ESTUDO DO EQUILÍBRIO VAPOR-LÍQUIDO NA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE POLIURETANO RÍGIDO COM HIDROFLUOROLEFINAS COMO AGENTE EXPANSOR

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, o modelo de Flory-Huggins foi utilizado para o estudo do equilíbrio líquido-vapor do agente expansor hidrofluorolefina em mistura binária com poliol, sistema amplamente utilizado na síntese de poliuretano rígido. Experimentos foram realizados para medir as temperaturas e composição da mistura na condição de equilíbrio e a partir dos dados obtidos foi possível calcular a atividade do agente expansor na mistura. O modelo de Flory-Huggins foi ajustado ao conjunto de dados, permitindo fazer previsões sobre a quantidade de agente expansor vaporizado em função da temperatura do sistema.
Palavras-chave: *Modelagem matemática, poliuretano, equilíbrio líquido-vapor, hidrofluorolefinas*

Vapor-liquid equilibrium in the production of rigid polyurethane using hydrofluoroolefin as blowing agent

Abstract: In this work, the Flory-Huggins model was used to study the vapor-liquid equilibrium of the blowing agent hydrofluoroolefin in binary mixture with poliol, a system widely used in the synthesis of rigid polyurethane. Experiments were carried out to measure temperature and composition of the mixture at equilibrium and, from the obtained data, values of the activity of the blowing agent in the mixture were determined. Flory-Huggins model was fitted to the data and can be useful to predict the amount of vaporized blowing agent as a function of the temperature.
Keywords: *Mathematical modeling, polyurethane, vapor-liquid equilibrium, hydrofluoroolefin*

Introdução

O poliuretano rígido é um polímero que apresenta grande quantidade de células fechadas (mais de 90%) e é amplamente utilizado no isolamento térmico de equipamentos de refrigeração, caminhões frigoríficos e painéis para a construção civil por possuir, dentre os materiais isolantes mais comumente utilizados, o menor valor de condutividade térmica (ou também expresso na forma do assim chamado fator K) [1;2]. Em seu processo de produção são empregados agentes expansores, que podem ser químicos ou físicos e são responsáveis por promover a expansão da espuma, permanecendo retidos em suas células, influenciando na propriedade de isolamento térmico deste tipo de material [3]. Um dos agentes expansores mais utilizados na América do Sul é o HCFC-141b (1,1,1-diclorofluoroetano) que, quando liberado na atmosfera, participa de reações radicalares na estratosfera, devido à presença do átomo cloro na molécula, contribuindo para a destruição da camada de ozônio e ao aumento do efeito estufa. Devido ao Protocolo de Montreal e ao compromisso que os países da América do Sul firmaram com o Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD), muitas outras moléculas tem sido estudadas como alternativas. Recentemente foram desenvolvidas hidrofluorolefinas (HFO's), moléculas sem átomo de cloro e consequentemente sem a formação de radicais livres que possam destruir a camada de ozônio e estas vêm sendo utilizadas como alternativa aos HCFC's.

Assim como os demais agentes expansores físicos, os HFO's não participam das reações durante a formação do poliuretano. Eles possuem 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. A quantidade vaporizada do agente expansor é governada pela partição vapor-liquido do composto volátil entre a fase polimérica e a fase vapor podendo 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, especialmente com os HFO's como agente de expansão. O entendimento e habilidade de predizer o equilíbrio entre a fase vapor e a fase líquida são fundamentais no desenvolvimento de um modelo matemático para o processo de formação do poliuretano, que possa ser usado para otimizar o desenvolvimento de novas formulações, contribuindo para a redução de consumo de tempo e de erros durante esta etapa [5].

Experimental

O equilíbrio vapor-líquido do agente expansor na mistura líquida de poliol foi estudado utilizando a técnica da medição do ponto de bolha, na qual a fração mássica de agente expansor na mistura foi variada e mediu-se a temperatura de bolha do sistema, evidenciada pelo surgimento das primeiras bolhas de vapor formadas na mistura líquida. Os experimentos foram realizados usando um balão de três bocas com capacidade de 1 L. A mistura de polióis e agente expansor, preparada com determinada composição, foi colocada no balão e este foi imerso em um banho termostatizado contendo silicone aquecido. A uma das bocas foi conectado um condensador para garantir o refluxo total do agente expansor evaporado e às demais bocas foram conectados termômetros para medir a temperatura da fase líquida e da fase vapor no momento em que a ebulição da fase líquida era iniciada. Este procedimento foi repetido algumas vezes, variando-se a concentração de agente expansor na mistura.

Durante o experimento, o sistema foi mantido a pressão 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.

O agente expansor usado foi a hidrofluorolefina (HFO-1336mzz(Z)) cis-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno (massa molar 164 g/mol; massa específica 1,38 g/cm^3) e o poliol tinha massa molar média 508 g/mol e massa específica 1,02 g/cm^3.

Cálculos

A partir dos dados de equilíbrio de temperatura de bolha para diferentes valores de composição, o valor de atividade experimental do agente expansor foi calculado por:

$$a_1^{exp} = \frac{P}{P^{vap}} \tag{1}$$

onde P é a pressão total medida no equilíbrio e P^{vap} é a pressão de vapor do agente expansor na temperatura de bolha medida. A pressão de vapor foi calculada usando a equação de Antoine:

$$log_{10}(P^{vap}) = A - \frac{B}{T + C} \tag{2}$$

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

Para o cálculo da atividade teórica a_1^{teo} para descrever o equilíbrio vapor-líquido, é necessário derivar uma expressão para a atividade do solvente em uma mistura de solvente e

polímero. A teoria de Flory-Huggins expressa a energia livre de Gibbs de mistura em função de um termo entrópico e um termo entálpico, na forma [4]:

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\emptyset_1}{r_1} ln\emptyset_1 + \frac{\emptyset_2}{r_2} ln\emptyset_2 + \chi_{FH}\emptyset_1\emptyset_2 \quad (3)$$

onde ΔG é a variação de energia livre da mistura por unidade de volume, R a constante dos gases, χ_{FH} é o parâmetro de interação de Flory-Huggins. As frações volumétricas Φ_1 e Φ_2 do solvente e do polímero, respectivamente, são:

$$\emptyset_1 = \frac{n_1 r_1}{n_1 r_1 + n_2 r_2} \qquad \emptyset_2 = 1 - \emptyset_1 = \frac{n_2 r_2}{n_1 r_1 + n_2 r_2} \quad (4)$$

onde n_1 e n_2 são os números de mols dos dois componentes. A razões r_1 e r_2 representam as frações ocupadas por solvente e polímero respectivamente, e podem ser expressas por relações entre as dimensões moleculares entre os dois componentes (p.ex., relação entre os volumes molares) ou, como usado na ref. [4] e adotado no presente trabalho, pela relação entre as massas molares:

$$r_2 = r = \frac{M_{w2}}{M_{w1}} \quad (5)$$

A partir da Eq. (3), pode-se obter o potencial químico e a atividade do solvente na forma:

$$lna_1 = \frac{\Delta\mu_1}{RT} = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} \quad (6)$$

resultando em:

$$ln(a_1) = \ln(1 - \emptyset_2) + \emptyset_2\left(1 - \frac{1}{r_2}\right) + \chi{\emptyset_2}^2 \quad (7)$$

Na avaliação de equilíbrio entre o poliol e o agente expansor no processo de formação do poliuretano, o solvente é tido como o agente expansor HFO e o polímero como a mistura de polióis. A fração volumétrica do polímero na mistura em equilíbrio pode ser calculada a partir das massas de polímero (m_2) e do agente expansor restante na fase líquida depois de atingido o equilíbrio (m_{CL}) e das densidades do agente expansor (ρ_1) e do poliol (ρ_2), na forma:

$$\emptyset_2 = \frac{\frac{m_2}{\rho_2}}{\frac{m_2}{\rho_2} + \frac{m_{CL}}{\rho_1}} \quad (8)$$

onde a massa de agente expansor na fase líquida m_{CL} foi calculada a partir das massas iniciais de agente expansor (m_1), considerando comportamento de gás ideal para a fase vapor:

$$m_{CL} = m_1 - \frac{M_1 P}{RT}\left[V_T - \left(\frac{m_2}{\rho_2} + \frac{m_1}{\rho_1}\right)\right] \quad (9)$$

onde M_1 é a massa molar do agente expansor e V_T é o volume total do balão.

Resultados e Discussão

Usando dados experimentais de pressão de vapor do HFO-1336mzz(Z) obtidos da ref.[6], foram ajustados os parâmetros da equação de Antoine, Eq. (2), por regressão não-linear, resultando os valores dos parâmetros A=6,8208, B=1550,59 e C=17.0833 (P^{vap} em kPa e T em K). A Fig. 1 ilustra a comparação entre a equação de Antoine ajustada e os dados.

Aos dados experimentais de atividade do agente expansor obtidos no presente trabalho, cobrindo a faixa de temperatura de 30 a 47 °C (fração mássica de agente expansor de 9 a 25,5%, fração volumétrica de polímero Φ_2 de 79,8 a 93,4%), foi ajustado por regressão não-linear o modelo de Flory-Huggins, Eq. (7), obtendo-se deste ajuste o valor do parâmetro de interação χ_{FH}=1,60. A comparação entre os valores calculados e experimentais de atividade do HFO está apresentada na Figura 2, mostrando que os desvios estão dentro da faixa de ±5% para a maioria dos dados.

Tesser et al. [4] trabalharam com outro tipo de agente expansor (n-pentano) e observaram que o parâmetro de Flory-Huggins não era constante, e foi necessário descrever este parâmetro como uma função tanto da temperatura como da concentração de agente expansor. No presente trabalho, ao contrário, um valor único para o parâmetro de interação de Flory-Huggins resultou em um ajuste adequado, satisfatório para todo o conjunto de dados obtidos, como mostra a Fig. 2.

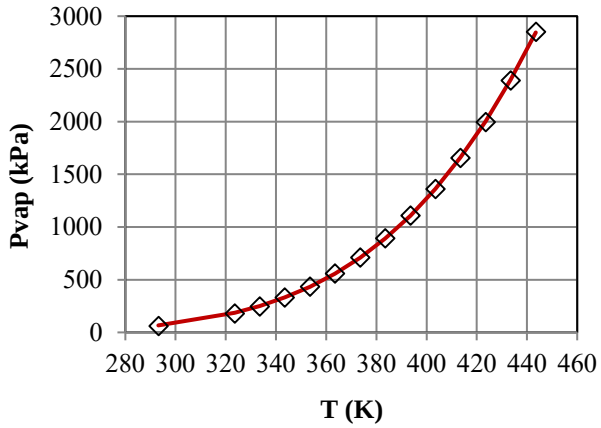

Figura 1 – Ajuste da equação de Antoine aos dados de pressão de vapor do agente expansor.

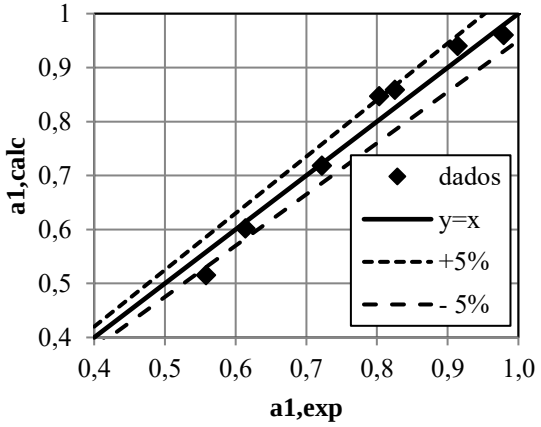

Figura 2 – Comparação entre os valores experimentais e calculados de atividade do agente expansor.

A Fig. 3 mostra a previsão da curva de temperatura de equilíbrio para diferentes valores de fração mássica de agente expansor 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.

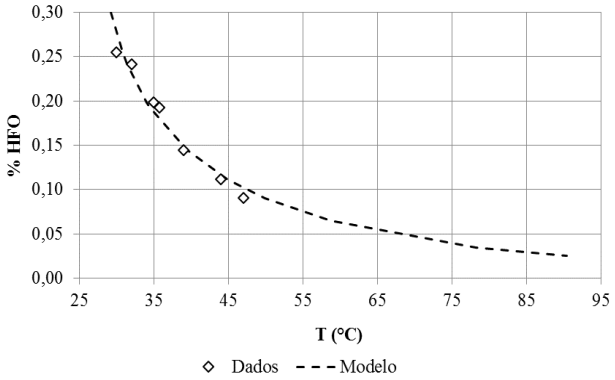

Figura 3 - Comparação entre dados experimentais e modelo de Flory-Huggins ajustado.

O modelo apresentou boa concordância com os dados experimentais, indicando que este é um bom modelo para a descrição do equilíbrio vapor-líquido entre misturas binárias de poliol e agente expansor hidrofluorolefina, e que neste sistema é possível considerar o valor de parâmetro de interação de Flory-Huggins não depende da temperatura e da composição.

Os resultados de atividade mostram que a não-idealidade da mistura líquida entre poliol e agente expansor pode ser adequadamente representada pela equação de Flory-Huggins, e que esta pode servir para compor um modelo do processo de formação do poliuretano rígido, para calcular a expansão do volume da espuma.

Conclusões

Foi possível verificar que o modelo de Flory-Huggins apresentou bom ajuste aos dados experimentais e que o parâmetro de interação pode ser considerado constante reduzindo a complexidade de cálculos no estudo do equilíbrio vapor-liquido.

Os resultados mostraram, em concordância com estudos anteriores de outros autores, que a mistura de poliol e agente expansor não pode ser admitida como ideal e para aplicações em modelagem matemática 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 expansor, sem incluir o isocianato, mostrou-se satisfatório.

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. M. Ionescu. *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes.* Ed.; Rapra Technology Limited, 2005. 586 p.
3. W.D. Vilar. *Química e tecnologia dos poliuretanos*. Ed.; Pronor, 2007. 400 p.
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. 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.
6. K. Tanaka, R. Akasaka, E. Sakaue, J. Ishikawa, K.K. Kontomaris, Thermodynamic Properties of cis-1, 1, 1, 4, 4, 4-Hexafluoro-2-butene (HFO-1336mzz (Z)): Measurements of the pρT Property and Determinations of Vapor Pressures, Saturated Liquid and Vapor Densities, and Critical Parameters. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2016, 61(7), 2467-2473.