_{Pol} C_{Pol} \frac{dT_{ad}}{dt} = (-\Delta H) \frac{dX}{dt} C_{A0} \qquad (1)$$

onde ρ_{pol} é a densidade do polímero, C_{Pol} é o calor específico do polímero, tido como constantes ao longo de todo o processo e adotados os valores da literatura de 1100 kg/m^3 e 1800 J/kgK, respectivamente [3], ΔH é a entalpia de reação e C_{A0} é a concentração inicial dos grupos reativos, T é a temperatura e X a conversão.

A evolução da temperatura durante o experimento mostra que o reator não é perfeitamente adiabático, pois a temperatura aumenta, passa por um valor máximo e em seguida sofre um pequeno decaimento, indicando que houve alguma perda de calor para o ambiente. Incluindo o correspondente termo de troca de calor entre o reator e o meio externo, através de um coeficiente global de troca térmica U e uma área de troca de calor A, o balanço de energia pode ser reescrito na forma:

$$m_{pol}C_{Pol}\frac{dT_{exp}}{dt} = (-\Delta H)\frac{dX}{dt}N_{Ao} - UA(T_{exp} - T_0) \quad (2)$$

Para tempos suficientemente longos, para os quais dX/dt → 0 (ou seja, após o final da reação), a Eq. 2 pode ser integrada, resultando:

$$\ln(T_{exp} - T_0) = \ln(T_i - T_0) - U't \qquad U' = \frac{UA}{m_{pol}C_{Pol}} \quad (3)$$

sendo T_{exp} a temperatura medida experimentalmente a cada instante, T_0 a temperatura ambiente (=25 °C), *A* a área superficial de troca de calor e m_{pol} a massa de polímero. O coeficiente U' é obtido como a inclinação da reta obtida a partir do gráfico de $\ln(T_{exp} - T_0)$ em função de t. Com o valor de U' é possível calcular o perfil de temperatura adiabático T_{ad} a partir dos dados experimentais T_{exp} combinando o balanço de energia na situação não adiabática (real) com a situação adiabática (hipotética), resultando:

$$T_{ad} = T_{exp} + \int_0^t U'(T_{exp} - T_0)dt \quad (4)$$

A evolução temporal da temperatura medida e corrigido (adiabática) estão mostradas na Fig. 1. A máxima temperatura obtida experimentalmente para a reação de poliol com isocianato foi 148,6 °C e após a correção dos dados a máxima temperatura adiabática foi de 162,1 °C

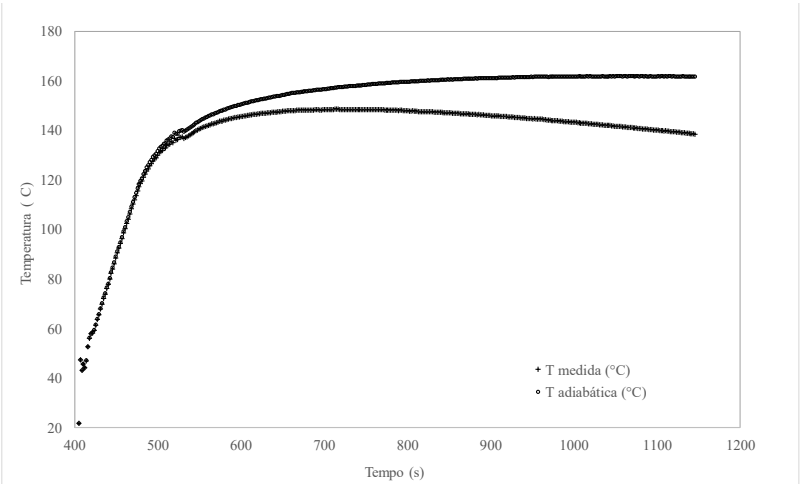

Figura 1 – Variação de temperatura medida e corrigida (adiabática).

A partir do balanço de energia do sistema e assumindo constante o calor específico da mistura reacional, cinética de ordem n e utilizando-se da equação de Arrhenius, após manipulação algébrica a Eq. 5 é obtida e pode ser utilizada para o cálculo dos parâmetros cinéticos usando

$$ln\left[\frac{1}{(T_{max} - T)^n}\frac{dT}{dt}\right] = lnk_0\left[\frac{C_{A0}}{(T_{max} - T_0)}\right]^{n-1} - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

A partir do gráfico de $\ln\{[1/(T_{max} - T)^n]dT/dt\}$ em função de 1/T, em que T é o valor de temperatura corrigido para a situação adiabática ($T=T_{ad}$), é possível obter o valor de E_a a partir do coeficiente angular (E_a/R) da reta obtida e o fator de frequência k_0 a partir do coeficiente linear da

reta. A ordem de reação n é variada na faixa de 0 a 3 e escolhida como o valor que fornece o melhor ajuste dos dados. A Fig. 2 apresenta o resultado do ajuste da Eq. 5 aos dados experimentais.

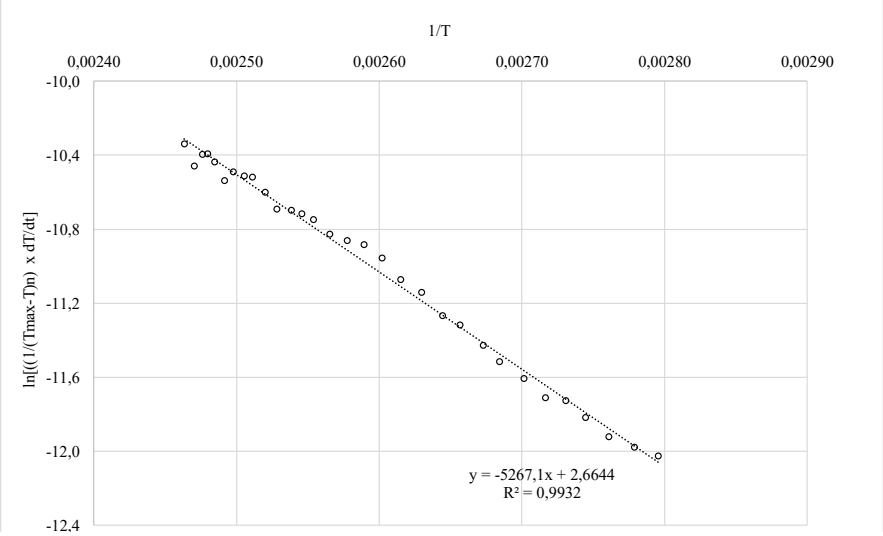

Figura 2 – Ajuste da Eq. 5 aos dados experimentais.

O valor de ΔH pode ser obtido da Eq. 1 integrada desde o tempo inicial até o instante de máxima temperatura adiabática. Os resultados de parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 1. Estes resultados são comparáveis com os valores encontrados em outros trabalhos da literatura. Tesser et al. [4] encontram valor para energia de ativação Ea (kJ/mol) e entalpia de reação ΔH (kJ/mol) obtidos foram 39,9 e 53,8 respectivamente enquanto que Baser e Khakhar [3] encontram valor para Ea (kJ/mol) e ΔH (kJ/mol) de 40,4 e 70,7 respectivamente

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos obtidos para aa reação entre poliol e isocianato

Parâmetros	Valores
E_a (kJ/g-eq)	43,8
ΔH (kJ/g)	252,4
k_0 (s)	2,6
n	2,8

Conclusões

A metodologia empregada para estimar os dados cinéticos mostrou-se adequada uma vez que os valores de energia de ativação e fator de frequência obtidos estão coerentes com os valores estimados em estudos anteriores. O valor da entalpia da reação encontrado foi maior do que a média dos estudos anteriores, fato atribuído à máxima temperatura adiabática atingida durante o processo ser bem maior que estudos semelhantes. Embora tenha se constatado que a metodologia empregada pode ser útil para obtenção dos parâmetros cinéticos é aconselhável a avaliação e validação de outras abordagens, uma vez que notou-se que a ordem de reação de 2.8 definida por meio do ajuste linear dos dados pareceu ser muito alto para o tipo de reação que ocorre durante a formação do poliuretano. Durante o procedimento para definir seu valor, verificou-se que a partir de 2.8 foi possível variar o valor da ordem de reação para valores mais altos sem que se alterasse de maneira significativa o ajuste linear dos dados. Este fato sugere que uma abordagem que apresente maior precisão deve ser considerada em estudos futuros.

Agradecimentos

À BASF, pelo apoio e pela cessão dos reagentes usados para a realização dos testes experimentais. À FAPESP, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. D.M. Segura, A.D. Nurse, A. McCourt, R. Phelps, A. Segura, *Chemistry of polyurethane adhesives and sealants. In: COGNARD, Phillipe. Handbook of adhesives and sealants: Basic concepts and high tech bonding.* Ed.; Elsevier, 2005. Cap. 3. p. 101-162.
2. W. H. Hirota, R.B. Rodrigues, C. Sayer, R. Giudici, Hydrolysis of acetic anhydride: Non-adiabatic calorimetric determination of kinetics and heat exchange. *Chemical Engineering Science*. 2010, 65(2), *3849-3858*.
3. S.A. Baser, D.V. Khakhar, Modeling of the dynamics of R-11 blown polyurethane foam formation. *Polymer Engineering & Science*, 1994, 34(8), 632-641.
4. R. Tesser, M. Di Serio, A. Sclafani, E. Santacesaria, Modeling of polyurethane foam formation. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92(3), 1875-1886.
5. J. H. Marciano; A.J. Rojas; R.J Willians, Curing kinetics of a rigid polyurethane foam formulation. *Polymer,* 1982, 23(10), 1489-1492.
6. M. Modesti; V. Adriani; F. Simioni, Chemical and physical blowing agents in structural polyurethane foams: Simulation and characterization. *Polymer Engineering & Science*, 2000, 40(9), 2046-2057.