

UTILIZAÇÃO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO PERFLUOROPOLIÉTER

LEONARDO G. ANDRADE E SILVA, HIROSHI OIKAWA,
PAULO ROGÉRIO R. CAMACHO, ADEMAR B. LUGÃO

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - IPEN/CNEN-SP
TRAVESSA R, 400 - CIDADE UNIVERSITÁRIA - SÃO PAULO-SP

INTRODUÇÃO

Os perfluoropoliéteres (PFPE) são misturas de polímeros lineares, que possuem excelentes propriedades químicas e físicas e inúmeras aplicações estratégicas como lubrificantes.

A presença de átomos de flúor, altamente eletronegativos, ligados a grupos -C-C- ao longo da cadeia molecular, assegura ao PFPE alta estabilidade química e térmica. A presença de oxigênio intercalado no esqueleto carbônico torna-o líquido em uma ampla faixa de temperatura. Conseqüentemente, estes fluidos apresentam um desempenho excepcional como lubrificantes ou fluidos hidráulicos, sendo muitas vezes a solução de problemas tecnológicos difíceis, minimizando custos de manutenção e garantindo a integridade de maquinárias por tempo prolongado.

O perfluoropoliéter, conhecido comercialmente como Fomblin, não é produzido no Brasil, sendo importado a custos elevados; seu preço FOB chega a US\$ 800,00/kg.

O processo de produção do PFPE envolve diferentes etapas, as quais podem ser descritas simplificadaamente pela seguinte seqüência:

- a) pirólise do clorodifluorometano (R-22) para produzir tetrafluoroetileno (TFE);
- b) purificação do TFE;
- c) pirólise do TFE para produzir hexafluoropropileno (HFP);
- d) foto-oxidação e polimerização do HFP para produzir PFPE;
- f) degradação do PFPE;
- g) fluoração do PFPE;
- h) destilação dos vários cortes do PFPE;
- i) caracterização dos produtos finais.

Neste trabalho estudou-se a síntese dos monômeros TFE e HFP considerando a variação de vários parâmetros envolvidos na reação de pirólise que são: temperatura, tempo de contato, pressão e velocidade de fluxo, visando um alto rendimento destes monômeros. O HFP uma vez obtido e purificado por destilação fracionada foi submetido a uma foto-oxidação e polimerização a baixa temperatura utilizando a radiação ultravioleta.

PARTE EXPERIMENTAL

O processo de obtenção do monômero tetrafluoroetileno foi desenvolvido a partir da pirólise do clorodifluorometano. O R-22 foi pirolisado em um reator vertical de platina em forma de espiral de 2,5mm de diâmetro interno e 1,5m de comprimento, aquecido a temperatura entre 700 e 980°C, nas pressões de 1,1kg/cm² a 1,5kg/cm², com tempos de contato de 0,1 a 0,8 segundos. Os produtos de pirólise foram enviados por meio de um compressor ao sistema de destilação fracionada a baixa temperatura

10 a 30°C) para purificação do TFE. O TFE uma vez puro foi armazenado sob cuidados especiais e completamente isento de oxigênio.

Para obtenção do HFP submeteu-se o TFE a uma pirólise em um reator de aço inox 304, com diâmetro interno de 2,5mm e comprimento de 400mm. As pirólises foram realizadas a temperatura de 600°C a 760°C, pressão de 0,12MPa e 0,13MPa e velocidade de fluxo de 14430cm²/min. O tempo de contato da mistura gasosa durante o processo foi de 0,6 segundos. Foram obtidos TFE não reagido, HFP, octafluorociclobutano (OFCB) e quantidades mínima de outros perfluorocarbonos. Tais produtos foram identificados por cromatografia gasosa e espectrometria de massa. O HFP obtido, foi separado dos outros gases por meio da destilação fracionada a baixa temperatura. Deste modo obteve-se o HFP 99% puro. A pureza deste monômero foi checada por cromatografia gasosa.

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo a gás, modelo CG-500A, com uma coluna de "Porapak Q", usando um detector de condutividade térmica e o hidrogênio como gás de arraste.

Posteriormente, o HFP puro foi levado ao sistema de foto-oxidação e polimerização seguindo o procedimento experimental descrito por Sianesi e colaboradores, ligeiramente modificado, utilizando a radiação ultravioleta. Como fonte de radiação ultravioleta foram utilizadas dois tipos de lâmpadas de vapor de mercúrio, uma de iluminação comercial sugerida por Paoli e Rodrigues e outra da Hanau tipo TQ-150. Foram feitas análises de espectroscopia infravermelho bem como determinação da viscosidade do perfluoropoliéster obtido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No caso da pirólise do R-22 para obtenção do TFE, o maior rendimento em TFE foi obtido ao operar o sistema a uma pressão constante perto da atmosférica (1,2kg/cm²), temperatura de 900°C e vazão de 440g/h. Nestas condições observou-se uma alta conversão de R-22 em TFE (68%) e um rendimento em TFE de 94% com uma baixa formação de subprodutos.

Na pirólise do TFE a 760°C obteve-se uma conversão de 94% de TFE e um rendimento de 90% em HFP.

Na foto-oxidação e polimerização do HFP obteve-se uma mistura polimérica bastante viscosa, transparente e com forte cheiro ácido. Os espectros infravermelhos deste produto polimérico foram todos coincidentes para os diferentes casos estudados. Os perfluoropoliésteres mostraram absorções em 5,25μ (1897cm⁻¹), e 5,6μ (1781cm⁻¹) explicando o caráter ácido do produto. A absorção em 5,25μ é atribuída ao grupo fluorado ácido -COF e em 5,6μ ao grupo carboxílico -COOH provavelmente formado pela hidrólise do grupo -COF em contato com a umidade do ar.

Comparando-se os resultados da foto-oxidação e polimerização nas mesmas condições experimentais, diferindo apenas na fonte ultravioleta, observa-se que a viscosidade do perfluoropoliéster, ao utilizar a lâmpada da Hanau, é ligeiramente menor (856cSt) do que a obtida ao utilizar a lâmpada indicada por Paoli (980cSt). Pode-se concluir que o perfluoropoliéster bruto, obtido em ambos casos estudados, possui características boas para ser utilizado nas etapas subsequentes do processo de obtenção do perfluoropoliéster.