

ATENÇÃO

O ORIGINAL DESTE ÍTEM NÃO FORNECE CONDIÇÕES
PARA OBTER UMA CÓPIA DIGITALIZADA COM
MELHOR QUALIDADE



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**INIBIÇÃO DAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO E DE
DESPROPORCIONAMENTO, EXOTÉRMICAS E EXPLOSIVAS,
DO MONÔMERO TETRAFLUOROETILENO**

ESPERIDIANA AUGUSTA BARRETOS DE MOURA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Aplicações.**

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

**São Paulo
1999**

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

**INIBIÇÃO DAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO E DE
DESPROPORCIONAMENTO, EXOTÉRMICAS E EXPLOSIVAS,
DO MONÔMERO TETRAFLUOROETILENO**

ESPERIDIANA AUGUSTA BARRETOS DE MOURA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do Grau de Mestre
em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear -
Aplicações.**

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

SÃO PAULO
1999



577.1
M929 i

577.1
M929 i

Aos meus pais:

Emanuel José de Moura “in memoriam”

Maria da Glória Barreto de Moura

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva pela seriedade e dedicação com que orientou o presente trabalho, pela amizade sempre demonstrada em todos os momentos, pela paciência, pelo seu espírito de companheirismo, pela compreensão e enorme incentivo para que este trabalho se concretizasse. Com carinho, os meus sinceros agradecimentos.

Ao mestre e amigo MSc. Ademar Benévolo Lugão, que me orientou desde os primeiros passos na atividade científica, transmitindo sempre confiança, conhecimentos técnicos, a minha eterna gratidão pela co-orientação, ensinamentos, estímulo, contribuição em todas as circunstâncias que envolveram este trabalho e sobretudo, amizade.

Ao Chefe do Departamento de Aplicações na Engenharia e na Indústria do IPEN, Wanderley de Lima, pela compreensão, interesse demonstrado e indispensável suporte técnico e financeiro, sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.

Ao Dr. Roberto Fúlfaro, Diretor de Aplicações de Técnicas Nucleares do IPEN pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Centro Tecnológico da Marinha (CTMSP) pelo apoio financeiro e suporte técnico, durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

À MSc. Angela Regina Mattos de Castro pelo incentivo, dedicação, amizade e profissionalismo com que se empenhou para a viabilização de recursos financeiros e suporte técnico os quais possibilitaram a realização de boa parte do trabalho experimental.

Ao Pesquisador Geraldo Alves Pereira do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAN-CTMSP) pelas análises de espectroscopia de absorção na região infravermelho e determinação da viscosidade das amostras de terpenos.

À MSc. Celia Marina Napolitano a quem sou eternamente grata pelas valiosas sugestões e colaboração na redação desta dissertação, sobretudo pelo carinho e amizade, por estar sempre presente durante a realização deste trabalho, incentivando-me nos momentos difíceis e compartilhando das conquistas e dos avanços obtidos.

À Dra. Leila Figueiredo de Miranda, os meus sinceros agradecimentos, pelo carinho, extrema dedicação, amizade, e pelo seu enorme espírito de cooperação, não medindo esforços em ajudar-me, mesmo nos finais de semana, fazendo sugestões construtivas para a elaboração das figuras e gráficos que ilustram este trabalho. O meu muito obrigada também por sua contribuição técnica.

Ao técnico Júlio Evangelista de Paiva pelo auxílio nos trabalhos de laboratório e pela amizade demonstrada.

Ao MSc. Wilson Aparecido Calvo por sua valiosa colaboração e sugestões no projeto dos reatores de polimerização.

Ao Eng. Carlos Gaia da Silveira e à Eng. Elizabeth Sebastiana Ribeiro Somessari, responsáveis pela operação da fonte de irradiação, pela colaboração na irradiação das amostras.

À Flávio Quarenta pelo estímulo, carinho e dedicação.

À Dra. Luci Diva Brocardo Machado responsável pelo laboratório de análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) pelas análises.

Ao Dr. Eddy Segura Pino por sua valiosa colaboração e sugestões.

Ao técnico Djalma Batista Dias pela sua colaboração nas análises de DSC.

À MSc. Selma Barbosa Jacomis (IPT) pelas análises de espectroscopia de absorção na região infravermelho das amostras de polímero.

Aos desenhistas-projetistas Cláudio Botelho e José Jorge Ambiel pela colaboração no projeto dos reatores de polimerização.

Aos técnicos Vladimir Lepki e Wilson Aparecido Bruzinga pela colaboração na confecção das fotos.

Às Secretárias Sandra Regina Filgueiras e Fernanda Alves de Oliveira e ao Secretário Marcos Cardoso da Silva, sempre dispostos a cooperar, pela paciência e espírito de cooperação demonstrados.

Aos colegas do Departamento de Aplicações na Engenharia e na Indústria do IPEN e a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABELAS	x
SIGLAS E ABREVIATURAS.....	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações gerais	1
1.2 Objetivos	5
1.3 Justificativa do trabalho	5
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	8
2.1 Tetrafluoroetileno	8
2.1.1 Propriedades físicas	8
2.1.2 Propriedades químicas	9
2.1.3 Características explosivas	11
2.2 Hidrocarbonetos terpenos	14
2.3 Polimerização do TFE	14
2.3.1 Considerações gerais	14
2.3.2 Radiação ionizante	15
2.3.2.1 Efeito fotoelétrico	17
2.3.2.2 Efeito Compton	17
2.3.2.3 Produção de pares	18
2.3.2.4 Radiação ionizante de interesse para a química de polímeros	18
2.3.2.4.1 Raios gama	19
2.3.2.5 Eventos primários da radiação ionizante	20
2.3.3 Polimerização do TFE induzida por radiação	22
2.3.3.1 Iniciação da polimerização	23

2.3.3.2	Propagação da polimerização	24
2.3.3.3	Terminação da polimerização	25
2.3.4	Efeito gel ou efeito Trommsdorf	26
2.3.5	Efeito da temperatura	27
2.3.6	Pós-polimerização	27
2.3.7	Efeito da radiação sobre os polímeros	28
3	PARTE EXPERIMENTAL	30
3.1	Introdução	30
3.2	Materiais, equipamentos e instrumentação associada	32
3.2.1	Monômero TFE	32
3.2.2	Hidrocarbonetos terpenos	32
3.2.3	Dióxido de carbono e nitrogênio	33
3.2.4	Sílica Gel	33
3.2.5	Manômetros	33
3.2.6	Bomba de vácuo	34
3.2.7	Medidor de vácuo	34
3.2.8	Rotâmetro	34
3.2.9	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	35
3.2.10	Espectrofotômetro	35
3.2.11	Cromatógrafo a gás	36
3.2.12	Viscosímetro	36
3.2.13	Seringas volumétricas	36
3.2.14	Reatores de polimerização	37
3.2.14.1	Dimensionamento do reator de polimerização do TFE gasoso	37
3.2.14.2	Dimensionamento do reator de polimerização do TFE líquido	38
3.2.14.3	Formato dos reatores de polimerização do TFE gasoso e líquido	39
3.2.14.4	Acessórios dos reatores de polimerização	40
3.2.15	Fonte de irradiação	42

3.2.15.1 Dosimetria e calibração da fonte de ^{60}Co	43
3.3 Procedimento experimental	43
3.3.1 Ensaios preliminares	46
3.3.2 Ensaios de polimerização e estabilização do TFE gasoso	47
3.3.2.1 Polimerização e estabilização do TFE gasoso sem terpeno	47
3.3.2.2 Polimerização e estabilização do TFE gasoso contendo terpeno	47
3.3.3 Ensaios de polimerização e estabilização do TFE líquido.....	50
3.3.3.1 Polimerização e estabilização do TFE líquido sem tepeno	50
3.3.3.2 Polimerização e estabilização do TFE líquido contendo terpeno	50
3.3.4 Remoção do inibidor terpeno contido no TFE	53
3.3.4.1 Procedimento	54
3.3.5 Análises	55
3.3.5.1 Cromatografia gasosa	55
3.3.5.2 Espectroscopia de absorção na região infravermelho	55
3.3.5.3 Medidas de viscosidade	56
3.3.5.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1 Interação da radiação gama com os terpenos	58
4.2 Eficiência dos terpenos na estabilização do TFE	60
4.2.1 Estabilização do TFE gasoso	60
4.2.2 Estabilização do TFE líquido	69
4.3 Polimerização do TFE	77
4.3.1 Identificação do polímero	78
4.3.1.1 Cor, odor e textura	78
4.3.1.2 Espectroscopia de absorção na região infravermelho	79
4.3.1.3 Massa molar média do PTFE	80
4.3.1.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	82
4.3.2 Estudo da influência da taxa de dose, dose total, tempo de	

pós-polimerização e temperatura inicial de irradiação	83
4.3.2.1 Influência da taxa de dose	83
4.3.2.2 Influência da dose total e do tempo de pós-polimerização	84
4.3.2.3 Influência da temperatura inicial de irradiação	87
4.4 Eficiência da sílica gel na absorção do terpeno contido no TFE	88
5 CONCLUSÕES	91
6 APÊNDICES	93
6.1 Apêndice 1 - Comportamento da Pressão Interna do Reator de Polimerização do TFE Gasoso em Função do Tempo de Irradiação para os Ensaios Ilustrados na Figura 6	93
6.2 Apêndice 2 - Comportamento da Pressão Interna do Reator de Polimerização do TFE Gasoso em Função do Tempo de Irradiação para os Ensaios Ilustrados na Figura 7	96
6.3 Apêndice 3 - Comportamento da Pressão Interna do Reator de Polimerização do TFE Gasoso em Função do Tempo de Irradiação para os Ensaios Ilustrados na Figura 8	98
6.4 Apêndice 4 - Comportamento da Pressão Interna do Reator de Polimerização do TFE Gasoso em Função do Tempo de Irradiação para os Ensaios Ilustrados na Figura 9	101
6.5 Apêndice 5 - Comportamento da Pressão Interna do Reator de Polimerização do TFE Gasoso em Função do Tempo de Irradiação para os Ensaios Ilustrados na Figura 10	103
6.6 Apêndice 6 - Comportamento da Pressão Interna do Reator de Polimerização do TFE Líquido em Função do Tempo de Irradiação para os Ensaios Ilustrados Na Figura 13	105
6.7 Apêndice 7 - Comportamento da Pressão Interna do Reator de Polimerização do TFE Líquido em Função do Tempo de Irradiação para os Ensaios Ilustrados na Figura 14	106
6.8 Apêndice 8 - Comportamento da Pressão Interna do Reator de Polimerização do TFE Líquido e da Temperatura Inicial de Irradiação	

<i>em Função do Tempo de Irradiação para os Ensaios Ilustrados na Figura 15</i>	107
6.9 Apêndice 9 - Porcentagens Mínimas e Máximas de TFE Convertido em PTFE para os Ensaios realizados com o TFE Gasoso Ilustrados na Figura 22	108
6.10 Apêndice 10 - Porcentagens Mínimas e Máximas de TFE Convertido em PTFE para os Ensaios realizados com o TFE Líquido Ilustrados na Figura 23	110
6.11 Apêndice 11 - Comportamento da Pressão Interna do Reator de Polimerização do TFE Líquido em Função do Tempo de Irradiação para os Ensaios Ilustrados na Figura 24	112
6.12 Apêndice 12 - Comportamento da Pressão Interna do Reator de Polimerização do TFE Líquido em Função do Tempo de Irradiação para os Ensaios Ilustrados na Figura 25	114
6.13 Apêndice 13 - Comportamento da Pressão Interna do Reator de Polimerização do TFE Líquido em Função do Tempo de Irradiação para os Ensaios Ilustrados na Figura 26	115
7 ANEXOS	116
7.1. Anexo 1 - Reator de Polimerização do TFE Gasoso	116
7.2. Anexo 2 - Reator de Polimerização do TFE Líquido	117
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1	- Esquema simplificado do sistema de recolhimento do TFE e preparação das amostras para a irradiação	45
FIGURA 2	- Reator de polimerização do TFE gasoso	48
FIGURA 3	- Reator de polimerização do TFE líquido	52
FIGURA 4	- Espectro de absorção na região infravermelho da amostra da mistura de terpenos não irradiada	59
FIGURA 5	- Espectro de absorção na região infravermelho da amostra da mistura de terpenos irradiada com 7,5kGy	59
FIGURA 6	- Pressão em função do tempo para o TFE gasoso sem terpeno irradiado sob diferentes condições de taxa de dose, pressão e temperatura iniciais	61
FIGURA 7	- Pressão em função do tempo de pós-polimerização para o TFE gasoso sem terpeno, irradiado à 388 Gy/h, temperatura e pressão iniciais de irradiação indicadas na Figura	62
FIGURA 8	- Pressão em função do tempo para o TFE gasoso sem terpeno e contendo 0,1% e 1,0% de terpeno irradiado à 388 Gy/h, temperatura inicial de 24^oC e pressões iniciais indicadas na Figura	63

- FIGURA 9** - Pressão em função do tempo de irradiação para o TFE gasoso sem terpeno e contendo 0,1% de dipenteno, irradiado à temperatura inicial de -68°C 64
- FIGURA 10** - Pressão em função do tempo de irradiação para o TFE gasoso sem terpeno e contendo 0,1% de terpinoleno à temperatura inicial de irradiação de -50°C 65
- FIGURA 11** - Cromatograma do TFE gasoso sem terpeno antes da irradiação 68
- FIGURA 12** - Cromatograma do TFE gasoso sem terpeno após 424Gy de radiação gama à taxa de 107 Gy/h e 24h de pós-polimerização 68
- FIGURA 13** - Pressão em função do tempo de irradiação para o TFE líquido e gasoso sem terpeno, à 424 Gy/h e temperatura inicial de irradiação de -50°C 70
- FIGURA 14** - Pressão em função do tempo de irradiação para o TFE líquido sem terpeno à 429 Gy/h, temperatura e pressão iniciais de irradiação de -74°C e $2\text{ kgf/cm}^2\text{abs.}$, respectivamente 71
- FIGURA 15** - Pressão e temperatura em função do tempo de irradiação para o TFE líquido com 0,1% de terpinoleno à taxa de dose de 429 Gy/h 72
- FIGURA 16** - Fórmula estrutural dos hidrocarbonetos terpenos: terpinoleno, dipenteno e α -pineno, utilizados no estudo da estabilização do

TFE	73
FIGURA 17 - Cromatograma do TFE líquido sem terpeno antes da irradiação	76
FIGURA 18 - Cromatograma do TFE líquido sem terpeno após 424Gy de radiação gama à taxa de dose de 424 Gy/h e 22h de pós-polimerização	76
FIGURA 19 - Espectro de absorção na região infravermelho do PTFE apresentado na literatura	79
FIGURA 20 - Espectro de absorção na região infravermelho do PTFE obtido após 424Gy de radiação gama à 306 Gy/h e 22h de pós-polimerização	80
FIGURA 21 - Curva obtida por análise de DSC para a amostra de PTFE proveniente da polimerização do TFE líquido, submetido à 424Gy de radiação gama e 22 horas de pós-polimerização	83
FIGURA 22 - Curvas da conversão em função da dose total para os ensaios realizados com o TFE gasoso sem terpeno	86
FIGURA 23 - Curvas da conversão em função da dose total para os ensaios realizados com o TFE líquido sem terpeno	87
FIGURA 24 - Curvas da pressão em função do tempo de irradiação para o TFE líquido sem terpeno à 388 Gy/h, pressão e temperatura	

iniciais de irradiação indicadas na Figura	88
FIGURA 25 - Pressão em função do tempo de irradiação para o TFE líquido sem terpeno e com 1,0% de terpinoleno, tratado com sílica gel; ambos à 429 Gy/h e temperatura inicial de irradiação de -74°C	89
FIGURA 26 - Curvas da conversão em função do tempo de pós-polimerização para o TFE líquido sem terpeno e contendo 1,0% de terpinoleno, tratado com sílica gel antes da irradiação; nas condições indicadas na Figura	90

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1	- Termoplásticos e elastômeros do TFE de interesse comercial	3
TABELA 2	- Propriedades físico-químicas do TFE	10
TABELA 3	- Condições experimentais para os ensaios do TFE gasoso	48
TABELA 4	- Condições experimentais para os ensaios do TFE líquido	51
TABELA 5	- Composição e concentração dos produtos gasosos das amostras de TFE gasoso sem terpeno antes e após a irradiação	67
TABELA 6	- Composição e concentração dos produtos gasosos das amostras de TFE gasoso contendo terpeno antes e após a irradiação	67
TABELA 7	- Composição e concentração dos produtos gasosos das amostras de TFE líquido antes e após a irradiação	74
TABELA 8	- Composição e concentração dos produtos gasosos das amostras de TFE líquido contendo terpeno antes e após a irradiação	75

SIGLAS E ABREVIATURAS

Siglas e/ou Abreviaturas	Denominação
Q_{fg}	- Calor de formação para gás ideal (25°C, ΔH , KJ/mol);
Q_p	- Calor de polimerização para PTFE sólido (20°C, ΔH , KJ/mol);
DSC	- Calorimetria exploratória diferencial;
C_p	- Capacidade calorífica à pressão constante (cal/gmol K);
C	- Carbono;
R -22	- Clorodifluorometano;
Conc.	- Concentração;
k	- Condutividade térmica (30°C, mW/m.K, onde K = graus Kelvin);
ϵ	- Constante dielétrica (28°C);
%C; Conv.(%)	- Conversão do TFE em PTFE (em porcentagem);
C.G.	- Cromatografia gasosa;
ρ_r	- Densidade relativa do gás (101,325KPa, 20°C, Ar = 1);
ρ_g	- Densidade absoluta do gás (101,325KPa, 20°C);
ρ_c	- Densidade crítica (g/ml);
ρ_L	- Densidade do líquido (°C, g/ml);
G_{F298}	- Energia livre de Gibbs (kcal/gmol);
EG-01...EG-160	- Ensaios realizados com o TFE em fase gasosa;
ELTS-01...ELTS-50	- Ensaios realizados com o TFE em fase líquida contendo terpeno, tratado com sílica gel antes da irradiação;
ELTT-01...ELTT-50	- Ensaios realizados com o TFE em fase líquida contendo traços de terpinoleno (%massa de terpinoleno entre 0,01% e 0,05%);
EL-01...EL-200	- Ensaios realizados com o TFE em fase líquida;
Z_c	- Fator de compressibilidade crítico;
F	- Flúor;
^{60}Co	- Fonte gama de cobalto-60;

Siglas e/ou Abreviaturas	Denominação
HFP (C_3F_6)	- Hexafluoropropileno ou hexafluoropropeno;
IV	- Infra-vermelho;
L.I.	- Limite de inflamabilidade no ar (0,1MPa, % volume);
MM	- massa molar (g/mol);
N ^o	- Número;
C_4F_8 CICLO	- Octafluorociclobutano;
C_4F_8 ISO	- Octafluoroisobuteno;
PFPE	- Perfluoropoliéter;
PTFE	- Politetrafluoroetileno ou politetrafluoroeteno;
P _c	- Pressão crítica (MPa);
P _v	- Pressão de vapor (kPa; temperatura : K);
P.I.	- Pressão inicial de irradiação;
^^^→	- Radiação ionizante;
sol.ag.	- Solubilidade em água (101,325 kPa, 30°C);
T _c	- Temperatura crítica (°C);
T _{A-i}	- Temperatura de autoignição (°C);
Te	- Temperatura de ebulição(0,1MPa,°C);
Ts	- Temperatura de solidificação (°C);
K	- Temperatura em graus Kelvin;
T.I.	- Temperatura inicial de irradiação(°C);
Temp.	- Temperatura(°C);
TFE (C_2F_4)	- Tetrafluoroetileno ou tetrafluoroeteno;
V _c	- Volume crítico (cm ³ /g/mol);
Vol.	- Volume.

ESTUDO DAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO E DE DESPROPORCIONAMENTO, EXOTÉRMICAS E EXPLOSIVAS, DO MONÔMERO TETRAFLUOROETILENO

Esperidiana Augusta Barretos de Moura

RESUMO

O Tetrafluoroetileno (TFE) é um monômero base na síntese de toda uma família de polímeros e compostos fluorados; porém, é altamente instável e explosivo sob armazenamento ou processamento. Este trabalho teve como objetivo estudar a eficiência dos hidrocarbonetos terpenos: α -pineno, dipenteno e terpinoleno na estabilização do monômero TFE, usando a radiação ionizante para induzir a formação de radicais livres e iniciar as reações de polimerização e de desproporcionamento, exotérmicas e explosivas, do monômero. Outro objetivo deste trabalho foi avaliar a influência dos parâmetros: temperatura inicial de irradiação, taxa de dose, dose total e tempo de pós-polimerização; na qualidade do polímero formado e na segurança do processo de polimerização do TFE com e sem terpeno, induzida por radiação ionizante. Os resultados experimentais mostraram que o TFE contendo até 0,1% dos terpenos estudados ou de sua mistura 1:1:1 não polimerizou. Na ausência dos terpenos, verificou-se o fenômeno de aceleração da reação, a formação de polímero e em alguns casos explosões. Observou-se neste trabalho que a dose total e o tempo de pós-polimerização são os parâmetros determinantes da conversão do TFE em politetrafluoroetileno (PTFE). A polimerização do TFE induzida por radiação ionizante, iniciada à temperatura ambiente, é um método mais seguro, mais confiável e mais facilmente controlável para produzir PTFE com massa molar média da ordem de 10^5 g/mol a 10^6 g/mol que a polimerização iniciada a temperaturas baixas (-78°C a -50°C).

**INHIBITION OF POLYMERIZATION AND DESPROPORTIONATE
REACTIONS OF THE TETRAFLUOROETHYLENE MONOMER
WHICH ARE EXOTHERMIC AND EXPLOSIVE**

Esperidiana Augusta Barretos de Moura

ABSTRACT

Tetrafluoroethylene (TFE) is a monomer used for the synthesis of a whole family of polymers and other fluorine compounds. This monomer is highly unstable and capable of polymerization with explosive violence during storage and chemical reaction. This work had the objective to study the efficiency of the terpenes: dipentene, α -pinene and terpinolene on the stabilization of the TFE and using ionizing radiation to induce free radicals which start polymerization and desproportionate reactions which are exothermic and explosive. Another objective of this work was to evaluate the influence of the initial irradiation temperature, dose rate, total dose and post-polymerization time on the quality of the produced polymer and also on the polymerization reaction safety with and without terpenes. From the experimental results it was shown that the TFE with 0,1% of terpenes used or the mixture of them in the relation 1:1:1 did not show polymerization reaction. With terpenes, the polymerization reaction was fast and in some cases it produced explosive effects. Another result, was that the conversion of the TFE to polytetrafluoroethylene (PTFE) was determine by the total dose and post-polymerization time. It was shown also that, the TFE polymerization induced by irradiation and at room temperature was the most safe, reliable and with easy process control to produce PTFE with average molar mass from 10^5 g/mol to 10^6 g/mol in contrast to polymerization at low temperature (-78°C to -50°C).

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

O tetrafluoroetileno (TFE - fórmula química: C_2F_4), um monômero altamente instável, é a matéria-prima para a produção de polímeros como o politetrafluoroetileno (PTFE), os perfluoropoliéteres (PFPEs) e copolímeros que constituem a maior parte dos produtos comerciais fluorados da atualidade. A razão para a diversidade e quantidade destes produtos no mercado reside nas suas excepcionais combinações físico-químicas, conferindo-lhes excelentes resistência química e à degradação mecânica, estabilidade térmica alta e propriedades dielétricas, antifricção e antiaderente boas^[1,2].

A variedade de usos do PTFE vão desde as aplicações no campo aeroespacial e militar, até peças moldadas, isolamentos de fios e cabos, encamisamentos de tubos e conexões para proteção contra a corrosão, ou no revestimento de utensílios de cozinha para consumo doméstico^[1 - 4].

Os PFPEs são uma classe de fluidos muito conhecida, na qual a presença de átomos muito eletronegativos (oxigênio, flúor) ligados aos grupos C-C ao longo da cadeia molecular asseguram estabilidade química e térmica alta e propriedades físicas excelentes.

Os fluidos PFPEs oferecem uma combinação única de performances como fluidos inertes, hidráulicos e lubrificantes os quais são bastante usados com

segurança sob condições muito severas. A estabilidade alta e as propriedades anti-desgaste boas fazem desses fluidos os lubrificantes adequados e em alguns casos únicos, para uso em equipamentos da indústria química, eletrônica, nas aplicações eletro-mecânicas e nos campos da engenharia, por exemplo, nas máquinas das indústrias têxtil e de papel. Nas indústrias nucleares são os únicos fluidos utilizados como lubrificantes para as ultracentrífugas nas plantas de enriquecimento do urânio, onde a resistência química em relação ao UF_6 acima de $130^{\circ}C$ e outros requisitos, como pressão de vapor muito baixa e ausência de umidade e pó são necessários^[1,5].

Entre os copolímeros que contribuem para o crescimento do mercado mundial de fluorados incluem-se os termoplásticos e elastômeros produzidos pela copolimerização do TFE, apresentados na Tabela 1^[1,4,6,7].

Os termoplásticos, apresentados na Tabela 1, têm propriedades similares às das do PTFE, mas apresentam viscosidade de fusão menor permitindo o uso das técnicas de extrusão e moldagem, impraticáveis com o PTFE em virtude da viscosidade de fusão elevada.

Os elastômeros produzidos a partir do TFE (Tabela 1), possuem estabilidade química, térmica e a oxidação excelentes, podendo manter a elasticidade sob temperaturas altas e quando expostos a ambientes quimicamente agressivos.

Embora estes produtos despertem interesse comercial grande, os preços são elevados em razão da presença do flúor e da complexidade dos processos de produção. O risco iminente de explosões nestes processos, originadas pela instabilidade do TFE e pela natureza exotérmica da reação de polimerização, requer o projeto de um sistema de dissipação de calor muito eficiente para o reator de polimerização e exigem equipamentos robustos projetados adequadamente para suportarem pressões altas. Isto implica no aumento do custo final, o qual limita-os a utilizações específicas e inibe o desenvolvimento de novas aplicações.

Tabela 1 - Termoplásticos e elastômeros do TFE de interesse comercial

Termoplásticos	Aplicações
FEP - etileno propileno fluorado Nomes comerciais :TEFLON FEP - du Pont; NEOFLON FEP - Daikin Kogyo. Monômeros : TFE - HFP(Hexafluoropropeno)	Elétricas: isolamento de fios e cabos, componentes moldados. Mecânicas: revestimento de rolamento e esteira transportadora. Outras: linhas de tanques, de oleodutos e acessórios, trocadores de calor, manufatura de frasco, balão e béquer de laboratório.
PFA - perfluoroalcóxico Nomes comerciais : TEFLON TFA - du Pont; HOSTAFLOX TFA - Hoechst; NEOFLON AP - Daikin Kogyo. Monômeros : TFE-PPVE(perfluoro propil vinil éter)	Elétricas: isolamento de fios e cabos, componentes moldados. Outras: manufatura de equipamentos para a indústria de semicondutores, fole e juntas de expansão, linhas para válvulas, tubulações, bombas e acessórios.
ETFE - etileno tetrafluoroetileno. Nomes comerciais : TEFZEL - du Pont; AFLON COP - Asahi Glass; HOSTAFLOX ET - Hoechst. Monômeros : TFE - E (etileno)	Elétrica: isolamento de instalação elétrica para comunicação e controle, sistema de transporte de massa e perfuração de poços de petróleo, manufatura de componentes moldados a injeção. Outras: gaxetas de vedação, impulsos e palhetas de bombas.
Elastômeros	Aplicações Gerais
Poli(VDF-HFP) Nomes comerciais : VITON - du Pont; FLUOREL-3M Monômeros : TFE-VDF(fluoreto de vinilideno)	Indústrias aeroespacial e automobilística: manufatura de selos para motores a óleo de movimento alternado e rotativo, gaxetas, anéis de vedação, selos de válvulas e mangueiras. Indústria química: selos e mangueiras. Outras: juntas de expansão para centrais elétricas e equipamentos de controle de poluição, selos para eixos rotativos e alternados, selos para fornos e autoclaves, diafragmas, mangueiras, tubulações e luvas industriais.
Poli(TFE-HFP-VDF) Nomes comerciais : VITON - du Pont; FLUOREL-3M Monômeros : TFE-HFP-VDF	
Poli(TFE-VDF-PMVE) Nome comercial : VITON - du Pont. Monômeros : TFE-VDF-PMVE(perfluoro metil vinil éter)	
Poli(TFE-P) Nome comercial : AFLAS - Asahi Glass Monômeros:TFE-P (propeno)	
Poli(TFE-PMVE) Nome comercial : KALREZ - du Pont. Monômeros : TFE-PMVE	

O TFE polimeriza-se espontaneamente liberando grande quantidade de calor ($\Delta H = -41 \text{ kcal/mol}$)^[1], formando blocos poliméricos que obstruem dutos e válvulas. A condutividade térmica baixa do PTFE ($k = 15,5 \text{ mW/m.K}$, à 30°C) dificulta a dissipação do calor gerado na polimerização favorecendo a reação de desproporcionamento exotérmica e explosiva do monômero, especialmente, se um iniciador como o oxigênio estiver presente ou se durante a polimerização ocorrer a formação de pontos quentes ("hot-spot")^[1,2].

Dietrich e col. (1946)^[8] estudaram a estabilização do TFE pela adição de compostos químicos com ligações etilênicas, acetilênicas e aldeídicas, como o benzaldeído, as aminas insaturadas, alifáticas e aromáticas, os aldeídos aromáticos, as quinonas, os ácidos metacrílicos e seus derivados funcionais e os hidrocarbonetos terpenos, entre outros. Eles verificaram que estes compostos podem estabilizar o TFE contra a polimerização por vários meses, porém os mais adequados para os propósitos de armazenamento e transporte são os terpenos: dipenteno, α -pineno e terpinoleno, particularmente na presença de TFE na fase líquida. Estes compostos são os mais utilizados atualmente para garantir o armazenamento e transporte seguros do TFE, o qual é comercializado contendo, geralmente, 1% em massa de uma mistura destes terpenos^[2, 9].

A contribuição deste trabalho é estudar a eficiência dos terpenos: dipenteno, α -pineno e terpinoleno e da sua mistura 1:1:1 na estabilização do TFE usando a radiação ionizante. O uso da radiação ionizante com este fim deve-se aos trabalhos pioneiros de Tabata e col. (1967)^[10-12] que introduziram a polimerização induzida por radiação ionizante como um processo melhor controlado para a produção do PTFE.

Estudou-se a eficiência dos terpenos como inibidores das reações de polimerização e de desproporcionamento, exotérmicas e explosivas, do TFE simulando-se em laboratório as condições de estado, temperatura e pressão do TFE

nas diversas etapas dos processos de sua produção e estocagem, bem como, no processo de produção do hexafluoropropeno (HFP, fórmula química: C_3F_6). Os primeiros resultados deste estudo foram publicados por Moura e col.^[13 - 15].

1.2 Objetivos

Os objetivos deste trabalho são :

a) Estudar a eficiência dos hidrocarbonetos terpenos: α -pineno, dipenteno e terpinoleno e da sua mistura 1:1:1 como inibidores das reações de polimerização e de desproporcionamento, exotérmicas e explosivas, do TFE, usando a radiação ionizante para induzir as reações.

b) Avaliar a influência dos parâmetros, relacionados a seguir, na qualidade do polímero formado e na segurança do processo de polimerização do TFE com e sem terpeno, induzida por radiação ionizante:

- temperatura inicial de irradiação,
- taxa de dose,
- dose total,
- tempo de pós-polimerização.

1.3 Justificativa do trabalho

O grupo de pesquisa, desenvolvimento, tratamento e caracterização de polímeros do Departamento de Aplicações na Engenharia e na Indústria do IPEN-

CNEN/SP, há alguns anos vem se dedicando ao estudo do desenvolvimento de polímeros fluorados por radiação ionizante e ultravioleta visando a transferência de tecnologias, embasadas nas aplicações nucleares, aos Setores Produtivos do País. No passado, desenvolveu-se o processo da produção dos monômeros fluorados TFE^[16 - 18] e HFP^[19] e estudou-se a polimerização do TFE (produzindo "PTFE") induzida por radiação gama^[17]. Atualmente está desenvolvendo-se um processo de produção do perfluoropoliéter "PFPE" (comercialmente conhecido como "Fomblin" - marca registrada Montedison), por meio da polimerização do monômero HFP induzida por radiação ultravioleta (240nm -360nm)^[20,21].

O domínio da tecnologia de "novos materiais", como é o caso do PFPE, tem grande importância para o País, haja vista que a sua dependência tecnológica, fundamentada na carência de sofisticação dos produtos e de modernização dos parques industriais, está limitando a sua competitividade e o crescimento econômico. Desta maneira, a implantação de uma unidade de produção de PFPE poderia contribuir trazendo novas divisas ao País, dada a diversidade de aplicações na engenharia convencional e nuclear e o preço elevado no mercado internacional.

Para atender a demanda de HFP requerida para o desenvolvimento do PFPE, em bancada de laboratório, fêz-se necessário triplicar a capacidade produtiva dos laboratórios de produção de TFE e HFP. A produção rotineira destes monômeros e o volume maior de produtos processados acentuaram os problemas provocados pela polimerização espontânea do TFE, já observados no passado. Verificou-se entupimentos freqüentes nas linhas de produção e nos sistemas de purificação dos monômeros, provocando paradas intermitentes dos sistemas para a substituição de tubulações de aço inoxidável e de equipamentos como válvulas, medidores de vazão, reatores de pirólise, colunas de purificação, compressores e condensadores, todos danificados por entupimentos.

Explosões do TFE foram observadas, anteriormente, neste laboratório por Kadoi e col. (1984)^[16], durante os estudos da polimerização do TFE, induzida por radiação gama. Em alguns ensaios ocorreu a detonação da explosão com menos de dois minutos de irradiação e a destruição do conjunto do reator de irradiação, constituído de um cilindro de aço inoxidável de 60mL com TFE puro (>99,9%) em fase líquida, imerso em um banho criogênico à -23°C em um recipiente próprio, construído em aço inoxidável. Apesar do volume de TFE pequeno utilizado nesses ensaios, os autores constataram que partes do cilindro e do recipiente criogênico foram ejetados à metros de distância do local onde se deu a explosão, o que poderia colocar em risco qualquer pessoa que circulasse pelas imediações naquele momento, se a área não estivesse isolada.

A estabilização do TFE é uma prática obrigatória, em uma unidade piloto de produção de PFPE, na qual, a demanda de monômero é da ordem de tonelada/dia o que requer o uso de compressores robustos e tanques de armazenamento de monômero a altas pressões. Sem este procedimento poderão ocorrer as reações de polimerização espontânea e de desproporcionamento, exotérmicas e explosivas do monômero, expondo os operadores a risco desnecessário e elevando o custo operacional da unidade a cifras impraticáveis.

A projeção dos danos, custos e risco, originados pela instabilidade do TFE, numa unidade piloto de PTFE, somada aos entraves que permeiam o desenvolvimento de novos materiais sintetizados a partir do TFE por este laboratório, conduziram ao estudo da eficiência dos terpenos: dipenteno, terpinoleno e α -pineno na sua estabilização.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Tetrafluoroetileno

2.1.1 Propriedades físicas

O TFE, um monômero vinílico perfluorado ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$), é um gás incolor, inodoro e relativamente não tóxico à temperatura ambiente e pressão atmosférica. É estocado como gás comprimido a 10,5 kgf/cm²abs. à 21,1^oC. A sua pressão de vapor às temperaturas de -20^oC e 0^oC é 10 kgf/cm²abs. e 18 kgf/cm²abs., respectivamente^[1 - 3, 9].

O comportamento do TFE é próximo ao gás ideal, apresentando um pequeno desvio ao considerar-se a pressão e temperatura críticas. À pressão de 15 kgf/cm²abs. sua densidade é 0,092 g/mL à 0^oC e 0,064 g/mL à 60^oC, ao passo que, para o gás ideal é 0,070 g/mL e 0,057 g/mL, respectivamente^[1 - 3].

Os limites de inflamabilidade no ar para o TFE são próximos ao do monóxido de carbono, ou seja, 14% a 43% (porcentagem em volume) a 1atm. e a temperatura de ignição é de aproximadamente 620^oC^[1 - 3, 9].

2.1.2 Propriedades químicas

O TFE sofre reações de adição típicas de uma olefina com halogênios e haletos, sendo algumas explosivas, como a adição do cloro ao TFE, inclusive à pressão atmosférica. Reage por adição com álcoois, bissulfito, aminas, amônia, e clorofluorocarbonos (CHCl_2F , CCl_3F , CHCl_3 e CCl_4). Queima na presença de ar formando CF_4 , CO_2 e um pouco de COF_2 e copolimeriza-se com o oxigênio para formar polímeros epóxidos e peróxidos explosivos^[1 - 3].

O TFE é convertido em polímero de massa molar média alta ($10^6 - 10^7$) por meio da reação de polimerização exotérmica e de massa molar média muito baixa (telômeros), mediante reação de transferência de cadeia, com compostos orgânicos saturados na presença de radicais livres como iniciadores. Dimeriza-se à temperatura de 500°C para formar perfluorociclobutano ($\text{C}_4\text{F}_{8\text{CICLO}}$) e reage com olefinas não fluoradas para formar outros ciclobutanos derivados^[1 - 3].

No intervalo de temperatura entre 600°C e 700°C , o TFE sofre uma série de reações exotérmicas nas quais são formados, sucessivamente, o perfluorociclobutano, o perfluoroisobuteno ($\text{C}_4\text{F}_{8\text{iso}}$) e o hexafluoropropeno, conforme aumenta-se o tempo de contato à temperatura constante^[1 - 3].

A Tabela 2 apresenta as propriedades físico-químicas do TFE correlacionadas as sínteses de polímeros e copolímeros^[1 - 3, 9].

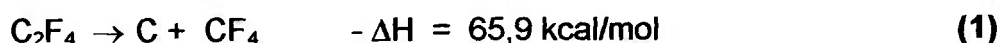
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do TFE

Propriedades		Valor
MM	(g/mol)	100,02
Composição (%massa)	C	24,015
	F	75,985
Te	(°C)	-76,3
Ts	(°C)	-142,50
ρ_L	-100 < T < -40	$1,202 - 4,14 \times 10^{-3} T$
	-40 < T < 8	$1,1507 - 6,935 \times 10^{-3} T$
	8 < T < 30	$1,1325 - 2,904 \times 10^{-3} T$
	T (°C)	
P_v	196,85 < T < 273,15	$\log P = 6,4593 - 875,14/T$
	273,15 < T < 306,45	$\log P = 6,4289 - 866,84/T$
	T (K)	
T_c	(°C)	33,3
P_c	(MPa)	3,92
ρ_c	(g/mL)	0,58
V_c	(dm ³ /kg)	1,720
Z_c		0,266
ρ_g	(kg/m ³)	4,255
ρ_r	(20°C; Ar=1)	3,53
k	(mW/m.K, à 30°C)	15,5
Q_{fg}	(kJ/mol)	-635,50
Q_p	(kJ/mol)	-172,00
ε	0,10Mpa(1atm)	1,0017
	0,858Mpa(8,5atm)	1,015
L. I.	(vol. %)	14 - 43
C_p		$6,929 + 5,435 \times 10^{-2} T - 4,863 \times 10^{-5} T^2 + 16,19 \times 10^{-9} T^3$
sol.ag.		0,01kg/100kg de água
T_{A-I}	(°C)	620

2.1.3 Características explosivas

Estudos da explosividade do TFE, mostraram que na ausência de ar ele é incapaz de explodir à pressão atmosférica, mas explode com violência crescente com o aumento da densidade de carga do vaso que o contém (grama de TFE por mL de volume do vaso) ^[1,2].

Duus, (1955) ^[22] verificou que o TFE na ausência de ar, à temperatura de 24⁰C e pressão igual ou maior que 11 kgf/cm² abs., decompõe-se explosivamente, por meio da reação (1), em carbono e tetrafluoreto de carbono, se a ignição for feita a temperatura igual ou superior a 1350⁰C. Esta reação é altamente exotérmica, liberando, aproximadamente, a mesma quantidade de energia (2567 J/g) que a explosão da pólvora negra (2842 J/g) ^[2].

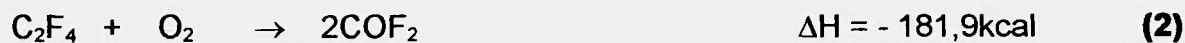
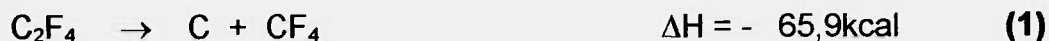


O iniciador acidental das explosões do TFE mais comum é a formação de pontos quentes ("hot-spot"), isto ocorre quando algum ponto na massa de polimerização atinge a temperatura de ignição e a reação torna-se incontrolável. A ocorrência desses pontos quentes, os quais podem iniciar reações explosivas mais exotérmicas que a decomposição do TFE em carbono e tetrafluoreto de carbono ($\Delta H = -65,9 \text{ kcal/mol}$), está relacionada a presença de blocos de PTFE, uma vez que a dissipação do calor gerado na reação é dificultada pela condutividade térmica baixa do PTFE. Embora a temperatura de ignição para a explosão seja alta, entre 600⁰C e 800⁰C, sendo este valor maior quanto maior for a densidade de carga do reator. As explosões do TFE tornam-se mais sérias quanto maior for a pressão do TFE e particularmente quando TFE líquido está presente em razão do aumento da densidade de carga ^[2].

Kiyama e col. (1958)^[23] estudaram as reações explosivas do TFE com o O₂ e do TFE com o ar no intervalo de pressão de 50mmHg a 500mmHg, temperatura de 50°C a 500°C e composição volumétrica de TFE entre 5% a 95%. Os experimentos mostraram que ocorreram explosões a pressão de 50mmHg e temperatura de 500°C para as misturas contendo entre 20% e 80% em volume de TFE, mas para a porcentagem de TFE entre 40% e 60% as explosões ocorreram a pressão de 500mmHg e temperatura de 196°C.

Teranishi (1958)^[24] estudou as explosões das misturas de TFE com O₂ e de TFE com ar em pressões até 100 kgf/cm²abs.. Os experimentos mostraram que quanto maior é a pressão total da mistura, maior é o intervalo da composição da mistura explosiva e menor é a temperatura do seu limite de explosão. Para as misturas de TFE e O₂ a pressão de 100 kgf/cm²abs. as explosões ocorreram em todo o intervalo da composição da mistura estudada, ou seja, entre 1% e 99% em volume de TFE e a temperatura mínima do seu limite de explosão foi estimada em, aproximadamente, 120°C.

De acordo com os trabalhos de Teranishi (1958)^[24], o TFE contendo uma pequena quantidade de O₂ pode autopolimerizar-se, dificultando o controle da reação e promovendo a reação de combustão do TFE, em pressões e temperaturas atingidas nas polimerizações incontroladas, podendo ocorrer, durante o processo de explosão, as seguintes reações de oxidação e de decomposição:





Para o TFE, diferentemente de outros gases, uma pequena quantidade de oxigênio, da ordem de 0,1% a 0,2% em volume é extremamente crítica porque inicia-se a reação de polimerização, enquanto que para o hidrogênio, nitrogênio, etileno e o dióxido de carbono, esta porcentagem é aceitável, uma vez que não causa qualquer efeito. Por esta razão, no passado, o TFE era estocado na temperatura de dióxido de carbono sólido e eram impraticáveis tanto o manuseio a pressão atmosférica como o uso em sistemas de compressão.

Dietrich e col. (1946)^[8] estudaram a instabilidade do TFE e descobriram que a remoção mecânica de todo o oxigênio presente ou a redução da concentração para níveis inferiores a 20ppm, diminui a velocidade da reação de polimerização do TFE apreciavelmente. Estes pesquisadores desenvolveram um método para prevenir a polimerização do TFE de maneira a permitir o manuseio e a estocagem a temperatura ambiente (25°C) e pressões acima da atmosférica. O método consiste na estabilização do TFE pela adição de compostos químicos com ligações etilênicas, acetilênicas e aldeídicas, como o benzaldeído, os ácidos metacrílicos e seus derivados funcionais, as quinonas e os hidrocarbonetos terpenos, os quais capturam os radicais livres primários formados na etapa inicial da polimerização. Dentre estes compostos, os mais eficientes são os terpenos: dipenteno, terpinoleno e α -pineno, especialmente, na presença de TFE líquido.

2.2 Hidrocarbonetos terpenos

Os terpenos são considerados normalmente derivados de isopreno. O esqueleto da cadeia de carbono dos terpenos contendo duas unidades de isopreno é chamada de monoterpeno, e contendo três unidades de isopreno é conhecida como sesquiterpeno, quatro unidades é o diterpeno e seis unidades é o triterpeno. Os hidrocarbonetos simples da série têm a fórmula empírica $(C_5H_8)_x$, onde, x é 2,3,4, ou 6. Embora o nome terpeno seja limitado aos hidrocarbonetos insaturados, na prática, incluem-se não apenas os oligômeros isopreno, mas também seus derivados oxigenados como os álcoois, os ácidos, e os produtos da sua redução parcial ou completa, os quais são chamados freqüentemente de terpenóides^[25].

2.3 Polimerização do TFE

2.3.1 Considerações gerais

A ligação de pequenas moléculas, chamadas de monômeros, formando uma molécula grande é conhecida como polimerização. A polimerização convencional consiste de três etapas básicas a saber^[26 - 28]:

- **Iniciação** - formam-se centros reativos, onde as moléculas de monômeros podem ser adicionadas.

- **Propagação** - a adição consecutiva de monômero produz segmentos de cadeia com um grupo ativo final o qual é recuperado em todas as etapas da ligação.
- **Terminação** - finalmente, em virtude de alguma reação, que destrói os centros ativos finais, o crescimento da cadeia polimérica é interrompido.

A polimerização de compostos orgânicos insaturados (monômeros vinílicos) pode ser iniciada pelo mecanismo iônico ou de radicais livres, termicamente ou por radiação ionizante (radiação de energia alta). Mas a maioria desses compostos, entre eles o TFE, polimerizam-se pelo mecanismo de radicais livres^[29 - 31].

Radicais livres são átomos ou moléculas que possuem um ou mais elétrons desemparelhados disponíveis para formar ligações químicas. São espécies muito reativas, geralmente, com um tempo de vida muito curto, em virtude da capacidade de gerar outros radicais, por reação com molécula neutra, sendo o novo radical capaz de repetir o processo, estabelecendo assim, reações em cadeia muito rápidas^[31, 32].

O desaparecimento dos radicais pode ocorrer por reação de adição a moléculas insaturadas, ou por reações de abstração, de recombinação e de desproporcionamento^[31, 32].

2.3.2 Radiação ionizante

Os termos “radiação ionizante” ou “radiação de energia alta” são usados geralmente para designar radiação eletromagnética, como os raios “ γ ” e “X”, ou

feixes de partículas aceleradas (elétrons, nêutrons, alfa, produtos de fissão, etc.), os quais carregam energia suficiente para ionizar moléculas que apresentam potenciais de ionização entre 10eV e 15eV^[30].

Nos processos de interação da energia com a matéria, as radiações ionizantes perdem a sua energia principalmente pela interação com os elétrons orbitais das moléculas localizadas ao longo da sua trajetória, originando estados excitados ou ionizando-as e gerando íons ou radicais livres^[29, 33].

Uma molécula pode ser ionizada quando a quantidade de energia transferida, proveniente da partícula incidente, é maior que a energia de ligação dos elétrons na molécula, porque um elétron pode ser ejetado, levando consigo uma carga positiva, isto é, ionizando a molécula^[29, 33].

Quando a quantidade de energia transferida, proveniente da partícula incidente, é menor que o potencial de ionização da molécula, pode ocorrer excitação eletrônica, levando um elétron orbital de seu estado de menor energia (estado fundamental) para um estado de maior energia, tornando a molécula instável e reativa quimicamente^[29, 33].

A quantidade de energia absorvida pela matéria em virtude da interação com a radiação ionizante pode ser medida diretamente e o produto da química das radiações é expresso em termos de um valor G, o qual representa o número de moléculas modificadas ou formadas por 100eV de energia absorvida^[30, 31].

Os principais mecanismos de interação da radiação ionizante com a matéria são o “efeito fotoelétrico”, o “efeito Compton” e a “produção de pares”. A predominância de um ou outro, depende da energia do fóton ou da partícula incidente e do número atômico dos elementos químicos que constituem as moléculas da matéria^[31 - 34].

2.3.2.1 Efeito fotoelétrico

Efeito fotoelétrico é o processo pelo qual os fótons ao serem absorvidos pelos átomos e moléculas do material absorvedor, mudam os estados eletrônicos desses átomos e moléculas^[35, 36].

A probabilidade da ocorrência do efeito fotoelétrico depende do número atômico do átomo no qual o efeito é observado, ou seja, quanto maior o número atômico, maior a probabilidade. O efeito fotoelétrico é mais significativo em energias baixas e em materiais pesados, nos quais a probabilidade da ocorrência é relativamente grande, mesmo para fótons de energias altas, enquanto para os materiais leves (número atômico pequeno) a ocorrência limita-se aos fótons de energias baixas^[35, 36].

2.3.2.2 Efeito Compton

No efeito Compton, o fóton incidente interage com os elétrons de níveis energéticos internos (órbita K, por exemplo). Neste caso produz-se uma dispersão elástica nos átomos e moléculas do material absorvedor, gerando elétrons de retrocesso ("recoil electrons") e fótons secundários^[35, 36].

A probabilidade de ocorrência do efeito Compton é proporcional ao número atômico do absorvedor e varia com o inverso da energia do fóton. Ele é o principal responsável pelas interações da radiação gama com a matéria no intervalo de energia que vai desde algumas centenas de keV até aproximadamente 6MeV^[35, 36].

2.3.2.3 Produção de pares

Na produção de pares, um fóton de alta energia perde toda a sua energia em uma colisão com o núcleo dos átomos e moléculas do material absorvedor, e ao ser absorvido pelo núcleo gera um par elétron-pósitron com uma certa energia cinética^[35, 36].

O pósitron é uma partícula que possui todas as propriedades do elétron, exceto o sinal de sua carga (e o de seu momento magnético) que é o oposto ao do elétron. Na produção de pares o pósitron é produzido com uma energia cinética em média maior que a do elétron porque a interação coulombiana do par com o núcleo carregado positivamente causa uma aceleração no pósitron e uma desaceleração no elétron^[35, 36].

Este mecanismo de interação da radiação ionizante com a matéria ocorre para fótons com energia maior que $1,02\text{MeV}$ ^[35].

2.3.2.4 Radiação ionizante de interesse para a química de polímeros

A radiação ionizante é produzida por uma variedade de processos atômicos ou nucleares. Sob o ponto de vista prático, as radiações de interesse para a química de polímeros são limitadas aos raios "X", " β ", às radiações " γ " que foram usadas neste Trabalho, aos elétrons e nêutrons^[30].

2.3.2.4.1 Raios gama

Raios gama são radiações eletromagnéticas emitidas pelo núcleo de isótopos radioativos naturais e artificiais. São as radiações mais usadas na química de polímeros, tanto em pesquisas como em instalações comerciais^[30].

O emissor gama mais utilizado é o ^{60}Co , um radioisótopo com meia-vida de 5,3 anos, produzido pela ativação do ^{59}Co em reatores nucleares. Emite dois raios gama, sendo um com energia de 1,17MeV e o outro de 1,33MeV. Têm forte poder de penetração e a sua intensidade é reduzida a 1/10 do valor inicial, após passar por 43,2cm de água ou material similar^[30, 33].

Outro emissor de grande interesse é o radioisótopo ^{137}Cs , que tem uma meia-vida de 33 anos (muito maior que a do ^{60}Co) e emite raios gama com 0,6MeV de energia. Esta radiação tem poder de penetração muito menor que aquela do ^{60}Co , requer uma blindagem menos severa e pode ser usada facilmente para irradiar substâncias em recipientes de aço^[30, 31].

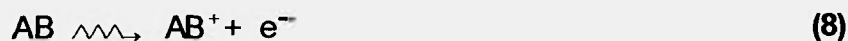
Os raios gama perdem e transferem sua energia pelos mecanismos do "efeito fotoelétrico", "efeito Compton" e "produção de pares"^[30, 34].

Quando os raios gama possuem uma quantidade de energia entre 0,5MeV e 2MeV a interação com a matéria, com exceção dos elementos pesados, ocorre, exclusivamente, pelo "efeito Compton", o qual é o mecanismo mais importante de perda e transferência de energia para os compostos orgânicos e, conseqüentemente, para os sistemas poliméricos^[30, 34].

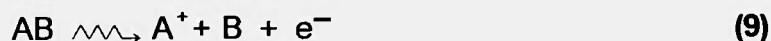
2.3.2.5 Eventos primários da radiação ionizante

Quando uma molécula AB é sujeita a radiação ionizante, ocorrem transformações químicas como exemplificado a seguir^[30, 32, 34].

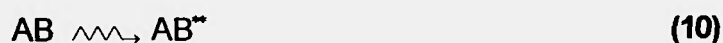
1ª) A molécula pode ser ionizada, se a energia transferida pela partícula incidente para um elétron orbital da molécula, for maior que a energia de ligação desse elétron:



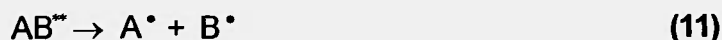
2ª) A ionização pode levar a fragmentação dessa molécula, conforme ilustrado na equação (9), onde "B" é um fragmento neutro, o qual pode ser um radical livre:



3ª) Se a energia transferida para o elétron orbital for menor que aquela requerida para o processo de ionização, pode ocorrer excitação eletrônica, elevando o nível de energia desse elétron orbital para um estado excitado:



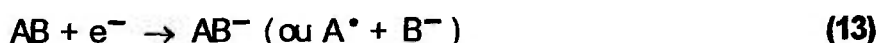
4ª) Este processo pode ser seguido, imediatamente, pela dissociação da molécula excitada eletronicamente "AB^{**}" em radicais livres:



5ª) Alternativamente, a molécula excitada " AB^{**} " pode ser desativada, liberando calor (Q) ou emitindo um quantum de luz ($h\nu$):



6ª) Os elétrons formados por meio dos processos (8 e 9), elétrons primários, transferem parte da energia cinética para o meio, ionizando e excitando mais algumas moléculas AB. Não tendo mais energia suficiente para excitar ou ionizar mais moléculas, perdem o restante de sua energia interagindo com uma molécula neutra:



ou se recombinam com um íon positivo para formar uma molécula excitada (14):



sendo:

" γ " : radiação ionizante.

Portanto, a radiação ionizante pode iniciar a polimerização pelo mecanismo iônico ou radicalico, o qual dependerá, principalmente, do monômero.

A interação inicial de cada fóton de raio gama com os polímeros produz alguns elétrons rápidos (elétrons primários), similar a irradiação de um feixe de elétrons, os quais em sua trajetória dão origem a elétrons secundários a distância de alguns microns do evento primário^[37].

À temperatura ambiente, ocorre recombinação elétron-cátion rápida gerando polímeros em estados altamente excitados (P^*). A temperaturas baixas, isto é, temperaturas menores que -100°C , os elétrons secundários ejetados podem ser aprisionados na matriz polimérica [37].

O polímero em seu estado excitado (P^*), dissipa seu excesso de energia por meio da cisão das ligações da cadeia polimérica, dando origem aos radicais livres. A cisão da ligação C-H é preferencial à cisão da ligação C-C, porque ocorre migração de energia ao longo das ligações C-C e a energia depositada nas ligações C-H não migram. Além disso, nos estados altamente excitados, as ligações C-C são mais estáveis que as ligações C-H [37].

A literatura apresenta diferentes unidades, as quais estão relacionadas entre si, para descrever a absorção da radiação pelos materiais [38]. As principais unidades e a maneira como elas estão relacionadas são apresentadas a seguir:

$$1\text{Gy} = 100\text{rad} = 1\text{ J/kg} = 6,24 \times 10^{15}\text{ ev/g} = 10^4\text{ erg/g}$$

2.3.3 Polimerização do TFE induzida por radiação

A maioria dos haletos vinílicos, em particular o TFE (C_2F_4), polimerizam via radical livre [29].

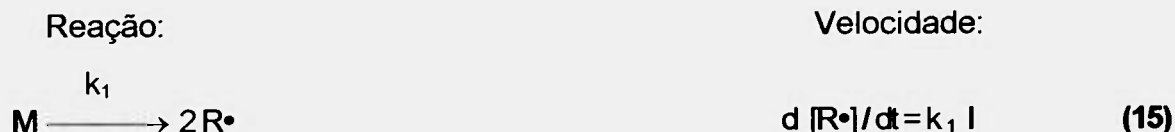
Foram desenvolvidos três processos básicos de polimerização do TFE utilizando a radiação ionizante para induzir as reações: polimerização em massa, em suspensão aquosa e em dispersão coloidal [11,12,39,40]. Apenas o processo de polimerização em massa será abordado neste texto, uma vez que foi o utilizado

neste trabalho por permitir o estudo da eficiência dos terpenos na estabilização do TFE sem adição de outros compostos químicos.

2.3.3 .1 Iniciação da polimerização

Na primeira etapa da polimerização em massa do TFE induzida por radiação ocorre a clivagem homolítica da ligação covalente formando-se os primeiros radicais, ditos radicais primários ou incidentes. Estes radicais adicionam-se à dupla ligação dos monômeros formando novos radicais e completando a primeira etapa ou seja, a iniciação da polimerização. Então, genericamente tem-se^[32]:

1) Formação de radicais a partir do monômero:



sendo:

I = intensidade da radiação;

k₁ = constante de velocidade;

M = monômero;

R[•] = radical primário ou incidente.

2) Iniciação da cadeia (ataque do radical ao monômero):



sendo:

k₂ = constante de velocidade;

[R[•]] = concentração do radical primário;

[M] = concentração do monômero;

[RM[•]] = concentração de cadeias de radicais poliméricos.

2.3.3.2 Propagação da polimerização

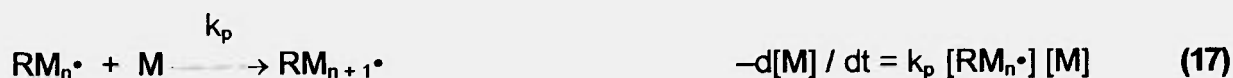
A seguir temos a segunda etapa, ou seja, a propagação ou crescimento da cadeia polimérica, onde os radicais poliméricos formados atacam as moléculas de monômero sucessivamente. O processo de propagação normalmente é muito complexo. Na polimerização em massa do TFE induzida por radiação a complexidade da propagação se dá porque ela envolve as reações de adição, onde o radical polimérico formado na iniciação ataca as duplas ligações das moléculas do monômero sucessivamente, produzindo o crescimento da cadeia polimérica e as reações de transferências de cadeia.

1) Reação de adição:

1.1) Crescimento da cadeia (ataque da cadeia em crescimento ao monômero):

Reação:

Velocidade:



sendo:

k_p = constante de velocidade da reação de propagação;

$\text{RM}_n\cdot$ e $\text{RM}_{n+1}\cdot$ = cadeias de radicais poliméricos em crescimento.

2) Reação de transferência:

2.1) Transferência ao monômero:

Reação:

Velocidade:



sendo:

k_2 = constante de velocidade da reação; RM_n = cadeia polimérica estável.

2.2) Transferência ao polímero:

Reação:

Velocidade:



sendo:

 k_3 = constante de velocidade da reação; $\text{P}\cdot$ = radical polimérico; P = polímero estável; RM_n = cadeia polimérica estável.

2.3.3.3 Terminação da polimerização

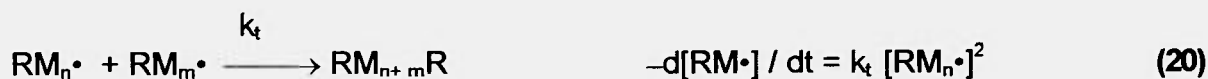
Contudo, se durante a propagação o radical polimérico em crescimento encontrar outros radicais, podem ocorrer as reações de terminação por meio das reações de combinação, de desproporcionamento, de adição de radical à cadeia em crescimento e perda de radicais primários. De modo geral, a propagação predomina durante a fase de crescimento da massa molar do polímero e a terminação começa a predominar a partir de massas molares elevadas em virtude da diminuição da mobilidade das cadeias para a propagação.

1) Terminação mútua:

1.1) Reação de combinação:

Reação:

Velocidade:



sendo:

 k_t = constante de velocidade da reação; RM_{n+m}R = cadeia polimérica estável $\text{RM}_n\cdot$ e $\text{RM}_m\cdot$ = cadeias de radicais poliméricos em crescimento

1.2) Reação de desproporcionamento:

Reação:

Velocidade:



sendo:

k_t' = constante de velocidade da reação; RM_n e RM_m = cadeias poliméricas estáveis.

2) Terminação por radicais primários (adição de radical à cadeia em crescimento):

Reação:

Velocidade:



sendo:

k_4 = constante de velocidade da reação; RM_nR = cadeia polimérica estável.

3) Terminação por combinação de radicais primários (perda de radicais primários):

Reação:

Velocidade:



sendo:

k_5 = constante de velocidade da reação; RR = polímero estável.

2.3.4 Efeito gel ou efeito Trommsdorf

Chama-se efeito Trommsdorf a redução da mobilidade das cadeias poliméricas em crescimento e da probabilidade da terminação mútua, devido ao aumento da viscosidade da mistura provocado pelo aumento brusco da velocidade da reação de polimerização com altas taxas de conversão^[32, 41].

2.3.5 Efeito da temperatura

Na polimerização por radicais livres, induzida por radiação, a formação de radicais primários não depende da temperatura, depende apenas da intensidade da radiação. Isto permite que a polimerização seja iniciada em temperaturas baixas, em meio viscoso ou até em fase sólida o que é muito importante na polimerização de monômeros instáveis como o TFE, haja vista, a grande exotermicidade da reação e a dificuldade de dissipação do calor gerado na polimerização^[29, 32].

Apesar da etapa de iniciação da reação de polimerização induzida por radiação ser independente da temperatura, existe uma relação direta entre a temperatura e as demais etapas da reação, ou seja, a propagação e a terminação. A velocidade de ambas as reações aumenta com a temperatura, o que pode significar um aumento na massa molar do polímero^[29, 32].

No caso da reação de polimerização do TFE, induzida por radiação, o aumento da velocidade das reações de propagação e terminação por causa do aumento de temperatura, pode significar um aumento na massa molar do polímero desde que a temperatura não seja suficientemente elevada, de modo a favorecer as reações secundárias de desproporcionamento, exotérmicas e explosivas do monômero e/ou a degradação do polímero.

2.3.6 Pós-polimerização

Na reação de polimerização do monômero TFE, iniciada por radiação ionizante, mesmo após o término da irradiação a polimerização prossegue enquanto

houver radicais livres e monômero. Este período, após a irradiação, no qual a polimerização continua é chamado de pós-polimerização. A velocidade da pós-polimerização é a mesma da polimerização no final da irradiação decrescendo gradualmente com o tempo em razão da etapa de terminação que resulta na interrupção do crescimento da cadeia polimérica e da diminuição da concentração de monômero ^[39, 42].

O tempo de pós-polimerização é um dos parâmetros a ser considerado para a obtenção de PTFE de massa molar média alta. Os radicais remanescentes têm, geralmente, um tempo de vida longo e continuam crescendo após a irradiação resultando no aumento da massa molar média do polímero ^[39, 42].

2.3.7 Efeito da radiação sobre os polímeros

O efeito da radiação sobre os polímeros incluem a cisão da cadeia polimérica principal (degradação), ligações químicas entre diferentes moléculas poliméricas (reticulação) e a formação de produtos gasosos ^[33, 42].

A degradação de polímeros causada pela radiação ionizante também é acompanhada pela formação de produtos gasosos, os quais refletem tanto a composição atômica, como a estrutura molecular do polímero ^[42].

Os produtos gasosos em virtude da irradiação são produzidos em quantidades substanciais, e portanto, devem ser considerados, principalmente quando o material é submetido à radiação em um recipiente fechado. A identificação e quantificação dos gases presentes podem ser feitas por meio de análise

cromatográfica gasosa, utilizando-se um cromatógrafo a gas acoplado a um espectrômetro de massa^[42].

As maiores alterações nas propriedades dos polímeros são causadas pelos processos de degradação e de reticulação. A predominância de um processo sobre o outro depende principalmente da estrutura química do polímero e das condições nas quais ele foi irradiado, tais como, temperatura, taxa de dose, dose, etc. ^[33, 34, 37, 38, 42].

No caso do PTFE, quando submetido à radiação gama, predomina a degradação, a qual é mais favorecida se o oxigênio estiver presente, em virtude da formação de peróxidos, os quais diminuem ainda mais as possibilidades já remotas de reticulação do PTFE e favorecem as reações secundárias de decomposição de peróxidos que também degradam o PTFE^[33, 37, 42].

A degradação causada pela radiação no PTFE diminui o módulo de elasticidade, a tensão de ruptura, a elongação e a massa molar, a qual decresce exponencialmente com a dose de radiação aplicada. Consequentemente, ocorre uma diminuição da resistência química, tração e degradação mecânica, apresentadas pelo PTFE antes da irradiação; assim como da estabilidade térmica, das propriedades dielétrica, antifricção e antiaderente e da plasticidade^[37, 38, 42].

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Introdução

O estudo da eficiência dos hidrocarbonetos terpenos como inibidores das reações de polimerização e de desproporcionamento exotérmicas e explosivas do TFE consiste em induzir a formação de radicais livres e conseqüentemente a reação de polimerização do TFE puro, ou seja, TFE sem inibidor e do TFE contendo terpenos, com radiação gama proveniente de uma fonte de cobalto-60 com posterior análise dos produtos irradiados.

Concluída esta primeira etapa, considerando-se os parâmetros eficiência-custo do produto, selecionou-se o inibidor terpeno mais adequado para a efetiva estabilização do TFE nas condições de temperatura e pressão em que ele se encontra nas diversas etapas do processo da sua produção, na sua estocagem e nas etapas de produção do HFP.

Optou-se pelo processo de polimerização em massa do TFE induzida por radiação gama, principalmente, em razão dos fatores descritos a seguir:

a) a iniciação da polimerização não depende da temperatura, mas da intensidade da radiação. Este fator é muito importante porque permite estudar a eficiência dos terpenos como estabilizadores do TFE, reproduzindo em laboratório as condições reais de temperatura e pressão do monômero nas diversas etapas dos processos de sua produção e estocagem; e no processo de produção do HFP;

b) não necessita de iniciadores químicos da reação, assim é possível trabalhar com um sistema constituído apenas de monômero e inibidores, sem a adição de impurezas, o que permite boa aproximação dos experimentos às condições reais de processamento dos monômeros e estocagem;

c) oferece grande flexibilidade e agilidade de operação, isto é, início e final imediatos da irradiação, possibilitando um controle preciso da etapa de iniciação da reação.

O controle da reação de polimerização do TFE induzida por radiação gama é feito alterando-se os seguintes parâmetros: intensidade de irradiação, dose total, temperatura e pressão de reação e tempo de pós-polimerização.

Em algumas etapas dos processos de produção dos monômeros TFE e HFP, dos polímeros e copolímeros do TFE, o inibidor terpeno contido no TFE pode comprometer a eficiência dos processos, reduzindo drasticamente o rendimento da reação química de interesse ou impedindo a sua propagação, devido às suas características estabilizadoras. Por essa razão, outra necessidade deste trabalho foi o desenvolvimento de um método adequado para a extração do inibidor terpeno retido no TFE, nas etapas dos processos que a sua presença é indesejada.

3.2 Materiais, equipamentos e instrumentação associada

3.2.1 Monômero TFE

O monômero TFE foi produzido nos laboratórios do Departamento de Aplicações na Engenharia e na Indústria do IPEN/CNEN-SP, pelo Grupo de Pesquisa, Desenvolvimento, Tratamento e Caracterização de Polímeros.

O TFE foi produzido, juntamente com outros sub-produtos, pela pirólise do clorodifluorometano (R-22) em um tubo espiral de platina, nas temperaturas entre 700 e 900°C. O monômero com grau de pureza maior que 99,9%, confirmada por cromatografia gasosa em um cromatógrafo a gas com detector de condutividade térmica (CG/DCT), foi separado do produto bruto, por meio das técnicas de extração por solvente e destilação fracionada, e finalmente, estocado, sob forma gasosa na pressão até 4kgf/cm²abs., em tanques de aço carbono^[16 - 18].

3.2.2 Hidrocarbonetos terpenos

Utilizou-se os terpenos comerciais : dipenteno, α -pineno e terpinoleno, da Dierberg Essências Ltda..

3.2.3 Dióxido de carbono e nitrogênio

Utilizou-se dióxido de carbono da Liquid Carbonic Indústrias S.A., nitrogênio líquido e nitrogênio comum sob a forma de gás comprimido, da White Martins S.A..

3.2.4 Sílica gel

Utilizou-se o reagente analítico sílica gel azul (1/4 mm) da LABSYNTH Produtos para Laboratórios Ltda..

3.2.5 Manômetros

Manômetros usados no sistema de recolhimento de TFE e de preparação das amostras para a irradiação. Manômetros de Bourdon, tipo "Standard" - modelo MC, Dresser Indústria e Comércio Ltda.. Os manômetros têm as seguintes características: Bourdon de tombak (85% cobre e 15% zinco); roscas 1/4" NPT; faixas de pressão de 0-2 kgf/cm², 0-4 kgf/cm², 0-25 kgf/cm² e 0-50 kgf/cm²; e 2% de tolerância.

3.2.6 Bomba de vácuo

Bomba mecânica rotativa, modelo 160VP-D , série CuteVac da Hitachi Koki Co. Ltd., para pressões até $1,33 \times 10^{-4}$ mbar (10^{-4} Torr).

3.2.7 Medidor de vácuo

Medidor de vácuo para o sistema de recolhimento do TFE e de preparação das amostras para irradiação, modelo “ TC Gauge Controller 801” com sensor modelo “TC 531 Vacuum Gauge” da Varian Associates, Inc..

3.2.8 Rotâmetro

Medidores de vazão (rotâmetros) usado no sistema de recolhimento do TFE e de preparação das amostras para a irradiação. Rotâmetro de alta resolução, modelo 82-03ST da Cole-Parmer Instrument Company, para controle de fluxo de ar entre 145 mL/min a 1125 mL/min. Rotâmetro com conexões de entrada e saída de

1/8" NPT e altura de 150mm. Este rotâmetro foi calibrado para as vazões do TFE gasoso de 107,4 mL/min a 900 mL/min.

3.2.9 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Calorímetro exploratório diferencial, modelo DSC-50, da Shimadzu Corporation; utilizado para a determinação das temperaturas e entalpias de fusão e cristalização do PTFE formado.

3.2.10 Espectrofotômetro

Espectrofotômetro modelo "FT-IR Paragon 1000 PC" da Perkin-Elmer Corporation, utilizado para análise das amostras de terpenos.

Espectrofotômetro IV duplo feixe, modelo SPECORD-M80, da Carl Zeiss-Jena, utilizado para a identificação do polímero obtido nos ensaios.

3.2.11 Cromatógrafo a gás

Cromatógrafo modelo CG500-A com Detector de Condutividade Térmica (DCT), coluna Porapak Q de aço inoxidável com 4,76mm de diâmetro interno e 1,8m de comprimento, usando como gás de arraste o hidrogênio, acoplado ao Integrador modelo CG300, da Instrumentos Científicos C.G. Ltda..

3.2.12 Viscosímetro

Viscosímetro tipo Ostwald, modelo Cannon Fenske acoplado à unidade de banho termostático para o intervalo de temperatura entre 20^oC e 200^oC com precisão de 0,2^oC, usado para medir a viscosidade dos terpenos.

3.2.13 Seringas volumétricas

Seringas volumétricas marca Terumo, utilizadas para dosar o volume de terpenos a ser adicionado ao TFE.

3.2.14 Reatores de polimerização

Foram projetados dois reatores de polimerização para suportarem a pressão de 200 kgf/cm²abs. à temperatura de 25^oC, em aço inoxidável ASI 304, cuja tensão de escoamento (δe) é 0,2%; sendo um dos reatores para os ensaios do TFE gasoso e outro para o TFE líquido.

Considerando-se que o TFE explode com violência crescente com o aumento da densidade de carga do vaso que o contém, os reatores foram projetados com volume útil pequeno, de maneira que os experimentos fossem realizados com quantidades mínimas de monômero, mas de forma tal que a ocorrência da polimerização pudesse ser visualizada e medida.

Os projetos detalhados dos reatores são apresentados no Anexo 1: "Reator de polimerização do TFE gasoso" e Anexo 2: "Reator de polimerização do TFE líquido".

3.2.14.1 Dimensionamento do reator de polimerização do TFE gasoso

Volume útil do reator (V) = volume ocupado pela massa(m) de 1g de TFE gasoso na pressão atmosférica e temperatura ambiente;

sendo:

$$V_e = \text{volume específico do TFE (21,1}^{\circ}\text{C e 101,325KPa)} = 237,2 \text{ cm}^3/\text{g}$$

então,

$$V = m \times V_e \quad (24)$$

$$V = 1\text{g} \times 237,2 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V = 237,2\text{cm}^3$$

Altura do reator (h) = 15cm (estabelecida por razões operacionais, em virtude das dimensões do recipiente do banho criogênico).

Diâmetro do reator (D) :

$$D = [(V \times 4) / (\pi \times h)]^{1/2} \quad (25)$$

$$D = [(237,2 \times 4) / (\pi \times 15)]^{1/2}$$

$$D = 4,5\text{cm} \cong 5\text{cm}$$

3.2.14.2 Dimensionamento do reator de polimerização do TFE líquido

Este reator foi projetado com um volume útil pequeno, de maneira que a massa de TFE necessária, para que se liqüefaga sob pressão, não fosse muito elevada, uma vez que o risco de explosões é maior nestes experimentos.

Volume útil do reator (V), calculado da seguinte maneira:

$$V = \pi D^2 h / 4 \quad (26)$$

$$V = (\pi \times 2,50^2 \text{cm}^2 \times 15\text{cm}) / 4$$

$$V = 74\text{cm}^3$$

Altura do reator (h) = 15cm (estabelecida, em função das dimensões do recipiente criogênico).

Diâmetro (D) = 2,5cm (estabelecido para permitir a fácil adaptação de um poço para termopar com 1cm de diâmetro).

3.2.14.3 Formato dos reatores de polimerização do TFE gasoso e líquido

Os reatores foram projetados, para possibilitar a fácil retirada de polímero depositado nas suas paredes, a monitoração “on-line” da temperatura e da pressão interna e dotado de sistema de segurança constituído de válvulas de alívio de pressão e disco de ruptura. Consistem de um cilindro vazado de aço inoxidável, com um tampo inferior contendo um poço para termopar que se estende até o meio do reator, e um tampo superior projetado para serem adaptados : uma válvula agulha com rosca fêmea de ¼” NPT para a alimentação do TFE, um transdutor de pressão com rosca fêmea 3/8” BSP, bem como dois discos de ruptura com roscas macho de ¼” NPT, ou um disco de ruptura e uma válvula de alívio de pressão, ambos com rosca macho ¼” NPT.

3.2.14.4 Acessórios dos reatores de polimerização

Disco de ruptura:

Para evitar que a pressão suba demasiadamente no caso de ocorrer a reação de desproporcionamento do TFE, instalou-se um disco de ruptura no reator de polimerização, para romper na pressão mais baixa possível, de modo que o reator não fosse arremessado a distância.

Como o polímero formado deposita-se, preferencialmente, nas paredes do reator, há o perigo de entupimento no canal do disco de ruptura. Conseqüentemente, instalou-se dois discos de ruptura : um com pressão de ruptura um pouco acima da pressão de trabalho, e outro com pressão de ruptura mais alta, para a proteção do equipamento, no caso de falha do primeiro.

O disco de alumínio com $\frac{1}{2}$ " de diâmetro e 4,5 kgf/cm²abs. de pressão de ruptura e o disco de aço inoxidável com $\frac{1}{2}$ " de diâmetro e pressão de ruptura de 50 kgf/cm²abs. são adequados para esta finalidade. Estes discos foram projetados e fabricados, especialmente para este propósito, pela Empresa "Aselco - Equipamentos Industriais Ltda."

Válvula de alívio de pressão:

Nos experimentos com TFE gasoso, realizados com pequenas quantidades de monômero, nos quais, a pressão interna do reator não era maior que 4 kgf/cm²abs. à temperatura ambiente, o disco de ruptura de 50 kgf/cm²abs. foi substituído por uma válvula de alívio de pressão, com ajuste da pressão de

abertura na faixa de 24 kgf/cm²abs. a 50 kgf/cm²abs., modelo SS4R3A5-B da Swagelok Quick-Connect Co..

Nestes experimentos, a quantidade de polímero formado é muito pequena e não há risco da válvula emperrar por causa do acúmulo excessivo de polímero na sua mola.

Transdutor de pressão:

Adaptou-se ao reator um transdutor de pressão, modelo HMI-2300 da Sodemex Indústria e Comércio de Material de Extensometria Ltda., com escala nominal de zero a 100 kgf/cm², calibrado para medir pressões até 74 kgf/cm²abs., com um erro de repetibilidade de 0,05% do SFE (sinal de fundo de escala) para acompanhar a variação da pressão durante a reação de polimerização e o aumento brusco de pressão, em razão da reação de desproporcionamento do TFE.

O transdutor foi conectado ao indicador digital de pressão, modelo ILT-101, da Sodemex Indústria e comércio de Material de Extensometria Ltda., com sensibilidade de entrada de 1,996 mV/V, "display" com 4 dígitos, com precisão de 0,25% de leitura (+/- 1 dígito); e a um registrador gráfico marca YEW, modelo ER-187-G38MV-N*A, com frequência de 60Hz, precisão de $\pm 1\%$, velocidade do papel de 100 mm/h, escala de 100mV ajustada de forma que 1mV corresponda a 1 kgf/cm²man..

Sensor de temperatura:

As variações de temperatura originadas pelas reações do TFE foram medidas

por um termopar de ferro/constantan linear para a faixa de $-5,439\text{mV}$ a $20,869\text{mV}$, o que corresponde ao intervalo de temperatura entre -190°C a 870°C .

O termopar foi conectado a um registrador gráfico marca YEW de 2 penas, modelo 3056, com frequência no intervalo entre 50Hz a 60Hz, velocidade do papel de 20 cm/h, ajustada de forma que 1mV corresponda a 1cm..

Válvula:

O TFE foi alimentado ao reator de polimerização por uma válvula agulha angular de aço inox AISI 316, modelo SS-1KF4-A da Swagelok Quick-Connect Co.

Conexões:

Deu-se preferência a roscas métricas com anéis de vedação de PTFE, por proporcionarem uma boa estanqueidade ao sistema.

3.2.15 Fonte de irradiação

As irradiações foram realizadas utilizando-se uma fonte de ^{60}Co panorâmica, com aproximadamente 192TBq (5200Ci) em abril de 1991, fabricada por Yoshizawa Kiko Co. Ltd.. Esta é uma fonte anular cercada por uma blindagem cilíndrica de chumbo. A fonte é concêntrica e está constituída de um "lápis" de 20cm de altura e 6,4mm de diâmetro contendo um número não especificado de pastilhas de ^{60}Co .

No momento da irradiação retira-se a fonte da blindagem por um sistema automático de elevação especial posicionando-a ao nível e direção do material a ser irradiado, o qual se encontra na bandeja. Encerrando-se o tempo de irradiação estabelecido para o ensaio aciona-se novamente o sistema de elevação especial e a fonte desce para o interior da blindagem.

3.2.15.1 Dosimetria e calibração da Fonte de ^{60}Co

Em agosto de 1991 determinou-se a taxa de dose da fonte por dosimetria de Fricke a cada 5cm da fonte verificando-se que na posição a 10cm da fonte a taxa de dose era de 1,5367k Gy/h (153,67 krad/h) e a 60cm era de 0,1446 kGy/h (14,46 krad/h).

Em janeiro de 1995 a taxa de dose à distância de 10cm da fonte era de 1,0457 kGy/h (104,57 krad/h) e à 60cm era de 0,1036 kGy/h (10,36 Krad/h), sendo este valor recalculado na data de cada irradiação em virtude do decaimento da atividade do ^{60}Co , o qual tem uma meia vida de 5,27 anos^[33].

3.3 Procedimento experimental

Estudou-se a estabilização do TFE pela adição de uma porcentagem em massa de hidrocarbonetos terpenos e posterior irradiação com raios gama, com uma energia média de 1,25MeV, emitidos pela desintegração do cobalto-60, utilizando-se uma fonte de ^{60}Co panorâmica.

A irradiação tem por objetivo induzir a formação de radicais livres no TFE e promover as reações de polimerização e de desproporcionamento.

Utilizou-se doses totais de irradiação entre 120Gy e 800Gy, embora doses totais de irradiação menores que 120Gy e maiores que 800Gy possam induzir a reação de polimerização do TFE^[12, 43].

O intervalo de dose total de irradiação foi estabelecido por razões operacionais; para permitir que a ocorrência da polimerização pudesse ser visualizada e medida facilmente; e para diminuir o processo de degradação do PTFE, provocado pela radiação incidente.

De maneira a facilitar a preparação das amostras de TFE e terpenos, requeridas para os ensaios, efetuou-se a montagem de um sistema de recolhimento do TFE, a partir dos tanques de estocagem, e de preparação das amostras para a irradiação.

O sistema de recolhimento do TFE e de preparação das amostras para a irradiação foi montado no laboratório de produção de monômeros do Departamento de Aplicações na Engenharia e na Indústria (TE), do IPEN-CNEN/SP.

A Figura 1 apresenta o esquema simplificado do sistema de recolhimento e de preparação das amostras para a irradiação.

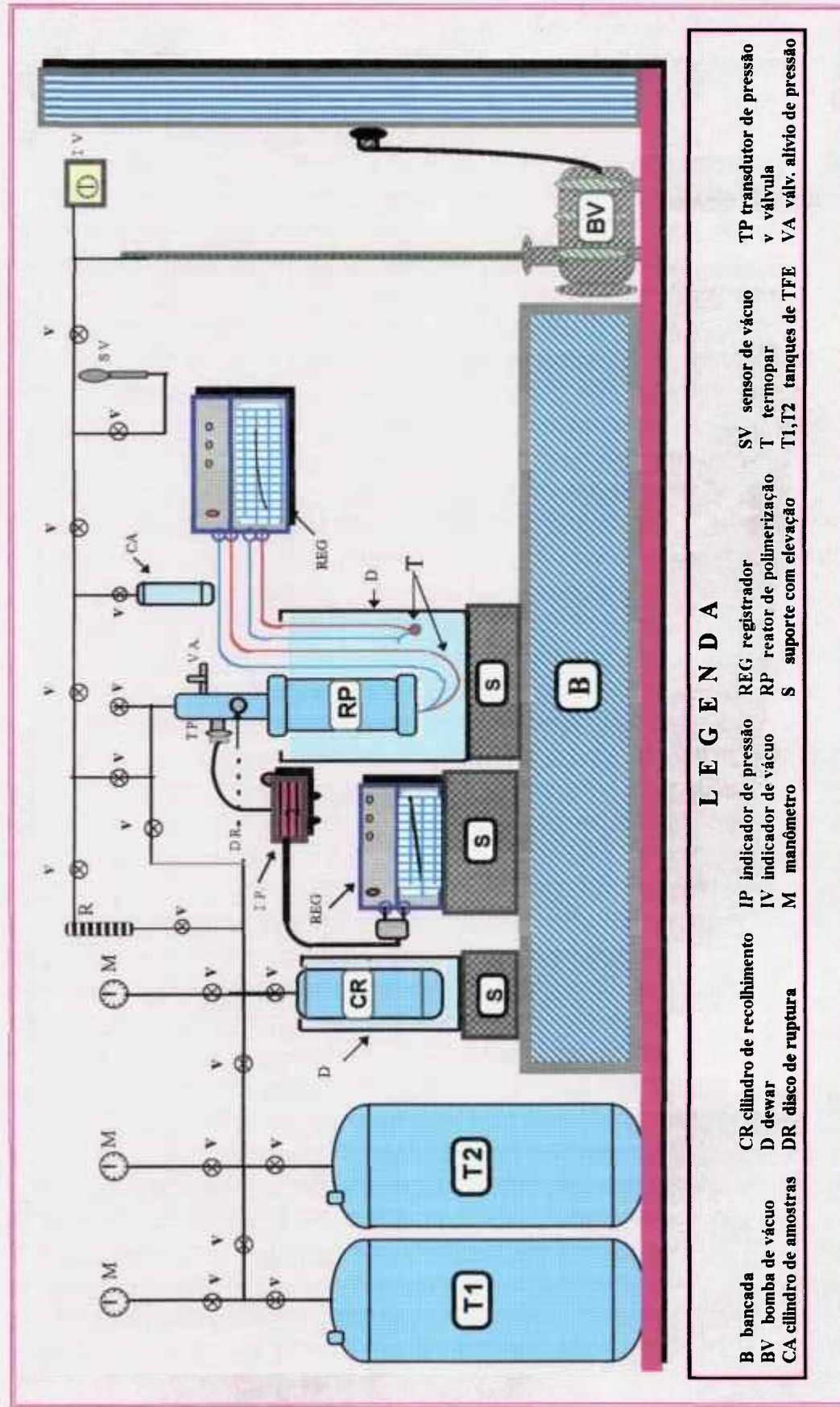


Figura 1 - Esquema simplificado do sistema de recolhimento do TFE e preparação das amostras para a irradiação.

3.3.1 Ensaios preliminares

Para avaliar o efeito da interação da radiação gama somente nos terpenos, irradiou-se uma mistura contendo somente terpenos com uma dose total maior que a máxima estabelecida (800Gy), para os ensaios de estabilização do TFE.

Preparou-se 50mL de uma mistura 1:1:1 dos terpenos: dipenteno, α -pineno e terpinoleno e colocou-se em dois frascos de vidro de 25mL. Um dos frascos, contendo a mistura de terpenos foi irradiado a uma taxa de dose de 500 Gy/h durante 15h, recebendo uma dose total de radiação gama de 7,5kGy.

Foi estabelecida a dose total de 7,5kGy para estes experimentos em face da disponibilidade da fonte de ^{60}Co para a utilização e por ser relativamente alta quando comparada àquelas dos ensaios de estabilização do TFE.

O efeito da interação da radiação gama nos terpenos, submetidos à dose de 7,5kGy, foi avaliado por meio do ensaio de viscosidade e análise de espectroscopia de absorção na região infravermelho das amostras da mistura de terpenos irradiada e não irradiada (branco), nas regiões espectrais de 0,7 μm a 300 μm e temperatura ambiente.

A medida de viscosidade foi realizada à temperatura ambiente em um viscosímetro tipo Ostwald.

3.3.2 Ensaios de polimerização e estabilização do TFE gasoso

3.3.2.1 Polimerização e estabilização do TFE gasoso sem terpeno

Este experimento realizou-se com o propósito de estabelecer os ensaios de controle (branco) e investigar a influência dos parâmetros: temperatura inicial de irradiação, taxa de dose, dose total e tempo de pós-polimerização do TFE; na qualidade do PTFE e na segurança do processo de polimerização do TFE com e sem terpeno, induzida por radiação ionizante.

3.3.2.2 Polimerização e estabilização do TFE gasoso contendo terpeno

Efetuuou-se irradiações do TFE em fase gasosa contendo uma porcentagem em massa entre 0,1% e 1% de dipenteno, terpinoleno e α -pineno e da mistura 1:1:1 destes terpenos.

Os ensaios foram realizados em batelada, utilizando-se o reator de polimerização do TFE gasoso (Figura 2), segundo as condições estabelecidas na Tabela 3, ou seja: intervalo de pressão e temperatura iniciais de irradiação, da taxa de dose, da dose total, do tempo de irradiação e de pós-polimerização para o TFE gasoso sem terpeno e TFE gasoso contendo entre 0,1% e 1,0% dos terpenos estudados.



Figura 2 - Reator de polimerização do TFE gasoso

Tabela 3 - Condições experimentais para os ensaios do TFE gasoso

Materiais	Intervalo Utilizado das Condições Experimentais					
	P.I. ^(a) (kgf/cm ² abs.)	T.I. ^(b) (°C)	Terpeno (%)	T. D. ^(c) (Gy/h)	T.Ir. ^(d) (h)	T.P-pol. ^(e) (h)
TFE sem terpeno	1 - 11	-70 ; +28	—	107 - 550	0,5 - 5,0	0 - 70
TFE+Terpeno (mistura:1:1:1)	1 - 11	-70 ; +28	0,1-1,0	107 - 448	0,5 - 5,0	24 - 70
TFE+ Terpinoleno	1 - 11	-70 ; +28	0,1-1,0	106 - 443	0,5 - 5,0	24 - 70
TFE + Dipenteno	1 - 11	-70 ; +28	0,1-1,0	106 - 443	0,5 - 5,0	24 - 70
TFE+ α-Pineno	1 - 11	-70 ; +28	0,1-1,0	106 - 443	0,5 - 5,0	24 - 70

^(a) P.I.= pressão inicial de irradiação (kgf/cm²abs.); ^(b) T.I.= temperatura inicial de irradiação (°C);

^(c) T.D.= taxa de dose (Gy/h); ^(d) T.Ir.= tempo de irradiação (h); e ^(e) T.P-pol.=tempo de pós-polimerização (h).

O TFE gasoso, antes de ser coletado no reator de polimerização, foi solidificado em nitrogênio líquido, purgado sob vácuo de 10^{-3} torr e liquefeito à -78°C (acetona e gelo seco) por quatro vezes sucessivas para permitir a retirada do oxigênio presente. A redução do oxigênio contido no TFE, para níveis iguais ou inferiores a 0,04%, foi confirmada por análise de cromatografia gasosa.

O TFE, contendo não mais que 0,04% de oxigênio, foi introduzido à temperatura de 77K (N_2 líquido) no reator de polimerização do TFE gasoso, previamente limpo e sob vácuo de 10^{-3} torr. O volume de TFE, requerido para atingir a pressão de trabalho, foi medido com o auxílio de um medidor de vazão (rotâmetro).

Antes de iniciar o recolhimento do TFE realizou-se um teste de pressão com N_2 comum no sistema de recolhimento do TFE e preparação das amostras para a irradiação, para a verificação de vazamentos; em seguida purga-se o sistema sob vácuo para retirar todo o ar eventualmente presente.

A porcentagem em massa de terpeno, requerida para o ensaio, foi calculada tomando-se por base a massa de TFE necessária no reator para atender as condições de pressão e temperatura estabelecidas para cada ensaio e a massa de 1mL do terpeno em questão ou da mistura de terpeno. O terpeno foi introduzido no reator de polimerização, antes do TFE, com o auxílio de uma seringa volumétrica, onde foi solidificado e sob vácuo de 10^{-3} torr para a retirada do ar presente.

O reator contendo a amostra de TFE foi irradiado com raios gama emitidos por uma fonte de ^{60}Co , conforme as condições apresentadas na Tabela 3. Após a irradiação e a pós-polimerização realizada à temperatura ambiente, por um tempo pré-estabelecido (Tabela 3), transferiram-se os produtos gasosos remanescentes para um cilindro de amostragem e abriu-se o reator para a retirada do polímero. Os produtos gasosos foram analisados por cromatografia gasosa e o

polímero por DSC (calorimetria exploratória diferencial) e espectroscopia de absorção na região infravermelho.

Para avaliar a eficiência dos terpenos na estabilização do TFE gasoso, comparou-se um experimento de polimerização de TFE gasoso sem inibidor com outro, contendo terpeno, nas mesmas condições.

3.3.3 Ensaios de polimerização e estabilização do TFE líquido

3.3.3.1 Polimerização e estabilização do TFE líquido sem terpeno

Os ensaios de TFE líquido sem inibidor foram realizados com os mesmos propósitos dos ensaios de polimerização do TFE gasoso sem inibidor descritos no item 3.3.2.1.

3.3.3.2 Polimerização e estabilização do TFE líquido contendo terpeno

Irradiou-se amostras de TFE em fase líquida contendo uma porcentagem em massa entre 0,1% e 1% de dipenteno, α -pineno e terpinoleno, entre 0,1% e 1% da mistura 1:1:1 destes terpenos, e contendo traços de terpinoleno (0,01% a 0,05% em massa).

Os ensaios foram realizados em batelada, seguindo-se as condições estabelecidas na Tabela 4, ou seja: intervalo de pressão e temperatura iniciais de irradiação, da taxa de dose, da dose total, do tempo de irradiação e de pós-polimerização para o TFE líquido sem terpeno e TFE líquido contendo os terpenos estudados. Utilizou-se nos ensaios o reator de polimerização do TFE líquido apresentado na Figura 3.

Tabela 4 - Condições experimentais para os ensaios do TFE líquido

Materiais	Intervalo Utilizado das Condições Experimentais					
	P.I. ^(a) (kgf/cm ² abs.)	T.I. ^(b) (°C)	Terpeno (%)	T. D. ^(c) (Gy/h)	T.Ir. ^(d) (h)	T.P-pol. ^(e) (h)
TFE sem terpeno	1 - 3,5	-78 ; -50	—	302 - 429	0,3 - 1,5	0 - 70
TFE sem terpeno	$P \geq P_v$	T.A. ^(f)	—	146 - 397	0,4 - 6,0	0 - 24
TFE+Terpeno (mistura:1:1:1)	1 - 47	-78 ; +35	0,1-1,0	146 - 545	0,3 - 3,0	0 - 70
TFE+ Terpinoleno	1 - 47	-78 ; +35	0,1-1,0	144 - 545	0,3 - 3,0	0 - 70
TFE + Dipenteno	1 - 47	-78 ; +35	0,1-1,0	144 - 545	0,3 - 3,0	0 - 70
TFE+ α -Pineno	1 - 47	-78 ; +35	0,1-1,0	143 - 545	0,3 - 3,0	0 - 70
TFE+Traços de Terpinoleno	1 - 47	-78 ; +35	Traços ^(g)	143 - 545	0,5 - 6,5	0 - 48

^(a) P.I.= pressão inicial de irradiação (kgf/cm² abs.); ^(b) T.I.= temperatura inicial de irradiação (°C);
^(c) T.D.= taxa de dose (Gy/h); ^(d) T.Ir.= tempo de irradiação (h); ^(e) T.P-pol.= tempo de pós-polimerização (h); ^(f) T.A.= temperatura ambiente (20°C a 24°C); e ^(g) traços= porcentagem em massa de terpinoleno entre 0,01% e 0,05%.

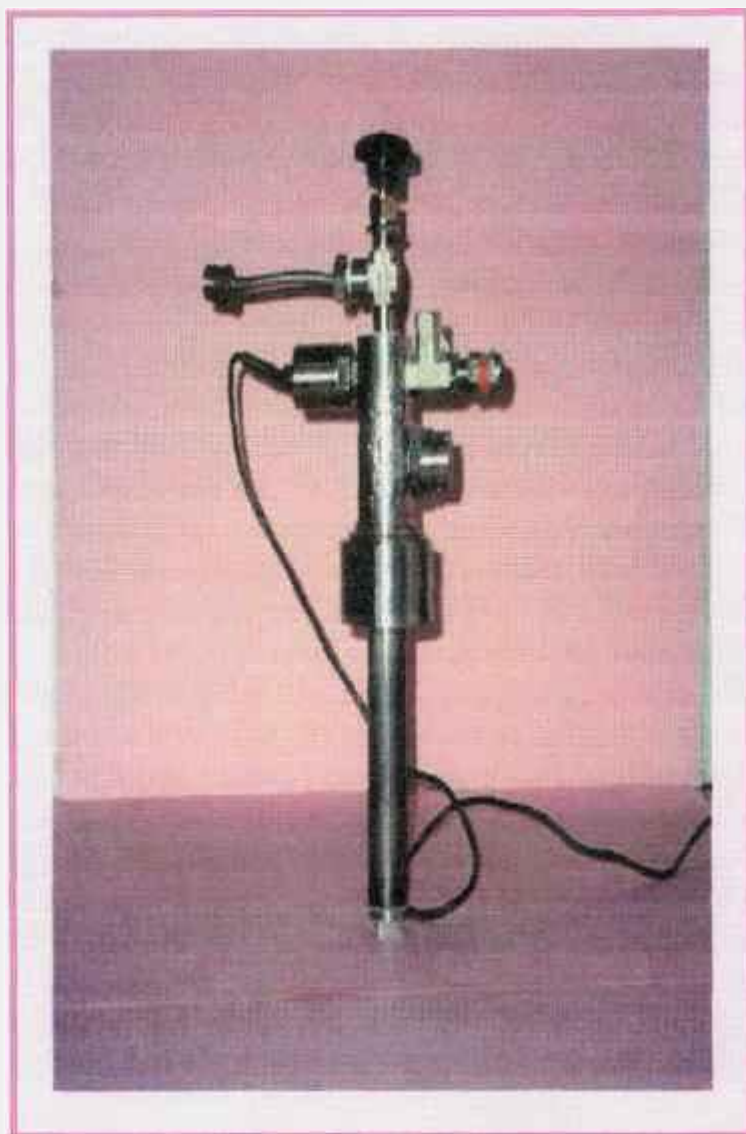


Figura 3 - Reator de polimerização do TFE líquido

A quantidade de TFE líquido e a porcentagem em massa de terpeno, requeridas para o ensaio, foram introduzidas no reator previamente limpo, acoplado ao sistema de recolhimento e purificação do TFE e evacuado a 10^{-3} torr. Esta operação foi realizada seguindo-se os mesmos procedimentos adotados para os experimentos de polimerização e estabilização do TFE gasoso descritos anteriormente (Item 3.3.2.2).

O reator contendo a amostra de TFE foi irradiado com raios gama emitidos por uma fonte de ^{60}Co , de acordo com as condições estabelecidas na Tabela 4, seguindo-se os mesmos procedimentos experimentais adotados para os ensaios do TFE gasoso, apresentados no item 3.3.2.2.

Nos experimentos realizados com o TFE acima da temperatura ambiente, utilizou-se um banho de água sendo a temperatura controlada por um termostato do aquecedor.

Após a irradiação a amostra de TFE permaneceu no reator em pós-polimerização, a temperatura ambiente, por um tempo pré-estabelecido (Tabela 4). A seguir, transferiu-se os produtos gasosos remanescentes para um cilindro de amostragem e abriu-se o reator para a retirada do polímero.

Os produtos gasosos foram analisados por cromatografia gasosa e o polímero por DSC (calorimetria exploratória diferencial) e espectroscopia de absorção na região infravermelho.

Para avaliar a eficiência dos terpenos como inibidores das reações de polimerização e de desproporcionamento, exotérmicas e explosivas, do TFE no estado líquido, comparou-se um experimento de polimerização de TFE líquido sem inibidor com outro, contendo terpeno, nas mesmas condições.

3.3.4 Remoção do inibidor terpeno contido no TFE

Em algumas etapas dos processos de produção dos monômeros TFE e HFP, dos polímeros e copolímeros do TFE, a presença do inibidor junto com o TFE é

indesejada. O inibidor pode comprometer a eficiência dos processos, reduzindo drasticamente o rendimento da reação química de interesse ou impedindo a sua propagação, devido as suas características estabilizadoras. Nos processos de polimerização e copolimerização, por exemplo, a presença do inibidor torna-os inexecutáveis, já que o inibidor presente captura os radicais livres primários, formados na etapa inicial da reação de polimerização e de copolimerização, anulando, desta maneira, a propagação e terminação da reação.

Neste trabalho estudou-se a remoção dos inibidores terpenos do TFE pela técnica de absorção em sílica gel. Utilizou-se a sílica gel em virtude da sua excelente eficiência na retenção dos inibidores terpenos contidos no TFE, de acordo com os dados extraídos da literatura^[40, 44]. Somam-se a esta vantagem, a simplicidade da técnica, dos equipamentos e das montagens, a disponibilidade da sílica gel no mercado interno, além do fato que o processo não requer trocas freqüentes e a manutenção, quando necessária, é de fácil execução.

3.3.4.1 Procedimento

A remoção dos terpenos contidos no TFE foi realizada fazendo-se passar o TFE, com uma porcentagem em massa entre 0,1% e 1,0% da mistura de terpeno ou de terpinoleno, por uma coluna de vidro pirex preenchida com sílica gel antes de entrar no reator de polimerização.

A seguir o reator contendo o TFE em fase líquida foi irradiado e submetido a pós-polimerização, nas mesmas condições de irradiação e pós-polimerização, estabelecidas para os ensaios do TFE líquido sem terpenos.

Para avaliar a eficiência da técnica de remoção utilizada, comparou-se os resultados do experimento do TFE preparado por esta técnica com aqueles do TFE líquido com e sem terpenos, realizados nas mesmas condições de irradiação e pós-polimerização.

3.3.5 Análises

3.3.5.1 Cromatografia gasosa

As análises foram realizadas nas seguintes condições:

- . temperatura da coluna : 110°C
- . corrente do detector de condutividade térmica : 80mA
- . temperatura do detector de condutividade térmica : 150°C
- . vazão do gás de arraste (hidrogênio) : 30 mL/min.

3.3.5.2 Espectroscopia de absorção na região infravermelho

Os ensaios de espectroscopia de absorção na região infravermelho das amostras de terpenos foram realizados nas regiões espectrais de 2,5µm a 22µm e temperatura ambiente, usando o espectrofotômetro modelo “FT-IR Paragon 1000 PC” da Perkin-Elmer Corporation.

As amostras de PTFE foram analisadas nas regiões espectrais de 2,5 μ m a 50 μ m (200cm⁻¹ a 4000cm⁻¹) empregando-se, para os ensaios, filmes transparentes obtidos pelo aquecimento do PTFE em espátula, usando o espectrofotômetro IV duplo feixe, modelo SPECORD-M80, da Carl Zeiss-Jena.

3.3.5.3 Medidas de viscosidade

As medidas de viscosidade das amostras irradiadas e não irradiadas foram feitas à temperatura de 20°C no viscosímetro tipo Ostwald, modelo Cannon Fennske, previamente calibrado com óleo padrão, segundo a norma ASTM D446-74.

3.3.5.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Foi utilizado, aproximadamente 5mg de polímero para cada experimento, sendo as amostras aquecidas até 400°C e resfriadas até 250°C. O aquecimento e resfriamento das amostras foram realizados na velocidade de 16 °C/min. e a seguir, repetidos na velocidade de 5 °C/min. O calor de fusão e cristalização das amostras foi calculado integrando-se as áreas dos picos, os quais foram calibrados utilizando-se como composto padrão o ácido benzóico.

A entalpia de cristalização das amostras de PTFE determinada por esta técnica foi utilizada para caracterizar o polímero de acordo com a massa molar média. A massa molar média foi calculada por meio da equação (27), desenvolvida

por Suwa e col.(1974)^[45, 46], que relaciona quantitativamente a massa molar média à entalpia de cristalização do PTFE fundido.

$$\bar{M}_n = 2,1 \times 10^{10} \Delta H_c^{-5,16} \quad (27)$$

sendo:

$\bar{M}_n$ = massa molar média do PTFE (g/mol)

ΔH_c = entalpia de cristalização do PTFE fundido (cal/g).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Interação da radiação gama com os terpenos

As amostras de mistura de terpenos submetidas a uma dose total de 7,5kGy não apresentaram mudanças quanto ao estado físico e aspecto, conservaram-se no estado líquido e com o aspecto límpido e incolor apresentados antes da irradiação.

O valor da medida de viscosidade das amostras foi de 1,67cSt para a amostra não irradiada e de 2,83cSt para a irradiada, ou seja, ocorreu um aumento de 1,16cSt na viscosidade do terpeno irradiado.

Os espectros de absorção na região infravermelho da amostra irradiada e não irradiada (Figuras 4 e 5) apresentaram as mesmas bandas de absorção, porém com uma ligeira redução na banda na região entre 2950cm^{-1} e 3050cm^{-1} correspondente a ligação C-H (aromático) para a amostra irradiada.

Os terpenos utilizados são dímeros cíclicos do isopreno, contendo duas duplas ligações, que provavelmente quando submetidos à irradiação sofrem reação de polimerização, que pode ser constatada pelo aumento da viscosidade e um ligeiro decréscimo na concentração das ligações C-H (aromático) como mostra os espectros de absorção na região infravermelho das amostras irradiada e não irradiada, ilustrados nas Figuras 4 e 5.

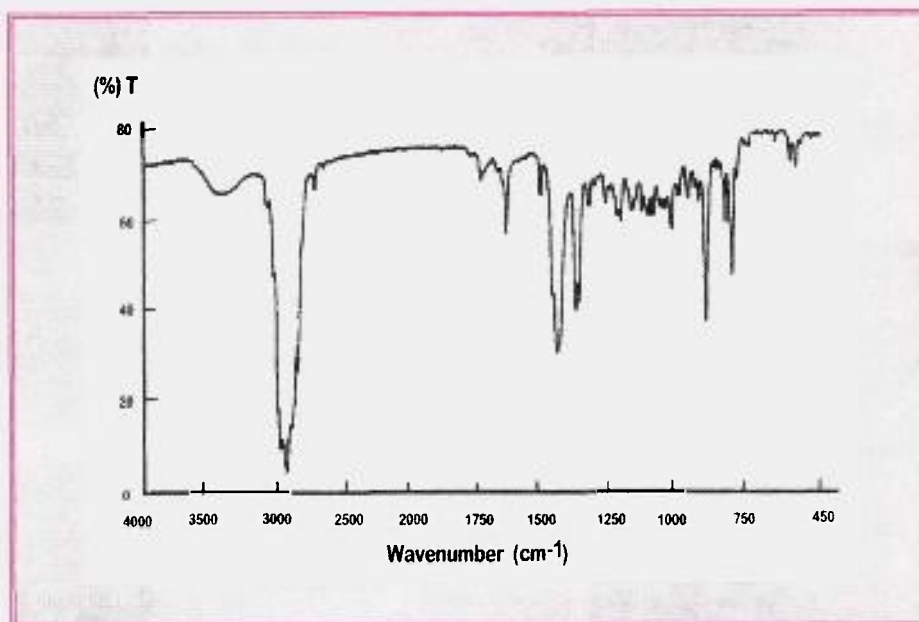


Figura 4 - Espectro de absorção na região infravermelho da amostra da mistura de terpenos não irradiada.

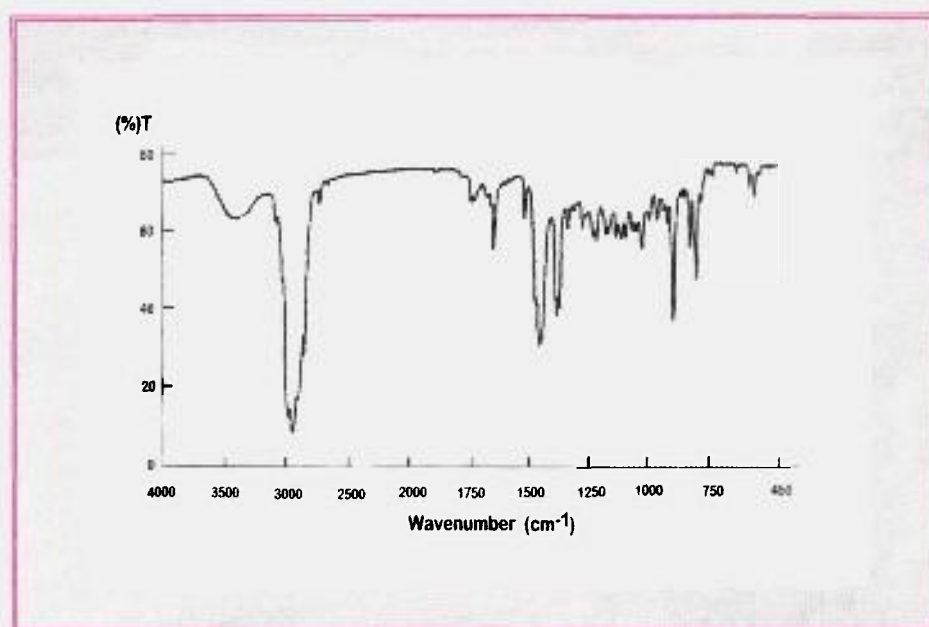


Figura 5 - Espectro de absorção na região infravermelho da amostra da mistura de terpenos irradiada com 7,5kGy.

Embora o espectro de absorção na região infravermelho da amostra de terpeno irradiada tenha indicado uma ligeira redução na concentração das ligações C-H (aromático), presume-se que a reação de polimerização ocorre

preferencialmente nas ramificações, mantendo a estrutura cíclica, que é mais resistente à radiação, tendo em vista a ressonância das duplas ligações, e portanto preservando a sua função capturadora de radicais livres.

Face ao exposto, considera-se que a radiação gama pode ser usada como ferramenta para estudar a eficiência dos terpenos na estabilização do TFE, haja vista as baixas doses utilizadas neste trabalho, com o propósito de induzir a reação de polimerização do TFE (0,07kGy a 0,8kGy), quando comparadas a dose de 7,5kGy, aplicada nas irradiações das amostras contendo somente terpenos.

4.2 Eficiência dos terpenos na estabilização do TFE

4.2.1 Estabilização do TFE gasoso

Em todos os ensaios realizados com o TFE gasoso sem terpeno observou-se, durante a irradiação, que inicialmente a pressão interna do reator de polimerização manteve-se constante e após um determinado tempo, o qual dependeu da pressão inicial de irradiação, a pressão começou a diminuir mesmo após a remoção do reator da fonte de irradiação. Isto caracteriza a ocorrência de um período de indução seguido da reação de polimerização e pós-polimerização do TFE, que foi comprovada pela presença de polímero no reator.

Para ilustrar o comportamento do TFE gasoso sem terpeno durante a irradiação, a Figura 6 mostra a variação da pressão interna do reator de polimerização em função do tempo de irradiação para ensaios realizados a diferentes taxas de dose, temperaturas e pressões iniciais de irradiação. Os

resultados experimentais utilizados na construção das curvas apresentadas nesta Figura são mostrados nos Apêndices 1.

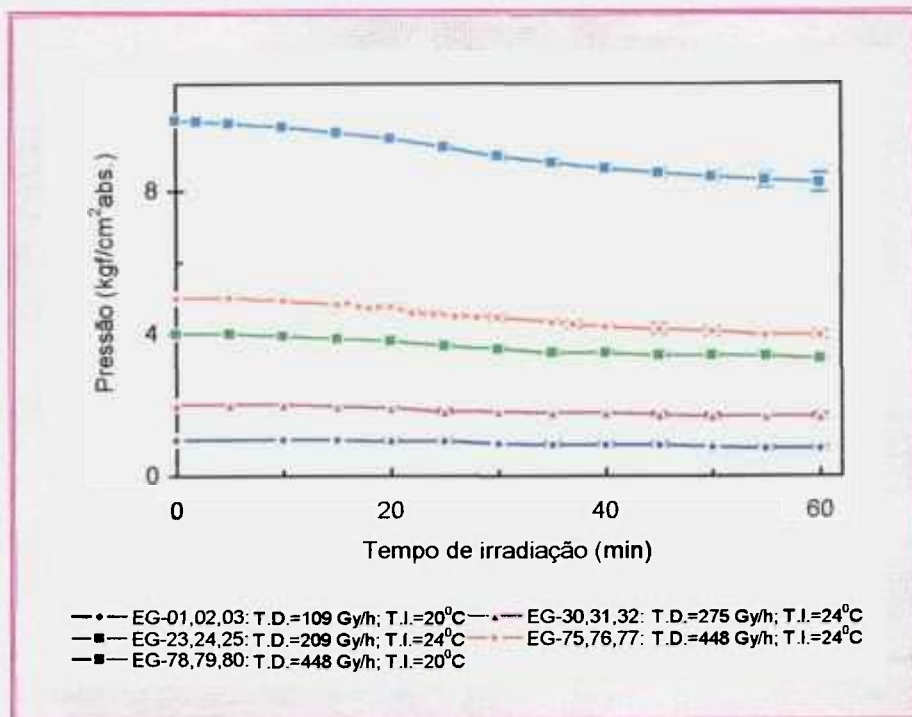


FIGURA 6 - Pressão em função do tempo para o TFE gasoso sem terpeno irradiado sob diferentes condições de taxa de dose, pressão e temperatura iniciais.

A Figura 7, ilustra a variação da pressão interna do reator de polimerização do TFE em função do tempo de pós-polimerização observada em ensaios com o TFE gasoso sem terpeno irradiado a taxa de dose de 388 Gy/h. Os resultados experimentais utilizados na construção das curvas apresentadas nesta Figura são mostrados no Apêndice 2.

Na Figura 7 observa-se, inicialmente um declínio acentuado da pressão interna do reator tornando-se moderado com o transcorrer da pós-polimerização até manter-se praticamente constante. Isto mostra que na polimerização do TFE, induzida por radiação gama, a reação uma vez iniciada, prossegue até que todos os radicais livres disponíveis sofram reações de terminação. Os radicais livres disponíveis são aqueles que são facilmente encontrados pelo monômero TFE. Vários radicais estão estericamente protegidos, não estando acessíveis às reações de polimerização.

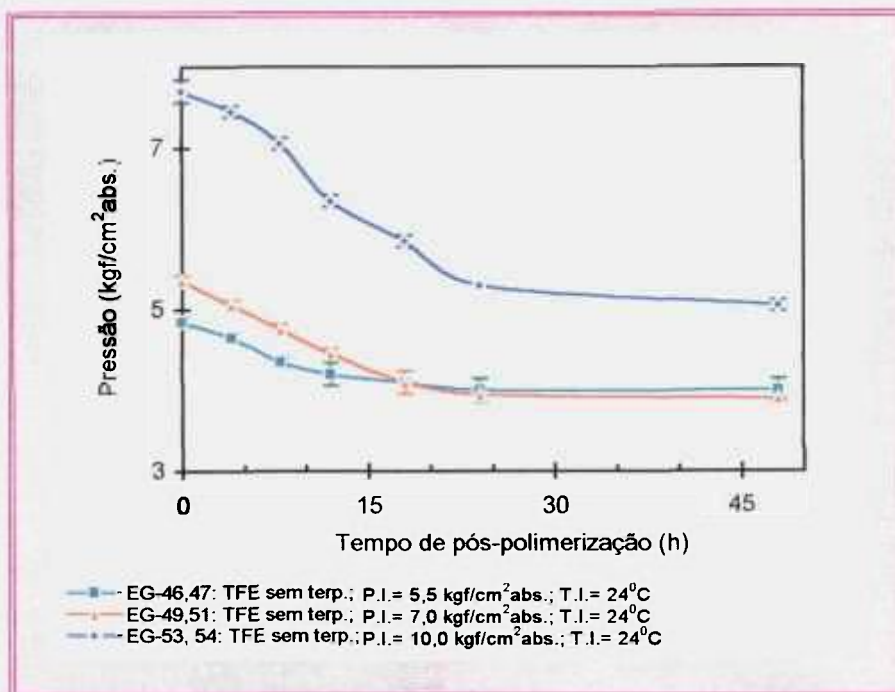


FIGURA 7 - Pressão em função do tempo de pós-polymerização para o TFE gasoso sem terpeno, irradiado à 388 Gy/h, temperatura e pressão iniciais de irradiação indicadas na Figura.

Conforme ilustrado nas Figuras 6 e 7, a reação de polymerização sempre ocorreu nos ensaios realizados com o TFE gasoso sem terpeno, independentemente da dose total de radiação gama aplicada e do tempo de pós-polymerização. Mas, quanto maior a pressão inicial do TFE no reator, isto é, quanto maior a densidade de carga do reator (grama de TFE/mL de volume do reator), mais pronunciada foi a queda da pressão durante a irradiação (Figura 6), confirmando que a velocidade da reação de polymerização do TFE é diretamente proporcional à densidade de carga do reator, como mostrado na literatura^[2].

Nos ensaios realizados com o TFE gasoso contendo entre 0,1% e 1,0% em massa de quaisquer um dos três terpenos estudados ou da mistura desses terpenos, diferentemente daqueles ensaios realizados com o TFE gasoso sem terpeno, a pressão e a temperatura internas do reator de polymerização mantiveram-se praticamente constantes durante a irradiação e a pós-polymerização.

O comportamento da pressão interna do reator de polimerização com TFE gasoso sem terpeno e contendo entre 0,1% e 1,0% em massa dos terpenos estudados em função do tempo de irradiação, a mesma taxa de dose, temperatura e pressão iniciais de irradiação, é mostrado na Figura 8, com o propósito de ilustrar a eficiência dos terpenos na estabilização do TFE gasoso. Os resultados experimentais utilizados na construção das curvas apresentadas nesta Figura são mostrados no Apêndice 3.

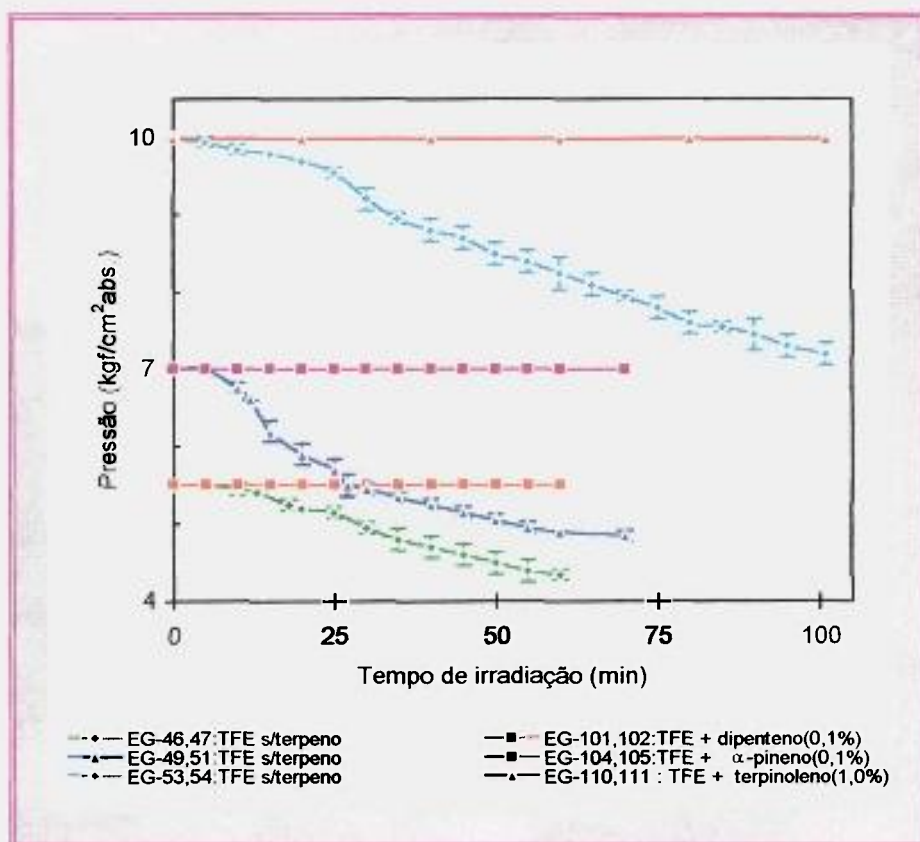


FIGURA 8 - Pressão em função do tempo para o TFE gasoso sem terpeno e contendo 0,1% e 1,0% de terpeno irradiado à 388 Gy/h, temperatura inicial de 24°C e pressões iniciais indicadas na Figura.

Para o TFE gasoso sem terpeno irradiado no intervalo de temperatura inicial de irradiação entre -70°C e -50°C, as curvas da pressão interna do reator de polimerização em função do tempo de irradiação e pós-polimerização, apresentaram um comportamento similar àquele mostrado nas Figuras 6, 7 e 8. Mas tanto as oscilações da pressão quanto a velocidade da reação de polimerização durante a irradiação, medida pela variação da pressão interna do

reator com o tempo de irradiação, foram mais pronunciadas nas irradiações iniciadas no intervalo de temperatura entre -70°C e -50°C .

A Figura 9 mostra o comportamento da pressão em função do tempo de irradiação observados para o TFE gasoso sem terpeno e contendo 0,1% de dipenteno irradiado a taxa de dose de 108 Gy/h, e a pressão e temperatura iniciais de $1,1 \text{ kgf/cm}^2\text{abs.}$ e -68°C , respectivamente. Os resultados experimentais utilizados na construção das curvas apresentadas nesta Figura são mostrados no Apêndice 4.

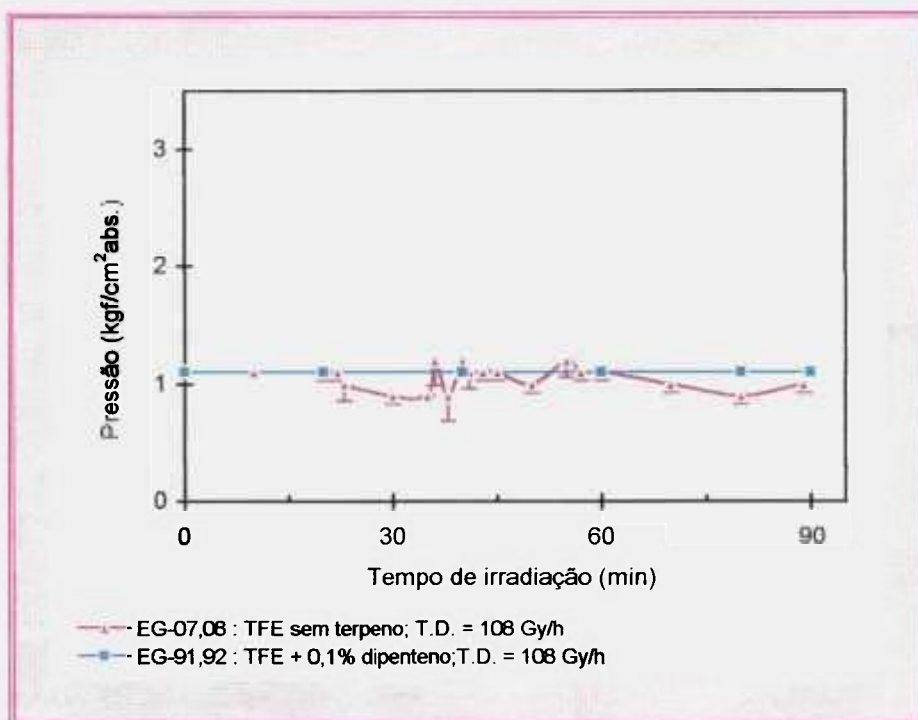


Figura 9 - Pressão em função do tempo de irradiação para o TFE gasoso sem terpeno e contendo 0,1% de dipenteno, irradiado à temperatura inicial de -68°C .

A Figura 10, mostra o comportamento da pressão em função do tempo de irradiação para o TFE gasoso sem terpeno e contendo 0,1% de terpinoleno, irradiado a taxa de dose de 424 Gy/h, a temperatura e a pressão iniciais de -50°C e $2,2 \text{ kgf/cm}^2\text{abs.}$, respectivamente. Os resultados experimentais utilizados na construção das curvas apresentadas nesta Figura são mostrados no Apêndice 5.

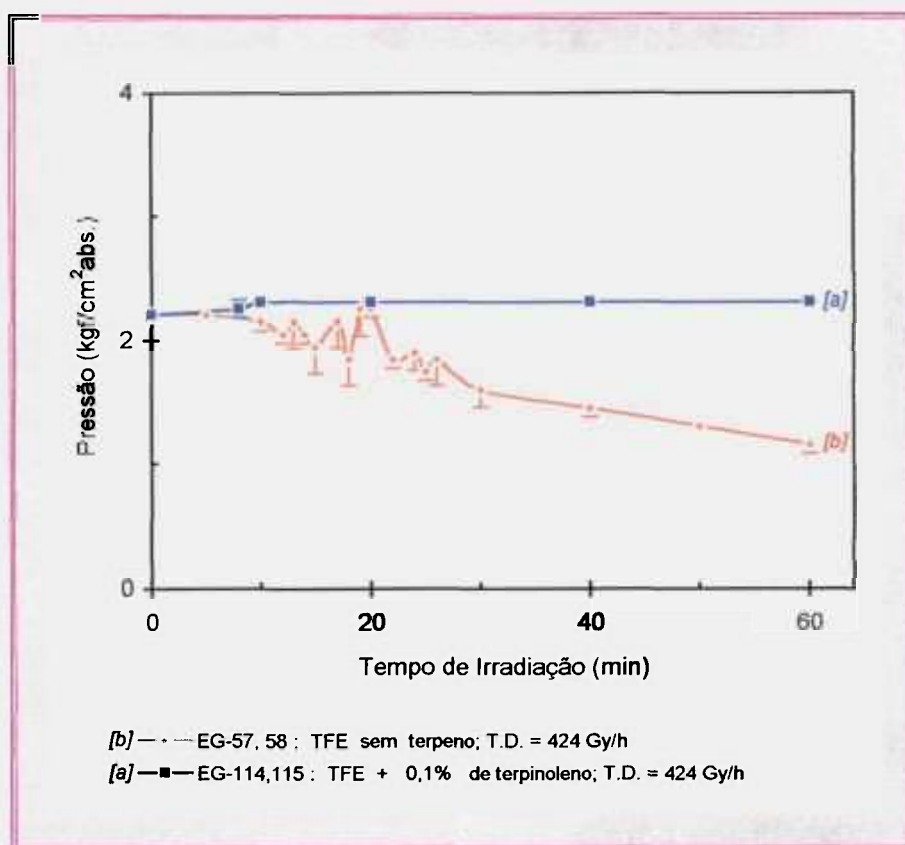


Figura 10 - Pressão em função do tempo de irradiação para o TFE gasoso sem terpeno e contendo 0,1% de terpinoleno à temperatura inicial de irradiação de -50°C .

Na Figura 10, a curva [a], ilustrativa do comportamento da pressão interna do reator de polimerização em função do tempo de irradiação para o TFE gasoso contendo 0,1% de terpinoleno, mostra uma sensível elevação da pressão no início da irradiação, a qual a seguir, mantém-se praticamente constante. Esta pode ser atribuída ao calor gerado em razão da indução da reação de polimerização pela radiação, com a formação dos radicais primários ou incidentes, os quais, a medida que são formados, são capturados pelas moléculas de terpenos presentes. No caso específico dos ensaios EG-114 e EG-115, cujos dados foram utilizados para a construção da curva [a] mostrada na Figura 10, os radicais formados foram, provavelmente, capturados pelas moléculas de terpinoleno presentes no reator.

A análise, por cromatografia em fase gasosa das amostras irradiadas do TFE gasoso contendo terpeno, revelou que tanto a composição como a

concentração das impurezas gasosas inicialmente presentes permaneceram inalteradas.

Para o TFE gasoso sem terpeno, os cromatogramas das amostras irradiadas revelaram alterações significativas na composição e na concentração inicial dos gases.

As Tabelas 5 e 6 mostram a composição e a concentração típica das amostras, dos ensaios realizados com o TFE gasoso sem terpeno e contendo terpeno, analisadas por cromatografia em fase gasosa.

A razão destas alterações pode ser explicada pela ocorrência, paralelamente a reação de polimerização, de reações secundárias de dimerização do monômero. Provavelmente, durante a iniciação da polimerização, parte dos radicais primários formados deram prosseguimento a reação de polimerização e parte reagiu com o TFE presente, formando segundo as reações (28) e (29), o HFP e o octafluorociclobutano^[22 - 24]. Esses monômeros, dependendo da quantidade de energia presente no sistema, podem também ter sofrido dimerização e recombinação, alterando ainda mais a composição dos gases presentes no reator.



Tabela 5 - Composição e concentração dos produtos gasosos das amostras de TFE gasoso sem terpeno antes e após a irradiação.

COMPOSIÇÃO	TFE GASOSO ANTES DA IRRADIAÇÃO			CONCENTRAÇÃO MÉDIA (%)
	CONCENTRAÇÃO (%)			
AR C ₂ F ₄ C ₃ F ₆ C ₄ F ₈ CICLO	EG-08 ^(a) T.D.= 108 Gy/h D.T.= 160Gy	EG-16 ^(a) T.D.= 107 Gy/h D.T.= 424Gy	EG-34 ^(a) T.D.= 275 Gy/h D.T.= 500Gy	
	0,040	0,030	0,040	0,037 ± 0,006
	99,180	99,190	99,180	99,183 ± 0,006
	0,440	0,450	0,430	0,440 ± 0,010
	0,340	0,330	0,350	0,340 ± 0,010

COMPOSIÇÃO	TFE GASOSO APÓS A IRRADIAÇÃO			CONCENTRAÇÃO MÉDIA (%)
	CONCENTRAÇÃO (%)			
AR C ₂ F ₄ C ₃ F ₆ C ₄ F ₈ CICLO C ₄ F ₈ ISO	EG-08 ^(a) T.D.= 108 Gy/h D.T.= 160Gy	EG-16 ^(a) T.D.= 107 Gy/h D.T.= 424Gy	EG-34 ^(a) T.D.= 275 Gy/h D.T.= 500Gy	
	0,030	0,040	0,040	0,037 ± 0,006
	94,900	94,850	94,840	94,863 ± 0,032
	4,410	4,450	4,450	4,437 ± 0,023
	0,620	0,630	0,640	0,630 ± 0,010
0,040	0,030	0,030	0,033 ± 0,006	

a): EG-08, EG-16 e EG-34 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE gasoso, T.D.= taxa de dose(Gy/h) e D.T.= dose total(Gy).

Tabela 6 - Composição e concentração dos produtos gasosos das amostras de TFE gasoso contendo terpeno antes e após a irradiação.

COMPOSIÇÃO	TFE GASOSO COM TERPENO ANTES DA IRRADIAÇÃO ^(a)		
	CONCENTRAÇÃO (%)		CONCENTRAÇÃO MÉDIA (%)
	EG-91 ^(b) T.D.= 108 Gy/h D.T.= 162Gy	EG-110 ^(b) T.D.= 388 Gy/h D.T.= 653Gy	
AR	0,040	0,030	0,035 ± 0,007
C ₂ F ₄	99,170	99,180	99,175 ± 0,007
C ₃ F ₆	0,450	0,440	0,445 ± 0,007
C ₄ F ₈ CICLO	0,340	0,350	0,345 ± 0,007

COMPOSIÇÃO	TFE GASOSO APÓS A IRRADIAÇÃO		
	CONCENTRAÇÃO (%)		CONCENTRAÇÃO MÉDIA (%)
	EG-91 ^(b) T.D.= 108 Gy/h D.T.= 162Gy	EG-110 ^(b) T.D.= 388 Gy/h D.T.= 653Gy	
AR	0,040	0,030	0,035 ± 0,007
C ₂ F ₄	99,190	99,18	99,185 ± 0,007
C ₃ F ₆	0,440	0,450	0,445 ± 0,007
C ₄ F ₈ CICLO	0,330	0,340	0,335 ± 0,007

(a): o inibidor presente nas amostras não foi identificado uma vez que a coluna Porapak Q, acoplada ao cromatógrafo para a análise das amostras de TFE é inadequada para analisar terpeno.

(b): EG-91 e EG-110 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE gasoso; T.D.= taxa de dose(Gy/h) e D.T.= dose total(Gy).

As Figuras 11 e 12 mostram, respectivamente, os cromatogramas de uma amostra de TFE gasoso sem terpeno antes da irradiação e após 424Gy de radiação gama à taxa de dose de 107 Gy/h.

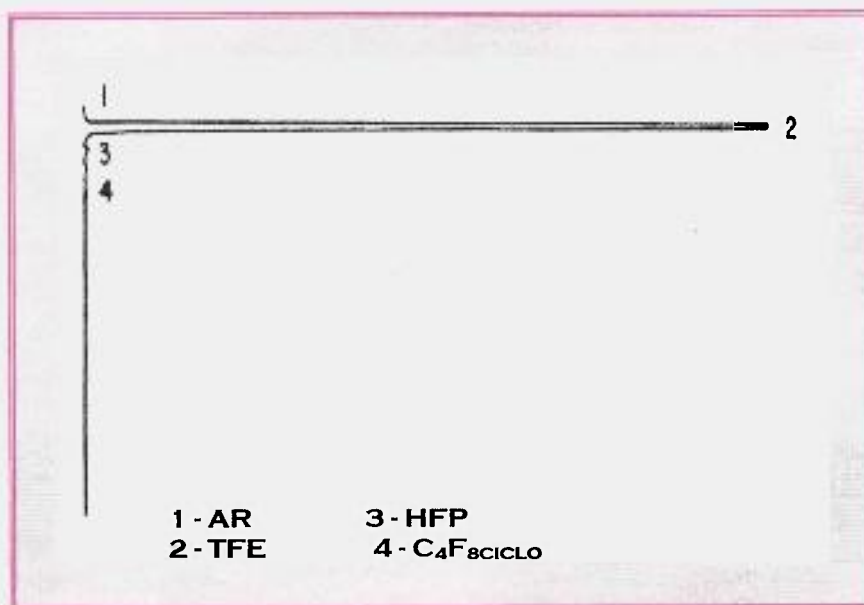


FIGURA 11 - Cromatograma do TFE gasoso sem terpeno antes da irradiação.

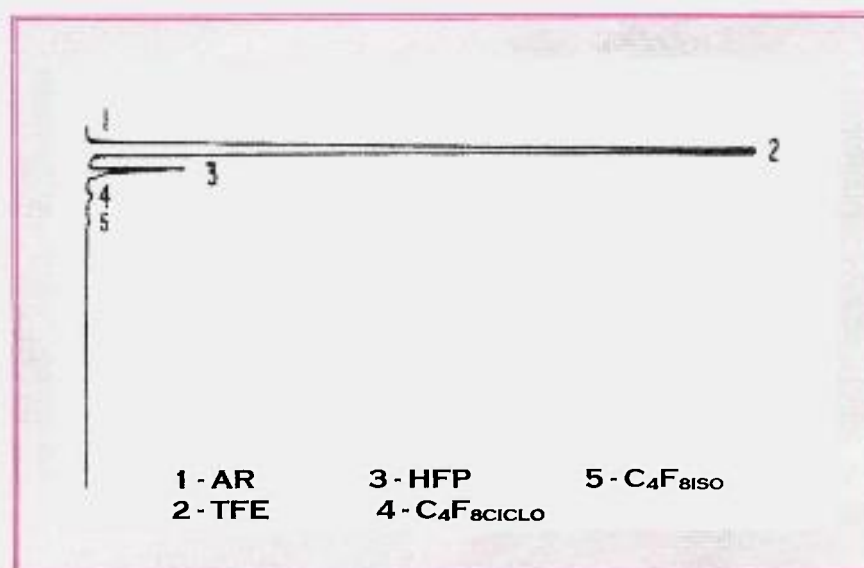


FIGURA 12 - Cromatograma do TFE gasoso sem terpeno após 424Gy de radiação gama à taxa de dose de 107 Gy/h e 24h de pós-polimerização.

Figuras semelhantes a Figura 11 foram obtidas para as outras amostras de TFE preparadas para as demais condições de irradiação a que o monômero foi submetido em fase gasosa, e semelhantes a Figura 12 foram obtidas para as amostras dos produtos gasosos remanescentes no reator de polimerização, após a irradiação e a pós-polimerização.

4.2.2 Estabilização do TFE líquido

Na maioria dos ensaios realizados com o TFE líquido sem terpeno, o comportamento do TFE durante a irradiação foi semelhante ao observado nos ensaios com o TFE gasoso sem terpeno. Observou-se um período de indução e oscilações da pressão interna do reator de polimerização seguidas da diminuição da pressão. Em alguns ensaios do TFE líquido sem terpeno, no intervalo de temperatura inicial de irradiação entre -78°C e -50°C , diferentemente dos ensaios do TFE gasoso sem terpeno, observou-se o fenômeno de aceleração da reação e explosões.

A Figura 13 ilustra o comportamento da pressão interna do reator de polimerização durante a irradiação com o TFE gasoso e com o TFE líquido ambos à temperatura inicial de irradiação de -50°C e taxa de dose de 424 Gy/h .

Os resultados experimentais utilizados na construção das curvas apresentadas na Figura 13 são mostrados no item 5.2 do Apêndice 5 e no Apêndice 6. Estes resultados eram esperados devido à maior densidade de carga do reator de polimerização do TFE líquido, o que torna maior a probabilidade da ocorrência de explosões.

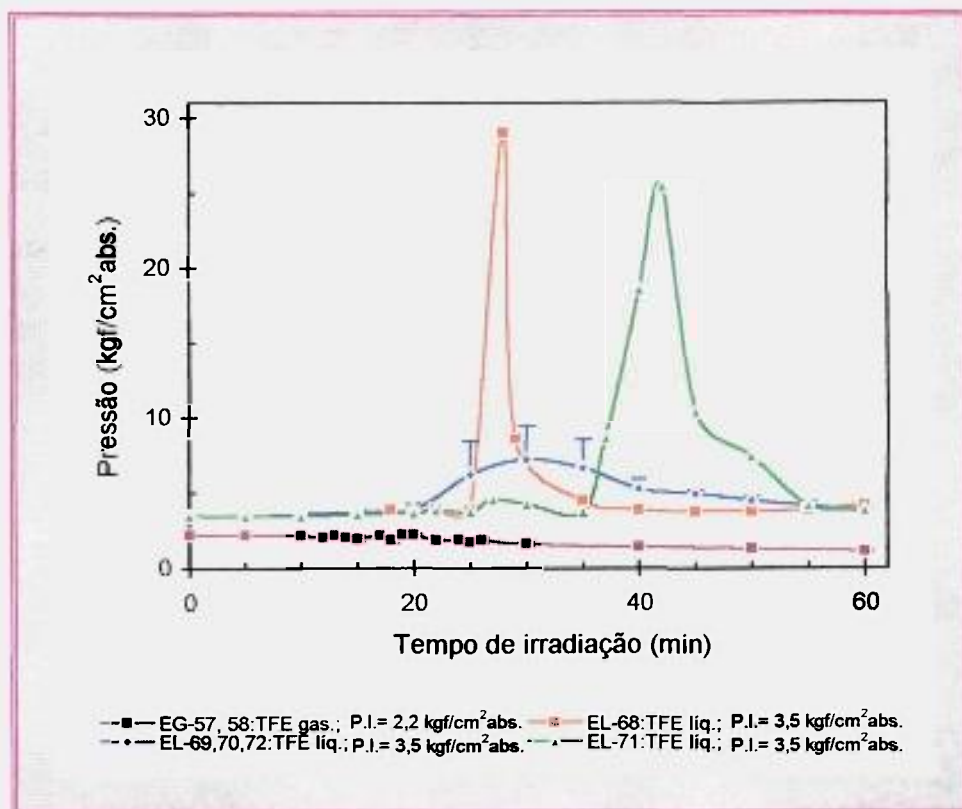


FIGURA 13 - Pressão em função do tempo de irradiação para o TFE líquido e gasoso sem terpeno, à 424 Gy/h e temperatura inicial de irradiação de -50°C .

Observa-se na Figura 13 que quando ocorre explosões e/ou a auto-aceleração da reação, o comportamento da pressão interna do reator de polimerização em função do tempo de irradiação apresenta-se de forma aleatória, não sendo possível estimar a pressão média para os ensaios realizados nas mesmas condições (item 6.1 do Apêndice 6).

A Figura 14 mostra o comportamento da pressão interna do reator de polimerização em função do tempo para o TFE líquido sem terpeno à taxa de dose de 429 Gy/h e temperatura inicial de irradiação de -74°C .

Os resultados experimentais utilizados na construção das curvas apresentadas na Figura 14 são mostrados no Apêndice 7.

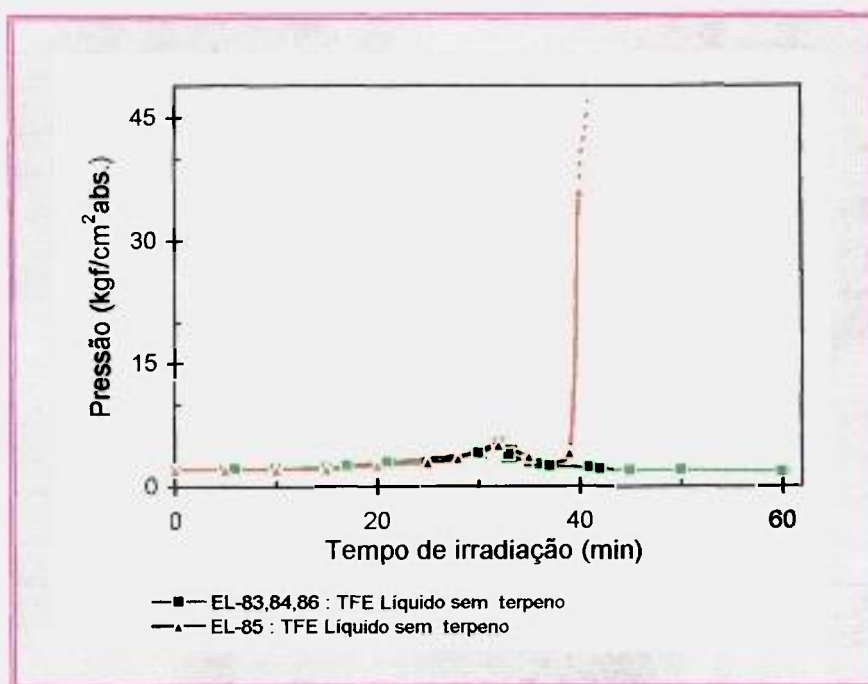


Figura 14 - Pressão em função do tempo de irradiação para o TFE líquido sem terpeno à 429 Gy/h, temperatura e pressão iniciais de irradiação de -74°C e $2\text{ kgf/cm}^2\text{ abs.}$, respectivamente.

Embora a probabilidade de ocorrência de explosões seja diretamente proporcional à densidade de carga do reator, os fatores determinantes da sua ocorrência são a presença do “efeito gel” e a formação de “pontos quentes”.

O efeito gel facilita a formação de blocos e aglomerados fibrosos de PTFE, que podem ainda conter cadeias poliméricas em crescimento. Dada a dificuldade de dissipação do calor gerado pela reação por causa da condutividade térmica muito baixa desses blocos e aglomerados fibrosos de PTFE, algum ponto na massa em polimerização pode atingir a temperatura de ignição e, conseqüentemente, ocorrer a explosão.

Os blocos e aglomerados de PTFE formados durante a polimerização podem conter moléculas de monômero aprisionadas, sobre as quais, a radiação incidente pode induzir a formação de radicais livres e iniciar a reação de polimerização do monômero. Novamente, a dificuldade de dissipação do calor gerado pela reação de polimerização no interior desses blocos e aglomerados

fibrosos de PTFE, podem formar os chamados “pontos quentes” que favorecem a propagação de reações secundárias ainda mais exotérmicas, como a reação (1) de decomposição explosiva do monômero TFE, descrita no Item 2.1.3.

Os ensaios do TFE líquido contendo terpeno também apresentaram um comportamento similar àquele do TFE gasoso com terpeno. Isto é, durante a irradiação, observou-se inicialmente uma sensível elevação da temperatura e pressão internas do reator, as quais a seguir, mantiveram-se praticamente constante durante todo o tempo de irradiação e pós-polimerização estabelecidos para os ensaios, mesmo para uma porcentagem em massa de terpeno adicionada da ordem de 0,1%.

A Figura 15 ilustra o comportamento da pressão e da temperatura internas do reator de polimerização do TFE líquido em função do tempo de irradiação, observado nesses ensaios. Os resultados experimentais utilizados na construção das curvas apresentadas nesta Figura são mostrados no Apêndice 8.

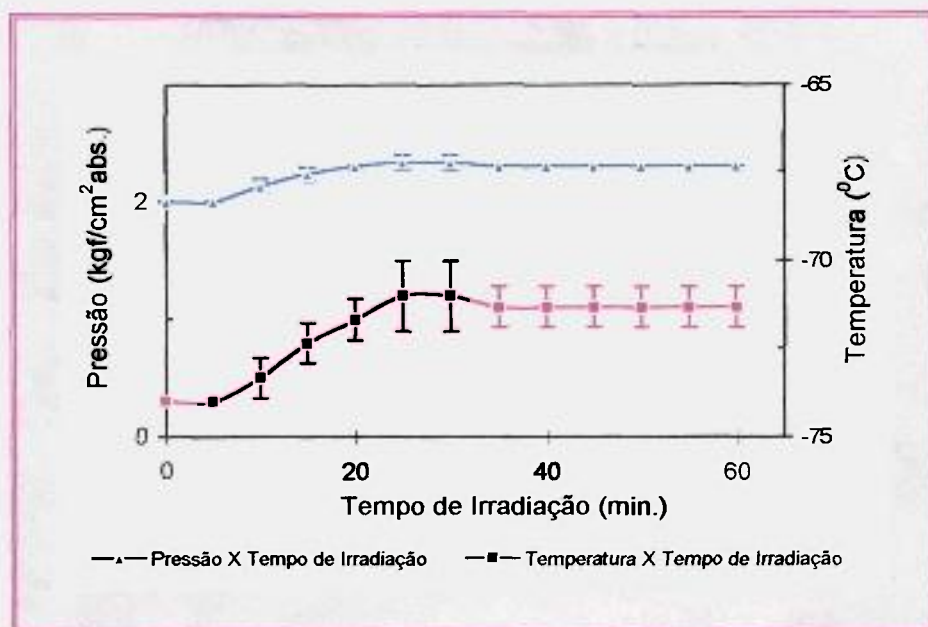
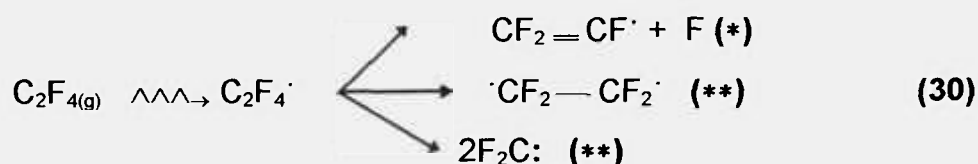


FIGURA 15 - Pressão e temperatura em função do tempo de irradiação para o TFE líquido com 0,1% de terpinoleno à taxa de dose de 429 Gy/h.

Após a irradiação e o tempo de pós-polimerização estabelecidos, não foi verificada a presença de oligômeros ou polímero no reator e/ou quaisquer alterações na composição dos produtos gasosos remanescentes.

Na etapa inicial da reação de polimerização, a radiação ao incidir sob as moléculas do monômero TFE induz a formação dos radicais primários ou incidentes (equação (30)).



Considerando que as espécies (**) são altamente instáveis e se recombinam imediatamente, possivelmente, apenas a espécie (*) iniciará a reação de polimerização. Acredita-se, que as moléculas de terpeno presentes no reator capturam a espécie radicalar, responsável pelo início da reação de polimerização, tornando-se terpeno radicalar, porém, radical inativo. Isto porque, como estes terpenos possuem a estrutura cíclica (Figura 16), provavelmente, a função radicalar mantém-se dentro do anel o que dificulta reações posteriores.

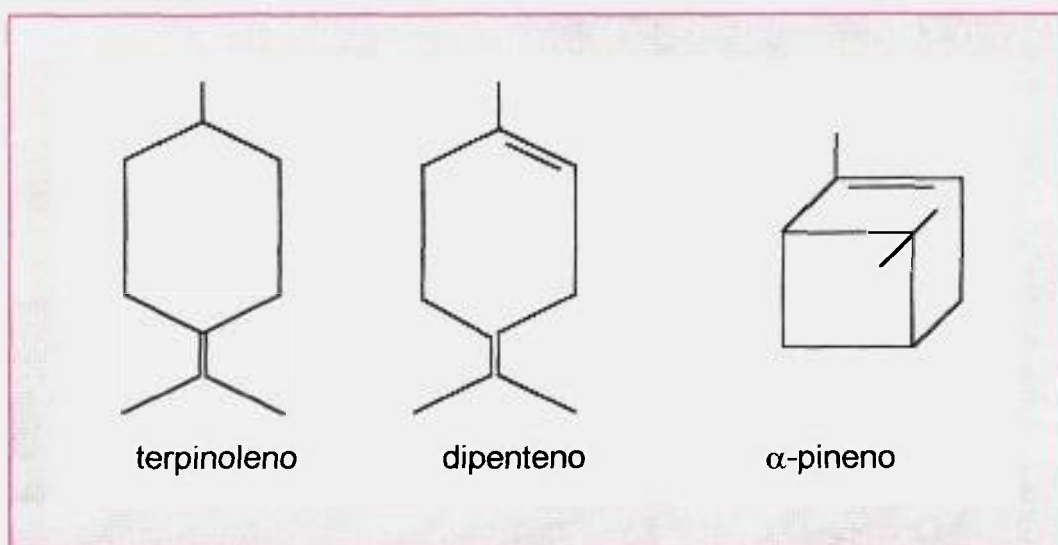


Figura 16 - Fórmula estrutural dos hidrocarbonetos terpenos: terpinoleno, dipenteno e α-pineno, utilizados no estudo da estabilização do TFE.

A análise por cromatografia em fase gasosa das amostras provenientes dos ensaios do TFE líquido sem terpeno e contendo entre 0,1% e 1,0% dos terpenos estudados, revelou a composição e a concentração dos produtos gasosos presentes nessas amostras, antes e após a irradiação do TFE, como ilustram as Tabelas 7 e 8 apresentadas a seguir.

Tabela 7 - Composição e concentração dos produtos gasosos das amostras de TFE líquido antes e após a irradiação.

COMPOSIÇÃO	TFE LÍQUIDO ANTES DA IRRADIAÇÃO			
	CONCENTRAÇÃO (%)			CONCENTRAÇÃO MÉDIA (%)
	EL-09 ^(a) T.D.=144 Gy/h D.T.= 144Gy	EL-68 ^(a) T.D.=424 Gy/h D.T.= 424Gy	EL-84 ^(a) T.D.=429 Gy/h D.T.= 429Gy	
AR	0,040	0,030	0,040	0,037 ± 0,006
C ₂ F ₄	99,250	99,270	99,240	99,253 ± 0,015
C ₃ F ₆	0,290	0,290	0,290	0,290 ± 0,000
C ₄ F ₈ CICLO	0,420	0,410	0,430	0,420 ± 0,010
COMPOSIÇÃO	TFE LÍQUIDO APÓS A IRRADIAÇÃO			
	CONCENTRAÇÃO (%)			CONCENTRAÇÃO MÉDIA (%)
	EL-09 ^(a) T.D.=144 Gy/h D.T.=144Gy	EL-68 ^(a) T.D.=424 Gy/h D.T.=424Gy	EL-84 ^(a) T.D.=429 Gy/h D.T.=429Gy	
AR	0,040	0,040	0,040	0,040 ± 0,000
C ₂ F ₄	98,790	98,790	98,800	98,793 ± 0,006
C ₃ F ₆	0,440	0,440	0,440	0,440 ± 0,000
C ₄ F ₈ CICLO	0,520	0,520	0,510	0,517 ± 0,006
C ₄ F ₈ ISO	0,170	0,170	0,170	0,170 ± 0,000
OUTROS	0,040	0,040	0,040	0,040 ± 0,000

(a): EL-09, EL-68 e EL-84 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE líquido e T.D.= taxa de dose(Gy/h) e D.T.= dose total(Gy).

Tabela 8 - Composição e concentração dos produtos gasosos das amostras de TFE líquido contendo terpeno antes e após a irradiação.

COMPOSIÇÃO	TFE LÍQUIDO COM TERPENO ANTES DA IRRADIAÇÃO ^(a)		
	CONCENTRAÇÃO (%)		CONCENTRAÇÃO MÉDIA (%)
	EL-140 ^(b) T.D.= 429 Gy/h D.T.= 429Gy	EL-142 ^(b) T.D.= 429 Gy/h D.T.= 429Gy	
AR	0,040	0,040	0,040 ± 0,000
C ₂ F ₄	99,250	99,250	99,250 ± 0,000
C ₃ F ₆	0,300	0,280	0,290 ± 0,014
C ₄ F ₈ CICLO	0,410	0,430	0,420 ± 0,014

COMPOSIÇÃO	TFE LÍQUIDO COM TERPENO ANTES DA IRRADIAÇÃO ^(a)		
	CONCENTRAÇÃO (%)		CONCENTRAÇÃO MÉDIA (%)
	EL-140 ^(b) T.D.= 429 Gy/h D.T.= 429Gy	EL-142 ^(b) T.D.= 429 Gy/h D.T.= 429Gy	
AR	0,040	0,040	0,040 ± 0,000
C ₂ F ₄	99,250	99,250	99,250 ± 0,000
C ₃ F ₆	0,300	0,290	0,295 ± 0,007
C ₄ F ₈ CICLO	0,410	0,420	0,415 ± 0,007

(a): o inibidor presente nas amostras não foi identificado uma vez que a coluna Porapak Q, acoplada ao cromatógrafo para a análise das amostras de TFE é inadequada para analisar terpeno.

(b): EL-140 e EL-142 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE líquido e T.D.= taxa de dose(Gy/h) e D.T.= dose total(Gy).

As Figuras 17 e 18 mostram os cromatogramas de uma amostra de TFE líquido sem terpeno antes e após 1h de irradiação à 424 Gy/h, respectivamente. Figuras semelhantes as Figuras 17 e 18 foram obtidas para as demais amostras de TFE líquido sem terpeno antes e após a irradiação e a pós-polimerização.

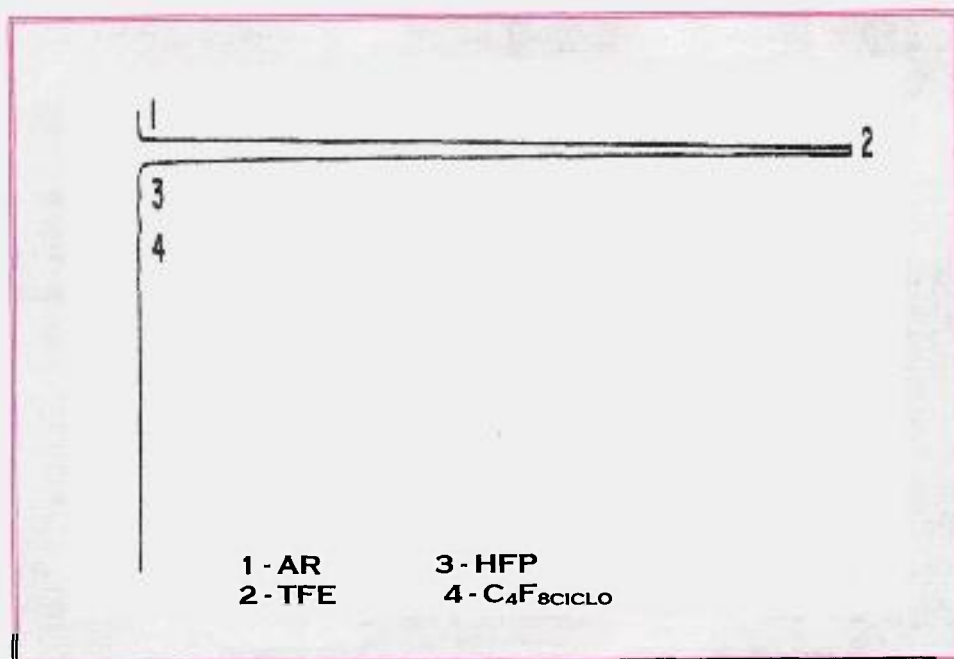


FIGURA 17 - Cromatograma do TFE líquido sem terpeno antes da irradiação.

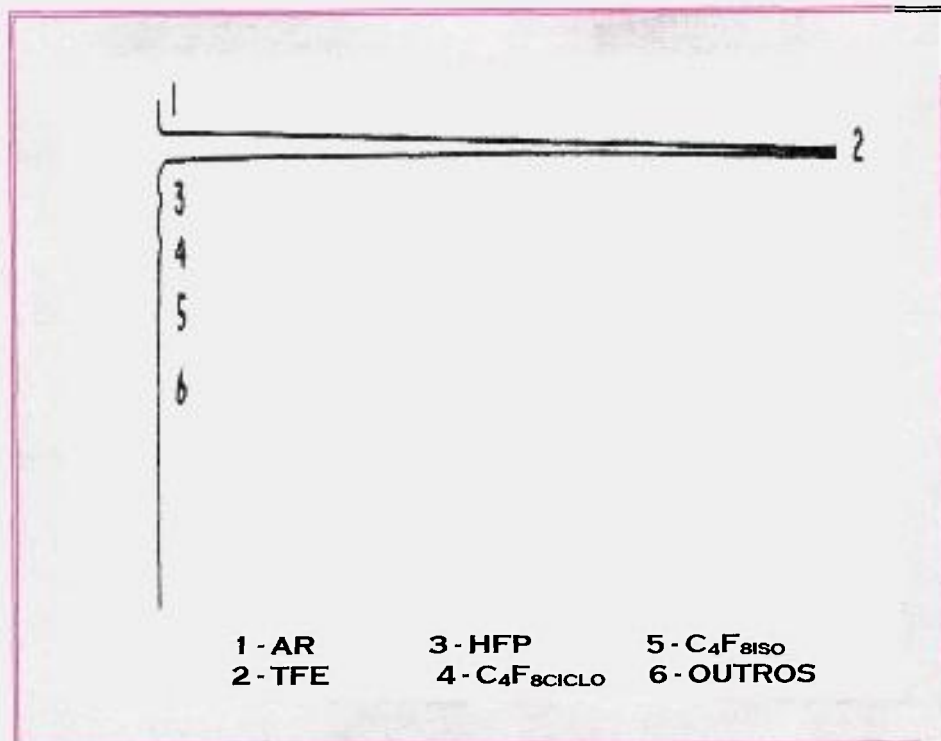
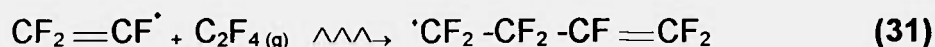


FIGURA 18 - Cromatograma do TFE líquido sem terpeno após 424Gy de radiação gama à taxa de dose de 424 Gy/h e 22h de pós-polimerização.

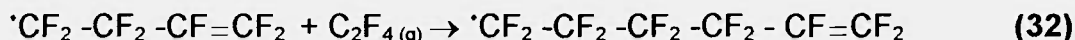
4.3 Polimerização do TFE

Nos experimentos realizados com o TFE sem inibidor ocorreu a reação de polimerização com a formação de oligômeros e polímeros. A reação (30) que corresponde a Iniciação com formação de radicais livres, vide Item 4.2.2; bem como as reações, (31), (32), (33) e (34) ilustram alguns dos possíveis mecanismos de formação destes oligômeros e polímeros^[32].

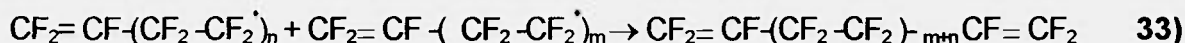
- Iniciação da cadeia : ataque dos radicais primários ao TFE, com a formação de radicais poliméricos:



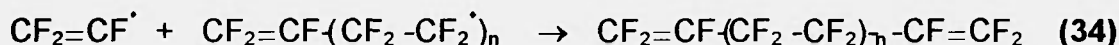
- Propagação e Terminação : crescimento da cadeia polimérica radicalar e terminação da reação, pela combinação dos radicais poliméricos em crescimento e/ou adição do radical primário à cadeia em crescimento:



(propagação: crescimento)



(terminação: combinação dos radicais poliméricos)



(terminação: adição de radical primário à cadeia em crescimento)

4.3.1 Identificação do polímero

4.3.1.1 Cor, odor e textura

Naqueles ensaios do TFE gasoso sem terpeno realizados a dose total de radiação gama inferior a 650Gy, obteve-se PTFE em blocos na cor branca, sem manchas e textura extremamente macia.

Nos ensaios do TFE gasoso realizados a dose total igual ou superior a 650Gy, obteve-se um PTFE de cor branca, porém com manchas em tons que variaram do amarelo ao marron, com alguns pontos de uma coloração entre o cinza e o preto; quanto a textura apresentou-se quebradiço e com a aparência de ressecado. As manchas e odores desagradáveis observados nos ensaios realizados a dose total igual ou superior a 650Gy indicam que o polímero sofreu degradação.

Para o TFE líquido, nos ensaios realizados a dose total de radiação gama inferior a 650Gy, obteve-se também blocos de PTFE na cor branca, sem manchas, porém com uma maciez variável. Naqueles ensaios do TFE líquido que a dose total de radiação gama aplicada foi da ordem de 650Gy ou maior, obteve-se blocos de PTFE com odor extremamente forte e desagradável, aspecto duro, de cor branca e com manchas em tons que variaram do amarelo ao marron avermelhado, bem como, muitos pontos escuros ao longo desses blocos, tanto na superfície externa como no interior.

Nos ensaios que o TFE líquido foi submetido a uma dose total ao redor de 800Gy, percebeu-se, também, ao abrir-se o reator um odor característico de ácido fluorídrico e observou-se, no fundo do reator, traços de carbono.

4.3.1.2 Espectroscopia de absorção na região infravermelho

O espectro de absorção na região infravermelho do polímero obtido tanto nos ensaios realizados com o TFE gasoso quanto naqueles realizados com o TFE líquido foi coincidente com o espectro típico de absorção infravermelho do PTFE apresentado na literatura ^[47] (Figura 19).

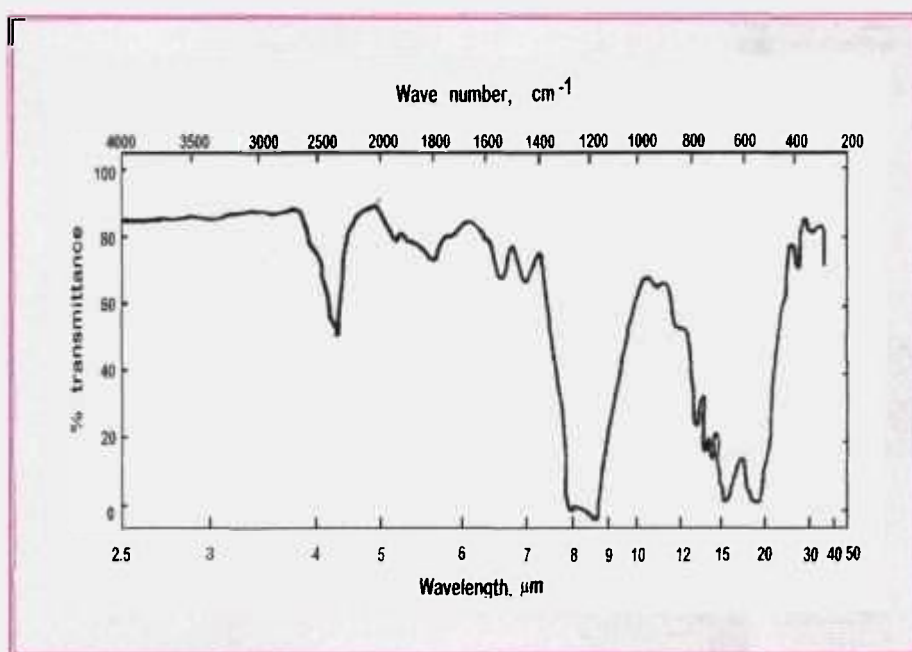


FIGURA 19 - Espectro de absorção na região infravermelho do PTFE apresentado na literatura.

Como ilustração a Figura 20 apresenta o espectro de absorção na região infravermelho de uma amostra de PTFE proveniente da polimerização do TFE líquido sem terpeno, realizada nas seguintes condições: temperatura e pressão iniciais de irradiação de -73°C e 2 kgf/cm²abs. respectivamente, taxa de dose de 306 Gy/h, dose total de radiação gama de 424Gy e 22 horas de pós-polimerização.

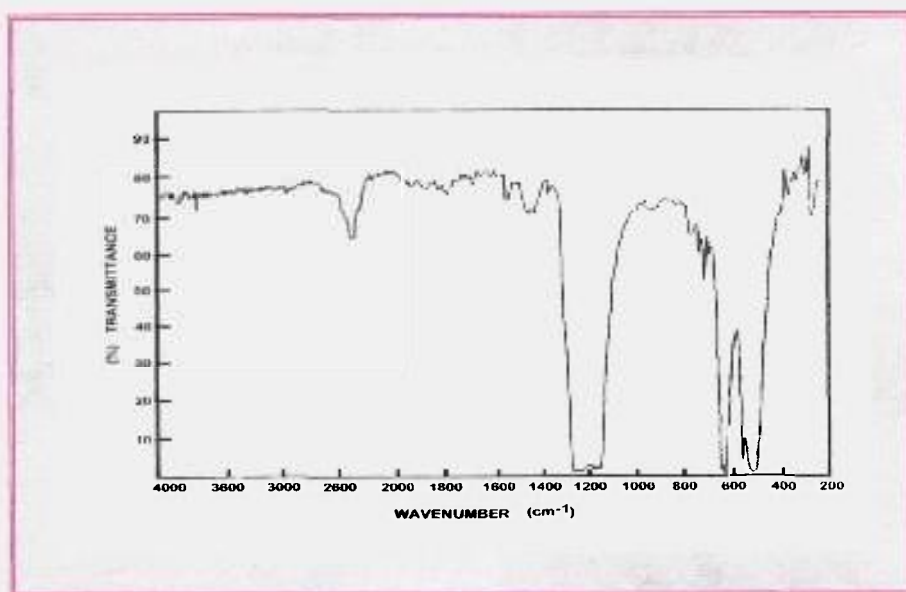


FIGURA 20 - Espectro de absorção na região infravermelho do PTFE obtido após 424Gy de radiação gama à 306 Gy/h e 22h de pós-polimerização.

Observa-se em ambas as Figuras 19 e 20 uma banda na região de $4,23\mu\text{m}$, devido aos harmônicos do estiramento da ligação C-F presente na região entre $8\mu\text{m}$ e $9\mu\text{m}$. Pode-se observar também, próximo a região de $18\mu\text{m}$, os modos de vibração da ligação C-F, bem como as bandas na região entre $12\mu\text{m}$ e $14\mu\text{m}$, correspondentes a parte amorfa do PTFE.

4.3.1.3 Massa molar média do PTFE

O cálculo da massa molar média do PTFE obtido nos ensaios do TFE gasoso sem terpeno, calculada pela equação (27), mostraram que o PTFE assim obtido, apresentou massa molar média baixa, da ordem de 10^4 g/mol a 10^5 g/mol.

Para os ensaios do TFE líquido sem terpeno, realizados a temperatura inicial de irradiação igual ou superior a ambiente, a massa molar média, também

calculada pela equação (27), foi da ordem de 10^4 g/mol a 10^6 g/mol, com predominância da fração com massa molar média igual a 10^5 g/mol.

Nos ensaios realizados as temperaturas iniciais de irradiação negativas, a massa molar média foi da ordem de 10^5 g/mol a 10^6 g/mol. Em alguns desses ensaios, amostras retiradas do fundo do reator apresentaram massa molar média igual a 10^6 g/mol, enquanto que amostras retiradas de outro ponto do reator, como por exemplo, do topo, apresentaram valores de 10^5 g/mol. Isto se deve, principalmente a falta de homogeneidade, característica da polimerização em massa do TFE.

Os resultados mostraram também que naqueles ensaios que a dose total de radiação gama aplicada foi igual ou superior a 650Gy, o PTFE produzido apresentou massa molar média muito baixa, da ordem de 10^4 g/mol.

Observou-se também, no polímero obtido a dose total de radiação gama igual ou superior a 650Gy indícios de degradação, por exemplo, um odor extremamente forte e desagradável, manchas em tons que variaram do amarelo ao marron avermelhado na superfície externa dos blocos de PTFE e inúmeros pontos escuros ao longo desses blocos, tanto na superfície externa como no seu interior.

Para os ensaios realizados com o TFE contendo traços de terpinoleno a massa molar média foi igual a 10^6 g/mol. A formação de PTFE com massa molar média relativamente alta e homogênea nesses ensaios, quando comparada àquela obtida nos ensaios do TFE sem terpeno, pode ser explicada pela presença da quantidade de traços de terpinoleno no TFE. Possivelmente o terpinoleno presente capturou parte dos radicais primários formados durante a iniciação da polimerização favorecendo as reações de propagação, isto é, o crescimento da cadeia polimérica e inibindo a formação de uma grande quantidade de cadeias poliméricas pequenas.

4.3.1.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise por DSC mostrou que o PTFE proveniente do TFE gasoso apresentou entalpia de cristalização da ordem de 7,0 cal/g a 13,2 cal/g, entalpia de fusão de -11,8 cal/g a -16,3 cal/g e que a sua fusão inicia-se no intervalo de temperatura entre 318^oC e 329^oC. O PTFE proveniente do TFE líquido apresentou entalpia de cristalização entre 4,9 cal/g e 13,6 cal/g, entalpia de fusão entre -12,0 cal/g e -15,5 cal/g, e temperatura de fusão entre 320^oC e 332^oC.

Observou-se uma relação direta entre a temperatura de fusão e a massa molar média do PTFE, ou seja, quanto maior a temperatura de fusão maior a massa molar média do PTFE em razão do superaquecimento do polímero ser mais pronunciado quanto maior o comprimento da cadeia polimérica.

Observou-se também que o pico de cristalização é menor e mais largo quanto maior é a massa molar média do polímero. Isto é explicado pelo fato de que quanto maior o comprimento da cadeia polimérica maior é a sua dificuldade em rearranjar-se ou orientar-se durante a solidificação devido a sua mobilidade menor e o maior emaranhado intramolecular e intermolecular.

A Figura 21 apresenta, a título de ilustração, a curva de DSC obtida a partir da análise de uma amostra de PTFE proveniente da polimerização do TFE líquido irradiado a taxa de dose de 306 Gy/h, temperatura e pressão iniciais de -73^oC e 2 kgf/cm²abs. respectivamente, o qual foi submetido a uma dose total de radiação gama de 424Gy e 22 horas de pós-polimerização.

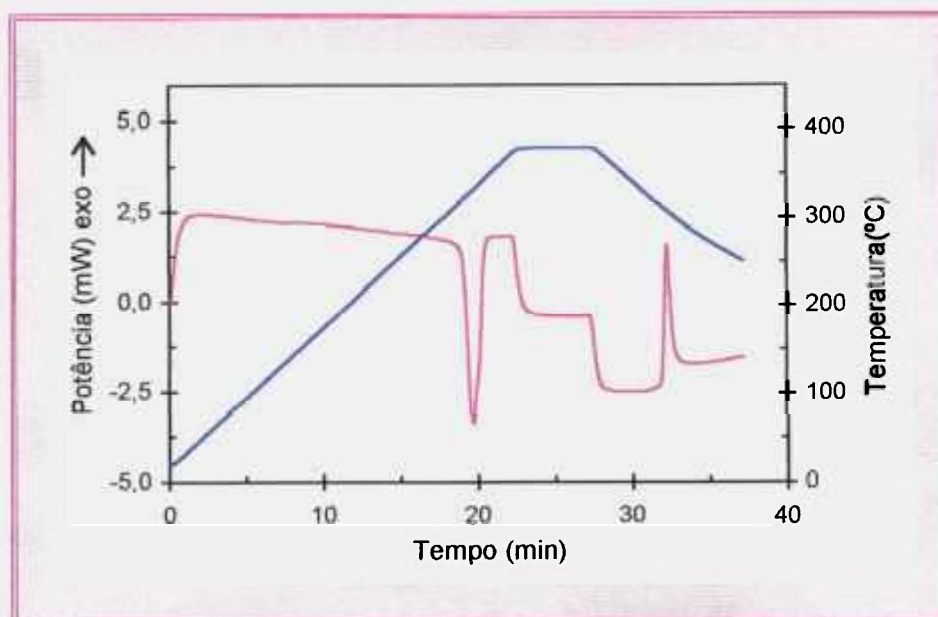


FIGURA - 21 - Curva obtida por análise de DSC para a amostra de PTFE proveniente da polimerização do TFE líquido, submetido à 424Gy de radiação gama e 22horas de pós-polimerização.

4.3.2 Estudo da influência da taxa de dose, dose total, tempo de pós-polimerização e temperatura inicial de irradiação.

4.3.2.1 Influência da taxa de dose

Nos ensaios realizados com o TFE gasoso, bem como com o TFE líquido, nos quais a dose total foi maior que 650Gy, observou-se que o PTFE obtido apresentou-se mais quebradiço e com manchas mais escuras, quanto maior a taxa de dose aplicada ao monômero.

Observou-se que a partir de 500 Gy/h, conforme aumentou-se a taxa de dose, o PTFE formado apresentou aspecto duro, ressecado e quebradiço, pontos escuros ao longo da superfície externa e no interior do bloco, manchas em tons

que variaram do amarelo escuro ao marrom avermelhado, odor extremamente forte e desagradável e massa molar média da ordem de 10^4 g/mol. Estes fenômenos foram mais intensos quanto maior foi a taxa de dose aplicada e a dose total recebida pelo monômero e pelo polímero já formado.

A menor plasticidade, as manchas escuras e odor desagradável, verificado no polímero obtido nesses ensaios indicam a predominância do processo de degradação sobre a polimerização do TFE.

4.3.2.2 Influência da dose total e do tempo de pós-polimerização

Observou-se nestes experimentos que tanto a dose total de radiação gama aplicada quanto o tempo de pós-polimerização foram os principais parâmetros que influenciaram a conversão do TFE em PTFE.

Os resultados mostraram que para doses totais de radiação entre 120Gy e 450Gy e tempo de pós-polimerização entre zero e 24 horas, quanto maior a dose e o tempo de pós-polimerização do TFE, maior foi a porcentagem de TFE convertida em PTFE.

Para as doses totais no intervalo entre 450Gy a 650Gy ocorreu um declínio acentuado na conversão, mesmo para um tempo de pós-polimerização superior a 24h; a partir de 650Gy observou-se novamente o crescimento da conversão.

A análise dos resultados mostrou que a conversão mínima ocorre para tempos de pós-polimerização entre zero e 2 horas e a conversão máxima a partir de 22h de pós-polimerização.

A conversão do monômero em polímero, calculada pela equação **(35)**^[40], foi proporcional à dose total de radiação gama aplicada e ao tempo de pós-polimerização.

$$C = [(P1 - P2) / P1] \times 100 \quad (35)$$

onde :

P1 = pressão inicial do monômero em fase gasosa

P2 = pressão final do monômero em fase gasosa

C = Conversão (em %)

Para o TFE gasoso sem terpeno uma porcentagem entre 3% e 70% do TFE foi convertido em PTFE.

A Figura 22 ilustra a dependência da conversão em função da dose total de radiação absorvida verificada nos ensaios realizados com o TFE gasoso.

As curvas apresentadas na Figura 22 foram obtidas a partir dos resultados apresentados nos itens 9.1 e 9.2 do Apêndice 9 os quais mostram, respectivamente, as porcentagens mínimas e máximas de TFE convertido em PTFE, calculadas por meio da equação **(35)**, para os ensaios de polimerização do TFE gasoso sem terpeno.

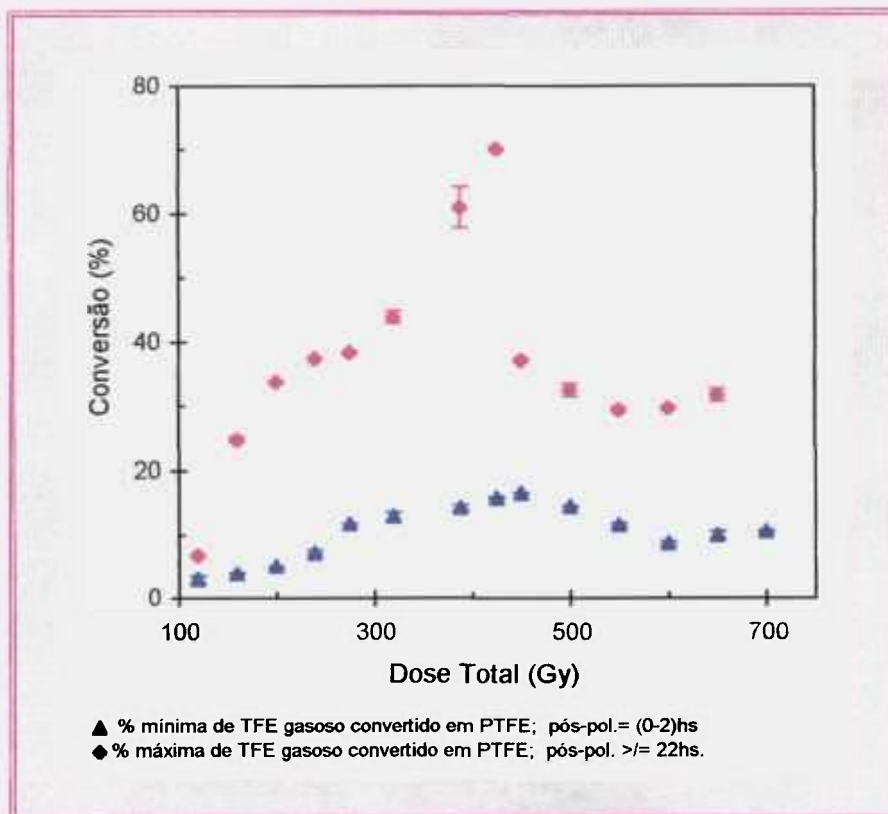


FIGURA 22 - Curvas da conversão em função da dose total para os ensaios realizados com o TFE gasoso sem terpeno.

Para o TFE líquido, no intervalo de dose entre 420Gy e 450Gy, a conversão atingiu 100% para um tempo de pós-polimerização superior a 22horas. Mas, em razão da falta de homogeneidade do sistema os resultados não apresentaram boa reprodutibilidade e a conversão oscilou entre 45% e 100%.

Para o TFE líquido contendo traços de terpinoleno uma porcentagem entre 45% e 80% do TFE foi convertido em PTFE.

A Figura 23 ilustra a dependência da conversão em função da dose total de radiação absorvida pelo TFE líquido, verificada nos ensaios realizados com o TFE líquido. As curvas apresentadas nesta Figura foram obtidas a partir dos resultados apresentados nos itens 10.1 e 10.2 do Apêndice 10, os quais mostram, respectivamente, as porcentagens mínimas e máximas de TFE convertido em PTFE, calculadas por meio da equação (35), para os ensaios de polimerização do TFE líquido sem terpeno.

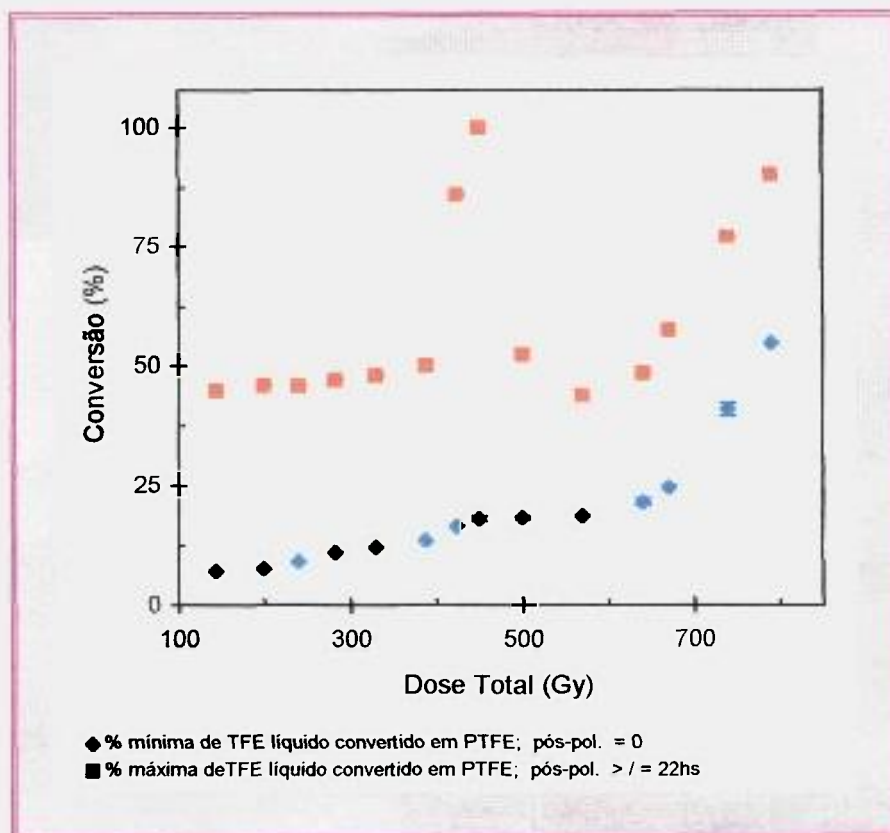


FIGURA 23 - Curvas da conversão em função da dose total para os ensaios realizados com o TFE líquido sem terpeno.

4.3.2.3 Influência da temperatura inicial de irradiação

A auto-aceleração da reação e a intensidade das explosões, medida pela variação da pressão interna do reator, foram menores nos ensaios do TFE a temperatura igual ou superior a ambiente do que as temperaturas negativas, para uma mesma quantidade em massa de monômero. A polimerização à temperatura ambiente atinge no interior do reator temperaturas superiores à temperatura crítica (T_c), deixando de existir a fase líquida. Portanto, a concentração do TFE diminui, permitindo um controle maior da reação.

A Figura 24 ilustra o comportamento da pressão em função do tempo de irradiação observado em ensaios realizados com 40 gramas de TFE líquido sem terpeno à taxa de dose de 388 Gy/h e a diferentes temperaturas iniciais de irradiação. As curvas apresentadas nesta Figura foram obtidas a partir dos resultados experimentais apresentados no Apêndice 11.

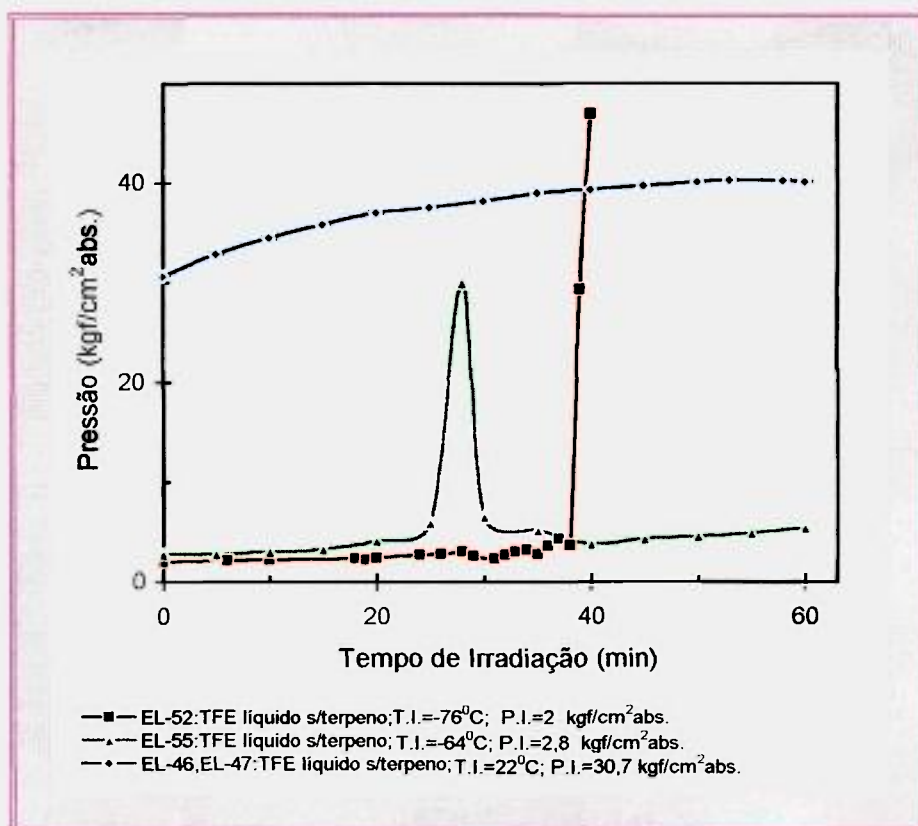


FIGURA 24 - Curvas da pressão em função do tempo de irradiação para o TFE líquido sem terpeno à 388 Gy/h, pressão e temperatura iniciais de irradiação indicadas na Figura.

4.4. Eficiência da sílica gel na absorção do terpeno contido no TFE

Quando o TFE com uma porcentagem em massa entre 0,1% e 1% dos terpenos estudados, passou por uma coluna contendo sílica gel antes de ser transferido ao reator de polimerização e submetido à radiação gama, o seu

comportamento, durante a irradiação e a pós-polimerização, foi similar ao apresentado pelo TFE sem terpeno, como ilustra a Figura 24.

Na Figura 25 o comportamento da pressão em função do tempo de irradiação para os ensaios realizados a mesma taxa de dose, pressão e temperatura iniciais de irradiação, com o TFE líquido sem terpeno é comparado àquele observado quando o TFE líquido contendo 1,0% em massa de terpinoleno, passou por uma coluna de vidro pirex preenchida com sílica gel antes de ser transferido ao reator de polimerização e irradiado. As curvas apresentadas nesta Figura foram obtidas a partir dos resultados experimentais apresentados no item 7.2 do Apêndice 7 e no Apêndice 12.

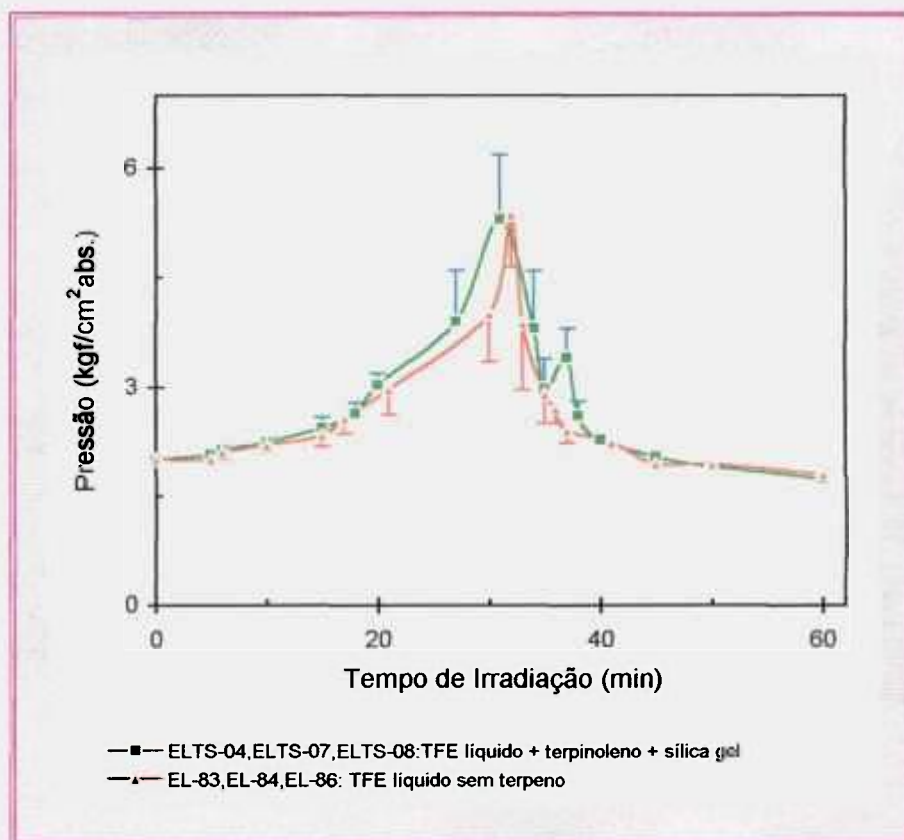


Figura 25 - Pressão em função do tempo de irradiação para o TFE líquido sem terpeno e com 1,0% de terpinoleno, tratado com sílica gel; ambos à 429 Gy/h e temperatura inicial de irradiação de -74°C .

Nesses ensaios a porcentagem de monômero convertido em polímero foi da mesma ordem de grandeza daquela obtida nos ensaios com o TFE sem terpeno realizados sob as mesmas condições de temperatura, pressão, dose total e tempo de pós-polimerização, como ilustra a Figura 26.

As curvas apresentadas na Figura 26 foram obtidas a partir dos resultados experimentais apresentados no Apêndice 13.

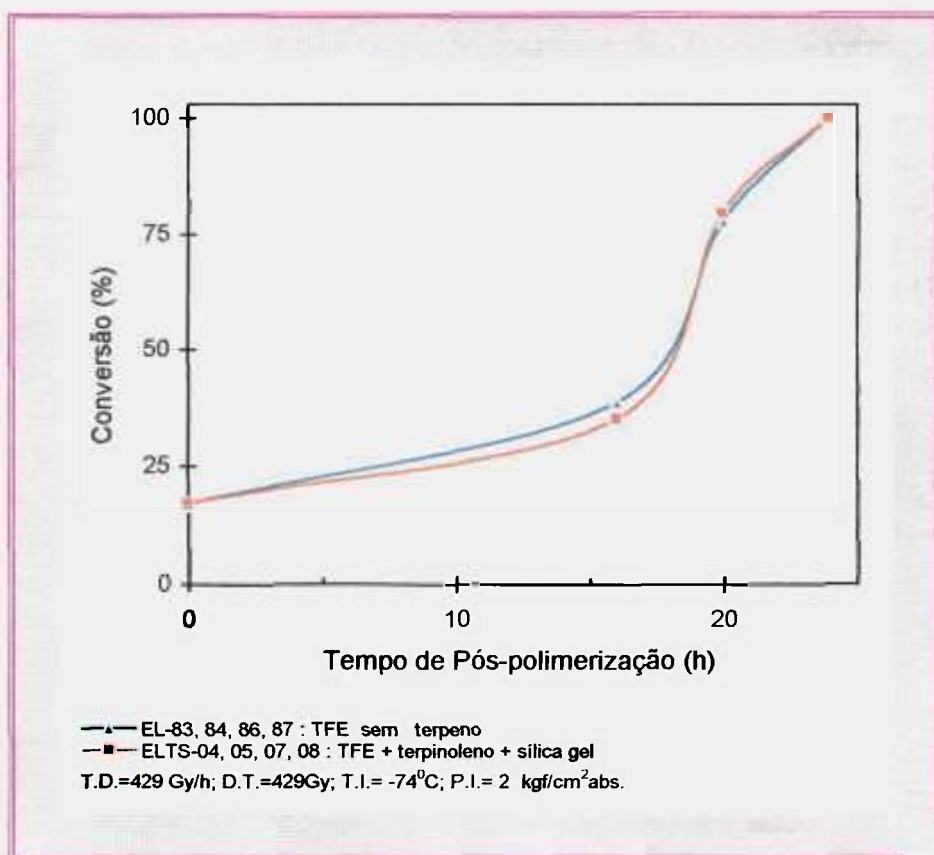


Figura 26 - Curvas da conversão em função do tempo de pós-polimerização para o TFE líquido sem terpeno e contendo 1,0% de terpinoleno, tratado com sílica gel antes da irradiação; nas condições indicadas na Figura.

5 CONCLUSÕES

- A radiação ionizante é um método seguro, confiável e facilmente controlável para estudar a estabilização do TFE quando comparado ao convencional, no qual a reação de polimerização é iniciada termicamente.

- Os terpenos: α -pineno, dipenteno e terpinoleno são inibidores eficientes das reações de polimerização e de desproporcionamento exotérmicas e explosivas desse monômero.

- Os terpenos utilizados equivalem-se no que se refere a sua eficiência na estabilização do TFE. Portanto, por questões de custo, sugere-se o uso do terpinoleno para este propósito, uma vez que o seu preço no mercado é cerca de $\frac{1}{4}$ do preço do α -pineno e do dipenteno.

- A dose total e o tempo de pós-polimerização são os parâmetros determinantes da conversão do TFE em PTFE.

- Para doses totais absorvidas maiores que 650Gy e taxas de dose maiores que 500 Gy/h o processo de degradação do polímero sobrepõe-se ao processo de polimerização e o PTFE obtido apresenta massa molar média da ordem de 10^4 g/mol.

- A reação de polimerização do TFE, induzida por radiação gama, é mais facilmente controlável quando iniciada à temperatura ambiente que a temperaturas baixas (-78°C a -50°C), porque na polimerização à temperatura ambiente, a temperatura interna do reator atinge valores superiores a temperatura crítica do TFE, deixando de existir a fase líquida, permitindo assim um controle maior da reação.

- O TFE líquido contendo traços de terpinoleno (entre 0,01% a 0,05% em massa) quando polimerizado por radiação gama, fornece uma conversão entre 45% a 80% em PTFE com massa molar média igual a 10^6 g/mol. Levando a considerar que os terpenos impedem as reações de terminação e/ou transferência de cadeia.

- A sílica gel apresentou boa eficiência na remoção do terpeno contido no TFE.

- A polimerização do TFE induzida por radiação ionizante, quando iniciada à temperatura ambiente, é um método mais seguro, mais confiável e mais facilmente controlável, quando comparada àquela iniciada a temperaturas baixas (-78°C a -50°C), para produzir PTFE com massa molar média da ordem de 10^5 g/mol a 10^6 g/mol.

6 APÊNDICES

6.1 Apêndice 1 - Comportamento da Pressão Interna do Reator de Polimerização do TFE Gasoso em Função do Tempo de Irradiação para os Ensaios Ilustrados na Figura 6.

1.1 - Variação da pressão em função do tempo para o TFE gasoso sem terpeno irradiado à T.D.= 209 Gy/h, T.I.= 24°C e P.I.= 4 kgf/cm²abs..

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)			Pressão Média (kgf/cm ² abs.)
	EG-23 ^(a)	EG-24 ^(a)	EG-25 ^(a)	
0	4,0	4,0	4,0	4,0 ± 0,00
10	3,9	4,0	3,9	3,9 ± 0,06
15	3,9	3,9	3,8	3,9 ± 0,06
20	3,8	3,9	3,7	3,8 ± 0,10
25	3,7	3,7	3,6	3,7 ± 0,06
30	3,6	3,6	3,5	3,6 ± 0,06
35	3,5	3,5	3,4	3,5 ± 0,06
40	3,5	3,5	3,4	3,5 ± 0,06
45	3,4	3,4	3,4	3,4 ± 0,00
50	3,4	3,4	3,4	3,4 ± 0,00
55	3,4	3,3	3,4	3,4 ± 0,06
60	3,3	3,3	3,3	3,3 ± 0,00

(a): EG-23, EG-24 e EG-25 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE gasoso.

1.2 - Variação da pressão em função do tempo para o TFE gasoso sem terpeno irradiado à T.D.= 275 Gy/h, T.I.= 24°C e P.I.= 2 kgf/cm²abs..

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)			Pressão Média (kgf/cm ² abs.)
	EG-30 ^(a)	EG-31 ^(a)	EG-32 ^(a)	
0	2,0	2,0	2,0	2,0 ± 0,00
10	2,0	2,0	2,0	2,0 ± 0,00
15	1,9	2,0	1,9	1,9 ± 0,07
20	1,9	1,9	1,9	1,9 ± 0,00
25	1,8	1,8	1,8	1,8 ± 0,00
30	1,8	1,8	1,8	1,8 ± 0,00
35	1,8	1,7	1,8	1,8 ± 0,07
40	1,7	1,7	1,8	1,8 ± 0,07
45	1,7	1,7	1,7	1,7 ± 0,00
50	1,7	1,6	1,7	1,7 ± 0,07
55	1,7	1,6	1,7	1,7 ± 0,07
60	1,7	1,6	1,7	1,7 ± 0,07

(a): EG-30, EG-31 e EG-32 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE gasoso.

1.3 - Variação da pressão em função do tempo para o TFE gasoso sem terpeno irradiado à T.D.= 109 Gy/h, T.I.= 20°C e P.I.= 1 kgf/cm²abs..

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)			Pressão Média (kgf/cm ² abs.)
	EG-01 ^(a)	EG-02 ^(a)	EG-03 ^(a)	
0	1,0	1,0	1,0	1,0 ± 0,00
10	1,0	1,0	1,0	1,0 ± 0,00
15	1,0	1,0	1,0	1,0 ± 0,00
20	1,0	0,9	1,0	1,0 ± 0,10
25	1,0	0,9	1,0	1,0 ± 0,10
30	0,9	0,9	0,9	0,9 ± 0,00
35	0,9	0,8	0,9	0,9 ± 0,10
40	0,9	0,8	0,9	0,9 ± 0,10
45	0,9	0,9	0,8	0,9 ± 0,10
50	0,8	0,8	0,8	0,8 ± 0,00
55	0,8	0,7	0,8	0,8 ± 0,10
60	0,8	0,7	0,8	0,8 ± 0,10

(a): EG-01, EG-02 e EG-03 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE gasoso.

1.4 - Variação da pressão em função do tempo para o TFE gasoso sem terpeno irradiado à T.D.= 448 Gy/h, T.I.= 20°C e P.I.= 10 kgf/cm²abs..

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)			Pressão Média (kgf/cm ² abs.)
	EG-78 ^(a)	EG-79 ^(a)	EG-80 ^(a)	
0	10	10	10	10 ± 0,00
2	9,9	10	10	10 ± 0,06
5	9,8	9,9	10	9,9 ± 0,10
10	9,8	9,7	9,9	9,8 ± 0,10
15	9,7	9,5	9,7	9,6 ± 0,12
20	9,5	9,3	9,6	9,5 ± 0,15
25	9,2	9,1	9,4	9,2 ± 0,15
30	8,8	8,9	9,2	9,0 ± 0,21
35	8,7	8,6	9,1	8,8 ± 0,26
40	8,6	8,5	8,8	8,6 ± 0,15
45	8,5	8,4	8,6	8,5 ± 0,10
50	8,4	8,3	8,5	8,4 ± 0,10
55	8,3	8,2	8,4	8,3 ± 0,10
60	8,2	8,1	8,4	8,2 ± 0,15

(a): EG-78, EG-79 e EG-80 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE gasoso.

1.5 - Variação da pressão em função do tempo para o TFE gasoso sem terpeno irradiado à T.D.= 448 Gy/h, T.I.= 24°C e P.I.= 5,0 kgf/cm²abs..

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)			Pressão Média (kgf/cm ² abs.)
	EG-75 ^(a)	EG-76 ^(a)	EG-77 ^(a)	
0	5,0	5,0	5,0	5,0 ± 0,00
10	4,9	5,0	4,9	4,9 ± 0,06
15	4,8	4,9	4,8	4,8 ± 0,06
16	4,9	4,8	4,9	4,9 ± 0,06
17	4,8	4,8	4,7	4,8 ± 0,06
18	4,7	4,7	4,8	4,7 ± 0,06
20	4,8	4,7	4,8	4,8 ± 0,06
22	4,6	4,5	4,7	4,6 ± 0,10
24	4,6	4,5	4,6	4,6 ± 0,06
26	4,5	4,4	4,6	4,5 ± 0,10
28	4,5	4,4	4,5	4,5 ± 0,06
30	4,6	4,3	4,5	4,6 ± 0,15
35	4,4	4,2	4,4	4,3 ± 0,12
37	4,3	4,2	4,3	4,3 ± 0,06
40	4,2	4,1	4,3	4,2 ± 0,10
45	4,1	4,1	4,2	4,1 ± 0,06
50	4,1	4,0	4,1	4,1 ± 0,06
55	4,0	3,9	4,0	4,0 ± 0,06
60	3,9	4,0	4,0	4,0 ± 0,06

(a): EG-75, EG-76 e EG-77 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE gasoso.

6.2 Apêndice 2 - Comportamento da Pressão Interna do Reator de Polimerização do TFE Gasoso em Função do Tempo de Pós-Polimerização para os Ensaios Ilustrados na Figura 7.

2.1 - Variação da pressão em função do tempo para o TFE gasoso sem terpeno à T.D.= 388 Gy/h, T.I.= 24°C e P.I.= 5,5 kgf/cm²abs..

Tempo de Pós-polimerização (h)	Pressão (kgf/cm ² abs.)		Pressão Média (kgf/cm ² abs.)
	EG-46 ^(a)	EG-47 ^(a)	
0	4,3	4,4	4,4 ± 0,07
4	4,1	4,2	4,2 ± 0,07
8	3,9	3,8	3,9 ± 0,07
12	3,8	3,6	3,7 ± 0,14
18	3,7	3,5	3,6 ± 0,14
24	3,6	3,4	3,5 ± 0,14
48	3,6	3,4	3,5 ± 0,14

(a): EG-46 e EG-47 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE gasoso.

2.2 - Variação da pressão em função do tempo para o TFE gasoso sem terpeno à T.D.= 388Gy/h, T.I.= 24°C e P.I.= 7,0 kgf/cm²abs..

Tempo de Pós-polimerização (h)	Pressão (kgf/cm ² abs.)		Pressão Média (kgf/cm ² abs.)
	EG-49 ^(a)	EG-51 ^(a)	
0	4,9	4,8	4,9 ± 0,07
4	4,6	4,5	4,6 ± 0,07
8	4,3	4,2	4,3 ± 0,07
12	4,0	3,9	4,0 ± 0,07
18	3,7	3,5	3,6 ± 0,14
24	3,5	3,4	3,5 ± 0,07
48	3,4	3,4	3,4 ± 0,00

(a): EG-49 e EG-51 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE gasoso.

2.3 - Variação da pressão em função do tempo para o TFE gasoso sem terpeno irradiado à T.D.= 388Gy/h, T.I.= 24°C e P.I.= 10 kgf/cm²abs..

Tempo de Pós-polimerização (h)	Pressão (kgf/cm ² abs.)		Pressão Média (kgf/cm ² abs.)
	EG-53 ^(a)	EG-54 ^(a)	
0	7,1	7,3	7,2 ± 0,14
4	6,9	7,0	7,0 ± 0,07
8	6,5	6,6	6,6 ± 0,07
12	5,8	5,9	5,9 ± 0,07
18	5,4	5,3	5,4 ± 0,07
24	4,8	4,8	4,8 ± 0,00
48	4,6	4,5	4,6 ± 0,07

(a): EG-53 e EG-54 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE gasoso.

6.3 Apêndice 3 - Comportamento da Pressão Interna do Reator de Polimerização do TFE Gasoso em Função do Tempo de Irradiação para os Ensaios Ilustrados na Figura 8.

3.1 - Comportamento da pressão em função do tempo para o TFE gasoso sem terpeno, irradiado à 388 Gy/h, temperatura e pressão iniciais de 24°C e 5,5 kgf/cm²abs., respectivamente.

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)		Pressão Média (kgf/cm ² abs.)
	EG-46 ^(a)	EG-47 ^(a)	
0	5,5	5,5	5,5 ± 0,00
10	5,4	5,5	5,5 ± 0,07
13	5,4	5,4	5,4 ± 0,00
18	5,2	5,3	5,3 ± 0,07
20	5,2	5,2	5,2 ± 0,00
25	5,1	5,2	5,2 ± 0,07
30	4,9	5,0	5,0 ± 0,07
35	4,7	4,9	4,8 ± 0,14
40	4,6	4,8	4,7 ± 0,14
45	4,5	4,7	4,6 ± 0,14
50	4,4	4,6	4,5 ± 0,14
55	4,3	4,5	4,4 ± 0,14
60	4,3	4,4	4,4 ± 0,07

(a): EG-46 e EG47 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE gasoso.

3.2 - Comportamento da pressão em função do tempo para o TFE gasoso com 0,1% de dipenteno, irradiado à 388 Gy/h, temperatura e pressão iniciais de irradiação de 24°C e 5,5 kgf/cm²abs., respectivamente.

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)		Pressão Média (kgf/cm ² abs.)
	EG-101 ^(a)	EG-102 ^(a)	
0	5,5	5,5	5,5 ± 0,00
10	5,5	5,5	5,5 ± 0,00
15	5,5	5,5	5,5 ± 0,00
20	5,5	5,5	5,5 ± 0,00
25	5,5	5,5	5,5 ± 0,00
30	5,5	5,5	5,5 ± 0,00
35	5,5	5,5	5,5 ± 0,00
40	5,5	5,5	5,5 ± 0,00
45	5,5	5,5	5,5 ± 0,00
50	5,5	5,5	5,5 ± 0,00
55	5,5	5,5	5,5 ± 0,00
60	5,5	5,5	5,5 ± 0,00

(a): EG-101 e EG102 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE gasoso.

3.3 - Comportamento da pressão em função do tempo para o TFE gasoso sem terpeno, irradiado à 388 Gy/h, temperatura e pressão iniciais de irradiação de 24°C e 7,0 kgf/cm²abs., respectivamente.

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)		Pressão Média (kgf/cm ² abs.)
	EG-49 ^(a)	EG-51 ^(a)	
0	7,0	7,0	7,0 ± 0,00
5	7,0	7,0	7,0 ± 0,00
10	6,7	6,8	6,8 ± 0,07
12	6,6	6,6	6,6 ± 0,00
15	6,3	6,1	6,2 ± 0,14
20	6,0	5,8	5,9 ± 0,14
25	5,8	5,6	5,7 ± 0,14
27	5,6	5,4	5,5 ± 0,14
30	5,5	5,4	5,5 ± 0,07
35	5,4	5,3	5,4 ± 0,07
40	5,3	5,2	5,3 ± 0,07
45	5,2	5,1	5,2 ± 0,07
50	5,1	5,0	5,1 ± 0,07
55	5,0	4,9	5,0 ± 0,07
60	4,9	4,9	4,9 ± 0,00
70	4,9	4,8	4,9 ± 0,07

(a): EG-49 e EG-51 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE gasoso.

3.4 - Comportamento da pressão em função do tempo para o TFE gasoso com 0,1% de α-pineno, irradiado à 388 Gy/h, temperatura e pressão iniciais de irradiação de 24°C e 7,0 kgf/cm²abs., respectivamente.

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)		Pressão Média (kgf/cm ² abs.)
	EG-104 ^(a)	EG-105 ^(a)	
0	7,0	7,0	7,0 ± 0,00
5	7,0	7,0	7,0 ± 0,00
10	7,0	7,0	7,0 ± 0,00
15	7,0	7,0	7,0 ± 0,00
20	7,0	7,0	7,0 ± 0,00
25	7,0	7,0	7,0 ± 0,00
30	7,0	7,0	7,0 ± 0,00
35	7,0	7,0	7,0 ± 0,00
40	7,0	7,0	7,0 ± 0,00
45	7,0	7,0	7,0 ± 0,00
50	7,0	7,0	7,0 ± 0,00
55	7,0	7,0	7,0 ± 0,00
60	7,0	7,0	7,0 ± 0,00
70	7,0	7,0	7,0 ± 0,00

(a): EG-104 e EG105 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE gasoso.

3.5 - Comportamento da pressão em função do tempo para o TFE gasoso sem terpeno, irradiado à 388 Gy/h, temperatura e pressão iniciais de irradiação de 24°C e 10 kgf/cm²abs., respectivamente.

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)		Pressão Média (kgf/cm ² abs.)
	EG-53 ^(a)	EG-54 ^(a)	
0	10,0	10,0	10,0 ± 0,00
5	10,0	9,9	10,0 ± 0,07
10	9,9	9,8	9,9 ± 0,07
15	9,8	9,8	9,8 ± 0,00
20	9,7	9,7	9,7 ± 0,00
25	9,5	9,6	9,6 ± 0,07
30	9,1	9,3	9,2 ± 0,14
35	8,9	9,0	9,0 ± 0,07
40	8,7	8,9	8,8 ± 0,14
45	8,6	8,8	8,7 ± 0,14
50	8,4	8,6	8,5 ± 0,14
55	8,3	8,5	8,4 ± 0,14
60	8,1	8,4	8,3 ± 0,21
65	8,0	8,2	8,1 ± 0,14
70	7,9	8,0	8,0 ± 0,07
75	7,7	7,9	7,8 ± 0,14
80	7,5	7,7	7,6 ± 0,14
85	7,5	7,6	7,6 ± 0,07
90	7,3	7,6	7,5 ± 0,21
95	7,2	7,4	7,3 ± 0,14
101	7,1	7,3	7,2 ± 0,14

(a): EG-53 e EG-54 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE gasoso.

3.6 - Comportamento da pressão em função do tempo para o TFE gasoso com 1,0% de terpinoleno, irradiado à 388 Gy/h, pressão e temperatura iniciais de irradiação de 10 kgf/cm²abs. e 24°C, respectivamente.

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)		Pressão Média (kgf/cm ² abs.)
	EG-110 ^(a)	EG-111 ^(a)	
0	10,0	10,0	10,0 ± 0,00
20	10,0	10,0	10,0 ± 0,00
40	10,0	10,0	10,0 ± 0,00
60	10,0	10,0	10,0 ± 0,00
80	10,0	10,0	10,0 ± 0,00
101	10,0	10,0	10,0 ± 0,00

(a): EG-110 e EG-111 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE gasoso.

6.4 Apêndice 4 - Comportamento da Pressão Interna do Reator de Polimerização do TFE Gasoso em Função do Tempo de Irradiação para os Ensaios Ilustrados na Figura 9.

4.1 - Comportamento da pressão em função do tempo para o TFE gasoso sem terpeno, irradiado à taxa de 108 Gy/h, temperatura e pressão iniciais de irradiação de -68°C e $1,1 \text{ kgf/cm}^2\text{abs.}$, respectivamente.

Tempo de Irradiação (min)	Pressão ($\text{kgf/cm}^2\text{abs.}$)		Pressão Média ($\text{kgf/cm}^2\text{abs.}$)
	EG-07 ^(a)	EG-08 ^(a)	
0	1,1	1,1	$1,1 \pm 0,00$
10	1,1	1,1	$1,1 \pm 0,00$
20	1,1	1,0	$1,1 \pm 0,07$
22	1,1	1,0	$1,1 \pm 0,07$
23	1,0	1,2	$1,0 \pm 0,14$
30	0,9	1,0	$0,9 \pm 0,07$
35	0,9	0,9	$0,9 \pm 0,00$
36	1,2	0,9	$1,2 \pm 0,21$
38	0,9	1,2	$0,9 \pm 0,21$
40	1,2	1,1	$1,2 \pm 0,07$
41	1,1	0,9	$1,1 \pm 0,14$
43	1,1	1,0	$1,1 \pm 0,07$
45	1,1	1,0	$1,1 \pm 0,07$
50	1,0	1,1	$1,0 \pm 0,07$
55	1,2	1,0	$1,2 \pm 0,14$
57	1,1	1,0	$1,1 \pm 0,07$
60	1,1	1,0	$1,1 \pm 0,07$
70	1,0	0,9	$1,0 \pm 0,07$
80	0,9	1,0	$0,9 \pm 0,07$
89	1,1	0,9	$1,0 \pm 0,07$

(a): EG-07 e EG-08 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE gasoso.

4.2 - Comportamento da pressão em função do tempo para o TFE gasoso com 0,1% de dipenteno, irradiado à 108 Gy/h, temperatura e pressão iniciais de irradiação de -68°C e 1,1 kgf/cm²abs., respectivamente.

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)		Pressão Média (kgf/cm ² abs.)
	EG-91 ^(a)	EG-92 ^(a)	
0	1,1	1,1	1,1 ± 0,00
20	1,1	1,1	1,1 ± 0,00
40	1,1	1,1	1,1 ± 0,00
60	1,1	1,1	1,1 ± 0,00
80	1,1	1,1	1,1 ± 0,00
90	1,1	1,1	1,1 ± 0,00

(a): EG-91 e EG-92 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE gasoso

6.5 Apêndice 5 - Comportamento da Pressão Interna do Reator de Polimerização do TFE Gasoso em Função do Tempo de Irradiação para os Ensaios Ilustrados na Figura 10.

5.1 - Comportamento da pressão em função do tempo para o TFE gasoso com 0,1% de terpinoleno, irradiado à 424 Gy/h, temperatura e pressão iniciais de irradiação de -50°C e 2,2 kgf/cm²abs., respectivamente.

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)		Pressão Média (kgf/cm ² abs.)
	EG-114 ^(a)	EG-115 ^(a)	
0	2,2	2,2	2,2 ± 0,00
8	2,2	2,3	2,3 ± 0,07
10	2,3	2,3	2,3 ± 0,00
20	2,3	2,3	2,3 ± 0,00
30	2,3	2,3	2,3 ± 0,00
40	2,3	2,3	2,3 ± 0,00
50	2,3	2,3	2,3 ± 0,00
60	2,3	2,3	2,3 ± 0,00

(a): EG-114 e EG-115 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE gasoso

5.2 - Comportamento da pressão em função do tempo para o TFE gasoso sem terpeno, irradiado à 424 Gy/h, pressão e temperatura iniciais de irradiação de 2,2 kgf/cm²abs. e -50°C, respectivamente.

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)		Pressão Média (kgf/cm ² abs.)
	EG-57 ^(a)	EG-58 ^(a)	
0	2,2	2,2	2,2 ± 0,00
10	2,1	2,2	2,2 ± 0,07
12	2,0	2,1	2,1 ± 0,07
13	2,0	2,3	2,2 ± 0,21
14	2,0	2,1	2,1 ± 0,07
15	2,1	1,8	2,0 ± 0,21
17	2,0	2,3	2,2 ± 0,21
18	1,7	2,0	1,9 ± 0,21
19	2,1	2,4	2,3 ± 0,21
20	2,3	2,2	2,3 ± 0,07
22	1,8	1,9	1,9 ± 0,07
24	2,0	1,8	1,9 ± 0,14
25	1,8	1,7	1,8 ± 0,07
26	2,0	1,7	1,9 ± 0,21
30	1,7	1,5	1,6 ± 0,14
40	1,5	1,4	1,5 ± 0,07
50	1,3	1,3	1,3 ± 0,00
60	1,1	1,2	1,2 ± 0,07

(a): EG-57 e EG-58 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE gasoso.

6.6 APÊNDICE 6 - Comportamento da Pressão Interna do Reator de Polimerização do TFE Líquido em Função do Tempo de Irradiação para os Ensaios Ilustrados na Figura 13.

6.1 - Comportamento da pressão em função do tempo para o TFE líquido sem terpeno à 424 Gy/h e temperatura inicial de irradiação de -50°C , na presença de explosões e do fenômeno de aceleração da reação.

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)	Tempo de Irradiação (min.)	Pressão (kgf/cm ² abs.)
	EL-68^(a)		EL-71^(a)
0	3,5	0	3,5
15	3,6	15	3,6
18	3,9	20	3,7
20	3,7	22	3,9
22	4,0	25	3,8
25	3,9	27	4,6
28	29,0	30	4,3
29	8,6	35	3,8
35	4,5	37	8,7
40	3,9	40	18,6
45	3,8	42	25,5
50	3,8	45	10,4
55	3,9	50	7,5
60	4,2	60	3,9

(a): EL-68 e EL-71 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE líquido.

6.2 - Comportamento da pressão em função do tempo para o TFE líquido sem terpeno irradiado à 424 Gy/h e temperatura inicial de -50°C , na ausência de explosões.

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)			Pressão Média (kgf/cm ² abs.)
	EL-69^(a)	EL-70^(a)	EL-72^(a)	
0	3,5	3,5	3,5	3,5 ± 0,00
5	3,5	3,5	3,5	3,5 ± 0,00
10	3,5	3,6	3,7	3,6 ± 0,10
15	3,6	3,8	3,9	3,8 ± 0,15
20	3,9	4,3	3,6	3,9 ± 0,35
25	5,2	8,8	4,8	6,3 ± 2,20
30	9,8	6,4	5,5	7,2 ± 2,27
35	5,3	5,9	8,8	6,7 ± 1,87
40	4,8	5,2	6,0	5,3 ± 0,61
45	4,9	4,8	5,2	5,0 ± 0,21
50	4,7	4,2	4,6	4,5 ± 0,26
55	4,4	3,9	4,2	4,2 ± 0,25
60	3,9	3,6	3,8	3,8 ± 0,15

(a): EL-69, EL-70 e EL-72 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE líquido.

6.7 APÊNDICE 7 - Comportamento da Pressão Interna do Reator de Polimerização do TFE Líquido em Função do Tempo de Irradiação para os Ensaios Ilustrados na Figura 14.

7.1 - Comportamento da pressão em função do tempo para o TFE líquido sem terpeno à 429 Gy/h e temperatura inicial de irradiação de -74°C , com ocorrência de explosão.

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)
	EL-85 ^(a)
0	2,0
5	2,0
10	2,0
15	2,1
20	2,7
25	2,9
28	3,4
35	3,6
39	4,1
40	36
41	detonação da explosão

(a): EL-85 é a denominação dada ao ensaio realizado com o TFE líquido.

7.2 - Comportamento da pressão em função do tempo para o TFE líquido sem terpeno à 429 Gy/h e temperatura inicial de irradiação de -74°C .

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)			Pressão Média (kgf/cm ² abs.)
	EL-83 ^(a)	EL-84 ^(a)	EL-86 ^(a)	
0	2,0	2,0	2,0	2,0 ± 0,00
6	2,1	2,0	2,2	2,1 ± 0,10
10	2,2	2,1	2,3	2,2 ± 0,10
15	2,3	2,2	2,5	2,3 ± 0,15
17	2,4	2,5	2,8	2,6 ± 0,21
21	2,6	3,0	3,3	3,0 ± 0,35
30	3,4	3,9	4,7	4,0 ± 0,66
32	4,9	5,0	6,2	5,4 ± 0,72
33	3,2	3,5	4,9	3,9 ± 0,91
35	2,5	2,9	3,3	2,9 ± 0,40
36	2,9	2,5	2,7	2,7 ± 0,20
37	2,3	2,6	2,3	2,4 ± 0,17
41	2,4	2,2	2,1	2,2 ± 0,15
45	2,0	2,0	1,8	1,9 ± 0,12
50	1,9	2,0	1,9	1,9 ± 0,06
60	1,8	1,9	1,7	1,8 ± 0,10

(a): EL-83, EL-84 e EL-86 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE líquido.

6.8 APÊNDICE 8 - Comportamento da Pressão Interna do Reator de Polimerização do TFE Líquido e da Temperatura Inicial de Irradiação em Função do Tempo de Irradiação para os Ensaios Ilustrados na Figura 15.

8.1 - Comportamento da pressão em função do tempo para o TFE líquido contendo 0,1% de terpinoleno irradiado à taxa de dose de 429 Gy/h.

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)			Pressão Média (kgf/cm ² abs.)
	EL-140 ^(a)	EL-141 ^(a)	EL-142 ^(a)	
0	2,0	2,0	2,0	2,0 ± 0,00
5	2,0	2,0	2,0	2,0 ± 0,00
10	2,2	2,1	2,1	2,1 ± 0,06
15	2,3	2,2	2,2	2,2 ± 0,06
20	2,3	2,3	2,3	2,3 ± 0,00
30	2,3	2,3	2,4	2,3 ± 0,06
40	2,3	2,3	2,3	2,3 ± 0,00
50	2,3	2,3	2,3	2,3 ± 0,00
60	2,3	2,3	2,3	2,3 ± 0,00

(a): EL-140, EL-141 e EL-142 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE líquido.

8.2 - Comportamento da temperatura em função do tempo para o TFE líquido contendo 0,1% de terpinoleno irradiado à taxa de dose de 429 Gy/h.

Tempo de Irradiação (min)	Temperatura (°C)			Temperatura (°C)
	EL-140 ^(a)	EL-141 ^(a)	EL-142 ^(a)	
0	-74,0	-74,0	-74,0	-74,0 ± 0,00
5	-74,0	-74,0	-74,0	-74,0 ± 0,00
10	-73,0	-73,0	-74,0	-73,3 ± 0,58
15	-72,0	-72,0	-73,0	-72,3 ± 0,58
20	-71,0	-72,0	-72,0	-71,7 ± 0,58
30	-71,0	-72,0	-70,0	-71,0 ± 1,00
40	-71,0	-72,0	-71,0	-71,3 ± 0,58
50	-71,0	-72,0	-71,0	-71,3 ± 0,58
60	-71,0	-72,0	-71,0	-71,3 ± 0,58

(a): EL-140, EL-141 e EL-142 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE líquido.

6.9 Apêndice 9 - Porcentagens Mínimas e Máximas de TFE Convertido em PTFE para os Ensaios realizados com o TFE Gasoso Ilustrados na Figura 22.

9.1 - Porcentagem mínima do TFE gasoso convertido em PTFE

D.T. (Gy)	ENSAIO Nº	CONDIÇÕES DE ENSAIO	CONV. (%)	ENSAIO Nº	CONDIÇÕES DE ENSAIO	CONV. (%)	CONV. MÉDIA (%)
120	EG-13	T.D.=107Gy/h; T.I.=22°C; P.I.= 3kgf/cm² abs.	3,33	EG-39	T.D.=388Gy/h; T.I.=22°C; P.I.=3kgf/cm² abs.	2,63	2,98 ± 0,49
160	EG-07	T.D.=108Gy/h; T.I.= -68°C P.I.= 1,1kgf/cm² abs.	3,80	EG-28	T.D.=272Gy/h; T.I.= -68°C P.I.= 1,1kgf/cm² abs.	3,92	3,86 ± 0,08
200	EG-10	T.D.=108Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 2kgf/cm² abs.	5,04	EG-21	T.D.=209Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 2kgf/cm² abs.	5,10	5,07 ± 0,04
240	EG-26	T.D.=209Gy/h; T.I.=21°C; P.I.= 2kgf/cm² abs.	7,46	EG-41	T.D.=388Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 2kgf/cm² abs.	6,97	7,22 ± 0,35
275	EG-05	T.D.=109Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 2kgf/cm² abs.	11,78	EG-30	T.D.=275Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 2kgf/cm² abs.	11,77	11,78 ± 0,01
320	EG-12	T.D.=108Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 2kgf/cm² abs.	12,44	EG-43	T.D.=388Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 2kgf/cm² abs.	13,40	12,92 ± 0,68
388	EG-45	T.D.=388Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 5,5kgf/cm² abs.	14,52	EG-55	T.D.=424Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 5,5kgf/cm² abs.	13,99	14,26 ± 0,37
424	EG-15	T.D.=107Gy/h; T.I.= -50°C P.I.= 2,2kgf/cm² abs.	15,60	EG-57	T.D.=424Gy/h; T.I.= -50°C P.I.= 2,2kgf/cm² abs.	15,89	15,75 ± 0,21
450	EG-17	T.D.=107Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 7kgf/cm² abs.	16,57	EG-50	T.D.=388Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 7kgf/cm² abs.	16,60	16,59 ± 0,02
500	EG-33	T.D.=275Gy/h; T.I.=22°C; P.I.= 3kgf/cm² abs.	14,40	EG-62	T.D.=500Gy/h; T.I.=22°C; P.I.= 3kgf/cm² abs.	14,54	14,47 ± 0,10
550	EG-19	T.D.=107Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 7kgf/cm² abs.	11,37	EG-67	T.D.=550Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 7kgf/cm² abs.	11,76	11,57 ± 0,28
600	EG-35	T.D.=275Gy/h; T.I.= -50°C P.I.= 2,2kgf/cm² abs.	8,90	EG-64	T.D.=500Gy/h; T.I.= -50°C P.I.= 2,2kgf/cm² abs.	8,37	8,64 ± 0,37
650	EG-52	T.D.=388Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 10kgf/cm² abs.	9,60	EG-71	T.D.=550Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 10kgf/cm² abs.	10,40	10,00 ± 0,57
700	EG-37	T.D.=275Gy/h; T.I.=22°C; P.I.= 3kgf/cm² abs.	10,74	EG-59	T.D.=424Gy/h; T.I.=22°C; P.I.= 3kgf/cm² abs.	10,34	10,54 ± 0,28

9.2 - Porcentagem máxima do TFE gasoso convertido em PTFE

D.T. (Gy)	ENSAIO Nº	CONDIÇÕES DE ENSAIO	CONV. (%)	ENSAIO Nº	CONDIÇÕES DE ENSAIO	CONV. (%)	CONV. MÉDIA (%)
120	EG-14	T.D.=107Gy/h; T.I.=22°C; P.I.= 3kgf/cm ² abs.	4,20	EG-40	T.D.=388Gy/h; T.I.=22°C; P.I.=3kgf/cm ² abs.	4,70	4,45 ± 0,35
160	EG-08	T.D.=108Gy/h; T.I.=68°C P.I.=1,1kgf/cm ² abs.	6,83	EG-29	T.D.=272Gy/h; T.I.=68°C P.I.=1,1kgf/cm ² abs.	6,80	6,82 ± 0,02
200	EG-11	T.D.=108Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 2kgf/cm ² abs.	24,35	EG-22	T.D.=209Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 2kgf/cm ² abs.	25,00	24,68 ± 0,46
240	EG-27	T.D.=209Gy/h; T.I.=21°C; P.I.= 2kgf/cm ² abs.	34,00	EG-42	T.D.=388Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 2kgf/cm ² abs.	33,73	33,87 ± 0,19
275	EG-06	T.D.=109Gy/h; T.I.=22°C; P.I.= 3kgf/cm ² abs.	37,50	EG-31	T.D.=275Gy/h; T.I.=22°C; P.I.= 3kgf/cm ² abs.	37,50	37,50 ± 0,00
320	EG-13	T.D.=108Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 2kgf/cm ² abs.	38,30	EG-44	T.D.=388Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 2kgf/cm ² abs.	38,54	38,42 ± 0,17
388	EG-46	T.D.=388Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 5,5kgf/cm ² abs.	43,23	EG-56	T.D.=424Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 5,5kgf/cm ² abs.	44,60	43,92 ± 0,97
424	EG-16	T.D.=107Gy/h; T.I.=50°C P.I.= 2,2kgf/cm ² abs.	58,70	EG-58	T.D.=424Gy/h; T.I.=50°C P.I.= 2,2kgf/cm ² abs.	63,20	60,95 ± 3,18
450	EG-18	T.D.=107Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 7kgf/cm ² abs.	69,90	EG-51	T.D.=388Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 7kgf/cm ² abs.	70,16	70,03 ± 0,18
500	EG-34	T.D.=275Gy/h; T.I.=22°C; P.I.= 3kgf/cm ² abs.	37,45	EG-63	T.D.=500Gy/h; T.I.=22°C; P.I.= 3kgf/cm ² abs.	37,00	37,23 ± 0,32
550	EG-20	T.D.=107Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 7kgf/cm ² abs.	33,23	EG-68	T.D.=550Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 7kgf/cm ² abs.	31,80	32,52 ± 1,01
600	EG-36	T.D.=275Gy/h; T.I.=50°C P.I.= 2,2kgf/cm ² abs.	29,57	EG-65	T.D.=500Gy/h; T.I.=50°C P.I.= 2,2kgf/cm ² abs.	29,10	29,34 ± 0,33
650	EG-53	T.D.=388Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 10kgf/cm ² abs.	29,48	EG-72	T.D.=550Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 10kgf/cm ² abs.	29,73	29,61 ± 0,18
700	EG-38	T.D.=275Gy/h; T.I.=22°C; P.I.= 3kgf/cm ² abs.	31,02	EG-60	T.D.=424Gy/h; T.I.=22°C; P.I.= 3kgf/cm ² abs.	32,40	31,71 ± 0,98

6.10 Apêndice 10 - Porcentagens Mínimas e Máximas de TFE Convertido em PTFE para os Ensaios realizados com o TFE Líquido Ilustrados na Figura 23.

10.1 - Porcentagem mínima do TFE líquido convertido em PTFE

D.T. (Gy)	ENSAIO Nº	CONDIÇÕES DE ENSAIO	CONV. (%)	ENSAIO Nº	CONDIÇÕES DE ENSAIO	CONV. (%)	CONV. MÉDIA (%)
144	EL-32	T.D.=207,5Gy/h;T.I.=22°C P.I.= 31kgf/cm² abs.	7,10	EL-09	T.D.=144Gy/h;T.I.=22°C; P.I.=31kgf/cm² abs.	7,09	7,10 ± 0,01
200	EL-34	T.D.=207,5Gy/h;T.I.=21°C P.I.=30,6kgf/cm² abs.	7,54	EL-14	T.D.=147Gy/h;T.I.=21°C P.I.=30,6kgf/cm² abs.	7,65	7,60 ± 0,08
240	EL-41	T.D.=283Gy/h;T.I.=24°C; P.I.= 33kgf/cm² abs	9,29	EL-76	T.D.=429Gy/h;T.I.=24°C; P.I.=33kgf/cm² abs.	9,31	9,30 ± 0,01
283	EL-44	T.D.=283Gy/h;T.I.=21°C; P.I.=31kgf/cm² abs.	11,03	EL-51	T.D.=388Gy/h;T.I.=21°C; P.I.=31kgf/cm² abs.	10,97	11,00 ± 0,04
330	EL-18	T.D.=147Gy/h;T.I.=24°C; P.I.= 32,4kgf/cm² abs.	12,20	EL-53	T.D.=372Gy/h;T.I.=24°C; P.I.= 32,4kgf/cm² abs.	12,00	12,10 ± 0,14
388	EL-21	T.D.=146Gy/h;T.I.=22°C; P.I.= 30,7kgf/cm² abs.	13,57	EL-47	T.D.=388Gy/h;T.I.=22°C; P.I.= 30,7kgf/cm² abs.	13,42	13,50 ± 0,11
424	EL-57	T.D.=388Gy/h;T.I.=50°C; P.I.= 3,5kgf/cm² abs.	16,38	EL-69	T.D.=424Gy/h;T.I.=50°C; P.I.= 3,5kgf/cm² abs.	16,61	16,50 ± 0,16
450	EL-48	T.D.=306Gy/h;T.I.=76°C P.I.= 1,4kgf/cm² abs.	18,40	EL-74	T.D.=424Gy/h;T.I.=76°C P.I.= 1,4kgf/cm² abs.	17,60	18,00 ± 0,57
500	EL-61	T.D.=372Gy/h;T.I.=74°C; P.I.= 2kgf/cm² abs.	17,96	EL-93	T.D.=545Gy/h;T.I.=74°C; P.I.=2kgf/cm² abs.	18,40	18,18 ± 0,31
570	EL-64	T.D.=372Gy/h;T.I.=74°C; P.I.= 2kgf/cm² abs.	18,60	EL-95	T.D.=545Gy/h;T.I.=74°C; P.I.= 2kgf/cm² abs.	18,44	18,52 ± 0,11
640	EL-78	T.D.=429Gy/h;T.I.=22°C; P.I.= 31kgf/cm² abs.	21,00	EL-99	T.D.=545Gy/h;T.I.=22°C; P.I.= 31kgf/cm² abs.	22,00	21,50 ± 0,71
670	EL-80	T.D.=424Gy/h;T.I.=50°C P.I.= 2kgf/cm² abs.	24,50	EL-101	T.D.=544Gy/h;T.I.=50°C P.I.= 2kgf/cm² abs.	25,00	24,75 ± 0,35
740	EL-67	T.D.=397Gy/h;T.I.=74°C; P.I.= 2,2kgf/cm² abs.	40,00	EL-103	T.D.=544Gy/h;T.I.=74°C; P.I.= 2,2kgf/cm² abs.	42,00	41,00 ± 1,41
790	EL-35	T.D.=275Gy/h;T.I.=21°C; P.I.= 30,7kgf/cm² abs.	55,00	EL-106	T.D.=544Gy/h;T.I.=21°C; P.I.= 30,7kgf/cm² abs.	54,80	54,90 ± 0,14

10.2 - Porcentagem máxima do TFE líquido convertido em PTFE

D.T. (Gy)	ENSAIO Nº	CONDIÇÕES DE ENSAIO	CONV. (%)	ENSAIO Nº	CONDIÇÕES DE ENSAIO	CONV. (%)	CONV. MÉDIA (%)
144	EL-30	T.D.=207,5Gy/h; T.I.=22°C P.I.= 31kgf/cm² abs.	45	EL-08	T.D.=144Gy/h; T.I.=22°C; P.I.=31kgf/cm² abs.	44,90	44,95 ± 0,07
200	EL-33	T.D.=207,5Gy/h; T.I.=21°C P.I.=30,6kgf/cm² abs.	46,20	EL-12	T.D.=147Gy/h; T.I.=21°C P.I.=30,6kgf/cm² abs.	45,80	46,00 ± 0,28
240	EL-40	T.D.=283Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 33kgf/cm² abs	45,80	EL-77	T.D.=429Gy/h; T.I.=24°C; P.I.=33kgf/cm² abs.	46,25	46,03 ± 0,32
283	EL-42	T.D.=283Gy/h; T.I.=21°C; P.I.=31kgf/cm² abs.	47,34	EL-50	T.D.=388Gy/h; T.I.=21°C; P.I.=31kgf/cm² abs.	47,20	47,27 ± 0,10
330	EL-16	T.D.=147Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 32,4kgf/cm² abs.	48,20	EL-54	T.D.=372Gy/h; T.I.=24°C; P.I.= 32,4kgf/cm² abs.	48,00	48,10 ± 0,14
388	EL-19	T.D.=146Gy/h; T.I.=22°C; P.I.= 30,7kgf/cm² abs.	50,60	EL-46	T.D.=388Gy/h; T.I.=22°C; P.I.= 30,7kgf/cm² abs.	49,73	50,17 ± 0,62
424	EL-58	T.D.=388Gy/h; T.I.=50°C; P.I.= 3,5kgf/cm² abs.	85,90	EL-68	T.D.=424Gy/h; T.I.=50°C; P.I.= 3,5kgf/cm² abs.	86,20	86,05 ± 0,21
450	EL-49	T.D.=306Gy/h; T.I.=76°C P.I.= 1,4kgf/cm² abs.	100	EL-75	T.D.=424Gy/h; T.I.=76°C P.I.= 1,4kgf/cm² abs.	100	100 ± 0,00
500	EL-60	T.D.=372Gy/h; T.I.=74°C; P.I.= 2kgf/cm² abs.	53,00	EL-94	T.D.=545Gy/h; T.I.=74°C; P.I.=2kgf/cm² abs.	52,00	52,50 ± 0,71
570	EL-63	T.D.=372Gy/h; T.I.=74°C; P.I.= 2kgf/cm² abs.	43,60	EL-96	T.D.=545Gy/h; T.I.=74°C; P.I.= 2kgf/cm² abs.	44,23	43,92 ± 0,45
640	EL-79	T.D.=429Gy/h; T.I.=22°C; P.I.= 31kgf/cm² abs.	48,65	EL-98	T.D.=545Gy/h; T.I.=22°C; P.I.= 31kgf/cm² abs.	48,40	48,53 ± 0,18
670	EL-81	T.D.=424Gy/h; T.I.=50°C P.I.= 2kgf/cm² abs.	58,00	EL-100	T.D.=544Gy/h; T.I.=50°C P.I.= 2kgf/cm² abs.	57,10	57,55 ± 0,64
740	EL-66	T.D.=397Gy/h; T.I.=74°C; P.I.= 2,2kgf/cm² abs.	77,06	EL-104	T.D.=544Gy/h; T.I.=74°C; P.I.= 2,2kgf/cm² abs.	77,20	77,13 ± 0,10
790	EL-36	T.D.=275Gy/h; T.I.=21°C; P.I.= 30,7kgf/cm² abs.	90,10	EL-107	T.D.=544Gy/h; T.I.=21°C; P.I.= 30,7kgf/cm² abs.	89,93	90,02 ± 0,12

6.11 APÊNDICE 11 - Comportamento da Pressão Interna do Reator de Polimerização do TFE Líquido em Função do Tempo de Irradiação para os Ensaios Ilustrados na Figura 24.

11.1 - Comportamento da pressão em função do tempo para o ensaio EL-52^(a)

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)
0	2,0
6	2,1
10	2,2
18	2,3
19	2,2
20	2,4
24	2,7
26	2,8
28	3,0
29	2,6
31	2,3
32	2,7
33	3,0
34	3,2
35	2,8
36	3,6
37	4,3
38	3,7
39	39,3
40	explosão (P >= 50 kgf/cm ² abs.)

(a): EL-52 é a denominação dada ao ensaio realizado com o TFE líquido à T.I. = -76°C.

11.2 - Comportamento da pressão em função do tempo para o ensaio EL-55^(a)

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)
0	2,8
5	2,8
10	3,0
15	3,3
20	4,1
25	5,9
28	30
30	6,6
35	5,2
40	3,8
45	4,3
50	4,6
55	4,9
60	5,4

(a): EL-52 é a denominação dada ao ensaio realizado com o TFE líquido à T.I. = -64°C.

11.3 - Comportamento da pressão em função do tempo para os ensaios EL-46 e EL-47.

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)		Pressão Média kgf/cm ² abs.)
	EL-46 ^(a)	EL-47 ^(a)	
0	30,7	30,7	30,7 ± 0,00
5	33,0	32,9	33,0 ± 0,07
10	34,5	34,7	34,6 ± 0,14
15	36,0	35,9	36,0 ± 0,07
20	37,0	37,2	37,1 ± 0,14
25	37,7	37,6	37,7 ± 0,07
30	38,3	38,3	38,3 ± 0,00
35	39,0	39,1	39,1 ± 0,07
40	39,4	39,4	39,4 ± 0,00
45	39,8	39,7	39,8 ± 0,07
50	40,2	40,1	40,2 ± 0,07
53	40,4	40,3	40,4 ± 0,07
58	40,3	40,2	40,3 ± 0,07
60	40,2	40,1	40,2 ± 0,07

(a): EL-46 e EL-47 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE líquido à T.I.= 22°C.

6.12 APÊNDICE 12 - Comportamento da Pressão Interna do Reator de Polimerização do TFE Líquido em Função do Tempo de Irradiação para os Ensaios Ilustrados na Figura 25.

12.1 - Comportamento da pressão em função do tempo para o TFE líquido com 1,0% de terpinoleno, tratado com sílica gel, irradiado à 429 Gy/h.

Tempo de Irradiação (min)	Pressão (kgf/cm ² abs.)			Pressão Média kgf/cm ² abs.)
	ELTS-04 ^(a)	ELTS-07 ^(a)	ELTS-08 ^(a)	
0	2,0	2,0	2,0	2,0 ± 0,00
5	2,1	2,0	2,1	2,1 ± 0,06
6	2,1	2,1	2,2	2,1 ± 0,06
10	2,2	2,2	2,3	2,2 ± 0,06
15	2,4	2,3	2,6	2,4 ± 0,15
18	2,6	2,5	2,8	2,6 ± 0,15
20	2,9	3,0	3,2	3,0 ± 0,15
27	3,4	3,6	4,7	3,9 ± 0,70
31	4,6	5,0	6,3	5,3 ± 0,89
34	3,2	3,5	4,7	3,8 ± 0,79
35	2,5	3,1	3,3	3,0 ± 0,42
37	3,0	3,4	3,8	3,4 ± 0,40
38	2,4	2,8	2,6	2,6 ± 0,20
40	2,2	2,5	2,1	2,3 ± 0,21
45	2,0	2,2	1,9	2,0 ± 0,15
50	1,9	2,0	1,8	1,9 ± 0,10
60	1,7	1,8	1,7	1,7 ± 0,06

(a): ELTS-04, ELTS-07 e ELTS-08 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE líquido, tratado com sílica gel antes da irradiação.

6.13 APÊNDICE 13 - Comportamento da Pressão Interna do Reator de Polimerização do TFE Líquido em Função do Tempo de Irradiação para os Ensaios Ilustrados na Figura 26.

13.1 - Porcentagem do TFE líquido sem terpeno convertido em PTFE

ENSAIO Nº	CONDIÇÕES DE ENSAIO					CONV. (%)
	Pressão Inicial de Irradiação (kgf/cm ² abs.)	Temperatura Inicial de Irradiação (°C)	Taxa de Dose (Gy/h)	Dose Total (Gy)	Tempo de Pós-Pol. (h)	
EL-83 ^(a)	2	-74	429	429	0	16,9
EL-84 ^(a)	2	-74	429	429	16	38,8
EL-86 ^(a)	2	-74	429	429	20	79,6
EL-87 ^(a)	2	-74	429	429	24	100

(a): EL-83, EL-84, EL-86 e EL-87 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE líquido.

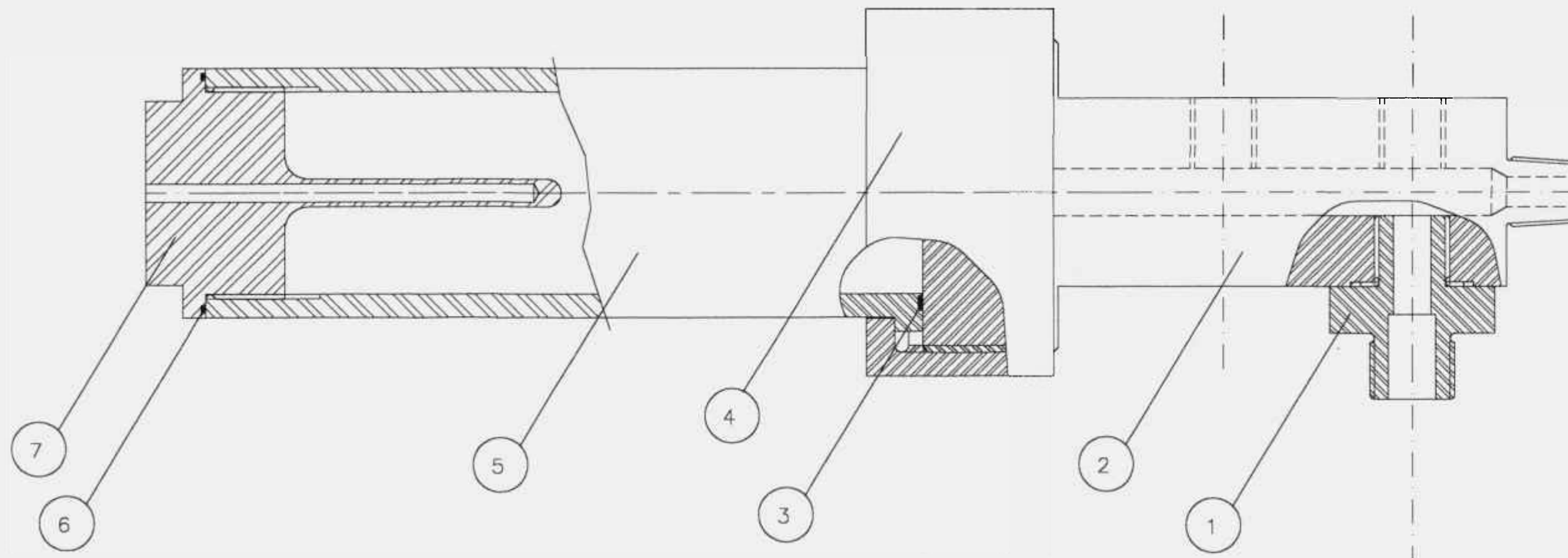
13.2 - Porcentagem do TFE líquido, contendo 1,0% de terpinoleno e tratado com sílica gel antes da irradiação, convertido em PTFE

ENSAIO Nº	CONDIÇÕES DE ENSAIO					CONV. (%)
	Pressão Inicial de Irradiação (kgf/cm ² abs.)	Temperatura Inicial de Irradiação (°C)	Taxa de Dose (Gy/h)	Dose Total (Gy)	Tempo de Pós-Pol. (h)	
ELTS-04 ^(a)	2	-74	429	429	0	17
ELTS-05 ^(a)	2	-74	429	429	16	35,2
ELTS-07 ^(a)	2	-74	429	429	20	79,6
ELTS-08 ^(a)	2	-74	429	429	24	100

(a): ELTS-04, ELTS-05, ELTS-07 e ELTS-08 são as denominações dadas aos ensaios realizados com o TFE líquido, tratado com sílica gel antes da irradiação.

7 ANEXOS

7.1 ANEXO 1 - REATOR DE POLIMERIZAÇÃO DO TFE GASOSO



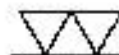
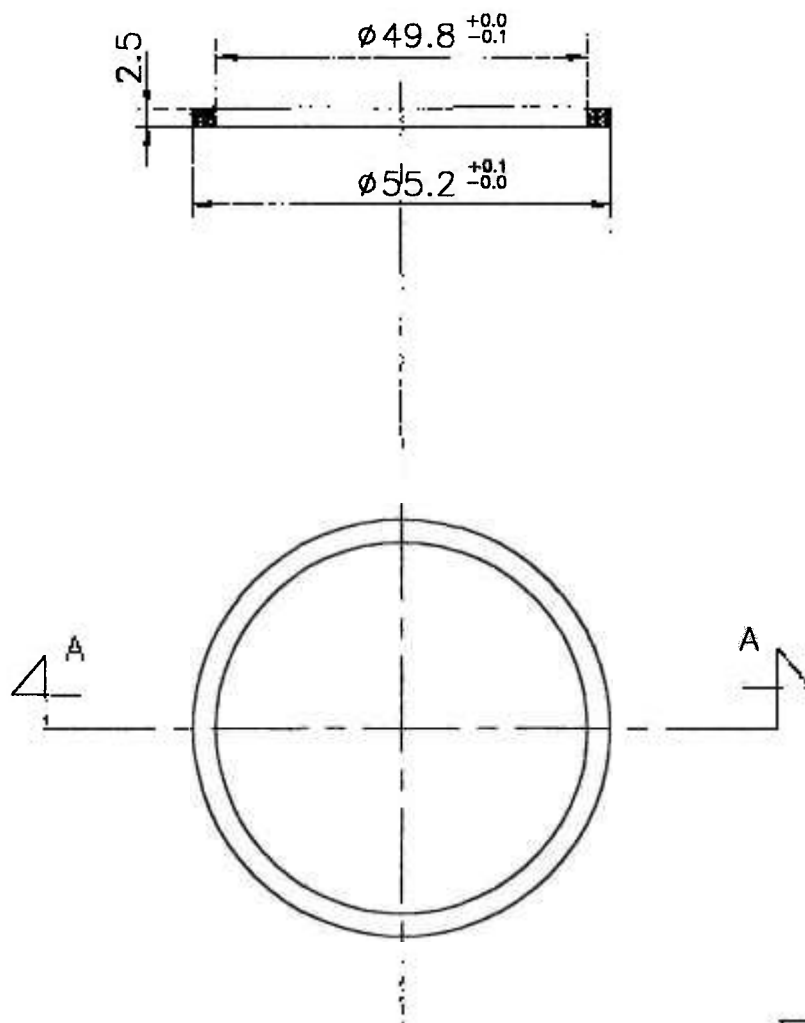
07	TAMPA P/ FUNDO	01	VER DES. TE-9813/0700-I-4	PROCED.	PESO
06	VEDAÇÃO DE TEFLON	01	VER DES. TE-9813/0600-I-3	PROCED.	PESO
05	TUBO PARA REATOR	01	VER DES. TE-9813/0500-I-4	PROCED.	PESO
04	PORCA DE APERTO	01	VER DES. TE-9813/0400-I-4	PROCED.	PESO
03	VEDAÇÃO DE TEFLON	01	VER DES. TE-9813/0300-I-3		
02	CORPO DO REATOR	01	VER DES. TE-9813/0200-I-4	PROCED.	PESO
01	CONEXÃO MACHO 2 PONTAS	01	VER DES. TE-9813/0100-I-3	PROCED.	PESO
ITEM	DENOMINAÇÃO/MATERIAL	QUANT.	DIMENSÕES/REFERÊNCIA	PROCED.	PESO



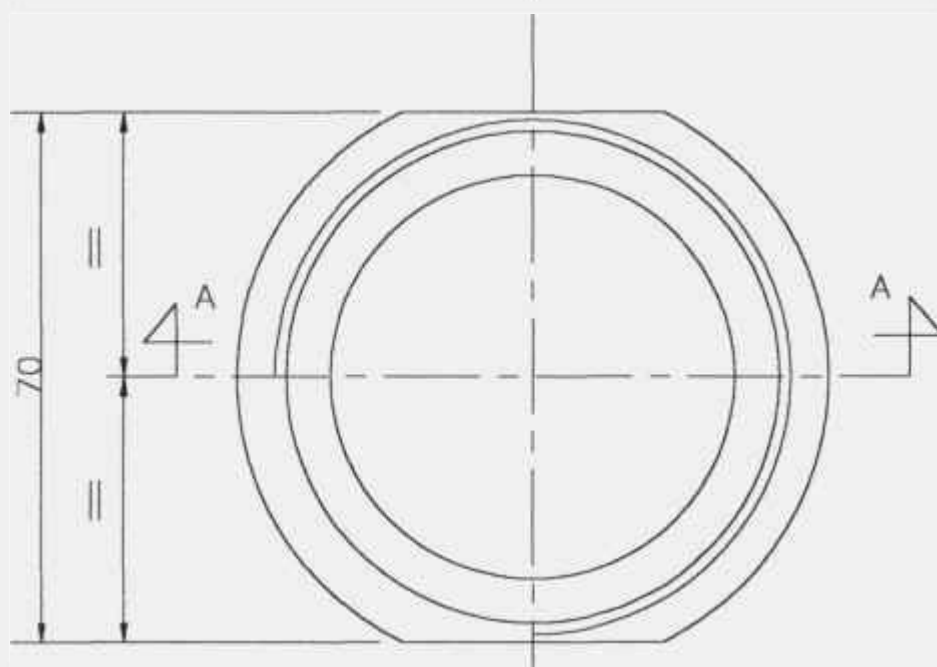
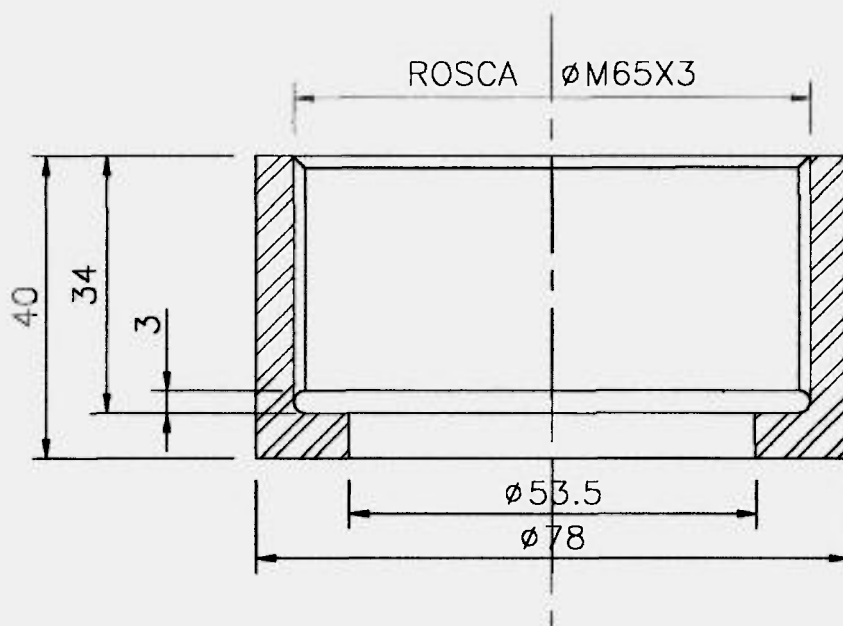
CNEN/SP

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA
NUCLEAR - SÃO PAULO

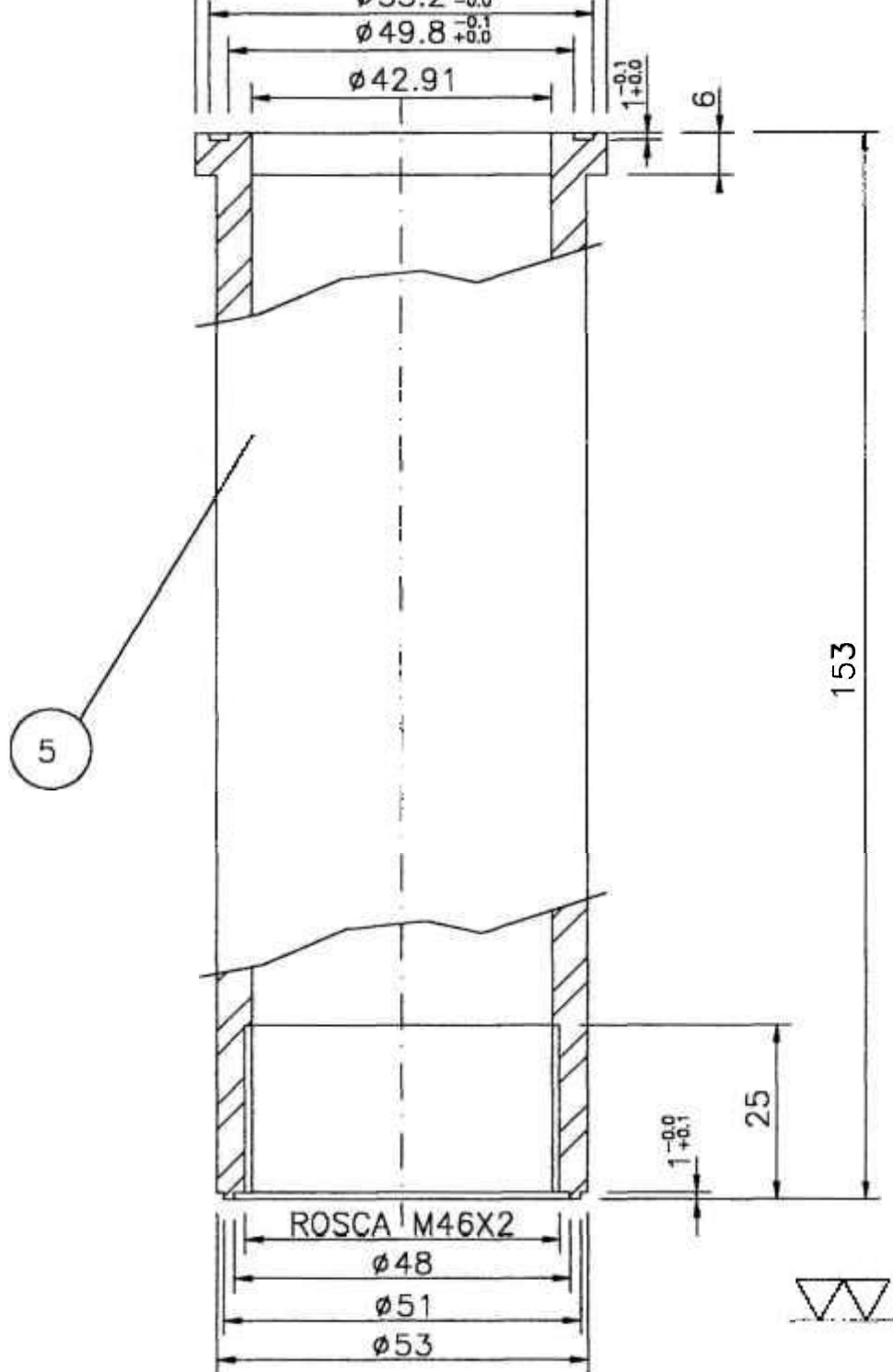
POSIÇÃO	NOME	DATA	ASS.	TÍTULO
DES.	JOSE JORGE AMBIEL			MONTAGEM DO REATOR
PROJ.				CONJUNTO
RESP.				REATOR POLIMERIZAÇÃO TFE GASOSO
CLIENTE				
ESCALA	DESENHO: TE-9813/0000-I-3	REVISÃO	FOLHA	



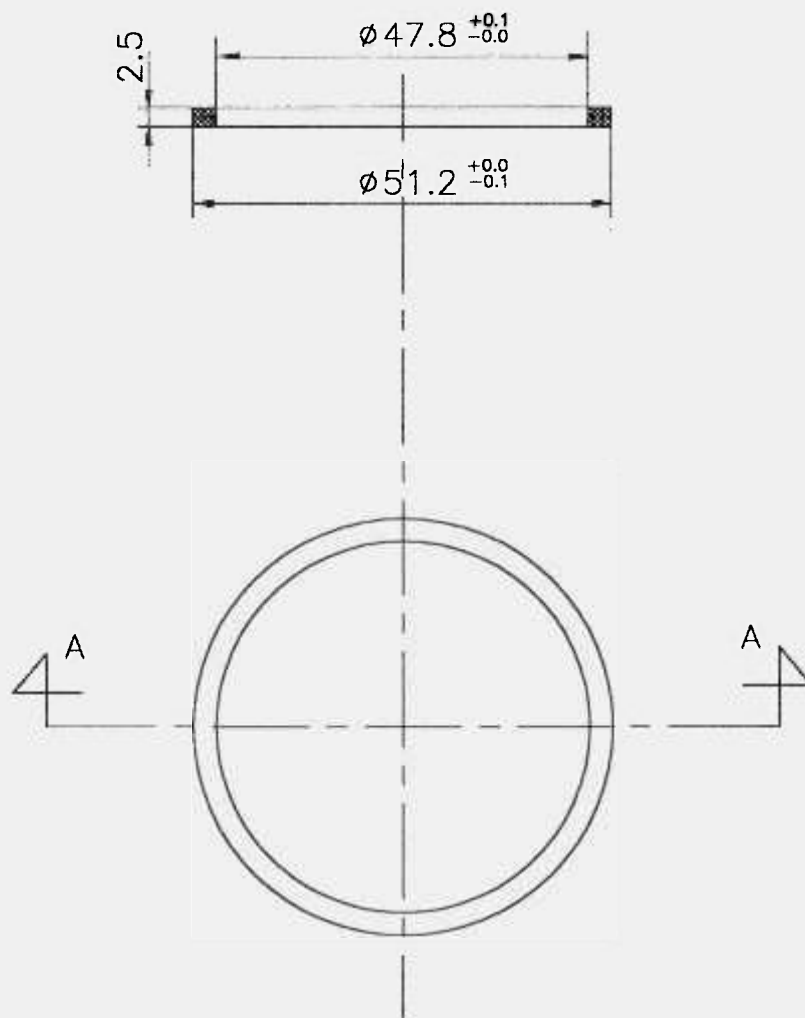
03	TARUGO DE TEFLON	01	Ø 60 X 3	PROCED.	PESO
ITEM	DENOMINAÇÃO/MATERIAL	QUANT.	DIMENSÕES/REFERÊNCIA	PROCED.	PESO
			COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SÃO PAULO		
POSIÇÃO	NOME	DATA	ASS.	TÍTULO	
DES.	JOSE JORGE AMBIEL			VEDAÇÃO DE TEFLON CONJUNTO REATOR POLIMERIZAÇÃO TFE GASOSO	
PROJ.					
RESP.					
CLIENTE					
ESCALA	DESENHO: TF-9813/0300-1-4			REVISÃO	FOLHA



04	TARUGO AÇO INOX	01	Ø 85 X 45	PROCED.	PESO
ITEM	DENOMINAÇÃO/MATERIAL	QUANT.	DIMENSÕES/REFERÊNCIA	PROCED.	PESO
		COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SÃO PAULO			
POSICÃO	NOME	DATA	ASS.	TÍTULO	
DES.	JOSE JORGE AMBIEL			PORCA DE APERTO	
PROJ.				CONJUNTO	
RESP.				REATOR POLIMERIZAÇÃO TFE GASOSO	
CLIENTE					
ESCALA	DESENHO: TF-9813/0400-1-4			REVISÃO	FOLHA



05	TUBO P/ REATOR ACO INOX AISI 304	01	SCHEDULE-160-SØ2"X60.33XPAR.8.71	PROCED.	PESO
ITEM	DENOMINAÇÃO/MATERIAL	QUANT.	DIMENSÕES/REFERÊNCIA	PROCED.	PESO
			COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SÃO PAULO		
POSIÇÃO	NOME	DATA	ASS.	TÍTULO	
DES.	JOSE JORGE AMBIEL			TUBO PARA REATOR	
PROJ.				CONJUNTO	
RESP.				REATOR POLIMERIZAÇÃO TFE GASOSO	
CLIENTE					
ESCALA	DESENHO: TF-9813/0500-1-4			REVISÃO	FOLHA

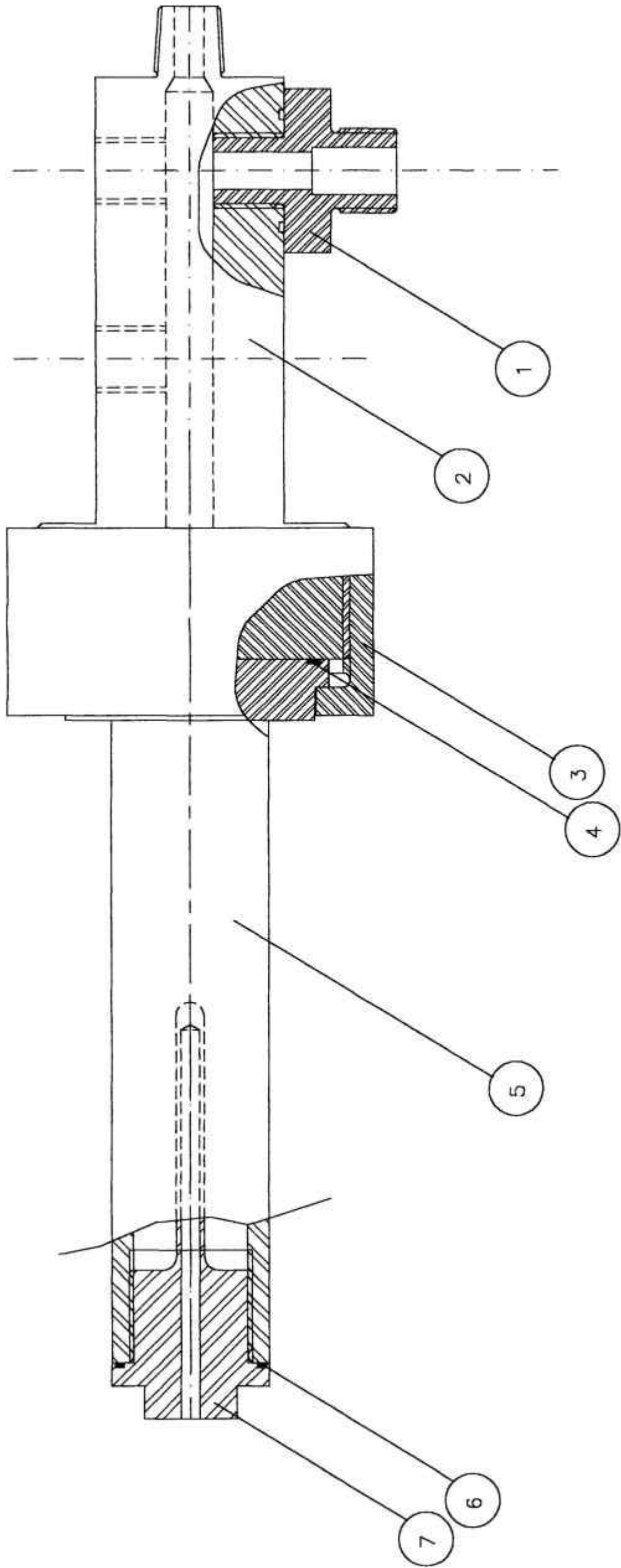


06	TARUGO DE TEFLON	01	Ø 55 X 3	PROCED.	PESO
ITEM	DENOMINAÇÃO/MATERIAL	QUANT.	DIMENSÕES/REFERÊNCIA	PROCED.	PESO
		CNEN/SP		COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SÃO PAULO	
POSIÇÃO	NOME	DATA	ASS.	TÍTULO	
DES.	JOSE JORGE AMBIEL			VEDAÇÃO DE TEFLON	
PROJ.				CONJUNTO	
RESP.				REATOR POLIMERIZAÇÃO TFE GASOSO	
CLIENTE					
ESCALA	DESENHO: TF-9813/0600-1-4			REVISÃO	FOLHA



07	TARUGO ACO INOX AISI 304	01	Ø2" 1/4 X 95	PROCED.	PESO
ITEM	DENOMINAÇÃO/MATERIAL	QUANT.	DIMENSÕES/REFERÊNCIA	PROCED.	PESO
			COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SÃO PAULO		
POSIÇÃO	NOME	DATA	ASS.	TÍTULO	
DES.	JOSE JORGE AMBIEL			TAMPA P/ FUNDO REATOR GASOSO	
PROJ.				CONJUNTO	
RESP.				REATOR POLIMERIZAÇÃO TFE GASOSO	
CLIENTE					
ESCALA	DESENHO: TFE-9813/0700-1-4			REVISÃO	FOLHA

7.2 ANEXO 2 - REATOR DE POLIMERIZAÇÃO DO TFE LÍQUIDO



07	TAMPA P/ FUNDO	01	VER DES. TE-9818/0700-1-4	PROCED.
06	VEDAÇÃO DE TEFLON	01	VER DES. TE-9818/0600-1-3	PROCED.
05	TUBO PARA REATOR	01	VER DES. TE-9818/0500-1-4	PROCED.
04	PORCA DE APERTO	01	VER DES. TE-9818/0400-1-4	PROCED.
03	VEDAÇÃO DE TEFLON	01	VER DES. TE-9818/0300-1-3	
02	CORPO DO REATOR	01	VER DES. TE-9818/0200-1-4	PROCED.
01	CONEXÃO MACHO 2 PONTAS	01	VER DES. TE-9818/0100-1-3	PROCED.
ITEM	DENOMINAÇÃO/MATERIAL	QUANT.	DIMENSÕES/REFERÊNCIA	PROCED.



CNEN/SP

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SÃO PAULO

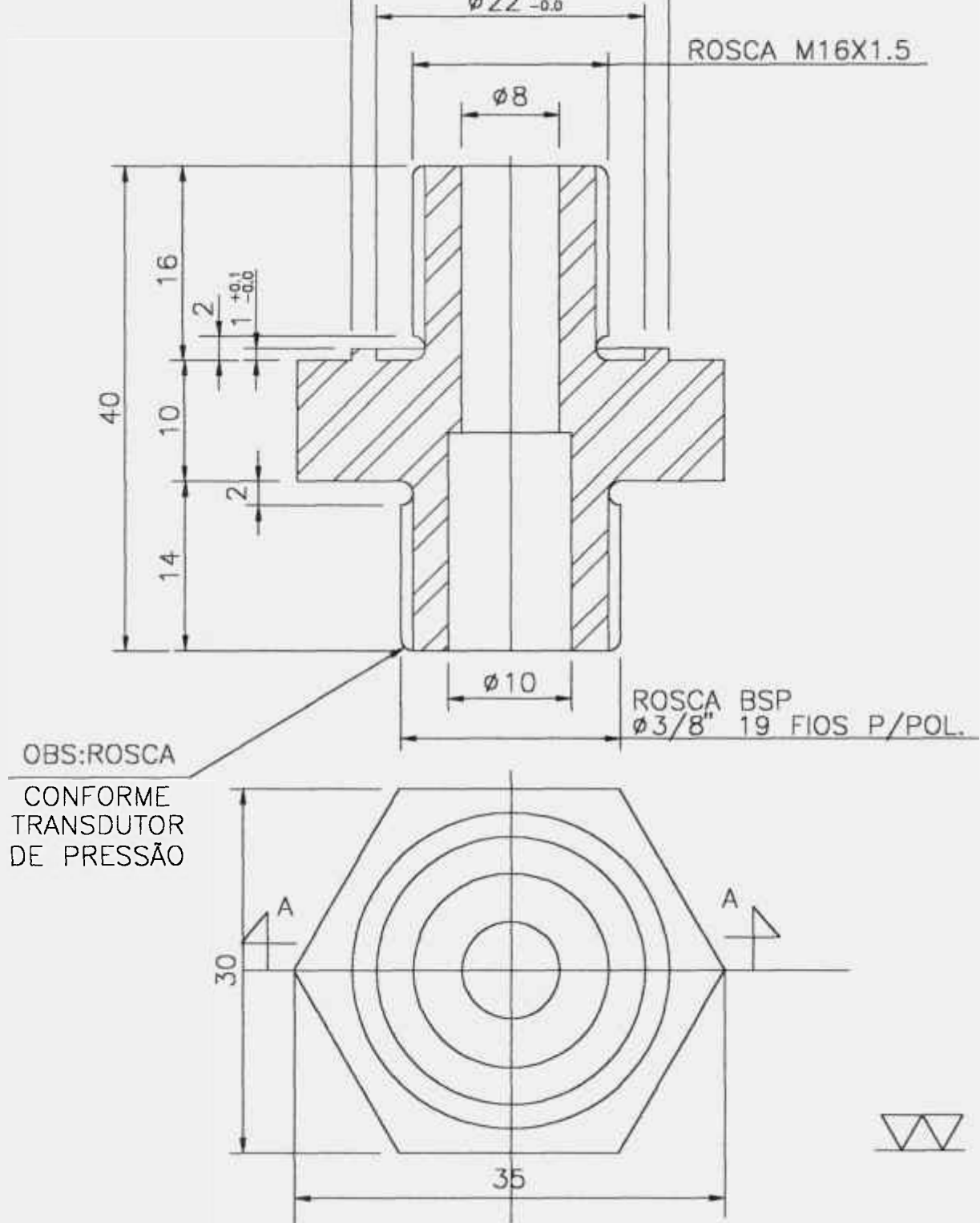
POSICÃO	NOME	DATA	ASS.	TÍTULO
DES.	JOSE JORGE AMBIEL			MONTAGEM DO REATOR
PROJ.				CONJUNTO
RESP.				REATOR POLIMERIZAÇÃO TFE LIQ
CLIENTE				

ESCALA

DESENHO: TE-9818/0000-1-3

REVISÃO

FOLH



01	TARUGO AÇO INOX	01	$\varnothing 40 \times 45$	PROCED.	PESO
ITEM	DENOMINAÇÃO/MATERIAL	QUANT.	DIMENSÕES/REFERÊNCIA	PROCED.	PESO

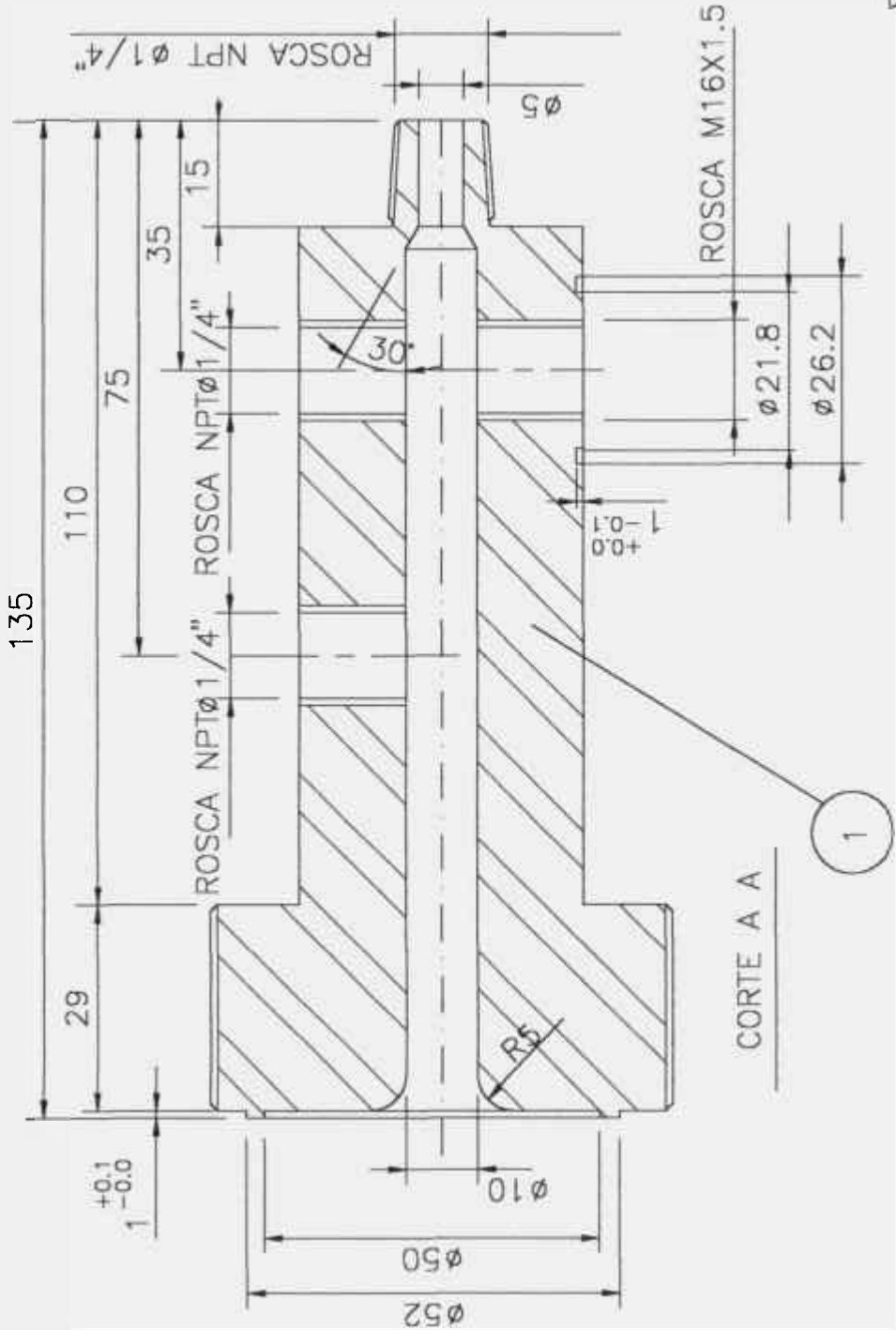
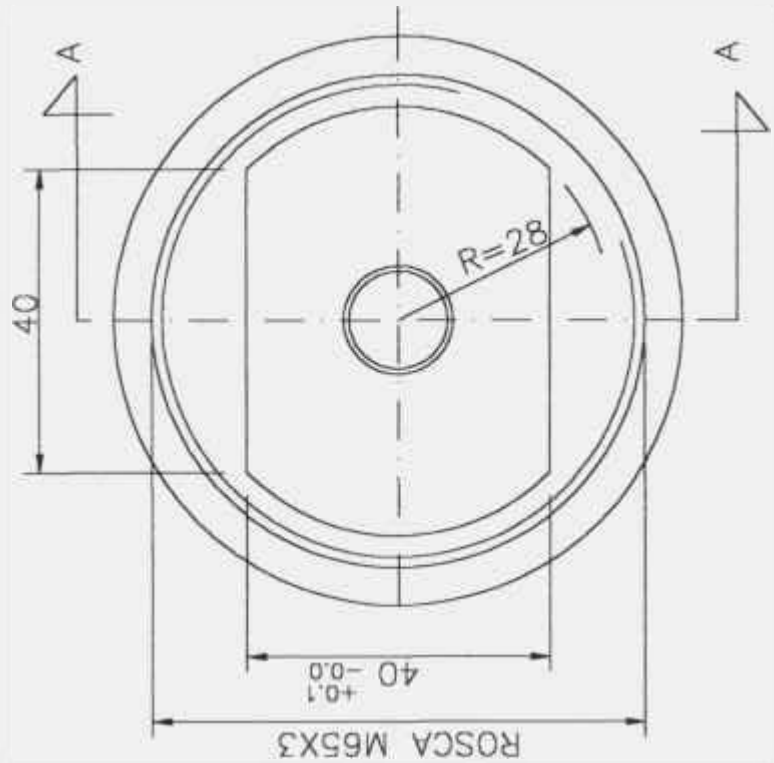


CNEN/SP

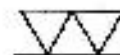
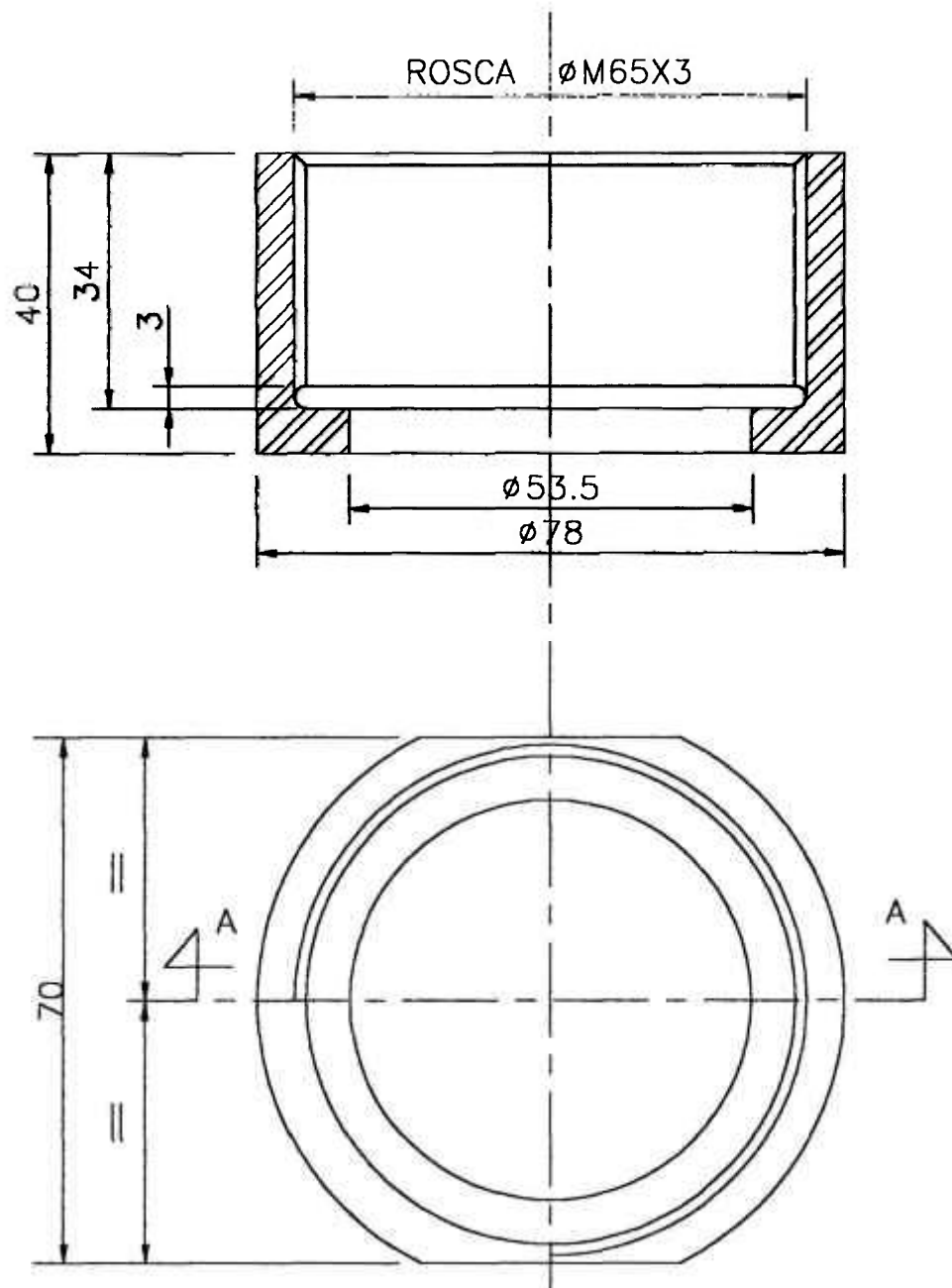
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA
NUCLEAR – SÃO PAULO

POSIÇÃO	NOME	DATA	ASS.	TÍTULO
DES.	JOSE JORGE AMBIEL			CONEXÃO MACHO 2 PONTAS
PROJ.				CONJUNTO
RESP.				REATOR POLIMERIZAÇÃO TFE LIQUIDO
CLIENTE				

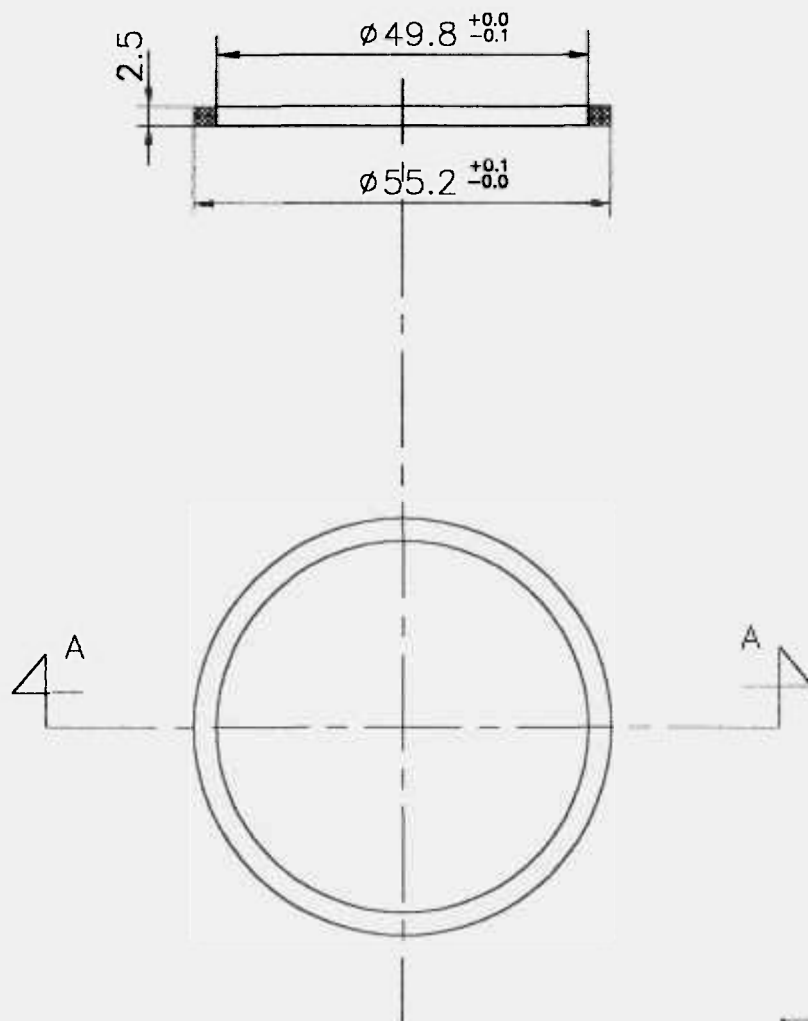
ESCALA	DESENHO: TF-9818/0100-1-4	REVISÃO	FOLHA
--------	---------------------------	---------	-------



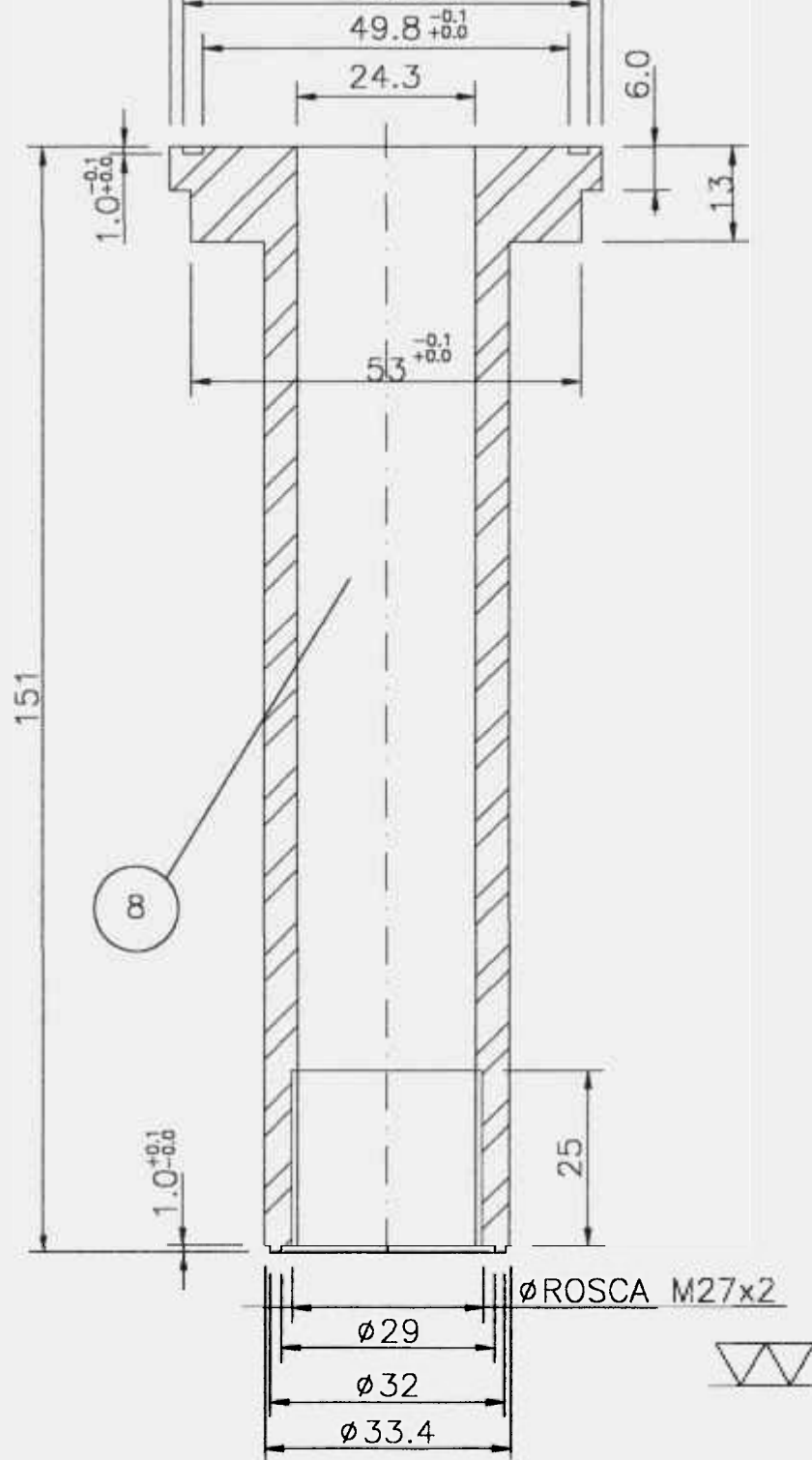
02	ACO INOX AISI 304	01	TARUGO Ø 2 3/4" X 150	PROCED
ITEM	DENOMINAÇÃO/MATERIAL	QUANT.	DIMENSÕES/REFERÊNCIA	PROCED
CNEN/SP				COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SÃO PAULO
POSIÇÃO	NOME	DATA	ASS.	TÍTULO
DES.	JOSE JORGE AMBIEL			CORPO DO REATOR
PROJ.				CONJUNTO
RESP.				REATOR POLIMERIZAÇÃO TFE LIQ
CLIENTE				
ESCALA	DESENHO: TE-9818/0200-1-3	REVISÃO	FOL	



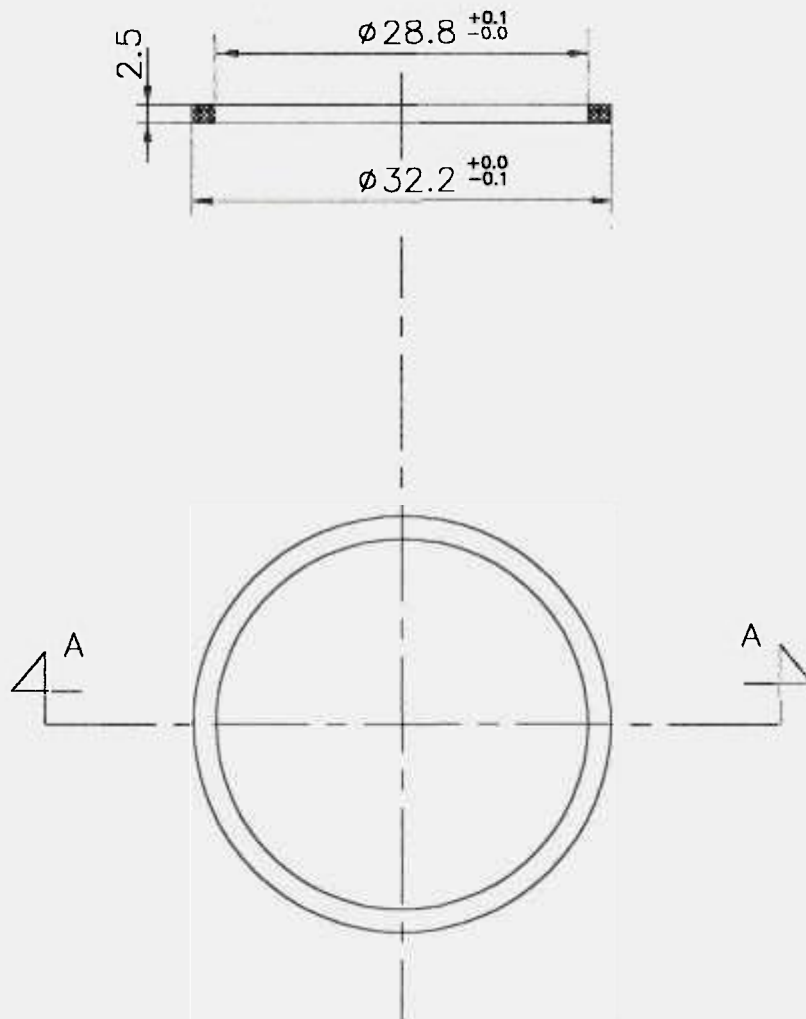
08	TARUGO AÇO INOX	01	Ø 85 X 45	PROCED.	PESO
ITEM	DENOMINAÇÃO/MATERIAL	QUANT.	DIMENSÕES/REFERÊNCIA	PROCED.	PESO
			COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SÃO PAULO		
POSIÇÃO	NOME	DATA	ASS.	TÍTULO	
DES.	JOSE JORGE AMBIEL			PORCA DE APERTO	
PROJ.				CONJUNTO	
RESP.				REATOR POLIMERIZAÇÃO TFE LIQUIDO	
CLIENTE					
ESCALA	DESENHO: TF-9818/0300-1-4			REVISÃO	FOLHA



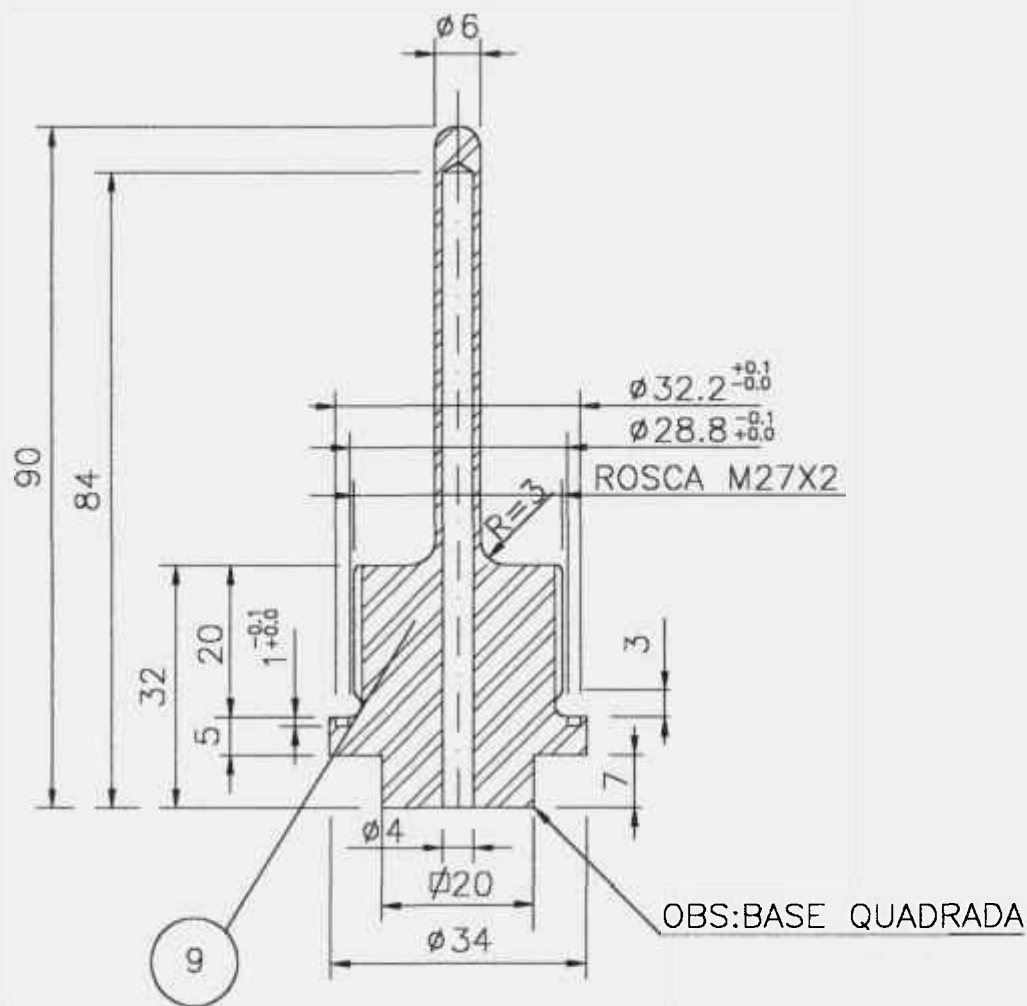
04	TARUGO AÇO INOX	01	Ø 60 X 3	PROCED.	PESO
ITEM	DENOMINAÇÃO/MATERIAL	QUANT.	DIMENSÕES/REFERÊNCIA	PROCED.	PESO
		CNEN/SP		COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SÃO PAULO	
POSIÇÃO	NOME	DATA	ASS.	TÍTULO	
DES.	JOSE JORGE AMBIEL			VEDAÇÃO DE TEFLON	
PROJ.				CONJUNTO	
RESP.				REATOR POLIMERIZAÇÃO TFE LIQUIDO	
CLIENTE					
ESCALA	DESENHO: TF-9818/0400-1-4			REVISÃO	FOLHA



05	TUBO ACO INOX PADRAO SCHEDULE-80S	01	Ø 1" = 33.4mm PAREDE=4.55	PROCED.	PESO
ITEM	DENOMINAÇÃO/MATERIAL	QUANT.	DIMENSÕES/REFERÊNCIA	PROCED.	PESO
			COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SÃO PAULO		
POSIÇÃO	NOME	DATA	ASS.	TÍTULO	
DES.	JOSE JORGE AMBIEL				
PROJ.				CONJUNTO REATOR POLIMERIZAÇÃO TFE LIQUIDO	
RESP.					
CLIENTE					
ESCALA	DESENHO: TF-9818/0500-1-4			REVISÃO	FOLHA



08	TARUGO DE TEFLON	01	Ø 35X 3	PROCED.	PESO
ITEM	DENOMINAÇÃO/MATERIAL	QUANT.	DIMENSÕES/REFERÊNCIA	PROCED.	PESO
			COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SÃO PAULO		
POSIÇÃO	NOME	DATA	ASS.	TÍTULO	
DES.	JOSE JORGE AMBIEL			VEDAÇÃO DE TEFLON	
PROJ.				CONJUNTO	
RESP.				REATOR POLIMERIZAÇÃO TFE LIQUIDO	
CLIENTE					
ESCALA	DESENHO: TF-9818/0600-1-4			REVISÃO	FOLHA



07	TARUGO ACO INOX AISI 304	01	Ø40 X 95	PROCED.	PESO
ITEM	DENOMINAÇÃO/MATERIAL	QUANT.	DIMENSÕES/REFERÊNCIA	PROCED.	PESO
 CNEN/SP				COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SÃO PAULO	
POSIÇÃO	NOME	DATA	ASS.	TÍTULO	
DES.	JOSE JORGE AMBIEL			TAMPA P/ FUNDO	
PROJ.				CONJUNTO	
RESP.				REATOR POLIMERIZAÇÃO TFE LIQUIDO	
CLIENTE					
ESCALA	DESENHO: TF-9818/0700-1-4			REVISÃO	FOLHA

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - CARLSON, P.D.; SCHMIEGEL W. Fluoropolymers, Organic. In: KIRK, R.E. & OTHMER, D.F. **Encyclopedia of chemical technology**. 3 ed., New York, Wiley, v. 11, p. 303-427, 1980.
- 2 - SHERRATT, S. Polytetrafluoroethylene. In: KIRK, R. E. & OTHMER, D.F. **Encyclopedia of chemical technology**. 2ed., N. Y., Wiley, v. 9, p. 805-831, 1980.
- 3 - GANGAL, S. V. Polytetrafluoroethylene. In: KIRK, R. E. & OTHMER, D. F. **Encyclopedia of chemical technology**. 3ed., N. Y., Wiley, v. 11, p. 1-24, 1980.
- 4 - COX A. P.; GRAD. I; MECH. E.; du PONT DE NEMOURS & COMPANY (U.K.) Ltd. Properties, Applications and Processing of Fluorocarbons. **Plastics**, p. 75-79, October, 1965.
- 5 - CAPORICCIO, G. Perfluoropolyether fluids : properties and applications. **J. Fluorine Chem.** v. 33, p. 314-320, 1986.
- 6 - FENNER, O., MONSANTO CO. Plastics for process equipment. **Chemical Engineering**, v. 9, p. 170-185, 1964.
- 7 - DIAMOND, R. J. A Comparison of TFE and FEP Fluorocarbon Resins. **Plastics**, v. 27, p. 109-112, 1962.
- 8 - E. I. du PONT DE NEMOURS & COMPANY; M. A. Dietrich; R. M. Joyce. **Stabilization of tetrafluoroethylene**. U,S, Pat. 2,407,405. Sept.10, 1946.
- 9 - BRAKER, W; MOSSMAN, A. L., The Matheson Unabridged Gas Data Book, 1975, Matheson, East Rutherford, New Jersey.
- 10 - TABATA, Y.; SOBUE, H; SHIBANO, H. Annual Report of Japanese Association for Radiation Reserch on Polymers, 2, 334, 1960.

- 11 - TABATA, Y.; ISHIGURE, K.; SOBUE, H. Solid and liquid states polymerization of tetrafluoroethylene induced by ionizing radiation. **J. Polym. Sci., Part A**, v. 2, p. 2235, 1964.
- 12 - TABATA, Y.; SHIBANO, H.; OSHIMA, K.; SOBUE, H. Solid and liquid states polymerization of tetrafluoroethylene induced by ionizing radiation. **J. Polym. Sci., Part C**, v. 16, p. 2403 - 2416, 1967.
- 13 - MOURA, E. A. B.; WIRKNER, F. M.; LUGÃO, A. B. Inhibition of tetrafluoroethylene polymerization reaction. In: 2^o SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO DE POLÍMEROS, Setembro, 4-8, 1994, Gramado - Rio Grande do Sul - Brasil. **Proceedings...** Gramado: ABPol, 1994, v. 1, p. 537-539.
- 14 - MOURA, E. A. B.; LUGÃO, A. B.; ANDRADE E SILVA, L. G. Estudo da estabilização do tetrafluoroetileno e da temperatura de irradiação na segurança do processo de polimerização do monômero induzida por radiação gama. In: 4th MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS, August 18-22, 1997, Poços de Caldas - Minas Gerais - Brazil. **Proceedings...** Poços de Caldas: ABEN, 1997, v. 2, p. 1202-1206.
- 15 - MOURA, E. A. B.; LUGÃO, A. B.; ANDRADE E SILVA, L. G. Use of ionizing radiation for the stabilization of tetrafluoroethylene. **Rad. Phys. Chem.**, v. 52. n. 1-6. p. 229-232, 1998.
- 16 - KADOI, H.; LUGÃO, A. B.; OIKAWA, H. Radiation polymerization of tetrafluoroethylene. In: 4th JAPAN-BRAZIL SYMPOSIUM, August 6-10, 1984, São Paulo. **Proceedings...**São Paulo: Academia de Ciências, 1984, v. 1, p. 277-285.
- 17 - LUGÃO, A. B. **Produção do politetrafluoroetileno mediante a polimerização induzida por radiação gama.** São Paulo, 1986. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- 18 - LUGÃO, A. B., ANDRADE E SILVA, L. G., MOURA, E. A. B., ITO, N. M. Production of the perfluoropolyether. I-Optimization of the chlorodifluoromethane pyrolysis react for the synthesis of the

- tetrafluoroethylene. In: VI POLYMER SEMINAR BRASIL-FRANÇA, September, 12 -16, 1988, Rio de Janeiro - Brazil. **Proceedings...**Rio de Janeiro, 1988, v. B, p. 338-343.
- 19 - LUGÃO, A. B.; ANDRADE E SILVA, L. G.; MOURA, E. A. B.; ITO, N. M. Perfluoropolyether production. II-Preliminary study of hexafluoropropylene synthesis by tetrafluoroethylene pyrolysis. In: VI POLYMER SEMINAR BRAZIL-FRANÇA, September, 12-16, 1988, Rio de Janeiro - Brazil. **Proceedings...**Rio de Janeiro, 1988, v. B, p. 344-352.
- 20 - ANDRADE E SILVA, L. G.; LUGÃO, A. B.; LOPÉRGOLO, L. C.; GHILARDI, E.; CASTRO, A. R. M. Synthesis of perfluoropolyether lubricant. In: SIMPÓSIO NIPO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA, August 14-16, 1995. Campos do Jordão - São Paulo - Brazil. **Proceedings...** Campos de Jordão: ACSP, 1995, p. 163-167.
- 21 - 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 fotopolimerización del hexafluoropropilene para la síntesis del perfluoropoliéter. **Revista Información Tecnológica**, v. 8, n. 3, p. 11-15, 1997.
- 22 - DUUS, H. C. Thermochemical studies in fluorocarbons. **Ind. Eng. Chem.**, v. 47, p. 1445 - 1449, 1955.
- 23 - KIYAMA, R.; OSUGI, J.; KUSUHARA, S. Studies on explosives reactions of tetrafluoroethylene and acetylene with oxygen or air. **Rev. Phys. Chem. Japan**, v. 27, p. 22-41, 1957.
- 24 - TERANISHI, H. Studies on the explosions under high pressures, IV. The explosions of tetrafluoroethylene mixed with oxygen or air. **Rev. Phys. Chem. Japan**, v. 28, p. 9-23, 1958.
- 25 - AUTENRIETH, J.S.; BOOTH, A. B. Terpenes and terpenoids. In: KIRK, R. E. & OTHMER, D.F. **Encyclopedia of chemical technology**. 2ed., N. Y., Wiley, v. 19, p. 803-838, 1980.

- 26 - SZWARC, M. Living polymers: A tool in studies of ions and ion-pairs. **Science**, v. 170, n. 3953, p. 23 -31, 1970.
- 27 - HAYASHI, K. Polymerization. **Rad. Phys. Chem.**, v. 18, n. 1-2, p. 183-213, 1981.
- 28 - Mano, E. B. **Introdução a polímeros**. São Paulo, S.P.: Edgard Blucher, 1985.
- 29 - CHAPIRO, A. Radiation induced polymerization. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 14, p. 101-116, 1979.
- 30 - CHAPIRO, A. Radiation - induced reactions. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, John Wiley. New York, v. 11, p. 702-760, 1969
- 31 - TABATA, Y. Fundamentals in radiation chemistry, **JETRO - Japan External Trade Organization**, p. 1-17, 1981.
- 32- CHARLESBY, A. **Atomic radiation and polymers**. Oxford: Pergamon, 1960.
- 33 - O ' DONNELL, J.H. & SANGSTER, D. F. **Principles of radiation chemistry**. New York, N.Y.: Arnold E., 1970.
- 34 - PLATZER, N. A. J. **Irradiation of polymers**. Washington, Wash.: American Chemical Society, 1967.
- 35 - EVANS, R. D. **The atomic nucleus**. Malabar, Florida: Robert E. Krieger Publishing Company, 1985.
- 36 - LEWIS, E.; ETTER, B.S.; M.D.; F.A.C.R. **The science of ionizing radiation**. Springfield, Illinois: Charles C. Thomas Publishers, 1965.
- 37 - SCOTT, G. **Mechanisms of polymer degradation and stabilization**. New York, N.Y.: Elsevier Applied Science, 1990.
- 38 - CLOUGH, R. Radiation - resistant polymers. In: **Encyclopedia of polymer science and engineering**. New York, N.Y.: Wiley-Interscience, 2 ed., v. 13, p. 667-708, 1988.
- 39 - TABATA, Y.; ITO, W.; OSHIMA, K.; TAKAGI, J. Radiation induced polymerization of tetrafluoroethylene in solution. **J. Macromol. Sci.**, v. 4, p. 815-824, 1970.

- 40 - SUWA, T.; TAKEHISA, M; MACHI, S. Radiation induced emulsion polymerization of tetrafluoroethylene. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 18, p. 2249-2259, 1974.
- 41 - LENS, R. W. **Organic chemistry of synthetic high polymers**. New York, N. Y.: Interscience, 1967.
- 42 - CLEGG, D. W. & COLLYER, A. A. **Irradiation effects on polymers**. New York, N.Y.: Elsevier Science, 1991.
- 43 - DAIKIN KOGYO Co. Ltd. **Continuous vapor-phase polymerization of tetrafluoroethylene**. U.K. Pat. 994.735. November, 12, 1963.
- 44 - SUWA, T.; WATANABE, T.; OKAMOTO, J.; MACHI, S. Emulsifier-free emulsion polymerization of tetrafluoroethylene by radiation. I. effects of reaction conditions on the polymerization rate and polymer molecular weight. **J. Polym. Sci.**, v. 16, p. 2931 - 2944, 1978.
- 45 - SUWA, T.; TAKEHISA, M; MACHI, S. Melting and crystallization behavior of poly(tetrafluoroethylene). New method for molecular weight measurement of poly(tetrafluoroethylene) using a differential scanning calorimeter. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 17, p. 3253-3257, 1973.
- 46 - SUWA, T.; SEGUCHI, T.; TAKEHISA, M; MACHI, S. Effect of molecular weight on the crystalline structure of polytetrafluoroethylene as-polymerized. **J. Polym. Sci.**, v.13, p. 2183 - 2194, 1975.
- 47 - BATTLE, J. I. Fluorocarbons, Polymers. **Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis**, v.13, p. 73-93, 1980.