



BR01B1715

INIS-BR--3813

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

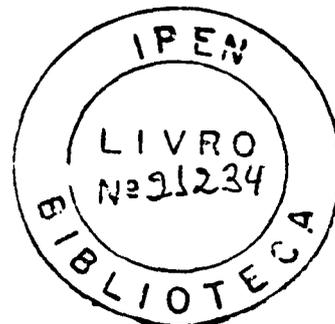
ESTUDO DA DESTILAÇÃO E DEGRADAÇÃO DO
PERFLUOROPOLIÉTER

LILIAN CRISTINE LOPÉRGOLO

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear.

**Orientador: Dr. Leonardo Gondim
de Andrade e Silva**

São Paulo
1997



ESTUDO DA DESTILAÇÃO E DEGRADAÇÃO DO PERFLUOROPOLIÉTER

Lilian Cristine Lopérgolo

RESUMO

Os perfluoropoliéteres foram sintetizados pela primeira vez por Sianesi e colaboradores [6] originando uma nova classe de óleos lubrificantes e graxas com inúmeras aplicações.

Os perfluoropoliéteres possuem propriedades excelentes, tais como: estabilidade química e térmica alta, densidade alta, resistência alta a radiação e propriedades lubrificantes excelentes.

O FOMBLIN -Y é um dos perfluoropoliéteres utilizado como lubrificante em sistemas à vácuo empregados em plantas de enriquecimento do UF₆. Devido as propriedades e as aplicações nucleares dos perfluoropoliéteres houve interesse do IPEN em dominar sua tecnologia de produção com o objetivo de substituir o óleo comercial FOMBLIN-Y no consumo nacional.

O método de síntese do perfluoropoliéter tipo Y empregado pelo IPEN é o da fotooxidação do hexafluoropropileno.

Este trabalho estuda a separação do produto nacional em frações com massas molares restritas e crescentes, a qual foi obtida por meio da destilação fracionada a vácuo em um sistema montado conforme a norma ASTM D-1160.

Este trabalho estuda, também, o efeito catalítico de metais na estabilidade térmica do perfluoropoliéter tipo Y. A estabilidade térmica dos perfluoropoliéteres a temperaturas maiores que 300⁰C é fortemente afetada na presença de alguns metais. Certos metais como o Al e o Ti causam a degradação do óleo a 250⁰C. Sendo, esta degradação importante para aumentar o rendimento da obtenção dos cortes 6/06 e 25/5.

STUDY OF DISTILLATION AND DEGRADATION OF PERFLUOROPOLYETHER

Lilian Cristine Lopérgolo

ABSTRACT

Perfluoropolyethers, PFPE, were first synthesised by Sianesi and collaborators [6], giving rise to a new lubricant oils and greases classes with several applications.

Perfluoropolyethers have excellent properties, for instance: high chemical stability and thermal stability, high density, high radiation resistance and excellent lubricating properties.

FOMBLIN-Y oil is one of the perfluoropolyethers used as a lubricant in vacuum systems applied in the UF_6 enrichment installations. Due to its excellent properties and for its applications in the nuclear field, IPEN-CNEN/SP had the interest to dominate its production technology with the aim to substitute the commercial FOMBLIN-Y oil used in the national consumption.

The FOMBLIN-Y oil synthesis method, adopted in IPEN-CNEN/SP, is made by the photooxidation of the hexafluoropropylene.

In this work we study the fraction separation of the national available product with restricted and increased molecular weights which was obtained by fraction distillation in a vacuum according to the ASTM D-1160 norm.

In this work we also study the catalytic effect of metals on the thermal stability of perfluoropolyethers. The inertness of perfluoropolyethers at temperatures higher than $300^{\circ}C$ is strongly affected by presence of some metals. Al and Ti alloys cause fluid degradation at $250^{\circ}C$. This degradation is very important because it has a yield increase of the perfluoropolyethers production.

ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS	01
1.2 - DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO PERFLUOROPOLIÉTER	04
1.2.1- Produção e Purificação dos Monômeros	05
1.2.2- Foto-oxidação do Hexafluoropropileno (HFP)	06
1.3 - IMPORTÂNCIA E OBJETIVO DO TRABALHO	12

CAPÍTULO 2 - PROCESSO DE DESTILAÇÃO, DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DA MASSA MOLAR DO PERFLUOROPOLIÉTER SINTETIZADO E PRODUÇÃO DO CORTE 6/06.

2.1 - INTRODUÇÃO	14
------------------	----

2.2 - PROJETO DE CONCEPÇÃO DO SISTEMA DE DESTILAÇÃO DO PERFLUOROPOLIÉTER (FOMBLIN-Y) SINTETIZADO	15
2.2.1- Preparação do Óleo Perfluoropoliéter Tipo Y Bruto a ser Destilado	15
2.2.2- Processo de Destilação do Perfluoropoliéter Tipo Y Sintetizado	16
2.2.2.1- Critérios de Projeto	16
2.2.2.2- Descrição do Sistema	21
2.2.2.3- Descrição da Operação	24
2.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
2.3.1- Destilação Fracionada a Vácuo	29
2.3.2- Determinação da Massa Molar	32
2.3.3- Produção do Corte 6/06	36
2.4 - CONCLUSÃO	39
CAPÍTULO 3 - PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO PERFLUOROPOLIÉTER E PRODUÇÃO DO CORTE 25/05	
3.1 - INTRODUÇÃO	40
3.2 - PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO PERFLUOROPOLIÉTER (FOMBLIN-Y) SINTETIZADO	45

3.2.1- Critérios de Projeto	47
3.2.2- Descrição do Sistema	49
3.2.3- Descrição da Operação	50
3.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
3.3.1-Degradação do Óleo Perfluoropoliéter Tipo Y	53
3.3.1.1- Verificação do Método de Degradação	53
3.3.1.2- Degradação do Óleo Perfluoropoliéter Tipo Y Sintetizado Catalisada por $AlCl_3$	55
3.3.1.3- Degradação do Óleo Perfluoropoliéter Tipo Y Sintetizado Catalisada por Óxidos	59
3.3.1.4- Método Termogravimétrico	62
3.3.1.5- Produção do Corte 25/05	67
3.4 - CONCLUSÃO	70
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO FINAL	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

O rápido desenvolvimento da química do flúor começou após o francês Henri Moissan isolar este elemento em 1886. O belga Frederic Swarts, em 1906, iniciou os estudos sobre halogenação de compostos orgânicos. Porém, somente em 1928, o americano Thomas Midgley, sintetizou os primeiros compostos organo-fluorados, os quais ganharam aplicação comercial como gases refrigerantes (Freon, marca registrada Du Pont) [1].

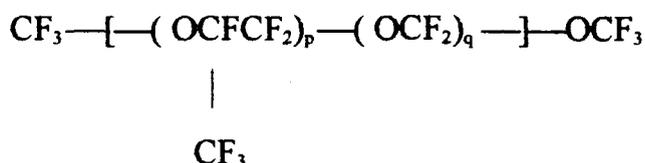
Em 1938, R.J. Plunkett, trabalhando para a companhia Du Pont descobriu acidentalmente o politetrafluoroetileno (TEFLON, marca registrada da Du Pont). Com o advento da segunda guerra mundial houve a necessidade de pesquisar materiais compatíveis com o UF_6 (projeto Manhattan) [2].

No Brasil, porém, a indústria de compostos organo-fluorados é incipiente. São fabricados atualmente os refrigerantes básicos Freons 11, 12 e 22 e o fluotane anestésico. Recentemente, em 1980, foi obtido o flúor molecular nos laboratórios do IPEN [3], e, também, no IPEN iniciou-se a pesquisa da produção do PTFE com sucesso [4]. Dando continuidade a estes estudos o IPEN iniciou a síntese do perfluoropoliéter [5] desenvolvendo a técnica de fluoração direta.

Os perfluoropoliéteres (PFPE), tipo Y, conhecidos comercialmente como FOMBLIN-Y, marca registrada da Montedison, foram sintetizados pela primeira vez por Sianesi e colaboradores [6].

Os fluídos fluorados são oligômeros com estrutura de poliéteres perfluorados, estes consistem somente de átomos de carbono, oxigênio e flúor.

O perfluoropoliéter (PFPE) é um copolímero de cadeia heteroatômica linear, líquido, representado pela seguinte fórmula estrutural:



A presença de átomos de flúor, altamente eletronegativos, ligados a grupos -C-C- ao longo da cadeia molecular, asseguram ao perfluoropoliéter (PFPE) alta estabilidade química e térmica, que os colocam como lubrificantes de alta potencialidade suportando árduas condições como reagentes químicos e oxidantes. A presença de oxigênio intercalado no esqueleto carbônico torna-o líquido em uma ampla faixa de temperatura (-120 a 250°C).

A massa molar pode ser controlada por meio das condições de polimerização, e o seu valor é da ordem de 1.500 a 10.000g/mol. Pode-se obter várias frações com diferentes massas molares dos vários tipos de PFPE por meio de um fracionamento por destilação a vácuo.

Os perfluoropoliéteres são utilizados como fluidos dielétricos para transformadores, condensadores e retificadores; lubrificante para suportes elétricos de mancais de ultracentrífugas; lubrificante em ambientes corrosivos a temperaturas altas; fluido manométrico e vedante; lubrificante de mídia magnética e de bombas de vácuo [7].

Suas aplicações devem-se às propriedades lubrificantes e dielétricas excelentes, possuindo ainda tensão superficial baixa; pressão de vapor baixa; resistência à radiação; compatibilidade alta com resinas, plastômeros e elastômeros; estabilidade química e térmica e não toxicidade.

A densidade destes óleos é aproximadamente duas vezes a dos óleos minerais. As propriedades viscosimétricas excelentes são atribuídas a flexibilidade alta da cadeia polimérica devido às ligações carbono-oxigênio. A sua flexibilidade alta evita a cristalização e explica a temperatura de transição vítrea baixa. O estado líquido está presente em uma ampla faixa de temperatura (-125 a 250°C), o que é muito importante tecnologicamente [7,8]. Os perfluoropoliéteres são insolúveis em muitos solventes orgânicos e inorgânicos, exceto tipos fluorados, por isso são usados para lubrificação na presença de gasolina ou derivados do petróleo e solventes comumente usados na indústria química.

Este fluido tem inúmeras aplicações estratégicas nas diferentes indústrias. Em projetos aeroespaciais os fluidos PFPE têm espaço garantido como lubrificantes de motores a jato e de mecanismos expostos a sistemas de alta oxigenação. Na indústria nuclear o FOMBLIN-Y é um dos PFPE's aprovado como lubrificante para rolamentos de ultracentrífugas em plantas de enriquecimento de urânio, embora estudos realizados mostram que doses superiores a 400kGy já alteram a viscosidade e doses de apenas 50kGy introduzem grupos ácidos indesejáveis na molécula do PFPE [9]. Devido as suas aplicações nucleares e propriedades excelentes houve interesse do IPEN em dominar a

tecnologia de produção do PFPE, com o intuito de substituir o FOMBLIN-Y comercial no consumo nacional. Deve-se destacar, também, as dificuldades de importação do óleo comercial e seu custo elevado (US\$800.00/kg). Na indústria de mídia magnética o PFPE substituiu os óleos de silicones e os de hidrocarbonetos [10].

Comercialmente os perfluoropoliéteres são conhecidos como FOMBLIN-Z, FOMBLIN-Y, KRYTOX e DEMNUM. O FOMBLIN-Z e Y são sintetizados pela foto-oxidação do tetrafluoroetileno e hexafluoropropileno, respectivamente [11]. KRYTOX e DEMNUM são preparados via polimerização, catalisada por base, de óxido de perfluoropropileno e óxido de trimetileno, respectivamente [11].

O perfluoropoliéter tipo Y já é sintetizado em nossos laboratórios por meio de uma seqüência de etapas, culminando com a foto-oxidação e polimerização do hexafluoropropileno (HFP), obtendo-se um produto final com uma ampla distribuição de massa molar. A foto-oxidação é realizada com lâmpada ultravioleta em presença de oxigênio, sendo uma reação tipicamente radicalar segundo Sianesi e colaboradores [12].

O perfluoropoliéter tipo Y tem uma ampla distribuição de massa molar e contém moléculas com massas molares na faixa de 1.500 a 10.000 g/mol. Os três tipos Y, 6/06, 18/08 e 25/05, utilizados na área nuclear e química, são frações com aumento de massa molar obtidas por destilação a alto vácuo.

1.2 - DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO PERFLUOROPOLIÉTER BRUTO

Um dos métodos de síntese dos PFPE envolve a foto-oxidação direta de perfluoroolefinas. Este método foi desenvolvido pela Montedison, obtendo-se diferentes tipos de PFPE com diferentes estruturas e propriedades.

A fluoroolefina utilizada na obtenção do perfluoropoliéter tipo Y é o hexafluoropropileno (HFP). Este processo foi utilizado pelo IPEN para desenvolver a produção do PFPE que é descrita, simplificada, a seguir.

O processo de produção do PFPE bruto envolve basicamente duas etapas: produção e purificação dos monômeros e foto-oxidação do HFP.

1.2.1- Produção e Purificação dos Monômeros

Obtenção do Tetrafluoroetileno (TFE)

O TFE é obtido a partir da pirólise do gás refrigerante, clorodifluorometano (R-22) [7]. O R-22 é pirolizado em um reator tubular de platina a uma temperatura entre 700 e 800°C. A reação da pirólise é:

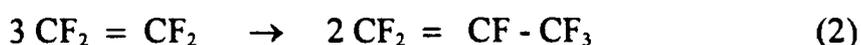


Ocorre, ainda, a formação de vários subprodutos, tais como: C_3F_6 , C_2HClF_4 , $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CF}_3)_2$, HF e outros.

Os produtos da reação da pirólise recebem tratamentos de resfriamento, neutralização dos grupos ácidos, purificação e secagem. Posteriormente, os gases são condensados e submetidos a uma destilação fracionada em baixa temperatura para a purificação do TFE.

Obtenção do Hexafluoropropileno (HFP)

O HFP é obtido pela pirólise do TFE, Como mostra a seguinte reação:

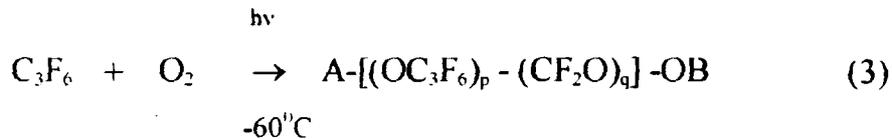


Os subprodutos indesejáveis que se formam são separados do HFP por uma coluna de destilação fracionada que opera em baixas temperaturas [5].

1.2.3 - Foto-oxidação do HFP

Os perfluoropoliéteres são sintetizados pela reação de polimerização, via radicalar a partir da foto-oxidação do HFP. A reação ocorre entre o monômero e o oxigênio, induzida por radiação UV, a -60°C . A radiação utilizada é proveniente de uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa ou média que contém radiações com comprimentos de onda entre 200 a 600nm [5].

Comprimentos de onda inferiores a 300nm induzem a reação de polimerização e superiores a 300nm têm a função de degradarem os peróxidos formados durante a reação, produzindo, assim, PFPE com baixa concentração de grupos peróxidos. Nestas condições a reação geral é a seguinte:



onde A ou B = $-\text{CF}_3$, $-\text{COF}$, $-\text{CF}_2-\text{CFO}$.

A foto-oxidação do HFP envolve um mecanismo de reação bastante complexo e muito discutido. Segundo Sianesi e colaboradores [11] esta foto-oxidação é uma reação induzida por três espécies de radicais livres:

- R - perfluoroalquílico;
- RO - perfluoroalcóxido;
- ROO - perfluoroperoxialquílico;

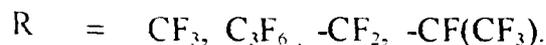
As três etapas principais desse mecanismo são: iniciação, propagação e a terminação.

Iniciação

A reação de foto-oxidação de perfluoroolefinas é ativada por radiação UV com $\lambda = 320\text{nm}$ [11], a radiação emitida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de pressão baixa ou média pode ser efetivamente usada. É interessante notar que fluoroolefinas completamente livre de impurezas, produtos oxidantes e misturadas com oxigênio, não absorvem na região acima de 200nm. Entretanto, na ausência de qualquer substância adicionada, fotosensível a UV, a reação sempre mostra um período de indução curto. Durante este período de indução traços de olefinas são convertidos em virtude de reações químicas que ocorrem na ausência da radiação ou da emissão de radiações muito fracas, com $\lambda < 200\text{nm}$, em algum composto que absorve a radiação UV, tais como: CF_3CFO ou peróxidos. A fotólise desses produtos geram radicais livres capazes de iniciar a reação em cadeia entre o O_2 e o C_3F_6 , os quais produzem, continuamente, absorvedores de radiação UV. Uma vez iniciada, a reação continuará produzindo seus próprios absorvedores de radiação UV. O processo foto-químico inicia-se pela quebra da ligação O-O dos peróxidos (reação 4) ou pela quebra da ligação C-C em fluoretos de acila (reação 5) ou ainda a combinação das duas reações.



onde,



Propagação

Na ausência de O₂ têm-se a seguinte reação de polimerização:



Na presença de O₂ esta reação não ocorre. As reações 7, 8 e 9 são etapas elementares responsáveis pelo crescimento da cadeia.



A reação 7 é responsável pela introdução do grupo etérico na cadeia polimérica do perfluoropoliéter as reações 8 e 9 pela introdução dos grupos peróxidos.

A formação de epóxidos com massa molar baixa ocorre conforme a reação (10):



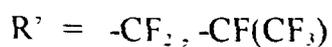
Durante a fotólise, as concentrações de produtos e reagentes são constantemente alteradas, favorecendo determinadas reações. Quando a concentração de RO_2 é elevada ou quando a concentração de monômero é baixa, a reação 11 é favorecida sobre a 10.



A fragmentação do radical alcóxido da reação 12 é favorecida em relação a reação 7, quando a concentração de C_3F_6 é baixa ou há aumento da temperatura [13].



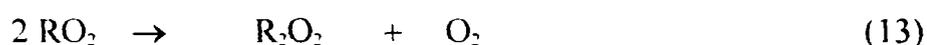
onde:



O conteúdo do peróxido e a formação da cadeia, em função da unidade monomérica, depende da competição entre as reações 7 a 12.

Terminação

De acordo com a literatura [14] a reação $2R \rightarrow R_2$ é improvável uma vez que a duração desses radicais é extremamente curta na presença de O_2 . Portanto, Sianesi e colaboradores [11] sugerem a reação 13 como a reação de terminação mais importante, onde o grupo peróxido é formado na cadeia polimérica.



Entretanto, a maioria dos radicais peróxidos interagem para dar dois radicais alcóxidos (reação 11). Esta reação é responsável pelo crescimento da cadeia etérica. Portanto, a cinética de crescimento da cadeia está relacionada com a razão entre as constantes de velocidade das reações 11 e 13.

O produto principal obtido, após a foto-oxidação do hexafluoropropileno, é o PFPE com uma ampla faixa de massa molar [15] contendo grupos ácidos e peróxidos, este último em concentrações baixas. Estes grupos são indesejáveis, pois tornam o PFPE quimicamente instável. O óleo bruto, com

características ácidas deve ser neutralizado e estabilizado por meio de um tratamento com flúor (fluoração). O esquema geral do processo de produção do PFPE é mostrado na Figura 1. Das 4 etapas propostas, este trabalho aborda duas: a destilação e a degradação do PFPE, tendo em vista que as outras duas foram desenvolvidas por outros pesquisadores do grupo [16,17].

1.3 - IMPORTÂNCIA E OBJETIVOS DO TRABALHO

Um dos objetivos deste trabalho é estudar a etapa de destilação da produção do perfluoropoliéter tipo Y sintetizado, da qual obtém-se várias frações, sendo as mais pesadas descartadas por possuírem massas molares altas e portanto viscosidade alta, não tendo utilidade como óleo lubrificante de ultracentrífugas e bombas de vácuo. Sendo assim, também é objetivo deste trabalho, estudar a degradação térmica destas frações, via catálise, para aumentar o rendimento da produção de cortes mais leves que serão utilizados em bombas de vácuo no enriquecimento de urânio e escolher o melhor catalisador a ser utilizado em uma planta piloto da produção dos cortes 6/06 e 25/05 do perfluoropoliéter tipo Y.

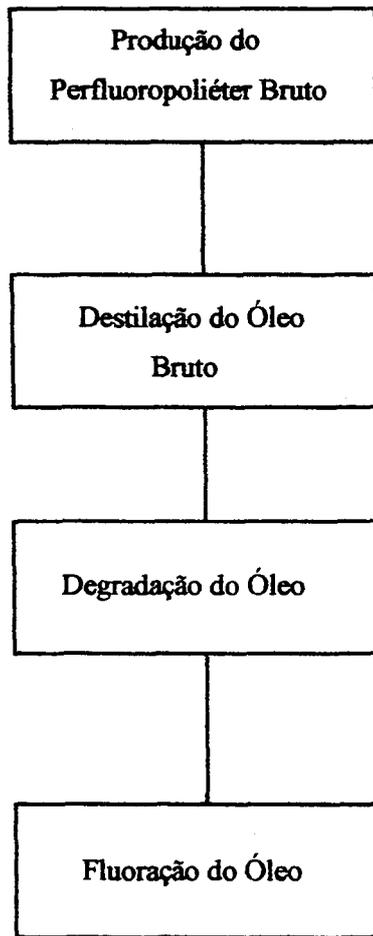


Figura 1. Esquema geral simplificado do processo de produção do perfluoropoliéter (perfluoropoliéter tipo Y).

CAPÍTULO 2

PROCESO DE DESTILAÇÃO, DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DA MASSA MOLAR DO PERFLUOROPOLIÉTER SINTETIZADO E PRODUÇÃO DO CORTE 6/06

2.1 - INTRODUÇÃO

O perfluoropoliéter tipo Y é um perfluoropoliéter pertencente a uma classe conhecida de óleos lubrificantes. Existem vários tipos de óleos FOMBLIN-Y que são diferenciados por uma nomenclatura numérica. Essa nomenclatura é formada por um conjunto de dois números separados por uma barra. O primeiro é referente ao valor da viscosidade cinemática do óleo, em centi Stokes, dividido por 10. O segundo número é o expoente do valor da pressão de vapor do óleo, multiplicado por -1. Tanto a viscosidade cinemática quanto a pressão de vapor são obtidos a 20°C. Por exemplo, FOMBLIN-Y 6/06 é um óleo cuja viscosidade cinemática, a 20°C, é de 60cSt e a pressão de vapor, também a 20°C, é da ordem de 10⁻⁶mmHg [8].

Durante a polimerização do PFPE as condições da reação de foto-oxidação do C₃F₆ (vazão de O₂, temperatura, comprimento de onda de UV, etc.) são fatores determinantes na formação de radicais livres, favorecendo a formação dos radicais de unidades -(OC₃F₆)_p ou -(OCF₂)_q [10].

O uso do PFPE como lubrificante em sistemas de alto vácuo foi proposto, pela primeira vez, em 1972, por Baker e colaboradores [18]. Embora a massa molar e a razão q/p entre as unidades $-(OC_3F_6)_p-$ e $-(OCF_2)_q-$ possam ser controladas pelas condições de síntese, a utilização do PFPE nas várias aplicações da tecnologia de vácuo, só ocorreu após a obtenção de frações de PFPE com uma distribuição de massa molar estreita. As propriedades físico-químicas dependem, também, da faixa de massa molar. A destilação fracionada do PFPE bruto, em alto vácuo, permite a obtenção dessas frações com faixas de massas molares estreitas e crescentes [15].

O IPEN desenvolveu a síntese do PFPE, pelo método de foto-oxidação do hexafluoropropileno, com o objetivo de substituir o óleo comercial da Montedison, FOMBLIN-Y, utilizado como lubrificante em sistemas de vácuo.

Este trabalho consiste em montar um sistema de destilação a vácuo para ser utilizado em uma planta piloto na produção do perfluoropoliéter tipo Y sintetizado, com o objetivo de separar os cortes de interesse 6/06 e 25/05 e determinar a distribuição da massa molar do óleo sintetizado.

2.2 - PROJETO DE CONCEPÇÃO DO SISTEMA DE DESTILAÇÃO DO PERFLUOROPOLIÉTER (FOMBLIN-Y) SINTETIZADO

2.2.1 - Preparação do Óleo Perfluoropoliéter tipo Y Bruto a ser Destilado

O produto principal obtido após a foto-oxidação do hexafluoropropileno é o perfluoropoliéter tipo Y. Este produto apresenta pH ácido por possuir alta concentração de grupos ácidos (-COF) e baixa concentração de grupos peróxidos (-O-O-). Antes de destilar o óleo bruto, houve a necessidade deste óleo passar por um processo de preparação, que consiste em aquecê-lo em um erlemmeyer à 200°C por uma hora e com agitação constante.

Esta etapa é necessária, já que o óleo bruto apresenta pH bastante ácido, em torno de 1, e frações muito leves, podendo danificar a aparelhagem de destilação que é confeccionada em borossilicato.

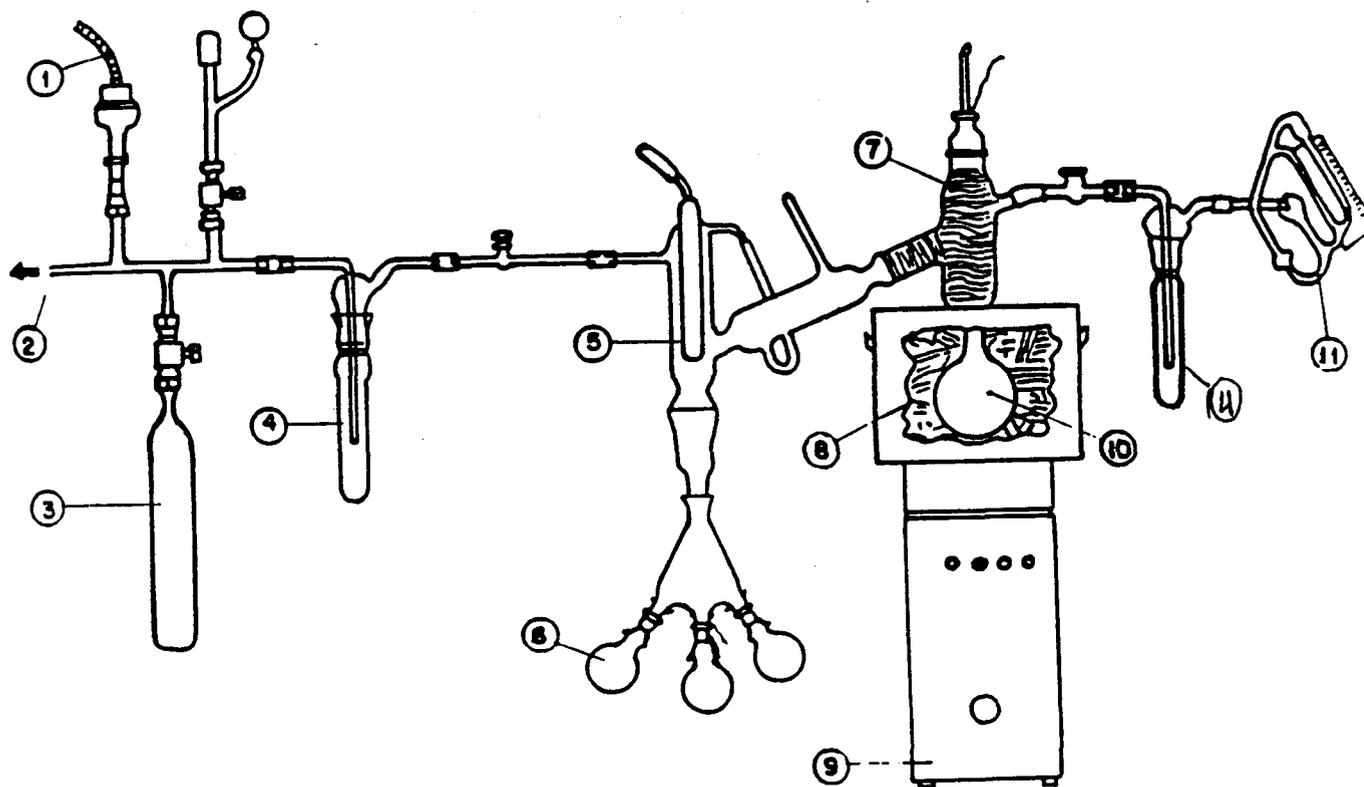
2.2.2 - Processo de Destilação do Perfluoropoliéter tipo Y Sintetizado

A destilação fracionada a vácuo do óleo perfluoropoliéter tipo Y bruto foi realizada em um sistema de destilação (Figura 2) de acordo com a norma ASTM D1160-77 [19], específica para destilação a pressão reduzida de produtos de petróleo que também foi utilizada por Sianesi e colaboradores[11].

Esta destilação fracionada a vácuo foi efetuada em um intervalo de pressão de 10^{-1} a 10^{-2} mmHg em um sistema mostrado na Figura 2. Foram realizadas 97 destilações. Com estes dados foi possível elaborar o projeto de concepção do sistema de destilação.

2.2.2.1 - Critérios do Projeto [20].

Critérios Operacionais



- (1) Transmissor capacitivo eletrônico;
- (2) saída do sistema de vácuo;
- (3) cilindro metálico;
- (4) trap de segurança TS-01 e 02;
- (5) dedo de condensação CN-01;
- (6) coletores RV-01 a 04;
- (7) isolamento térmico / coluna de destilação CD-01;
- (8) isolamento com lã de vidro;
- (9) forno ou manta aquecedora.
- (10) refeedor AQ-01;
- (11) manômetro de Mac Leod.

Figura 2. Sistema de destilação fracionada a vácuo.

Ciclo

O tempo de destilação do óleo é de doze horas interrompidas. Será destilado 1.500kg de perfluoropoliéter tipo Y bruto no período de um ano, com objetivo de produzir 1.000kg das frações 06/6 e 25/5 do perfluoropoliéter tipo Y sintetizado. Os cálculos do rendimento de produção foram realizados conforme o fluxograma de rendimentos mostrado na Figura 3.

Partida da Unidade

Alimentação:

O refeedor AQ-01 é alimentado com 3,78kg de óleo perfluoropoliéter tipo Y bruto, após ter passado pelo processo de preparação, a uma temperatura em torno de 100°C.

Preparação da unidade:

Efetua-se vácuo com bomba mecânica em toda linha.

Aquecimento do forno:

O aquecimento é realizado por um controlador de temperatura programável, com taxa de aquecimento apresentado na Tabela 1.

Temperatura de operação:

O intervalo de temperatura está entre 100 e 400°C.

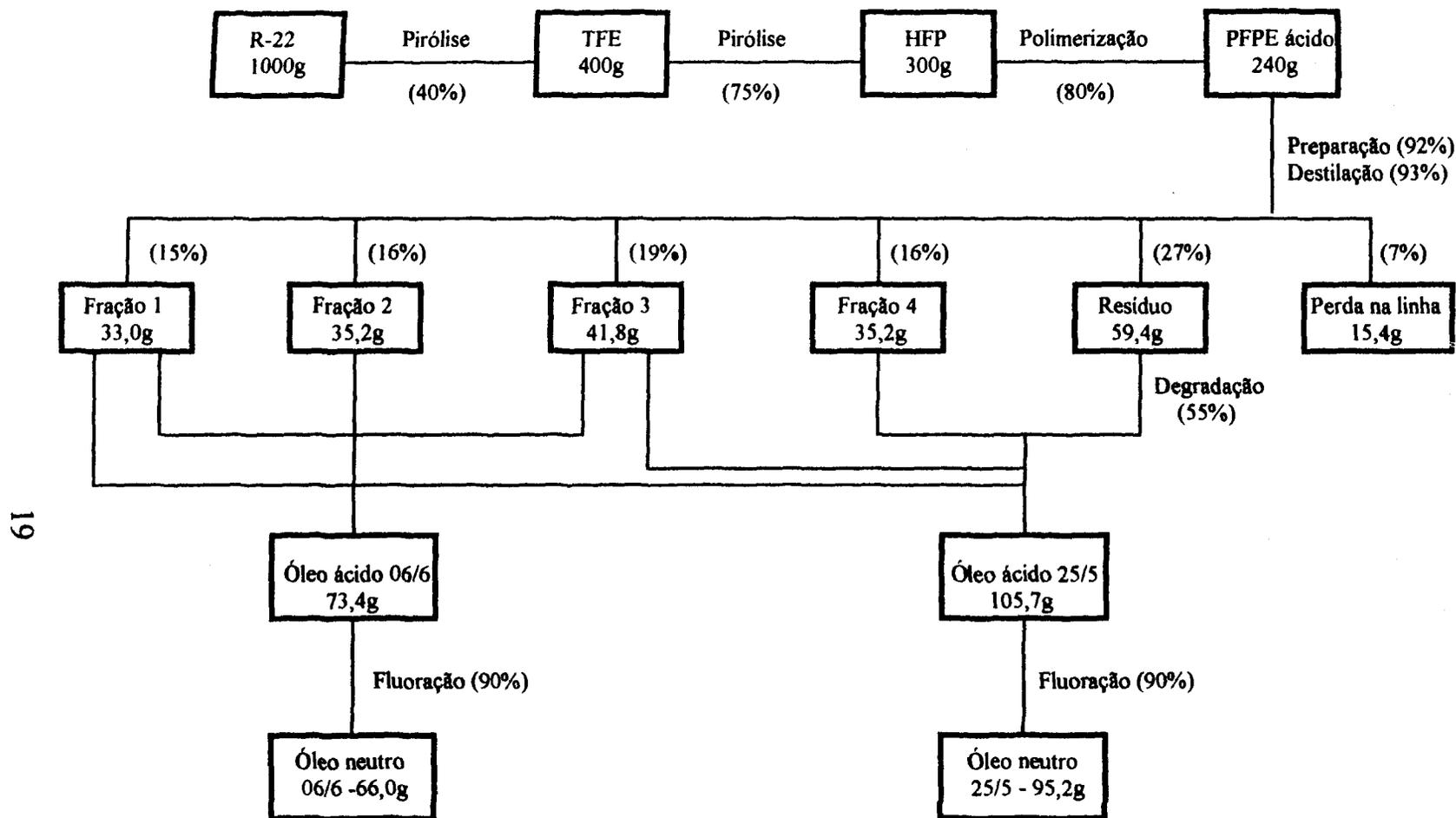


Figura 3. Fluxograma do processo de produção do perfluoropoliéter com rendimento de cada etapa de produção.

Tabela 1. Programa da taxa de aquecimento para destilação do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Taxa. de aquec. (°C/min)
100	85	---
100 - 150	50	1
150	10	---
150 - 200	80	0,6
200	10	---
200 - 250	80	0,6
250	10	---
250 - 300	80	0,6
300	10	---
300 - 400	80	0,6
400	20	---

Pressão de operação:

O intervalo de pressão está entre 10^{-1} a 10^{-2} mmHg.

Operação em regime:

O refervedor é recarregado, à temperatura ambiente, com óleo perfluoropoliéter tipo Y bruto e reinicia-se o processo de destilação do óleo.

Para uma separação eficiente dos cortes é fundamental que a taxa de aquecimento seja, rigorosamente, controlada e a pressão do sistema não varie muito.

2.2.2.2 - Descrição do Sistema

Sistema de Aquecimento/Refervedor AQ-01

O aquecimento é realizado por uma manta aquecedora, podendo também ser realizado por um forno, monitorada por um sensor de temperatura localizado na parte inferior da manta. O sensor de temperatura é um termopar, tipo K, acoplado a um registrador de três canais, marca YEM, modelo 3066.

O balão de destilação (refervedor) AQ-01 é alimentado com 3,78kg de óleo perfluoropoliéter tipo Y bruto , e posteriormente aquecido por uma manta aquecedora isolada termicamente com lã de vidro. A temperatura e a taxa de aquecimento são monitoradas por um controlador de temperatura.

Coluna de Destilação CD-01

A coluna de destilação é composta de um prato teórico e possui um sensor de temperatura na parte superior onde é verificada a temperatura do óleo destilado. A coluna é isolada termicamente com lã de vidro, para evitar um refluxo violento do óleo.

Condensador CN-01

O condensador utilizado é do tipo reto resfriado a água.

Vasos de Recolhimento RV

Primeiro vaso de recolhimento RV-01

Neste vaso recolhe-se a primeira fração do óleo perfluoropoliéter tipo Y, em uma faixa de temperatura do óleo de 100 a 150°C, cuja temperatura do destilado é de 50 a 100°C à pressão de 10^{-1} mmHg. A viscosidade média é de 38,2cSt. Esta fração é utilizada na composição do corte 6/06 e 25/05.

Segundo vaso de recolhimento RV-02

No segundo vaso separa-se a segunda fração do óleo perfluoropoliéter tipo Y, em uma faixa de temperatura do óleo de 150 a 200°C, com a temperatura do destilado na faixa de 100 a 150°C à pressão de 10^{-2} mmHg. A viscosidade média é de 77,8cSt. Esta fração é utilizada na composição do corte 6/06.

Terceiro vaso de recolhimento RV-03

Neste vaso separa-se a terceira fração do óleo perfluoropoliéter tipo Y. Esta fração é separada a uma faixa de temperatura de 200 a 300°C, com a temperatura do destilado na faixa de 150 a 250°C à pressão de 10^{-2} mmHg. A viscosidade média é de 135,1 cSt. Esta fração é posteriormente utilizada na composição do corte 6/06 e 25/05.

Quarto vaso de recolhimento RV-04

Neste vaso de recolhimento recolhe-se a quarta fração do óleo perfluoropoliéter tipo Y, em uma faixa de temperatura de 300 a 400°C, cuja temperatura do óleo destilado está na faixa de 250 a 350°C à pressão de 10^{-2} mmHg. A viscosidade média é de 310,7 cSt. Parte desta fração é utilizada para a composição do corte 25/05.

Resíduo da destilação

Este resíduo é o óleo perfluoropoliéter tipo Y que restou no refulvedor AQ-01. Concluída a destilação, o sistema é despressurizado e o resíduo contido no refulvedor é retirado, à temperatura ambiente. Este resíduo é levado ao sistema de degradação do óleo perfluoropoliéter tipo Y o qual é degradado e utilizado na composição do corte 25/05. A viscosidade média do resíduo é de 750,8 cSt.

“Trap” de Segurança TS-01 e TS-02

São colocados dois “traps” de segurança em série para que os produtos leves do óleo perfluoropoliéter tipo Y não alterem a viscosidade do óleo da bomba de vácuo. Estes “traps” devem ser resfriados a uma temperatura de 77K: utilizando-se nitrogênio líquido.

2.2.2.3 - Descrição da Operação

Preparação da Unidade

O refeedor é alimentado com 3,78kg de óleo perfluoropoliéter tipo Y bruto de aparência límpida e amarelada, com viscosidade média de 300cSt, massa molar média de 3450 g/mol, a 20°C e pH igual a 6, à temperatura ambiente.

O refeedor carregado é acoplado ao sistema de destilação. Efetua-se vácuo no sistema por meio de uma bomba mecânica de duplo estágio conectada na linha, e resfria-se o condensador da coluna de destilação com água corrente.

Quando o medidor de vácuo indicar um valor entre $0,5 \times 10^{-1}$ e 10^{-1} mmHg é acionado o sistema de aquecimento monitorado por um controlador de temperatura, que segue uma programação específica apresentada na Tabela 1. A unidade então, estará pronta para a partida.

Partida da Unidade

A temperatura de controle é a temperatura do óleo perfluoropoliéter tipo Y bruto. Tal aquecimento deve ter taxa muito bem controlada para que não haja períodos de vazão excessiva de destilação. O controle da taxa de aquecimento do óleo é apresentado na Tabela 1.

As duas primeiras rampas da programação possuem taxa de aquecimento até a 1,0 °C/min, pois em ensaios anteriores verificou-se que o óleo começava a destilar na faixa de temperatura de 100 a 150°C, não sendo necessário neste período de destilação, uma velocidade menor.

A medida que o óleo bruto é aquecido, a pressão do sistema sobe para 2×10^{-1} mmHg, até eliminação total da fração mais leve do óleo bruto. Tal fração é recolhida no “trap” de segurança resfriado a 77K. Em seguida a pressão volta a 10^{-1} mmHg, isto leva apenas alguns minutos.

Destilação das Frações

Quando a temperatura do óleo bruto atinge 100°C a pressão de 10^{-1} mmHg, inicia-se a destilação.

Controla-se a destilação das frações pela variação da temperatura do destilado e pelo volume do óleo destilado o seu acompanhamento é feito pela medida de viscosidade.

Primeira Fração

No início da destilação, destila-se a fração de massa molar mais baixa, 1.500 g/mol (38,2cSt). O recolhimento da primeira fração ocorre na faixa de temperatura do óleo bruto de 100 a 150°C, cuja temperatura do óleo destilado está na faixa de 50 a 100°C, à pressão de 10^{-1} mmHg com vazão média de 0,75 mL/min.

Após recolher 0,56kg (\approx 0,28L) do óleo destilado, gira-se a válvula do coletor de frações e inicia-se o recolhimento da segunda fração.

Esta fração representa 15% do total do óleo perfluoropoliéter tipo Y bruto inicial (Figura 3), sendo utilizada na composição dos cortes 6/06 e 25/05.

Segunda Fração

Recolhe-se nesta fração o óleo com massa molar média de 2.000 g/mol (77,8cSt), com a temperatura do óleo bruto na faixa de 150 a 200°C, temperatura do destilado na faixa de 100 a 150°C à pressão de 10^{-1} mmHg, com vazão média de 0,75 mL/min.

Após ter separado 0,60kg ($\approx 0,30\text{L}$) do óleo destilado, gira-se a válvula do coletor de frações e inicia-se o recolhimento da terceira fração.

Este corte representa 16% do total do óleo perfluoropoliéter tipo Y bruto inicial (Figura 3), sendo utilizado na composição do corte 6/06.

Terceira Fração

Na terceira fração separa-se o óleo com massa molar alta de 2.500 g/mol (135,1cSt). O recolhimento desta fração ocorre na faixa de temperatura do óleo bruto de 200 a 300°C, com a temperatura do destilado na faixa de 150 a 250°C à pressão de 2×10^{-1} mmHg com vazão média de 0,75 mL/min.

Quando 0,71kg ($\approx 0,35\text{L}$) do óleo destilado for recolhido no terceiro vaso de recolhimento, gira-se a válvula do coletor de frações e inicia-se o recolhimento da quarta fração.

Esta fração representa 19% do total do óleo perfluoropoliéter tipo Y bruto inicial (Figura 3), sendo utilizada na composição dos cortes 6/06 e 25/05.

Quarta Fração

Nesta fração destila-se o corte de massa molar mais alta de 3.500 g/mol (310,7cSt). O recolhimento deste corte ocorre na faixa de temperatura de 300 a 400°C, temperatura do destilado de 250 a 350°C à pressão de 2×10^{-1} mmHg com vazão de 0,75 mL/min.

Após separar 0,60kg ($\approx 0,30\text{L}$) de óleo destilado, o recolhimento é cessado. Esta fração corresponde a 16% do óleo perfluoropoliéter tipo Y bruto inicial (Figura 3), sendo utilizada na composição do corte 25/05.

Após o recolhimento da quarta fração, desliga-se a fonte de aquecimento e o sistema é despressurizado.

Retira-se os vasos de recolhimento e armazena-se cada corte do óleo destilado em frascos de plástico devidamente identificados. Posteriormente realizam-se as análises de viscosidade e de infravermelho.

Resíduo da Destilação

O resíduo da destilação representa a fração com maior massa molar 5000 g/mol (750,8cSt).

Recolhe-se 1,02kg ($\approx 0,51\text{L}$) do óleo perfluoropoliéter tipo Y bruto, isto representa 27% do óleo bruto inicial (Figura 3). Esta fração é degradada e utilizada na composição do corte 25/05.

Quando o balão de destilação (refervedor) estiver a temperatura ambiente, transfere-se o resíduo para um frasco de plástico, devidamente identificado, que será utilizado posteriormente no sistema de degradação.

Deve-se considerar que 7% do óleo perfluoropoliéter tipo Y bruto (0,26kg \approx 0,13L) fica retido na própria linha do sistema de destilação.

Resíduo do “Trap” de Segurança

O “trap” de segurança pode apresentar um resíduo proveniente das frações mais leves do óleo perfluoropoliéter tipo Y. Tal resíduo deve ser transferido para um frasco plástico, devidamente identificado. Este resíduo poderá ser utilizado mais tarde em outras pesquisas ou aplicações.

2.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 - Destilação Fracionada a Vácuo

O óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado foi destilado no sistema esquematizado na Figura 2, segundo a norma ASTM D-1160. Os parâmetros de destilação estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros experimentais da destilação do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado.

Parâmetros da Destilação	
Tempo de destilação	8,5h
Número de frações recolhidas	quatro
Volume médio de cada fração	82mL
Volume da amostra	500mL
Viscosidade inicial do óleo	300cSt
Massa da amostra	1000g
Intervalo de temperatura	100 a 400°C
Intervalo de pressão	10^{-1} - 10^{-2} mmHg
Vazão média de destilação	0,75mL/min.
Taxa de aquecimento durante a destilação	descrito na Tabela 1

Como os cortes de interesse para o consumo do mercado nacional são os cortes 6/06 e o 25/05, a viscosidade do óleo perfluoropoliéter tipo Y bruto foi adequadamente selecionada em 300cSt. Esta viscosidade está bem próxima a do corte 25/5 comercial [10] para que haja um aproveitamento maior do óleo bruto.

Na destilação fracionada a vácuo, a pressão e a taxa de aquecimento definem as condições de destilação. A pressão da linha de vácuo foi de 10^{-7} mmHg, mas o intervalo de variação da pressão durante a destilação foi mantida entre 10^{-1} a 10^{-2} mmHg. O programa da taxa de aquecimento durante a destilação é

apresentado na Tabela 1, e a Figura 4 mostra o aquecimento experimental registradas pelos termopares.

As frações de 20mL de destilado foram recolhidas para determinar a massa molar por meio das medidas de viscosidade cinemática [11], que estão apresentadas na Tabela 3.

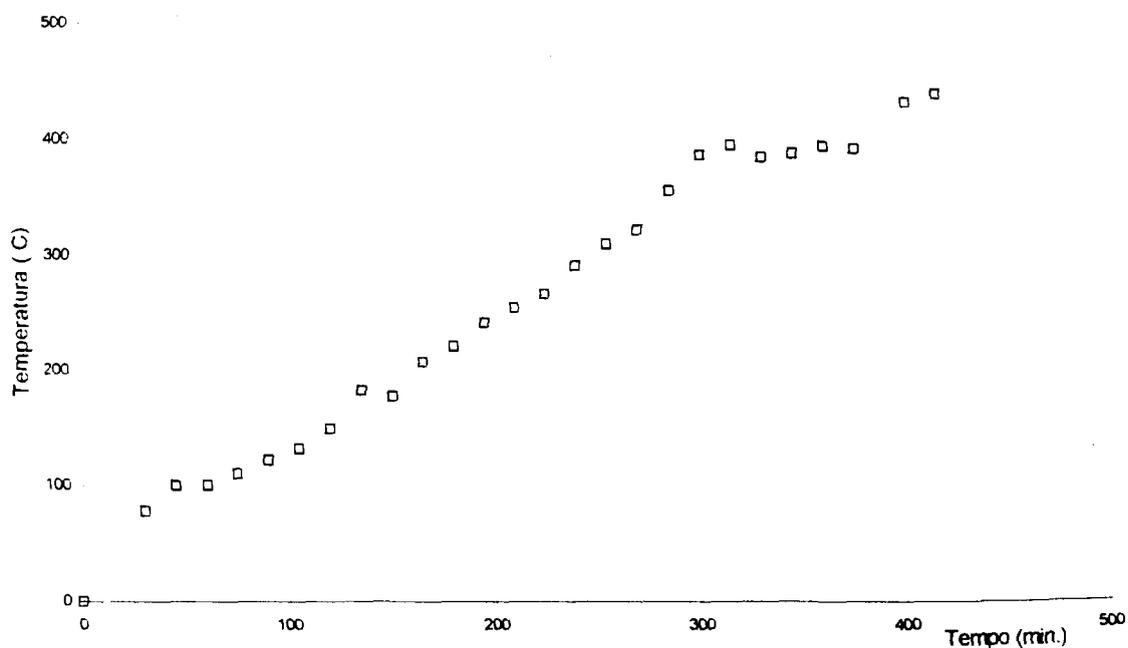


Figura 4.

Aquecimento da destilação a vácuo do óleo FOMBLIN-Y sintetizado.

Tabela 3. Valores das viscosidades (η) das frações destiladas do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado.

Fração	Viscosidade (cSt)
1	38 ± 6
2	77 ± 6
3	135 ± 20
4	310 ± 20
residuo	750 ± 20

2.3.2- Determinação da Massa Molar

O PFPE bruto apresenta uma larga distribuição de massas molares (1.000-10.000 g/mol) e podem ser obtidas por destilação fracionada a vácuo, frações com massas molares estreitas e crescentes.

Caporiccio e colaboradores [21] determinaram, experimentalmente, a relação entre a viscosidade cinemática(η) e a massa molar numérica média (M_n) dos vários tipo de perfluoropoliéter tipo Y. Os autores obtiveram os valores das viscosidades cinemáticas a 20°C, em cSt, e as massas molares numéricas médias foram determinadas por meio de osmometria de pressão de vapor. Com esse resultados propuseram uma curva de $\log M_n$ *versus* $\log \eta$, demonstrando que a relação dilogaritimica entre as duas grandezas é linear e, pode ser expressa desta forma:

$$\eta_{20^{\circ}\text{C}} = 5,3 \times 10^{-7} \times M_n^{2,474} \quad (14)$$

Desta forma, as viscosidades cinemáticas de cada uma das frações a 20°C, foram medidas com um viscosímetro tipo de Ostwald, e as massas molares correspondentes, foram calculadas segundo a equação 14 [11]. A Tabela 4 apresenta os valores das massas molares médias calculadas das várias frações do óleo perfluoropoliéter tipo Y a partir das respectivas viscosidades.

Tabela 4. Valores das viscosidades e massas molares das frações destiladas do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado.

Fração	Viscosidade (cSt)	Massa Molar (g/mol)
1	38± 6	1.500
2	77± 6	2.000
3	135± 20	2.500
4	310± 20	3.500
resíduo	750± 20	5.000

Nos polímeros líquidos, o entrelaçamento molecular e o efeito da ramificação fazem com que uma molécula arraste a outra e, conseqüentemente, a dependência da viscosidade com a massa molar é alterada a partir da massa molar crítica, M_c . Abaixo do valor de M_c as moléculas se movimentam livremente e independentemente.

A curva $\log M_n$ versus $\log \eta$, determinada experimentalmente por Caporiccio e colaboradores [21] apresenta uma única inclinação mostrando que $M_c > 10.000$ g/mol.

Segundo o fabricante (Montedison), a maior massa molar média (3.400 g/mol), corresponde ao FOMBLIN-Y 25/05 comercial. Como essa massa molar média é menor que 10.000 g/mol, foi possível calcular M_n , a partir das medidas de viscosidade cinemática utilizando a equação 1, obtida experimentalmente por Caporiccio e colaboradores [21].

Com base na Tabela 4 e na Figura 3, onde estão representados os rendimentos das frações destiladas do óleo sintetizado, pode-se obter a distribuição da massa molar do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado (Figura 5).

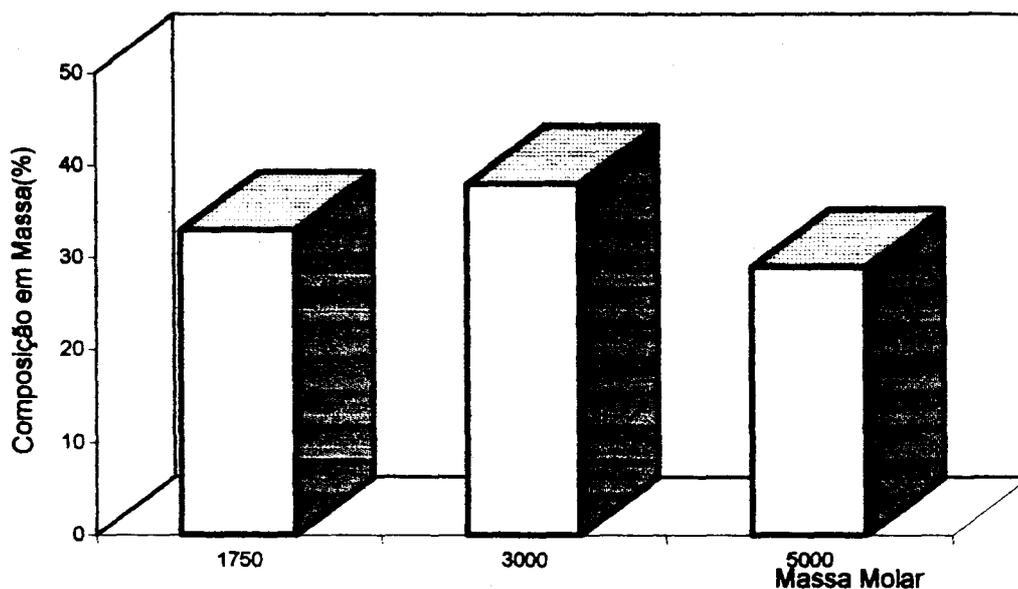


Figura 5. Histograma da massa molar do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado

De acordo com a Figura 5, observa-se que 33% do óleo perfluoropoliéter tipo Y destilado corresponde a uma massa molar média de 1.750 g/mol, resultante das frações 1 e 2. Com 38% tem-se uma massa molar média de 3.000 g/mol, decorrente das frações 3 e 4. Os 29% restantes possuem massa molar média de 5.000 g/mol, resultante do resíduo da destilação.

2.3.3 - Produção do Corte 6/06

Segundo Martellini, F. [22], a distribuição da massa molar do óleo FOMBLIN-Y 06/6 comercial é dada na Figura 6.

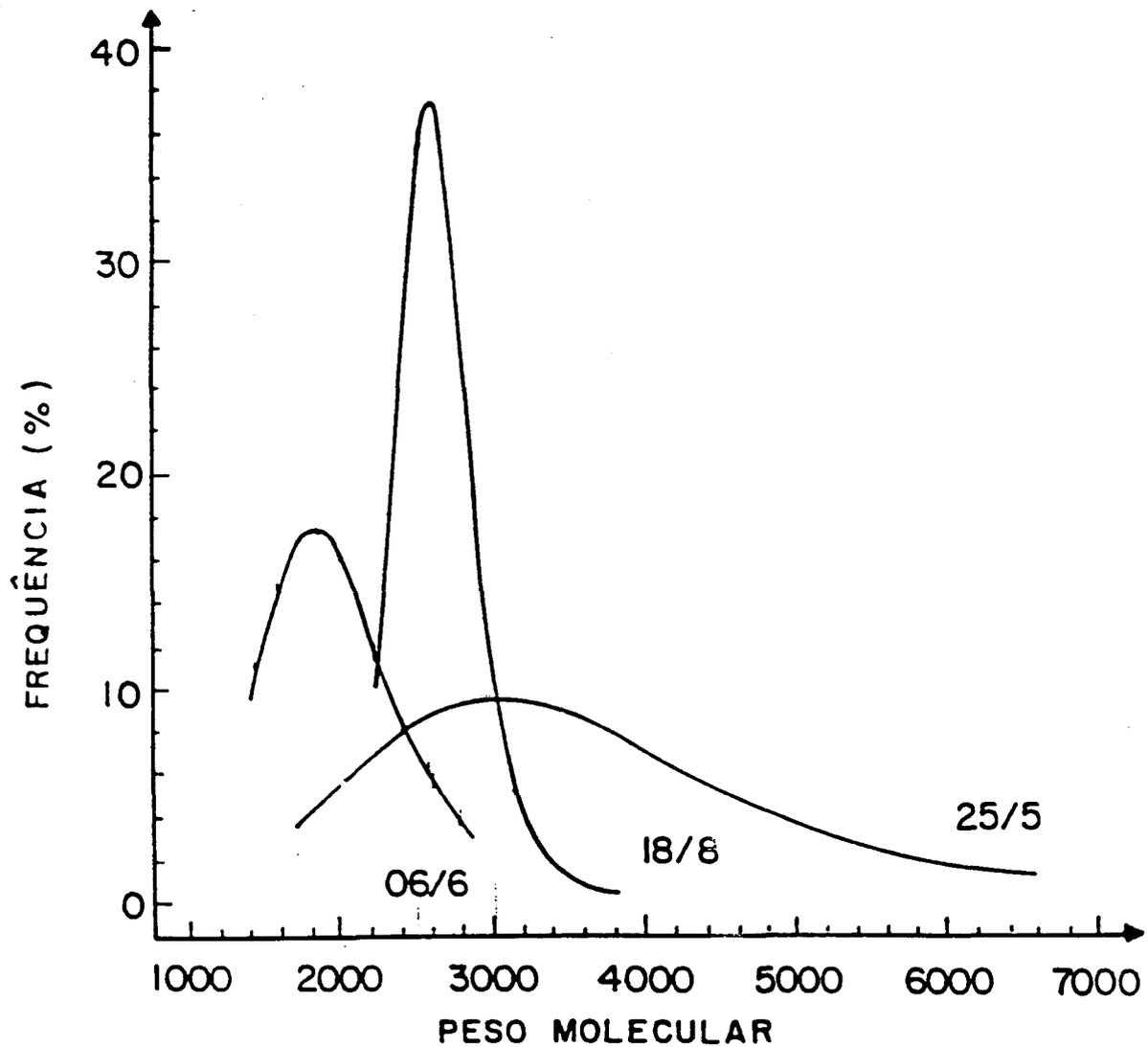


Figura 6. Distribuição das massas molares dos três tipos de perfluoropoliéter tipo Y [22].

Com base na Figura 6 pode-se obter as relações apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Relação entre a massa molar e a frequência do corte 6/06 comercial retiradas da Figura 6.

Massa Molar do corte 6/06 comercial (g/mol)	Frequência do corte 6/06 comercial (%)
1.400	13
1.600	16
1.800	18
2.000	17
2.200	13
2.400	10
2.600	7
2.800	4
3.000	2

Analisando a Tabela 5, pode-se dizer que 29% do óleo FOMBLIN-Y 6/06 comercial, possui massa molar média de 1.500 g/mol, enquanto que 48% do óleo possui massa molar média de 2.000 g/mol e 23% do óleo possui massa molar média de 2.500 g/mol.

Com base nos dados da Figura 5 do corte 6/06 comercial, das Tabelas 4 e 5 e do fluxograma de rendimentos da Figura 3, pode-se compor o óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado adequadamente para a obtenção do corte 6/06 sintetizado.

Para a obtenção do corte 6/06, utilizou-se as três primeiras frações da destilação do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado, em virtude que estas possuem massas molares próximas aos da literatura [22] para o corte 6/06 comercial.

Portanto deve-se misturar 29% da fração 1 do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado, 48% da fração 2 e 23% da fração 3. A Tabela 6 mostra a relação, em massa, das frações 1, 2 e 3 do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado.

Tabela 6. Relação da massa para composição do corte 6/06 do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado.

Número da Fração	Massa Molar (g/mol)	Frequência (%)	Massa Total da Fração (g)	Massa utilizada no corte 6/06 (g)	Massa restante (g)
1	1.500	29	33,0	21,3	11,7 (*)
2	2.000	48	35,2	35,2	0,0
3	2.500	23	41,8	16,9	24,9 (*)

(*) Estas massas serão utilizadas na composição do corte 25/05, no capítulo III.

Com esta composição consegue-se um rendimento final (após o processo de fluoração) de 27,5% do corte 6/06 (Figura 3); rendimento este bastante satisfatório já que o valor da literatura [21] é de 20%.

2.4 - CONCLUSÃO

O método de destilação fracionada a vácuo, pode ser utilizado para separar óleos lubrificantes como o perfluoropoliéter tipo Y.

O sistema de destilação pode ser dimensionado para ser utilizado em uma planta piloto na produção do corte 6/06 e do corte 25/05 do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado.

CAPÍTULO 3

PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO PERFLUOROPOLIÉTER SINTETIZADO E PRODUÇÃO DO CORTE 25/05.

3.1 - INTRODUÇÃO

Degradação é qualquer processo que altera as propriedades do material polimérico; depende, essencialmente, da utilização específica do material em questão; a estrutura do polímero determina o tipo de reação de degradação e a temperatura na qual a degradação iniciará e a presença de aditivos, catalisadores ou impurezas pode mudar o quadro da degradação [23].

Tipos de degradação

A degradação pode ser classificada de duas maneiras:

1- Degradação pelo processo de iniciação: térmica, mecânica (processamento, secagem, etc.) fotoquímica, radiação, química (poluição, recipientes...) e biológica (lixo, material cirúrgico...)

2- Degradação por eventos que ocorrem durante o processo: quebra de ligações aleatória, depolimerização, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais e reações intramoleculares.

A primeira etapa sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química, seja ela na cadeia principal (redução da massa molar) ou na cadeia lateral. Por exemplo: luz ultravioleta, aquecimento, radiação de alta energia, ataque químico ou biológico, etc. Têm-se a seguir alguns exemplos das faixas de energias necessárias ou disponíveis para iniciar o processo:

C-Cl	65 kcal/mol
C-F	108 kcal/mol
C-C	75-85 kcal/mol

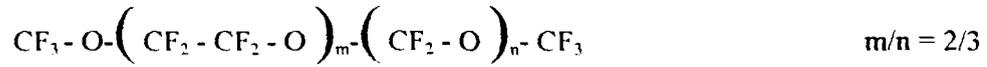
Métodos de detecção da degradação do polímero:

- Mudança de massa molar;
- Análise de produtos voláteis (cromatografia gasosa, espectrometria de massa ou outros métodos específicos);
- Métodos espectroscópicos: infravermelho e ultravioleta visível;
- Análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN);
- Técnicas de Análises Térmica.

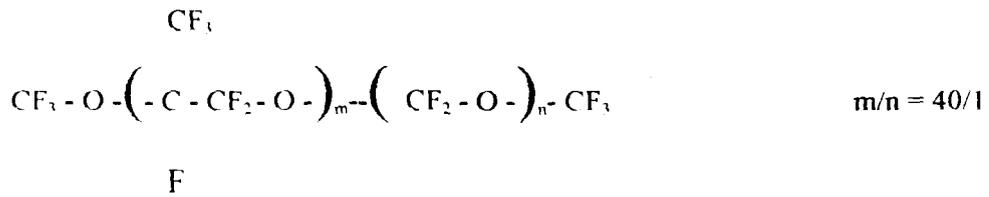
Por possuírem alta estabilidade química e térmica, o processo de degradação destes fluidos têm sido investigado por vários autores [24-27].

Os perfluoropoliéteres sofrem degradação a temperaturas superiores a 350°C, e esta decomposição é independente das diferentes estruturas da Figura 7.

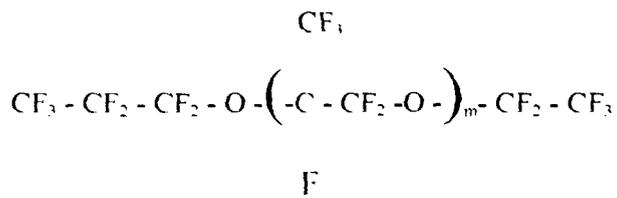
Fomblin-Z



Fomblin-Y



Krytox



Demnum

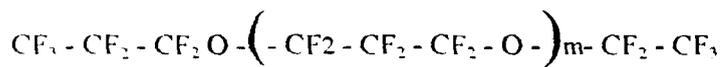
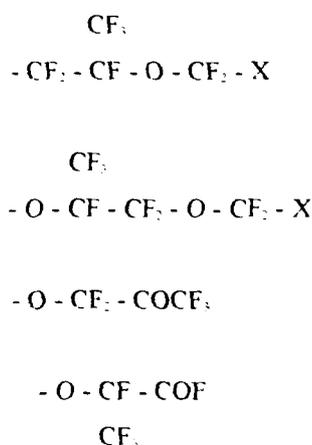


Figura 7. Fórmula estrutural das diferentes estruturas do perfluoropoliéter.

Viola e colaboradores [24] verificaram que a estabilidade térmica dos PFPE's, principalmente o FOMBLIN-Z, é violentamente abalada na presença de superfícies metálicas. O processo de degradação térmica compreende o aquecimento do perfluoropoliéter em temperaturas entre 150°C a 380°C, na presença de catalisadores (ácidos de Lewis), tais como: AlF_3 , AlCl_3 , Al_2O_3 , TiF_3 , NaF_3 , FeF_3 , Fe_2O_3 , etc. ou misturas dos mesmos, em quantidades correspondentes a 0,1% a 2% em massa de perfluoropoliéter.

Na presença dos catalisadores citados, a cadeia do perfluoropoliéter é decomposta em cadeias menores, cujos grupos terminais são apresentados a seguir:



onde: $\text{X} = \text{F}, -\text{CF}_3, -\text{CF}_2-\text{CF}_3$.

Então é possível obter a degradação da cadeia de perfluoropoliéter com formação de perfluoropoliéteres contendo um baixo número de unidades monoméricas apenas por modificação apropriada das condições experimentais, tais como: temperatura, tempo de reação, concentração e tipo de catalisador [25].

Kasai, Tang e Wheeler [26], estudaram a degradação completa do Fomblin-Z a 185°C na presença do catalisador Fe_2O_3 . O processo ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, a mais lenta, chamada de período de indução, ocorre a conversão do Fe_2O_3 para FeF_3 . Na segunda etapa a degradação ocorre rapidamente catalisada pelo ácido de Lewis FeF_3 . O mecanismo da reação é mostrado na Figura 8. A correspondente degradação não foi observada com Krytox. Uma severa degradação do Fomblin-Z ocorreu em presença de AlCl_3 a temperaturas inferiores a 100°C.

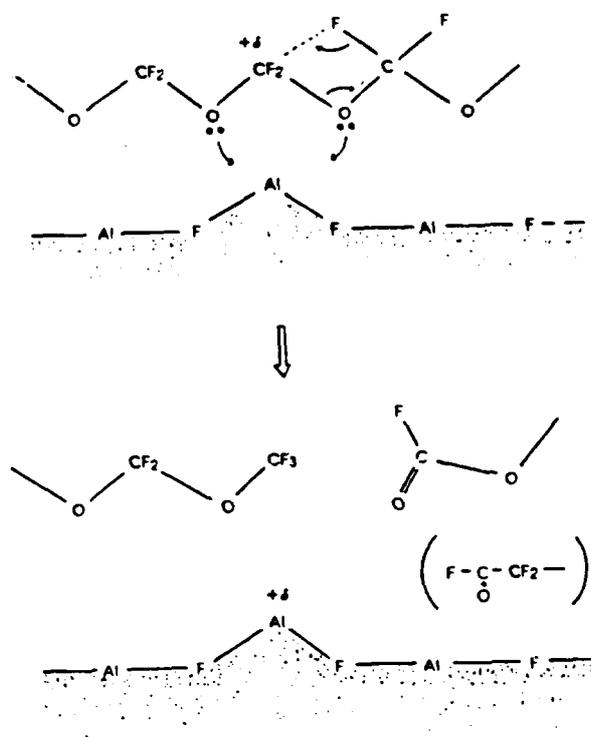


Figura 8. Interação entre o sítio do ácido de Lewis e a unidade acetal do FOMBLIN-Z.

A grande reatividade do FOMBLIN-Z é atribuída a presença de unidades acetais (-O-CF₂-O-) na cadeia polimérica [26 - 27].

Recentemente, Kasai, Tang e Wheeler [26] realizaram estudos espectroscópicos (RMN e Massa) no processo de degradação de perfluoropoliéteres em presença de Al₂O₃. Estes autores observaram a total degradação do Fomblin-Z a 200°C durante a segunda etapa após a formação do AlF₃. A correspondente degradação não foi observada no FOMBLIN-Y, KRYTOX e DEMNUM quando aquecidos na presença de Al₂O₃.

Kasai e colaboradores[26- 27] usaram um haleto de alumínio diretamente, sem passar pelo período de indução. O FOMBLIN-Z degradou imediatamente quando aquecido a 200°C na presença de AlCl₃; no caso do perfluoropoliéter tipo Y, unidades acetais, esporadicamente presentes na cadeia, foram seletivamente removidas. Durante a degradação do perfluoropoliéter tipo Y na presença de AlCl₃, uma elevação da temperatura resultou não só na rápida remoção de unidades acetais, mas também na remoção seletiva de alguns grupos finais.

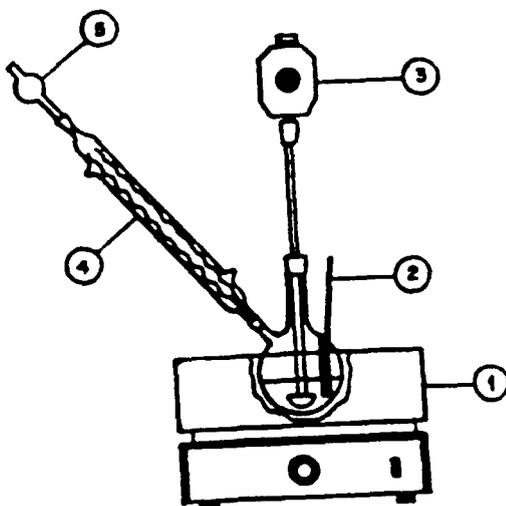
Viola e colaboradores [24] usaram, também, análises termogravimétricas para verificar o comportamento do PFPE em presença de oxigênio. Constataram que a degradação é afetada em presença de ar.

3. 2 - PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO PERFLUOROPOLIÉTER TIPO Y SINTETIZADO.

Para o estudo da degradação do perfluoropoliéter utilizou-se o óleo FOMBLIN -Y comercial produto da Marca Registrada Montedison, o qual foi utilizado para verificação da metodologia. O perfluoropoliéter (FOMBLIN-Y) sintetizado,

produzido em nossos laboratórios, foi decomposto com o objetivo de aumentar rendimento dos cortes de interesse. A faixa da massa molar destes óleos foi de 2000 : 8000 g/mol. Os catalisadores estudados foram: AlCl_3 (Merck), Al_2O_3 (Merck), TiCl_4 (Carlo Erba), SnO_2 (QM), Sb_2O_3 (QM), CaO_2 (Nuclear) e NaF (Nuclear). Todos os reagentes são anidros de padrão analítico (PA) e não sofreram nenhum tratamento prévio.

O sistema utilizado para os ensaios de degradação foi montado conforme esquema apresentado na Figura 9.



- (1) manta térmica e refervedor AQ-01;
- (2) termômetro;
- (3) agitador mecânico AM-01;
- (4) condensador CN-01;
- (5) saída para os "traps" de segurança TS-01 e TS-02.

Figura 9. Sistema de degradação do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado.

Para o estudo da decomposição, colocou-se 60g de óleo FOMBLIN-Y 25/05 comercial em um balão de degradação. Elevou-se a temperatura a 250°C, com velocidade de aquecimento de 5°C/min, controlada por um programador de temperatura, em um intervalo de pressão de 30-40mmHg. Este ensaio foi repetido com o óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado. Ambos foram utilizados como “branco”.

O mesmo estudo foi realizado adicionado-se de 1 a 2% dos catalisadores citados anteriormente. Vários experimentos foram realizados variando-se o tempo de decomposição e o tipo de catalisador, os quais foram acompanhados por análise de infravermelho ou análise térmica.

As curvas de análise térmica foram obtidas em um analisador termogravimétrico TGA-50, da marca Shimadzu.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos por um equipamento Perkin Elmer 1760 - “Infrared Fourier Transform Spectrometer” acoplado a um computador Perkin Elmer 7700 - “Professional Computer” com uma impressora do tipo HP “Plotter”. Foram utilizadas celas para líquido com janelas de Kbr de 0,1µm de espessura.

Foram realizadas 150 degradações com o óleo nacional e comercial. Com estes dados foi possível elaborar o projeto de concepção do sistema de degradação do perfluoropoliéter tipo Y.

3.2.1 - Critérios do Projeto

Critérios Operacionais

Ciclo

A degradação do óleo necessita de três horas interruptas. Quando a planta piloto for montada será degradado 372,6kg de perfluoropoliéter tipo Y destilado no período de um ano.

Partida da Unidade

Alimentação:

O refervedor AQ-01 é aquecido com 1,02kg de óleo perfluoropoliéter tipo Y destilado e 0,02kg de catalisador, antes de qualquer outra operação.

Preparação da Unidade:

Efetua-se vácuo com bomba mecânica em toda a unidade.

Agitação do óleo:

A agitação do óleo é realizada por um agitador mecânico com velocidade angular de 500rpm, motor de 1/6Hp.

Aquecimento do forno:

O aquecimento é realizado segundo um controlador de temperatura programável com taxa de 7,8 °C/min.

Pressão de operação:

O intervalo de pressão está entre 30 - 40mmHg.

Operação em regime:

O refulvedor é recarregado, a temperatura ambiente, com óleo perfluoropoliéter tipo Y destilado, fração 4 e resíduo, para reiniciar o processo de degradação.

3.2.2 - Descrição do Sistema

Sistema de Aquecimento/Refulvedor AQ-01

O aquecimento é realizado por uma manta aquecedora, monitorada por um sensor de temperatura localizado na parte inferior da manta.

O balão de degradação (refulvedor) AQ-01 é alimentado com 1,02kg de óleo perfluoropoliéter tipo Y do resíduo e 0,02kg de catalisador e é aquecido por meio de uma manta aquecedora isolada, termicamente, com lã de vidro. A temperatura e a taxa de aquecimento são monitoradas por um controlador programável de temperatura.

Condensador CN-01

Utiliza-se um condensador de bolas (tipo refluxo) resfriado a água.

Agitador Mecânico AM-01

Utiliza-se um agitador mecânico com haste revestida em Teflon, com rolha de Teflon com anel de vedação de Viton e com pá de Teflon em forma de barco.

“Trap” de Segurança TS-01 e TS-02

São colocados dois “traps” de segurança em série para que os produtos leves da degradação do óleo perfluoropoliéter tipo Y sejam recolhidos e transferidos posteriormente para um cilindro. Estes “traps” devem ser resfriados à temperatura de $-195,8^{\circ}\text{C}$ utilizando-se nitrogênio líquido.

Cilindro de Transferência CT-01

Utiliza-se um cilindro de aço inoxidável 316 para transferência dos produtos leves retidos nos “traps” de segurança.

3.2.3 - Descrição da Operação

Preparação da Unidade

O reofervedor AQ-01 é alimentado com 1,02kg de óleo perfluoropoliéter tipo Y do resíduo, de aparência límpida e incolor, com viscosidade média de 750,8cSt, massa molar média de 5.000 g/mol e pH igual a 1; juntamente com 0,02kg (2% em peso) de catalisador anidro.

O reofervedor carregado é acoplado ao sistema de degradação. Resfria-se os “traps” de segurança a -178°C, com nitrogênio líquido. A válvula do cilindro de transferência deve estar fechada. Efetua-se o vácuo no sistema de degradação por meio da linha de vácuo e resfria-se o condensador de bolas com água corrente. Liga-se o agitador mecânico. Certifica-se que todas as válvulas estão abertas, menos a do cilindro de transferência.

Quando o medidor de vácuo indicar um valor de 30mmHg é acionado o sistema de aquecimento monitorado por um controlador de temperatura, que segue uma programação específica. A unidade, então, estará pronta para partida.

Partida da Unidade

A temperatura registrada no controlador de temperatura é a temperatura do óleo perfluoropoliéter tipo Y destilado.

A taxa de aquecimento deve ser muito bem controlada para que a viscosidade final esteja dentro das especificações.

O controle da taxa de aquecimento do óleo é dado na Tabela 7. A primeira rampa tem velocidade de aquecimento alta para que se alcance o mais rápido possível a temperatura de 250°C.

Tabela 7. Programa da taxa de aquecimento para degradação do óleo perfluoropoliéter tipo Y

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Taxa de aquec. (°C/min)
25 - 250	30	7,5
250	30	---

Quando a temperatura do óleo atingir 180°C, o catalisador, juntamente com frações mais leves do óleo, começam a refluxar. Um refluxo mais violento é notado a partir de 250°C quando realmente o óleo começa a degradar.

A degradação é controlada pela temperatura do óleo destilado e pelo tempo de reação. Esta é acompanhada pela medida de viscosidade e análises de absorção na região do infravermelho.

Após 60 minutos do início da reação cessa-se o aquecimento e o sistema é despressurizado. Quando o balão de degradação (refervedor) estiver a temperatura

ambiente, este é desacoplado do sistema. Posteriormente inicia-se a filtração do produto final.

Aquece-se o óleo a 100°C e filtra-se com papel de filtro com poros de diâmetro de 0,5µm . Obtém-se 0,56kg de óleo degradado. No papel de filtro fica retido 0,48kg de óleo e catalisador.

Frações leves dos “traps” de segurança TS-01 e TS-02

Os “traps” de segurança apresentam frações leves do óleo destilado. Existem dois tipos de frações. Um deles é gasoso à temperatura ambiente, o qual é transferido para um cilindro de aço inox. O outro é líquido a temperatura ambiente, sendo armazenado em um frasco plástico para análises.

Deve-se considerar que 0,48kg de óleo destilado fica retido no papel de filtro do sistema de degradação.

3.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 - Degradação do Óleo Perfluoropoliéter Tipo Y

3.3.1.1 - Verificação do Método de Degradação

Método Experimental

Este método é realizado no laboratório por meio de um sistema de degradação apresentado na Figura 9. Utiliza-se óleo FOMBLIN-Y 25/05 comercial. Os parâmetros da degradação do óleo comercial 25/05 estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros experimentais da degradação do óleo comercial 25/05.

Parâmetros	da	Degradação
Tempo de degradação		1h
Temperatura de aquecimento		250°C
Viscosidade inicial do óleo 25/05		250cSt
Volume da amostra		25.0mL
Massa da amostra		50,0g
Massa molar		3.200 g/mol
Taxa de aquecimento		descrita na Tabela 7
Tipo de catalisador		variável
% de catalisador		1 a 2 %

Após a degradação recolheu-se amostras de 20mL para determinar a viscosidade cinemática e a massa molar, que estão apresentados na Tabela 9, juntamente com o respectivo catalisador utilizado na degradação.

Tabela 9 . Valores das viscosidades e das massas molares das amostras com o respectivo catalisador.

Tipo de Catalisador	Viscosidade final (cSt)	Massa Molar (g/mol)
Sem catalisador	248 ± 20,0	3.190
Al ₂ O ₃	137 ± 20,0	2.500
AlCl ₃	27 ± 6,0	1.300
CaO	240 ± 20,0	3.150
NaF	235 ± 20,0	3.120
Sb ₂ O ₃	230 ± 20,0	3.099
SnO ₂	142 ± 20,0	2.550
TiO ₂	80 ± 6,0	2.020

Pelas medidas de viscosidade nota-se que o catalisador mais eficiente na degradação é o cloreto de alumínio, seguido do óxido de titânio, alumínio e estanho. Os outros catalisadores não apresentaram mudança significativa [28].

Portanto para o estudo da degradação do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado, deu-se ênfase aos seguintes catalisadores: AlCl₃, TiO₂ e Al₂O₃.

3.3.1.2- Degradação do Óleo Perfluoropoliéter Tipo Y Sintetizado Catalisada por AlCl_3 .

Quando se aquece o óleo perfluoropoliéter tipo Y, com 1% de AlCl_3 , a 250°C , verifica-se um vigoroso borbulhamento e refluxo do óleo, caracterizando, visualmente, a degradação do óleo.

A Figura 10 ilustra a curva de perda de massa do perfluoropoliéter tipo Y sintetizado catalisada por AlCl_3 em função do tempo. Pode-se observar que o óleo degradou ~90 % em dez minutos.

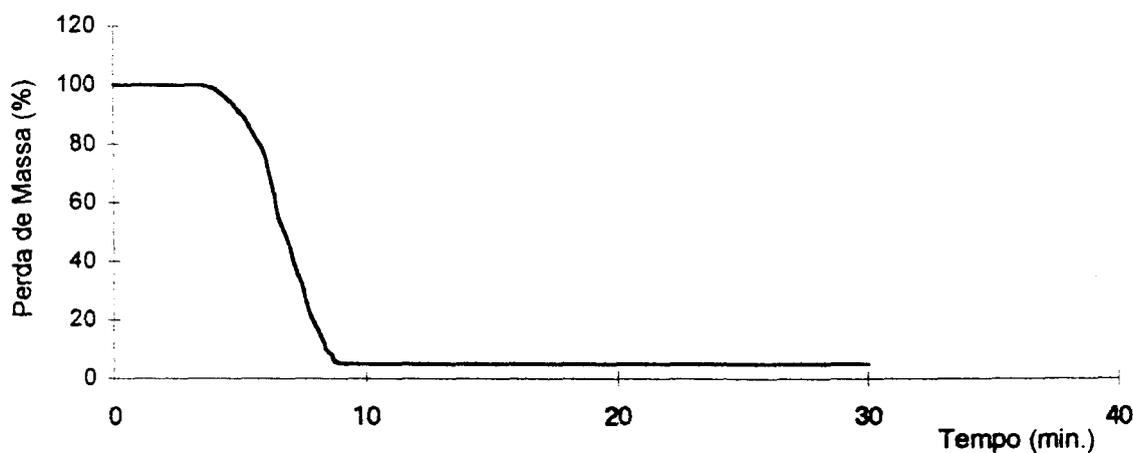


Figura 10. Degradação do Perfluoropoliéter tipo Y sintetizado catalisado por AlCl_3 (1% em peso) a 250°C .

Este comportamento deve-se à força do ácido de Lewis de poder induzir a reação de desproporcionamento intramolecular, não só em unidades acetais, mas em

unidades onde o ácido de Lewis AlCl_3 possa induzir uma carga diferencial nos dois átomos de carbono ao lado da quebra ($-\text{C}_\alpha-\text{C}_{\alpha+\delta}$) [24-26].

Comparando os espectros de absorção na região do infravermelho da amostra inicial (Figura 11) com a degradada com cloreto de alumínio (Figura 12), observa-se o aparecimento de bandas novas. Na amostra degradada (Figura 12) a banda entre 3500 e 4000cm^{-1} é típica de estiramento O-H hidroxila livre mais precisamente entre $3584 - 3650\text{cm}^{-1}$ representada por uma banda fina. As bandas entre $1750 - 2000\text{cm}^{-1}$ são típicas de estiramento $\text{C}=\text{O}$ encontradas em grupos terminais como COF e COOH , comprovando a degradação do óleo [29].

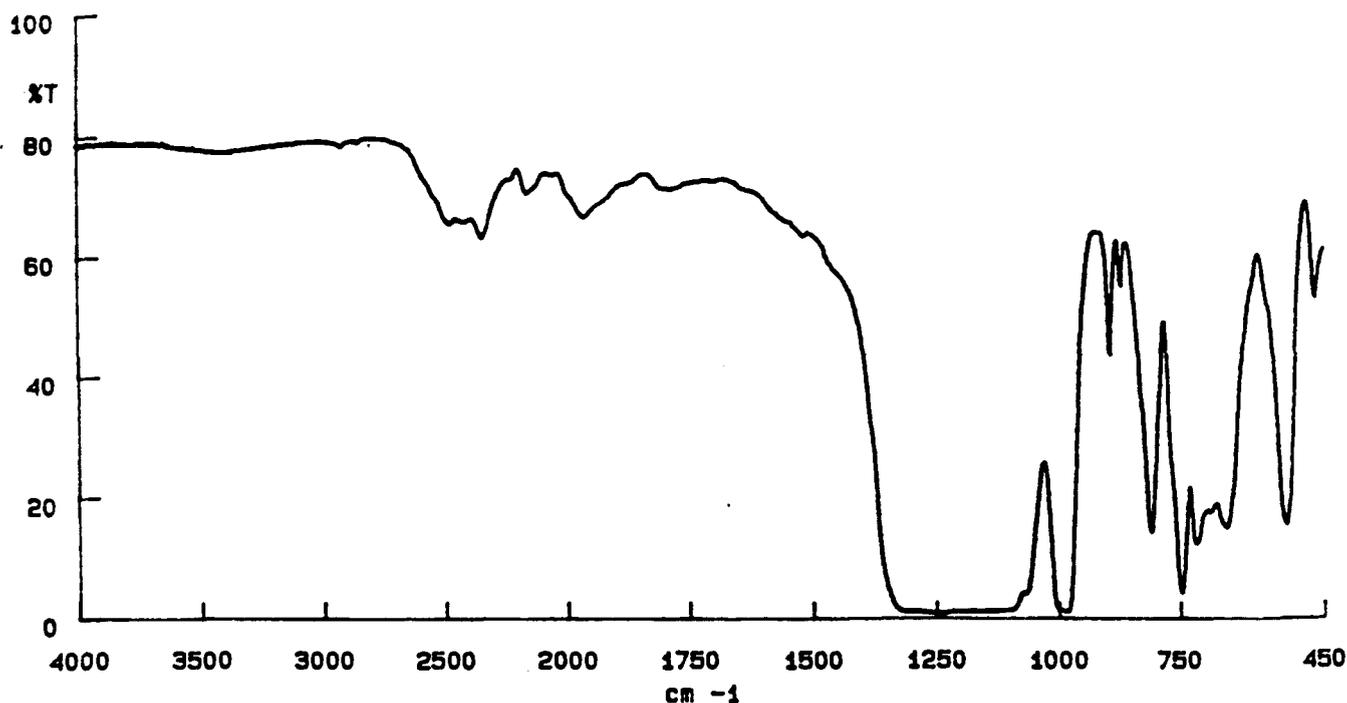


Figura 11. Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado (antes da degradação).

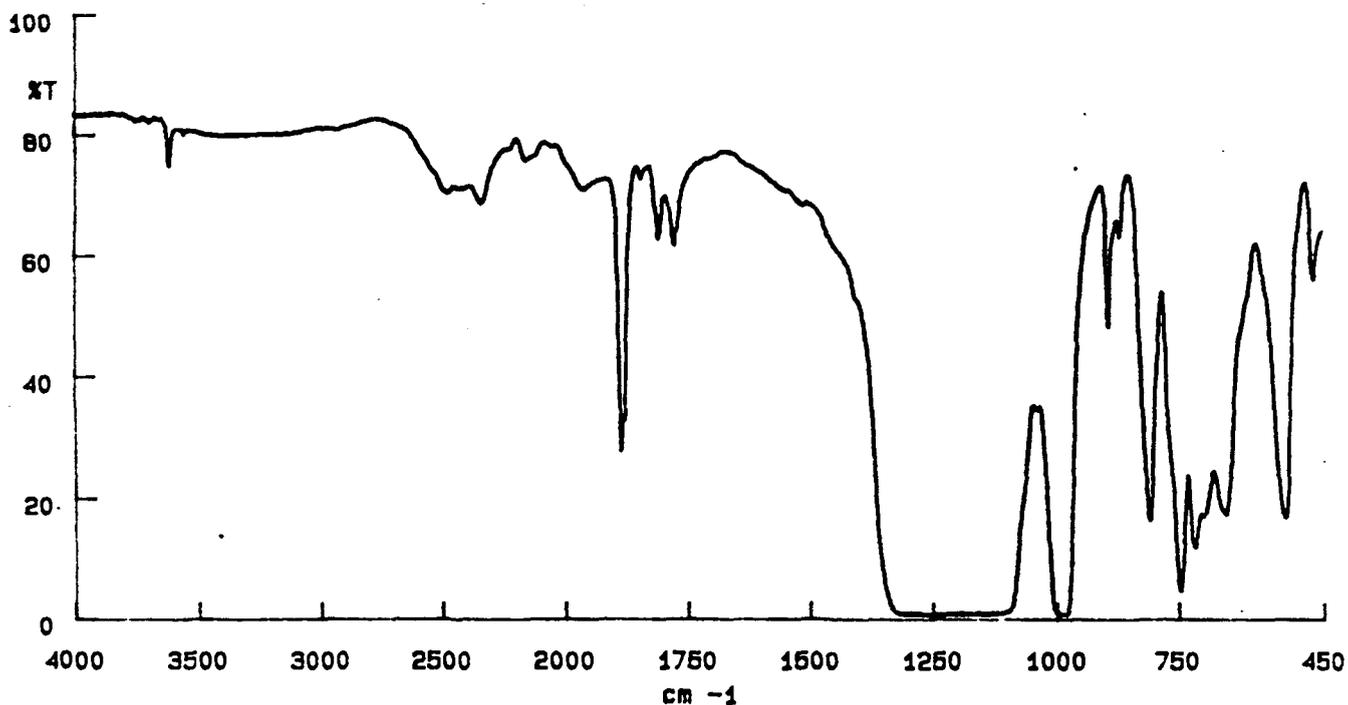
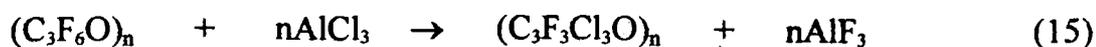


Figura 12. Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado degradado com 1% de AlCl_3

Técnicas termogravimétricas não foram utilizadas pois o cloreto de alumínio sublima a 180°C [30], temperatura esta menor que a temperatura de degradação do óleo perfluoropoliéter tipo Y.

Segundo Sianesi e Fontanelli [31], quando se aquece perfluoropoliéter tipo Y com cloreto de alumínio a 250°C , pode ocorrer a troca dos haletos cloro e flúor, como mostra a reação (15):



Esta reação (15) ocorre em menor porcentagem que a reação (Figura 8) principal da degradação [27], mas é uma reação bastante indesejável, já que produz certos tipos de freons que devem ser armazenados adequadamente, impossibilitando seu uso industrial.

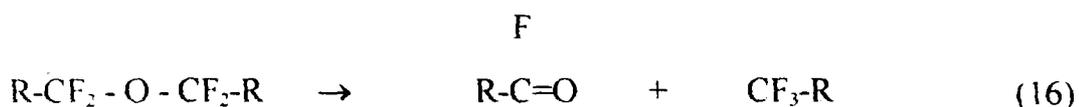
O cloreto de alumínio é o catalisador que mais degrada o óleo perfluoropoliéter tipo Y, mas é um composto altamente higroscópico e de difícil armazenagem. Sua reação com os perfluoropoliéteres fornece freons indesejáveis ao uso industrial e é um composto de custo elevado [26,31]. Por estes motivos o cloreto de alumínio foi descartado como catalisador a ser utilizado na degradação do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado.

3.3.1.3 - Degradação do Óleo Perfluoropoliéter Tipo Y Sintetizado Catalisada por Óxidos

Quando se aquece óleo perfluoropoliéter tipo Y em presença de óxidos como o Al_2O_3 , observa-se um refluxo do óleo, bem menos violento que no caso do $AlCl_3$, mas ainda característico de degradação do óleo.

Kasai e colaboradores[26] verificaram que a única degradação observada na presença de Al_2O_3 , após o período de indução, é atribuída à reação de desproporcionamento envolvendo unidades acetais (Figura 8).

O processo resulta na quebra da cadeia (16), na transformação do grupo final F₂CO (17), e na conversão do óxido para o haleto (18). O período de indução ocorre quando há a conversão do óxido em haleto[25].



A superfície de Al₂O₃ é suficientemente ácida para induzir a reação de desproporcionamento em setores onde unidades acetais são conseqüentemente quebradas a 250°C.

Quando se aquece o óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado com TiO₂, nota-se um refluxo do óleo, maior que no caso do Al₂O₃. Este comportamento se deve à força do ácido de Lewis [25].

Com as análises de absorção na região do infravermelho (Figuras 13 e 14) pode-se observar que realmente o perfluoropoliéter tipo Y sintetizado degrada na presença de óxidos, ocasionando o aparecimento de bandas com grupamento ácidos como -COF e COOH [29].

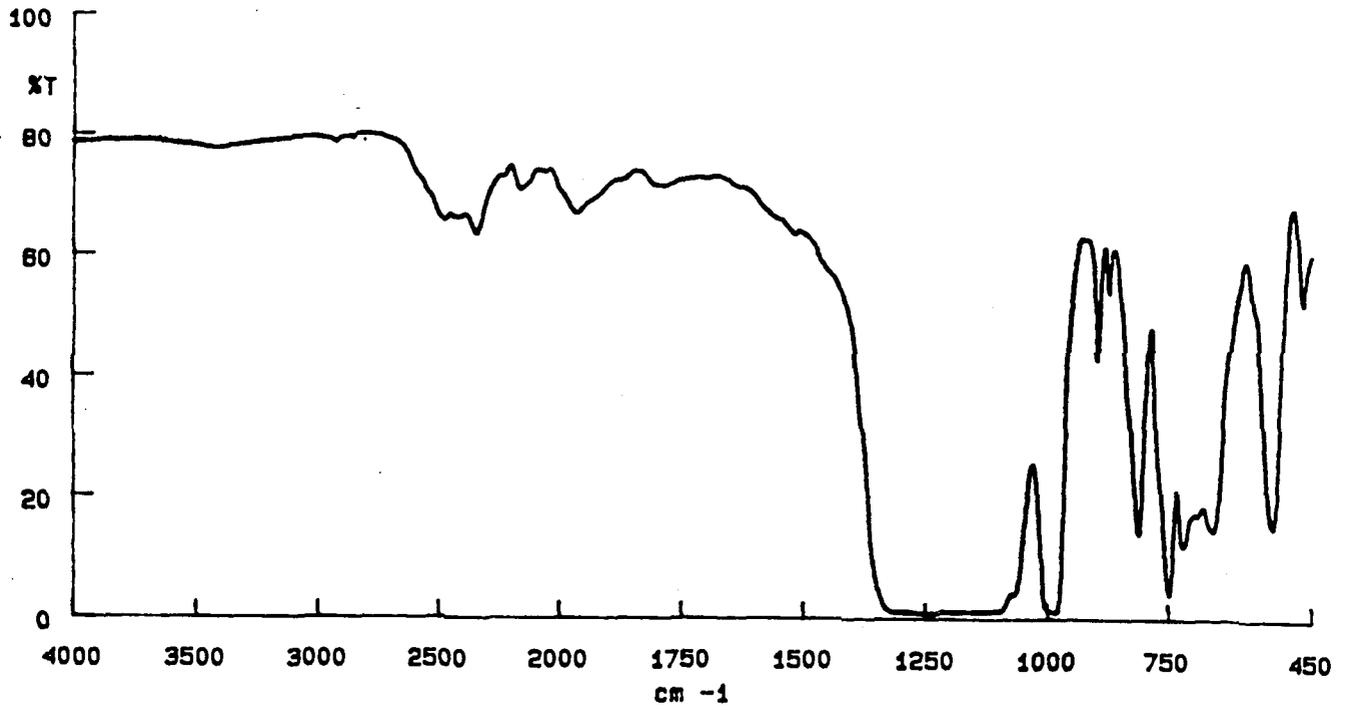


Figura 13. Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado (antes da degradação)

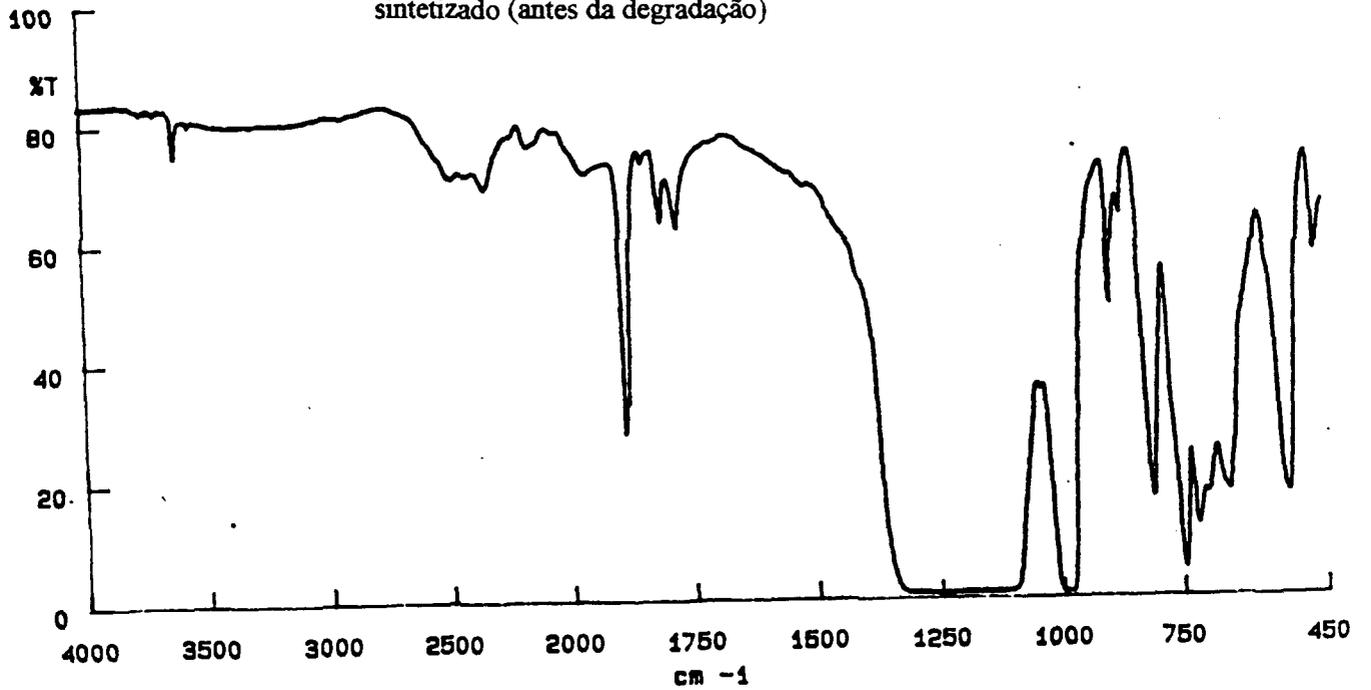


Figura 14. Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado (degradado com TiO₂)

Estes catalisadores são estáveis a altas temperaturas, sendo possível realizar análises termogravimétricas [31].

3.3.1.4 - Técnicas Termogravimétricas

Propriedades Térmicas

Uma propriedade excepcional dos perfluoropoliéteres é a estabilidade térmica alta comparada com os perfluorocarbonos. Mesmo durante a degradação térmica eles não formam resíduos.

O modelo termogravimétrico do perfluoropoliéter comparado com o PTFE (Teflon) bem como o comportamento em presença de oxigênio é apresentado na Figura 15. A taxa de perda de massa sob atmosfera inerte e em oxigênio, para o óleo de massa molar alta, são apresentados na Tabela 10 [24, 32].

Observa-se, na Figura 15, que a temperatura “Onset” (temperatura de início de decomposição) dos fluidos Y em atmosfera inerte é em torno de 300°C.

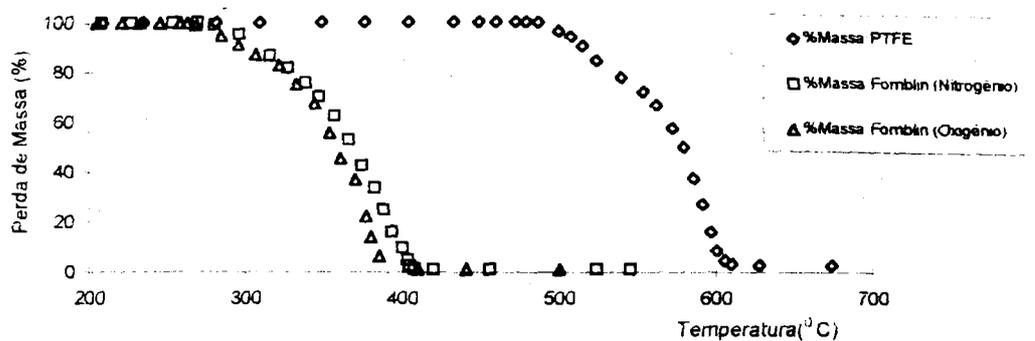


Figura 15. Comparação de Curvas Termogravimétricas; razão de aquecimento 3 °C/min.

Tabela 10. Taxa de decomposição do perfluoropoliéter tipo Y em atmosfera inerte e em presença de oxigênio

Temperatura (°C)	Perda de Massa em N ₂ (%)	Perda de Massa em O ₂ (%)
210	----	----
220	----	----
230	----	0,25
240	0,50	0,70
250	0,60	0,90
260	0,85	1,36
270	0,95	1,50
280	1,04	1,75
290	2,87	3,34
300	3,26	5,36

Na ausência de metais, o mecanismo de degradação dos perfluoropoliéteres é do tipo radical livre. A ligação C-C na cadeia é quebrada uma a uma, todas as macromoléculas são decompostas com liberação de produtos gasosos como: C_3F_6 , CF_3COF e COF_2 e são formadas quantidades equimolares sob condições inertes. As propriedades físicas da parte não decomposta permanecem inalteradas. Os produtos gasosos da decomposição são tóxicos e corrosivos na presença de umidade [10,24].

Compatibilidade dos perfluoropoliéteres com metais

A estabilidade térmica dos perfluoropoliéteres, à temperaturas maiores que $300^{\circ}C$, é fortemente afetada na presença de alguns metais. Certos metais como alumínio, titânio e estanho causam a degradação do óleo a $250^{\circ}C$. A degradação térmica foi minimizada na ausência de oxigênio. Então a degradação envolve uma superfície oxidada nos metais. Em análise de raio-X de fluorescência foi encontrada a presença de Al_2O_3 , TiO_2 e SnO_2 na superfície de alguns metais de Al, Ti e Sn depois do tratamento térmico[26]. O efeito de óxidos inorgânicos na degradação do perfluoropoliéter tipo Y em relação ao tempo, à temperatura constante de $250^{\circ}C$ é apresentado na Figura 16. Na Figura 17 o efeito dos óxidos é mostrado em relação a temperatura, com razão de aquecimento de $3^{\circ}C/min$.

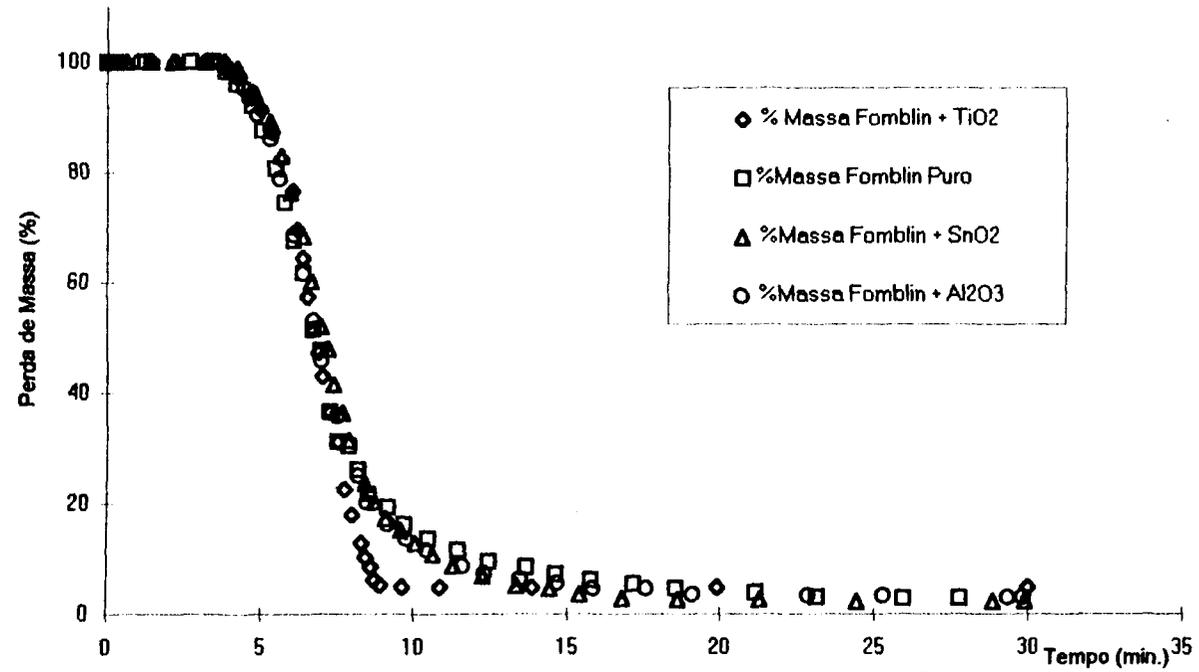


Figura 16. Efeito de óxidos na estabilidade do perfluoropoliéter tipo Y sintetizado. Comparação de curvas termogravimétricas. Razão de $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

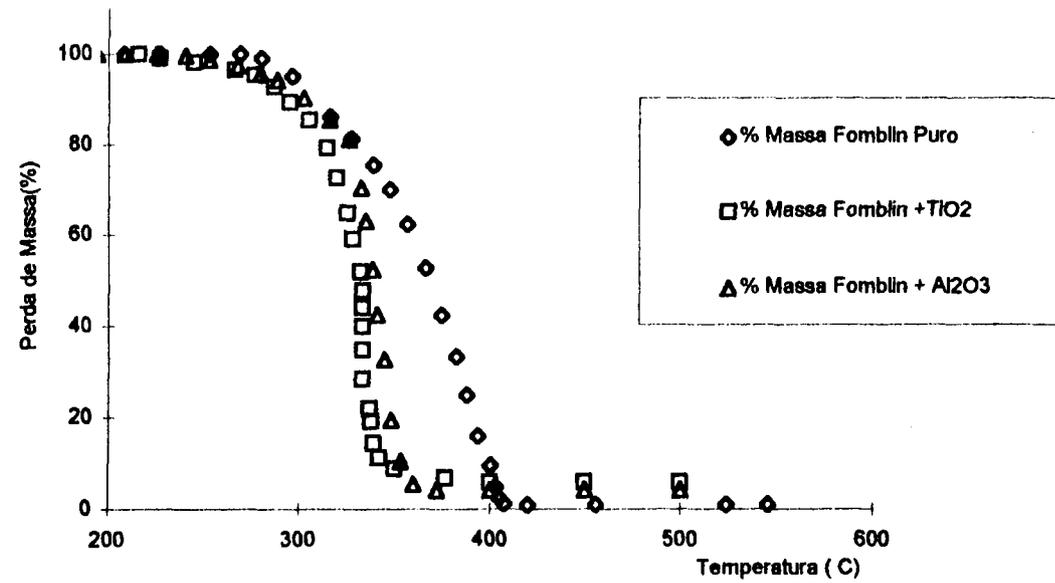


Figura 17. Efeito de óxidos na estabilidade térmica do perfluoropolímero tipo Y sintetizado. Comparação de curvas termogravimétricas. Razão 3 °C/min.

Analisando as curvas termogravimétricas da Figura 16, nota-se que o óxido que mais afeta a estabilidade do óleo perfluoropoliéter tipo Y é o TiO_2 , seguido do Al_2O_3 e do SnO_2 . As curvas termogravimétricas da Figura 17 mostram que o óleo perfluoropoliéter tipo Y puro começa a degradar por volta de $300^\circ C$, já em presença de Al_2O_3 degrada por volta de $260^\circ C$ e em presença de TiO_2 degrada em torno de $240^\circ C$, confirmando os resultados experimentais obtidos.

3.1.5 - Produção do Corte 25/05

A distribuição da massa molar do corte 25/05 do FOMBLIN-Y comercial [22] é apresentado na Figura 6. Com base nesta Figura pode-se obter as relações apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11. Relação entre a massa molar e a freqüência do corte 25/05 comercial retirados da literatura[22].

Massa Molar do Corte 25/05 Comercial (g/mol)	Freqüência do Corte 25/05 Comercial (%)
1.500	4
2.000	6
2.500	8
3.000	10
3.500	8
4.000	7
4.500	5
5.000	4

Analisando a Tabela 11, pode-se dizer que 18% do óleo FOMBLIN-Y 25/5 comercial, possui massa molar média de 2.000 g/mol, 25% do óleo possui massa molar média de 3.500 g/mol e 9% possui massa molar média de 5.000 g/mol.

Com base nos dados da literatura do corte 25/05 [22], nas Tabelas 4.6.11. nas Figuras 3 e 5 pode-se compor o óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado adequadamente para a obtenção do corte 25/05 sintetizado.

Para a obtenção do corte 25/05 sintetizado, utilizou-se as frações 1, 3 e 4 e o resíduo da destilação do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado.

Observando-se as Tabelas 4, 6 e 11, deve-se separar 18% da mistura das frações 1 e 3 do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado destilado, o restante utilizado na composição do corte 6/06 sintetizado, 25% da mistura da fração 4 com o resíduo degradado e 9% do resíduo.

Primeiramente deve-se separar 50% do resíduo para ser degradado com catalisador TiO_2 com rendimento de 55% (Figura 3). Após a degradação destes 50%, misturou-se a parte degradada com a quarta fração do óleo perfluoropoliéter tipo Y destilado. O processo de composição do corte 25/05 sintetizado está apresentado na Figura 18, com base na Tabelas 4, 6, 11 e 12.

Com esta composição consegue-se um rendimento (após o processo de fluoração) de 40% do corte 25/05 (Figura 3). Rendimento, este bastante satisfatório se comparado com a literatura que é de 25% [21].

Tabela 12. Relação da massa para composição do corte 25/05 do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado.

Número da Fração	Massa molar (g/mol)	Frequência (%)	Massa total da Fração (g)	Massa utilizada no corte 25/05 (g)	Massa restante (g)
1 e 3	2.000	18	36,6	36,6	0,0
4 + resíduo degradado	3.500	25	51,5	50,8	0,7
resíduo	5.000	9	29,7	18,3	11,4

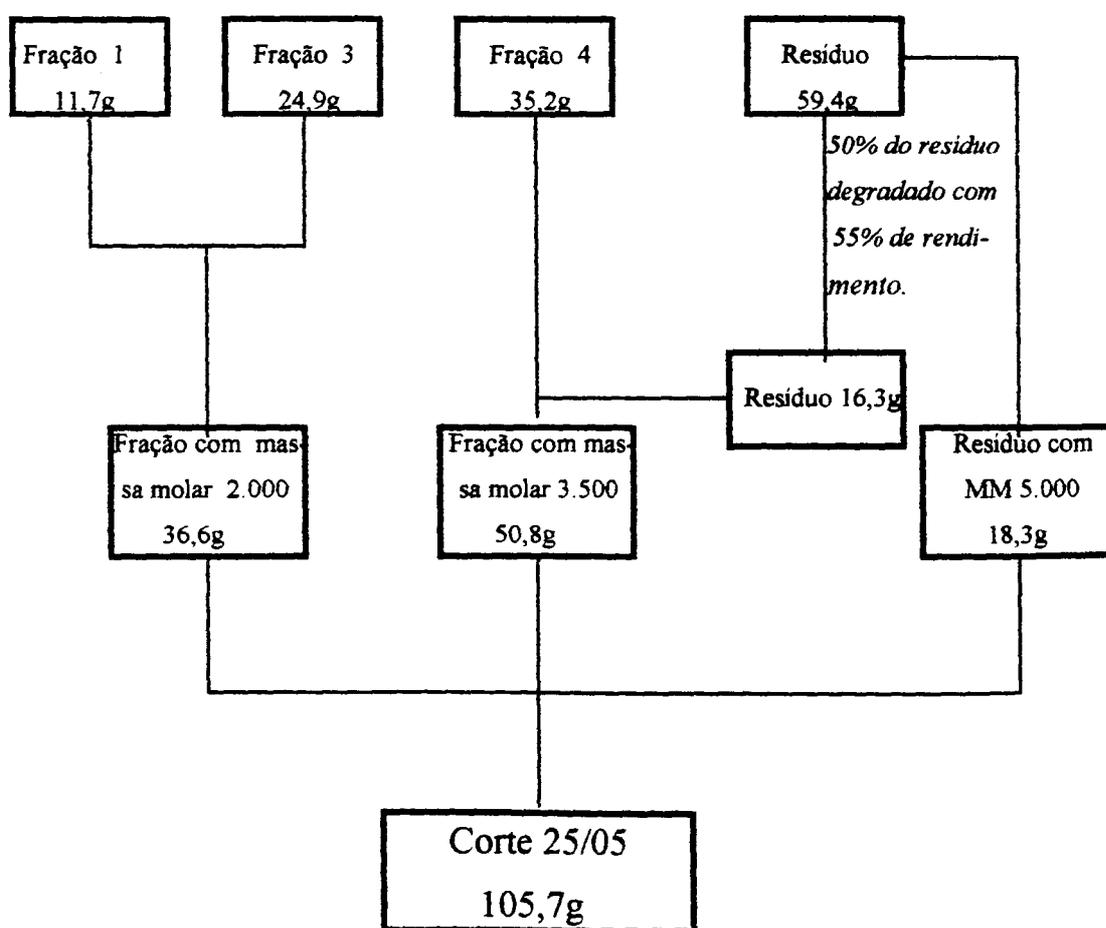


Figura 18. Fluxograma do Processo de Composição do Corte 25/05 do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado.

III-4 - CONCLUSÃO

O método de degradação do óleo perfluoropoliéter tipo Y pode ser utilizado para aumentar o rendimento do corte 25/05, utilizando como catalisador o dióxido de titânio, pois este é de fácil armazenagem e de baixo custo.

As análises termogravimétricas confirmaram os resultados experimentais realizados com os óxidos.

O sistema de degradação pode ser dimensionado para ser utilizado em uma planta piloto na produção do corte 25/05 do óleo perfluoropoliéter tipo Y sintetizado.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÃO FINAL

Com os resultados obtidos na destilação e degradação do PFPE foi possível fazer um projeto de concepção com o objetivo de futuramente montar uma planta piloto de produção dos vários cortes do PFPE .

Com o perfluoropoliéter sintetizado, em nossos laboratórios , foi possível obter uma carga para testá-lo em uma bomba de vácuo, comparando seu comportamento com o óleo comercial, obtendo-se bons resultados os quais foram publicados por Andrade e Silva e colaboradores [33], havendo compatibilidade com o UF_6 presente no sistema de vácuo conectado a uma bomba utilizada nos testes de qualidade do óleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FLAHAUT, J.; VIEL, C. The life and scientific of Henri Moissan. **J. Fluor. Chem.**, v. 33; p. 27-42, 1986.
- [2] GOLDWHITE, H. The Manhattan Project. **J. Fluor. Chem.**, v. 33, p. 109-131, 1986.
- [3] ABRÃO, A.; IKUTA, A.; WIRKNER, F.M.; SILVA, F.P. **Produção de Flúor Elementar no IPEN**, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo: 1981, (IPEN-INF).
- [4] LUGÃO, A.B. **Produção de Politetrafluoroetileno Mediante a Polimerização Induzida por Radiação Gama**. São Paulo: 1986. Dissertação de (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1986.
- [5] LUGÃO, A.B.; ANDRADE e SILVA, L.G.A.; OIKAWA, H. Perfluoropolyether production. III Hexafluoropropylene photooxidation and polymerization. In: IV MACROMOL. COLLOQ., October, 14-18, 1990, Gramado. **Abstrat...** Gramado, 1990. P.91.
- [6] SIANESI, D. Perfluoropolyethers from the photooxidation of fluoroolefins. **Am. Chem. Soc. Polym. Prep.**, v. 12; p. 411-419, 1971.
- [7] CAPORICCIO, G. Perfluoropolyether fluids: properties and applications. **J. Fluor. Chem.** v. 33; p. 314-20, 1986.
- [8] HIEMENENZ, P.C. **"Polymer Chemistry"**, New York, Marcel Dekker Inc., 1984.

- [9] ARAKAWA, K.; NAKANISHI, H.; MORISHITA, N.; SODA, T.; HAYAKAWA N.; YAGI, T.; MACHI, S. **Data on radiation Resistance of Lubricating Oil.** Japan Atomic Energy Research Institute, sept: 1987 (Jaeri-M 87-141).
- [10] MONTEDISON: **FOMBLIN-Y-VAC Fluorinated Fluids for Vacuum Industry**, Milano, 1978.
- [11] SIANESI, D.; PASETTI, A.; FONTANELLI, R.; BERNARDI, G. C.; CAPORICCIO, G. Perfluoropolyethers by photooxidation of fluoroolefins. **Chim. Ind.**, v.2, p. 206-222, 1973.
- [12] SIANESI, D.; PASETTI, A. & CORTI, C.. **Fluorinated oxygen containing acyl fluorides** . US. Pat 3, 442,942. May 6, 1969.
- [13] BARR, D.A.; FRANCIS, W.C.; HASZELDINE, R.N. **Nature**, v. 177; p. 785, 1956 apud SIANESI, D.; PASETTI, A.; FONTANELLI, R.; BERNARDI, G. C.; CAPORICCIO G. Perfluoropolyethers by photooxidation of fluoroolefins. **Chim. Ind.**, v.55, n.2, p. 206-222, 1973.
- [14] ROBERTS, H.L. **J. Chem.Soc.** 4538, 1964 apud SIANESI, D. PASETTI, A. ; FONTANELLI, R; BERNARDI, G. C.; CAPORICCIO G. Perfluoropolyethers by photooxidation fluoroolefins. **Chim. Ind.**, v.55, n. 2, p. 206- 222, 1973.
- [15] SIANESI, D. Sintesi e caratterizzazione di una nuova classe di fluidi inerti. **Chim. Ind.** ,v. 50, n. 2, p. 206-214, 1968.

- [16] ANDRADE e SILVA, L.G.; OIKAWA, H.; CAVALCANTE, J.S.; SILVA, R.G.; LUGÃO, A. B. Estudo da foto-polimerização do hexafluoropropileno na obtenção do perfluoropoliéter. In: II CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 05 a 08 de Outubro, 1993, São Paulo: ABPol. **Anais...** São Paulo: ABPol, 1993. V.2, p. 844-848.
- [17] ANDRADE e SILVA, L.G.; CAVALCANTE, J.; NUNES, M.; LUGÃO, A.B. Study of the hexafluoropropylene, photooxidation and polymerization. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON POLYMERS, 01 - 05, November, 1993, Cancun. **Anais...** Cancun, 1993.
- [18] BAKER, M. A.; HOLLAND, L.; LAURENSEN, L. The use of perfluoropolyether fluids in vacuum pumps. **Vacuum**, v. 21, p. 479-481, 1971.
- [19] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard method for distillation of petroleum products at reduced pressures**. Aug. 26, 1977. (ASTM D1160-77). In: 1980 ANNUAL book of ASTM standards, part 23: Petroleum Products and Lubricants. p. 597-607.
- [20] COPESP - **Procedimento de garantia de qualidade: Fases de execução e documentação de projeto**. São Paulo, 1988. (Apostila).
- [21] CAPORICCIO, G.; STEENROD, R.A. Properties and use of perfluoropolyether fluids for vacuum applications. **J. Vac. Sci. Technol.**, v. 15, n. 2, p. 775-778, 1978.
- [22] MARTELLINI, F. **Análise e caracterização do perfluoropoliéter**. São Paulo: 1993. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

- [23] DE PAOLI, M.A. **Polímeros: Estabilização e Degradação**. Campinas: Instituto de Química da UNICAMP, 1993. (Apostila).
- [24] VIOLA, G.; MARCHIONNI, G. & CAPORICCIO, G. **Process for preparing and functional perfluoropolyethers with controlled molecular weight**. Ausimont Spa, Italy. May, 23- 21051 A/84, 21052 A/85, 1984.
- [25] KASAI, PAUL H.. **Perfluoropolyethers: intramolecular disproportionation**. San Jose: IBM-Research Division Almaden Research Center, 1990. (Apostila).
- [26] KASAI, P.H; TANG, T.W & WHEELER, P. Degradation of perfluoropolyethers catalyzed by aluminium oxide. **Appl. Surf. Sci.**, v. 51, p. 201-211, 1991.
- [27] KASAI, P.H & WHEELER, P. Degradation of perfluoropolyethers catalyzed by aluminium chloride. **Appl. Surf. Sci.**, v. 52, p. 91-106, 1991.
- [28] LOPÉRGOLO, L.C.; ALFARO, E.F.; ANDRADE e SILVA, L.G.; LUGÃO, A.B. Degradação térmica de perfluoropoliéter catalisado por ácido de Lewis. In: II CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 05 - 08 de Outubro, 1993, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABPol, 1993. V.1, p. 307-312.
- [29] VENTURI, T.; TOSI, C. Spectroscopic studies on the carboxylic acids of some carbonyl fluoride telomers. **J. Mol. Struct.**, v.14, p. 293-302, 1972.
- [30] **PHYSICAL Constants of Inorganic Compounds**. In: WEAST, R.C. (ed.) **Handbook of Chemistry and Physics**, CRC, 1990.

- [31] SIANESI,D.; FONTANELLI,R. Perfluoropolyethers. Their structure and reaction with aluminium chloride . **Die Makromolekulare Chemie**, v.102, n. 2311, p. 115-124, 1967.
- [32] LOPÉRGOLO,L.C.; ALVIM, C.P.; ANDRADE e SILVA,L.G.; LUGÃO,A.B. Efeito catalítico de metais na estabilidade térmica do perfluoropoliéter. In: III CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 30 de Outubro - 02 de Novembro, 1995, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: ABPol, 1995. V. 1, p. 313-316.
- [33] ANDRADE e SILVA, L.G.; LUGÃO, A.B.; DIAS, D.B.; SILVA, R.G.; LOPÉRGOLO, L. C.; GHILARDI, E.; CASTRO, A. R. M. Estudio de la foto-polimerización del hexafluoropropileno para la síntesis del perfluoropoliéter. **Información Tecnológica**, in press.