



Daniela Sofia Victória de Campos

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Comparação de métodos para a caracterização quantitativa de copolímeros de Acrilonitrilo

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor Paulo Fernando Martins de Magalhães Correia, FISIFE SA

Co-Orientador: Professora Doutora Ana Maria Martelo Ramos, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Doutor Rui Manuel Barata Dias

Vogal: Doutor Paulo Fernando Martins de Magalhães Correia



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Novembro, 2015

Daniela Sofia Victória de Campos

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Comparação de métodos para a caracterização quantitativa de copolímeros de Acrilonitrilo

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor Paulo Fernando Martins de Magalhães Correia, FISIFE SA

Co-Orientador: Professora Doutora Ana Maria Martelo Ramos, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Doutor Rui Manuel Barata Dias

Vogal: Doutor Paulo Fernando Martins de Magalhães Correia

Novembro, 2015

Comparação de métodos para a caracterização quantitativa de copolímeros de Acrilonitrilo

Copyright © Daniela Sofia Victória de Campos, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Dedicado aos meus Pais

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Administração da FISIFE S.A pela oportunidade de realizar este estágio, que será uma mais-valia para o meu percurso profissional.

De seguida, agradeço ao Engenheiro Paulo Correia, por toda a orientação, ajuda, compreensão e palavras de incentivo. Gostaria ainda de agradecer o tempo despendido com o meu estágio, bem como a aprendizagem adquirida.

À Professora Ana Ramos, pela preocupação e palavras de incentivo no decorrer do meu estágio.

Ao Coordenador de Laboratório, Luís Vale, pela paciência e ajuda e ainda pela sempre disponibilidade que teve no decorrer do meu estágio.

A todos os que trabalham no Laboratório de Análises Químicas da FISIFE, pela disponibilidade em ajudar-me, pelas palavras de incentivo e quero agradecer ainda as muitas sugestões que me deram acerca do estudo que estava a desenvolver.

Quero agradecer a toda a minha família por estarem sempre ao meu lado. Aos meus pais, por me proporcionarem a realização de um sonho.

Aos meus amigos, pelas palavras de incentivo e paciência nesta fase tão atribulada.

Resumo

O trabalho experimental desenvolvido teve como principal objetivo o desenvolvimento de métodos analíticos robustos para a caracterização quantitativa de copolímeros de acrilonitrilo (AN). Foram desenvolvidos e comparados diferentes métodos de análise: calorimetria diferencial de varrimento (DSC), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e titulação potenciométrica.

A exequibilidade técnica destes métodos assentava no desenvolvimento de homopolímeros e copolímeros de AN de composição conhecida, que pudessem vir a ser utilizados como padrões secundários. Para o efeito foi desenvolvida a técnica de polimerização à escala laboratorial. Foram produzidos homopolímeros de AN e copolímeros de AN com os comonomeros vinílicos C1 e C2. Foram otimizadas as condições de polimerização laboratorial com o objetivo de se obterem polímeros de massa molecular média adequada à sua dissolução para caracterização por titulação potenciométrica e FTIR (método do filme). Do trabalho desenvolvido, foi possível levar a cabo análises de DSC e FTIR para a caracterização do copolímero de AN e C1. De forma análoga o cruzamento das técnicas de DSC, FTIR e titulação potenciométrica permitiram caracterizar o copolímero de AN com C2.

A caracterização do copolímero de AN e C1 por DSC e FTIR correlacionam-se, na medida em que se verifica que o aumento do teor de C1 na cadeia polimérica, confirmado pelo método de FTIR, coincide com o aumento da temperatura de *on-set* da análise por DSC.

O copolímero de AN e C2 apenas pode ser caracterizado em termos de DSC, em que a temperatura de *on-set* diminui com o aumento do teor de C2 na cadeia polimérica, dada a interação entre os grupos funcionais e o grupo do nitrilo. Este facto é comprovado pelo aumento do teor de C2 a partir da análise FTIR. Contudo, este método não é o mais adequado, verificando-se limitações ao seu uso para a caracterização do copolímero. Relativamente à titulação potenciométrica, este método revelou-se incoerente, pelo que o seu uso para caracterização do polímero deve ser descartado.

Palavras-chave: Copolimerização de Acrilonitrilo, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, Calorimetria Diferencial de Varrimento, Titulação Potenciométrica

Abstract

The developed experimental work aimed the development of robust analytical methods for quantitative characterization of acrylonitrile (AN) copolymers. Several analytical methods analysis were developed for the purpose: differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and potentiometric titration.

These methods' technical viability was strongly dependent on the successful development of both homopolymer and AN copolymers of known composition that might be used as secondary standards. A lab scale technique was thus developed for this purpose. AN homopolymer and AN copolymers with vinyl comonomers C1 and C2 were produced. Lab polymerization operating conditions were optimized in order to obtain polymers with suitable molecular weight to be dissolved for potentiometric titration and FTIR (film method) characterization. From the presented work it was possible to undergo DSC and FTIR analysis for the characterization of AN and C1 copolymer. Similarly the intersection of DSC, FTIR and potentiometric titration techniques allowed characterizing AN and C2 copolymer.

In the characterization of AN and C1 copolymer DSC and FTIR correlate together in the sense that it appears that increasing the C1 content in the polymer chain, confirmed by the FTIR method, coincides with the increase in *on-set* temperature by DSC analyses.

The AN and C2 copolymer can only be characterized in terms of the DSC *on-set* temperature. It decreases with increasing content of the C2 in the polymer chain due to the interaction between the functional groups and the nitrile group. This fact is evidenced by the increase in C2 content from FTIR analysis. However, this method is not the most appropriate. Limitations to its use for the characterization of the copolymer were observed. Potentiometric titration this method was proved to be incoherent. Thus its use for polymer characterization should be discarded.

Keywords: Acrylonitrile Copolymerization, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Differential Scanning Calorimetry, Potentiometric Titration

Índice

Agradecimentos.....	ix
Resumo	xi
Abstract.....	xiii
Índice de Figuras	xxi
Índice de Tabelas	xxiii
Abreviaturas.....	xxv
1. História da Empresa	1
2. Descrição geral do processo fabril da FISIFE	3
3. Introdução.....	7
3.1. História do PAN	7
3.2. Polimerização do AN	7
3.3. Mecanismo e cinética da reação de polimerização do AN	10
3.3.1. Copolimerização do AN e C1	12
3.3.2. Copolimerização do AN e C2	13
4. Métodos de Análise	15
4.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento	15
4.1.1. História DSC.....	15
4.1.2. Introdução ao DSC.....	15
4.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	17
4.2.1. História do FTIR	17
4.2.2. Espectroscopia de Infravermelho	18
4.2.3. Introdução ao FTIR	19
4.2.4. Introdução ao ATR	20
4.3. Titulação Potenciométrica	21
5. Metodologia Experimental.....	27
5.1. Preparação de Amostras.....	27
5.2. Análise de NSP	28
5.3. Métodos de caracterização de amostras	30
5.3.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	30

5.3.2.	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	31
5.3.3.	Titulação Potenciométrica.....	32
6.	Resultados e Discussão.....	35
6.1.	Poliacrilonitrilo.....	35
6.1.1.	Análise do NSP.....	36
6.1.2.	Análise por DSC.....	38
6.1.3.	Análise por FTIR.....	43
6.2.	Poli(Acrilonitrilo-co-C1).....	44
6.2.1.	Análise por DSC.....	44
6.2.2.	Análise por FTIR.....	47
6.2.3.	Comparação de Métodos.....	51
6.3.	Poli(Acrilonitrilo-co-C2).....	52
6.3.1.	Análise por DSC.....	53
6.3.2.	Análise por FTIR.....	57
6.3.3.	Titulação Potenciométrica.....	62
6.3.4.	Comparação de Métodos.....	64
7.	Conclusões.....	67
8.	Perspetivas de Trabalho Futuro.....	71
9.	Bibliografia.....	73
10.	Anexos.....	75
10.1.	Patente US 269711.....	75
10.2.	Determinação da Percentagem de C2 do polímero P por titulação potenciométrica.....	79
10.3.	Determinação do Peso Molecular Médio de Polímeros por Viscosimetria.....	84
10.4.	Desenvolvimento do Método de determinação da percentagem de C1 através do <i>software Spectrum Quant</i>	91
10.5.	Desenvolvimento do Método de determinação da percentagem de C2 por ATR.....	92
10.6.	Desenvolvimento do Método de determinação da percentagem de C2 por FTIR.....	93
10.6.1.	Método desenvolvido através do <i>software Spectrum Quant</i>	93

10.6.2. Método de determinação da razão de pico CO/CN	93
---	----

Índice de Figuras

Figura 2.1- Fluxograma do Processo da FISIFE.....	4
Figura 3.1- Representação esquemática da reação de iniciação	8
Figura 3.2- Representação esquemática da reação de propagação da cadeia polimérica com incorporação na cadeia de AN e C1	8
Figura 3.3- Representação esquemática da reação de terminação por transferência de cadeia	9
Figura 3.4- Representação esquemática da reação de terminação por recombinação ..	9
Figura 3.5- Representação esquemática da reação de terminação por dismutação	10
Figura 3.6- Gráfico do Estudo da Reatividade dos Monómeros de AN e C1	13
Figura 3.7- Gráfico do Estudo da Reatividade dos Monómeros de AN e C2	14
Figura 4.1- Diagrama esquemático dos compartimentos do DSC por compensação de energia	16
Figura 4.2- Diagrama esquemático do DSC por fluxo de calor.....	16
Figura 4.3 – Gráfico representativo dos diferentes tipos de reações possíveis de identificar numa análise DSC	17
Figura 4.4 Representação esquemática dos diferentes tipos de vibração molecular ...	19
Figura 4.5- Representação esquemática de um espectrómetro FTIR.....	20
Figura 4.6- Representação esquemática de um sistema ATR	21
Figura 4.7- Representação esquemática de uma titulação potenciométrica	22
Figura 4.8- Representação esquemática de uma célula potenciométrica	23
Figura 4.9- Gráfico que representa uma titulação potenciométrica genérica para determinação do ponto de equivalência diretamente	24
Figura 4.10- Gráfico que representa uma titulação potenciométrica genérica para determinação do ponto de equivalência a partir da 1ª Derivada	24
Figura 4.11- Gráfico que representa uma titulação potenciométrica genérica para determinação do ponto de equivalência a partir da 2ª Derivada	25
Figura 5.1- Equipamento SCHOTT AVS Pro	29
Figura 5.2 Equipamento TA Instruments (DSC Q20).....	30
Figura 5.3- Equipamento Spectrum Two FR-IR da PerkinElmer	31
Figura 5.4- Equipamento PHMM220 da Meterlab.....	33

Figura 6.1- Mecanismo reacional da degradação térmica do PAN e dos seus comonómeros.....	39
Figura 6.2- Termograma de uma análise a uma amostra de fibra de PAN em atmosfera de ar e azoto.....	40
Figura 6.3- Termograma das amostras de PAN sintetizadas a 60°C e 50°C	41
Figura 6.4- Termograma da amostra de PAN sintetizada a 60°C para determinação de T _{máx} , Ton-set e ΔH pelos dois métodos de integração	42
Figura 6.5- Espectro de FTIR do PAN a 60°C	43
Figura 6.6- Termograma da primeira série de P(AN-co-C1).....	45
Figura 6.7- Termograma da segunda série de polímeros de P(AN-co-C1)	46
Figura 6.8- Espectros de FTIR da primeira série P(AN-co-C1)	48
Figura 6.9- Gráfico da percentagem de C1 na MB em função da percentagem de C1 real determinada pelo método desenvolvido	49
Figura 6.10- Espectro FTIR segunda série de polímeros P(AN-co-C1)	50
Figura 6.11- Gráfico da percentagem de C1 na MB em função da percentagem de C1 real determinada pelo método desenvolvido	51
Figura 6.12- Termograma da primeira série de polímeros de P(AN-co-C2).....	53
Figura 6.13- Termograma da segunda série de polímeros de P(AN-co-C2)	55
Figura 6.14- Termograma da terceira série de polímeros de P(AN-co-C2).....	56
Figura 6.15- Espectro FTIR para a primeira série de P(AN-co-C2).....	58
Figura 6.16- Relação entre a percentagem de C2 na MB e a razão de pico CO/CN (1ªSérie)	59
Figura 6.17- Espectro FTIR para amostras de polímeros da segunda série do P(AN-co-C2).....	60
Figura 6.18- Relação entre a percentagem de C2 na MB e a razão de pico CO/CN (2ªSérie)	61
Figura 6.19- Espectro FTIR para amostras de polímeros da 3ª série do P(AN-co-C2)...	61
Figura 6.20- Relação entre a %C2 na MB e a razão de pico CO/CN (3ªSérie).....	62
Figura 10.1 - Gráfico da evolução do NSP em função da concentração para o polímero L3.....	85
Figura 10.2 - Gráfico da evolução do NSP em função da concentração para o polímero P	86

Figura 10.3- Gráfico da evolução do NSP em função da concentração para o polímero PAN	86
Figura 10.4- Determinação da Viscosidade intrínseca do L3 pelas equações de Huggins e Kraemer.....	89
Figura 10.5- Determinação da Viscosidade intrínseca do P pelas equações de Huggins e Kraemer.....	89
Figura 10.6-Determinação da Viscosidade intrínseca do PAN pelas equações de Huggins e Kraemer.....	90
Figura 10.7- Gráfico de calibração do método de determinação da % C1 no P(AN-co-C1)	91
Figura 10.8-- Gráfico de calibração do método de determinação da percentagem de C2 no P(AN-co-C2) por ATR	92
Figura 10.9-Gráfico de calibração do método de determinação da % C2 no P(AN-co-C2)	93

Índice de Tabelas

Tabela 4.1 Regiões do espectro de infravermelho	19
Tabela 5.1- Informação dos reagentes utilizados na polimerização	27
Tabela 5.2- Equipamentos e material utilizado nas polimerizações	27
Tabela 5.3- Equipamentos utilizado na análise de NSP	29
Tabela 5.4- Reagentes utilizados na análise de NSP	29
Tabela 5.5- Equipamentos e material utilizado para análise de DSC.....	31
Tabela 5.6- Equipamentos utilizados na análise FTIR.....	32
Tabela 5.7- Reagentes utilizados na produção de filmes para análise de FTIR	32
Tabela 5.8- Equipamentos utilizados na Titulação Potenciométrica.....	33
Tabela 5.9- Reagentes utilizados na Titulação Potenciométrica	33
Tabela 6.1- Resultados obtidos da análise ao NSP do PAN utilizando o OA.....	37
Tabela 6.2- Resultados obtidos da análise ao NSP do PAN utilizando H ₂ SO ₄	38
Tabela 6.3- Razões Estequiométricas para a síntese de PAN	38
Tabela 6.4- Análise térmica das amostras de PAN a 50°C e 60°C.....	42
Tabela 6.5- Resumo das principais bandas que se encontram nos gráficos de FTIR ..	43
Tabela 6.6- Razões estequiométricas dos copolímeros de P(AN-co-C1)	44
Tabela 6.7- Resultados obtidos da análise de DSC para cada termograma individual da 1ª série de P(AN-co-C1).....	45
Tabela 6.8- Resultados obtidos da análise de DSC para cada termograma individual da 2ª série de P(AN-co-C1).....	47
Tabela 6.9 Valores obtidos pelo método de determinação da percentagem de C1 para os polímeros da 1ª série P(AN-co-C1).....	48
Tabela 6.10- Valores obtidos pelo método de determinação da percentagem de C1 para os polímeros da 2ª série P(AN-co-C1).....	50
Tabela 6.11- Tratamento estatístico dos resultados obtidos para análise de DSC para o P(AN-co-C1).....	51
Tabela 6.12- Tratamento estatístico dos resultados obtidos para análise de FTIR para o P(AN-co-C1).....	52
Tabela 6.13- Razões estequiométricas dos copolímeros de P(AN-co-C2)	53
Tabela 6.14- Análise térmica da primeira série de P(AN-co-C2).....	54

Tabela 6.15- Análise térmica da segunda série de P(AN-co-C2)	55
Tabela 6.16 Análise térmica da terceira série de P(AN-co-C2)	57
Tabela 6.17- Valores obtidos do Espetro FTIR para a 1ª série de P(AN-co-C2).....	58
Tabela 6.18- Valores obtidos do Espetro FTIR para a 2ª série de P (AN-co-C2).....	60
Tabela 6.19 Valores obtidos do Espetro FTIR para a terceira série de P (AN-co-C2) ..	62
Tabela 6.20- Percentagem de C2 determinada por Titulação Potenciométrica para a primeira série de P(AN-co-C2)	63
Tabela 6.21- Percentagem de C2 determinada por Titulação Potenciométrica para a segunda série de P(AN-co-C2)	63
Tabela 6.22- Percentagem de C2 determinada por Titulação Potenciométrica para a terceira série de P(AN-co-C2)	63
Tabela 6.23- Tratamento estatístico dos resultados obtidos da análise por DSC	64
Tabela 6.24- Tratamento estatístico dos resultados obtidos da análise de FTIR	64
Tabela 6.25- Tratamento estatístico dos resultados obtidos da análise de titulação potenciométrica	65
Tabela 10.1-Resultados estatísticos do método da Titulação Potenciométrica	79
Tabela 10.2 Resultados da percentagem de C2 por Titulação utilizando como titulador o NaSCN	80
Tabela 10.3- Resultados da percentagem de C2 por Titulação utilizando como titulador o DMSO.....	81
Tabela 10.4- Resultados da percentagem de C2 por Titulação Potenciométrica utilizando como titulador o NaSCN.....	82
Tabela 10.5- Origem dos polímeros analisados por NSP	84
Tabela 10.6- Valores de NSP obtidos para o L3.....	84
Tabela 10.7- Valores de NSP obtidos para o P	85
Tabela 10.8- Valores de NSP obtidos para o PAN	86
Tabela 10.9- Valor de M_n para cada um dos polímeros em estudo (Masson J. C., 1995)	88
Tabela 10.10- Equações da reta para as equações de Huggins e Kraemer de cada polímero.....	90
Tabela 10.11 Controlo estatístico dos filmes de P utilizados como padrão.....	94

Abreviaturas

AN – Acrilonitrilo

ATR – Refletância Total Atenuada

C1 – Comonomero vinílico

C2 – Comonomero vinílico

CB – Solução aquosa de Catalisador

CD – Solução aquosa de Agente Redutor

CE – Solução aquosa de Agente Oxidante

CR – Solvente orgânico

CV – Coeficiente de Variação

DIW2 – Água duplamente desionizada

DMF – N-N-Dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento

FTIR – Espetroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

HS – Solução aquosa ácida

LIC – Limite Inferior Calculado

LSC – Limite Superior Calculado

MB – Mistura de Monómeros

PAN – Poliacrilonitrilo

P(AN-co-C1) – Copolímero de Acrilonitrilo com C1

P(AN-co-C2) – Copolímero de Acrilonitrilo com C2

r_n - Razão de reatividade

ST – Inibidor da reação de polimerização

1. História da Empresa

A FISIFE SA nasceu em 1973 de uma *joint-venture* entre a Companhia União Fabril (CUF) e o grupo japonês Mitsubishi Rayon Company, para a produção de fibras acrílicas, vindo responder às dificuldades que o país atravessava para se abastecer deste tipo de fibra. Contudo, devido à conjectura que o país atravessava na altura e também aos atrasos no projeto a FISIFE só iniciou a sua produção em 1976 (R, 2011).

Em 1980 a FISIFE atingiu uma capacidade de produção de cerca de 23.000 Ton/ano. Com o aumento das exigências e competitividade do mercado, em 1987 entrou em funcionamento a fição *Open End*, dotada dos mais modernos equipamentos, com os quais permitiu o estudo, otimização e aperfeiçoamento das fibras, de forma a corresponder às exigências do mercado em 1989 a FISIFE fixou a sua capacidade em 39.000 Ton/ano (R, 2011).

No ano de 2000, a FISIFE adquiriu à multinacional Anglo-Holandesa *Accordis* a sua unidade industrial em Barcelona, tornando-se assim um dos maiores produtores europeus de fibras acrílicas. No ano seguinte adquiriu na Hungria uma unidade industrial de conversão de cabo penteado acrílico. Contudo, estas empresas não se revelaram economicamente viáveis, acabando por encerrar nos anos de 2004 e 2005, respetivamente (R, 2011).

No ano de 2005, o grupo CUF alienou a Negofor, detentora de 86.4% do capital da FISIFE a três quadros da empresa através de uma operação de *management buy out* (MBO), dando assim início a uma nova fase da empresa. Na época, a capacidade de produção da empresa fixou-se em 50.000 Ton/ano sendo este o valor atual. Foi também alterada a ideologia da empresa. Anteriormente tinha como máxima “produzir em quantidade” passando a ser “não queremos quantidade mas diferenciação” (Dotti, 2013).

Em 2012, a FISIFE foi adquirida pelo grupo alemão *SGL - The Carbon Company*, o maior produtor europeu de fibras de carbono, com o objetivo de produzir precursores de fibras de carbono e oxidadas em adição ao restante *portfolio* de produtos da empresa. Com a aquisição de 100% do capital da empresa, a FISIFE deixou de ser cotada na bolsa portuguesa (Dotti, 2013).

Desde o arranque da fábrica até aos dias de hoje, a unidade fabril atravessou diversas fases de desenvolvimento até atingir os atuais níveis de capacidade, produtividade e qualidade. Atualmente a FISIFE é uma empresa exportadora, exportando cerca de 99% da sua produção (R, 2011).

2. Descrição geral do processo fabril da FISIFE

A unidade industrial da FISIFE compreende áreas fabris, ocorrendo em cada uma delas operações unitárias específicas, de forma a otimizar, converter e integrar o processo de produção. Essas áreas são designadas pelas seguintes abreviaturas: (R, 2011)

1. CP: Área de Polimerização Contínua (*Continuous Polymerization*);
2. PS: Parque de Silos (*Polymer Storage*);
3. DP: Área de Preparação de Xarope (*Dope Preparation*);
4. SP: Área de extrusão de fibras acrílicas (*Spinning*);
5. CB: Área de Corte e Embalagem (*Cut & Baling*);
6. TT: Área de Conversão de Cabo (*Tow-to-Top*);
7. OE: Área de fiação *Open-End* (*Open End*);
8. SR: Área de Recuperação de Solvente (*Solvent Recovery*);
9. TF: Parque de Tanques (*Tank Farm*);
10. UT: Área de Utilidades (*Utilities*).

Todas estas áreas encontram-se representadas na Figura 2.1.

FLUXO DE PROCESSO FISIFE

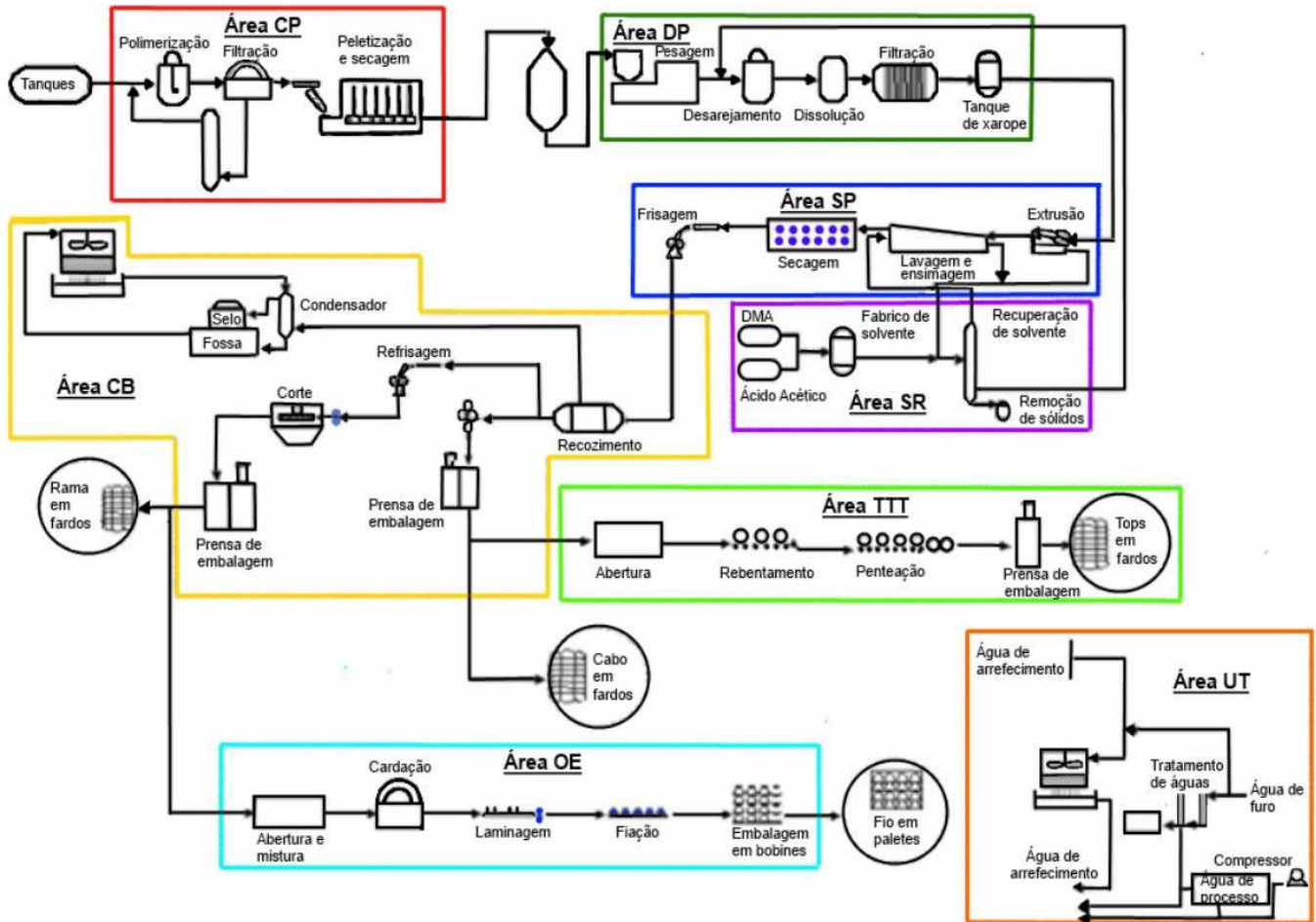


Figura 2.1- Fluxograma do Processo da FISIFE (R, 2011)

Na área CP, ocorre a reação de polimerização entre o AN e o C1 em suspensão aquosa, sob condições controladas de temperatura, pH, pressão e diluição do meio.

A reação realiza-se em quatro reatores CSTR sendo dois de 12 m³ e os outros dois de 8 m³. Estes são equipados por camisas de arrefecimento para manter a temperatura do meio reacional, uma vez que a reação de polimerização é exotérmica.

Os reatores são alimentados com soluções diluídas previamente preparadas de CB, CD e CE. O pH do meio reacional é mantido constante por adição contínua de uma solução diluída de HS.

A suspensão aquosa do polímero formado sai dos reatores por transbordo, recebendo continuamente uma solução inibidora da polimerização, ST, numa coluna designada de *Direct*

Slurry Feed e enviada de seguida para uma coluna de *stripping* (Coluna SS – *Slurry Stripping*”), onde são removidos os monómeros por reagir. Estes são depois realimentados à polimerização.

Seguidamente, a suspensão é enviada para um filtro de vácuo de tambor rotativo, no qual o polímero é lavado e separado da solução aquosa (solução com concentração residual de monómeros, bem como de aditivos). Os filtrados e águas de lavagem obtidos são enviados para uma coluna de destilação (*Monomer Stripping*) para remoção do teor de monómeros residual retirado na filtração.

O bolo de filtração húmido formado é peletizado e alimentado a um secador. Os *pellets* secos são descarregados da tela do secador para um sem-fim e transportados por uma nora para os silos de pesagem. Depois de moído num moinho de martelos, o polímero (na forma de pó) é enviado por transporte pneumático em atmosfera inerte para os silos de armazenagem (Área PS).

O polímero é transportado pneumaticamente para a Área DP, sendo armazenado num silo tampão. Seguidamente, o polímero é dissolvido num solvente orgânico, CR. A esta mistura dá-se o nome de xarope. A preparação de xarope é um processo contínuo que envolve as etapas de preparação da suspensão de polímero no solvente, desarejamento da suspensão (para remoção de bolhas gasosas) e dissolução em permutadores de calor tubulares e filtração de polímero não dissolvido em filtros prensa. O xarope assim obtido é reencaminhado para a área de *spinning* (área SP).

Na área SP, o xarope é transformado em fibras por extrusão em via húmida (*wet-spinning*). A extrusão do xarope é realizada através de fieiras (*spinnerets*) imersas numa cuba contendo uma solução de CR, onde ocorre a coagulação dos filamentos de fibras. O conjunto de filamentos formados, designado por fitas, é retirado da solução da cuba de coagulação por um conjunto de rolos e, até ao final da linha de extrusão, sofre operações de estiramento, lavagem, aplicação de acabamentos, secagem e frisagem.

De seguida, na área CB, as fibras são submetidas a um processo de recozimento em descontínuo, por tratamento com vapor saturado em autoclave, com o objetivo de uniformizar as suas propriedades físicas.

Depois de recozidas, as fibras podem originar dois tipos de produtos: cabo e rama.

O cabo é embalado em fardos que seguem para o armazém de produto acabado.

A fibra acrílica em rama é produzida em duas formas: estabilizada (normal) ou retráctil. A rama normal, que não apresenta encolhimento, é sujeita a refrisagem, arrefecimento e corte. A rama retráctil tem de ser sujeita a um estiramento antes da refrisagem.

Na área de Fiação *Open End* produz-se fio acrílico a partir de fibras acrílicas em rama.

Na área SR, procede-se à recuperação do solvente das soluções aquosas provenientes da área SP. A recuperação do solvente é realizada por destilação, em quatro colunas com

enchimento estruturado, colocadas em série, obtendo-se solvente e água recuperada, para serem reutilizados nas Áreas DP e SP (R, 2011).

3. Introdução

3.1. História do PAN

O primeiro relato da síntese de AN data de 1893 pelo francês Moreau, sendo que, um ano mais tarde, o mesmo fez referência à polimerização do PAN. Nesta época não foi dada atenção a este polímero, uma vez que não existiam solventes conhecidos e o mesmo decompunha-se por ciclização a temperatura inferior ao seu ponto teórico de fusão, não possibilitando a produção de fibras por extrusão por fusão (*melt spinning*) (Frushour & Knorr, 2007).

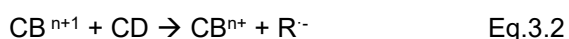
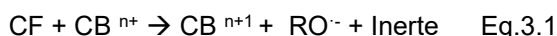
Antes da Segunda Guerra Mundial, Herbert Rein deu os primeiros passos no desenvolvimento de solventes para o PAN, utilizando soluções aquosas de amónia quarternária e sais metálicos. O PAN era então produzido para ser utilizado em borrachas sintéticas de acrilonitrilo-butadieno (Frushour & Knorr, 2007).

No ano de 1944 a DuPont lançou as primeiras fibras acrílicas quando dois anos antes simultaneamente com a I.G. Farben industrie, associação de empresas alemãs que detinham quase na totalidade a indústria química alemã, concluíram que o solvente mais indicado para a fiação de fibras seria a DMF. Este solvente é ainda utilizado atualmente. Após esta descoberta, a indústria das fibras acrílicas teve uma evolução rápida, com investimentos no processo de extrusão, com o objectivo de obtenção de fibras sintéticas para aplicações têxteis (Frushour & Knorr, 2007).

3.2. Polimerização do AN

A polimerização do AN pode ser efetuada por qualquer tipo de polimerização por via radicalar. Contudo, a via mais utilizada na indústria de fibras acrílicas é a polimerização em suspensão aquosa, iniciada a partir de um sistema redox. Este sistema gerador de radicais livres é constituído por um agente oxidante, CF, por um agente redutor, CD, e por um catalisador, CB.

O mecanismo reacional para a formação de radicais livres ocorre através de duas reações esquematizadas de seguida: (R, 2011)



A segunda reação tem duas valências, uma de regenerar o catalisador e outra de gerar uma espécie radicalar iniciadora de nova polimerização em cadeia.

A reação de iniciação ocorre com a formação dos radicais que irão reagir com os monómeros de AN e C1 para iniciar a cadeia polimérica desejada.

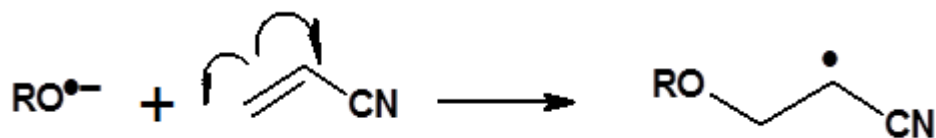


Figura 3.1- Representação esquemática da reação de iniciação (R, 2011)

A reação de polimerização inicia-se na fase aquosa, uma vez que os monómeros são ligeiramente solúveis em água. Contudo, assim que o polímero atinge uma massa molecular crítica, a reação de propagação prossegue na fase orgânica até que se dê a terminação, uma vez que o polímero se começa a tornar insolúvel no meio aquoso (Masson J. C., 1995).

A reação de propagação produz um polímero atáctico e incorpora os monómeros de AN e C1, consoante as concentrações relativas de cada um e a sua reatividade relativa com o monómero terminal da cadeia em crescimento (R, 2011).

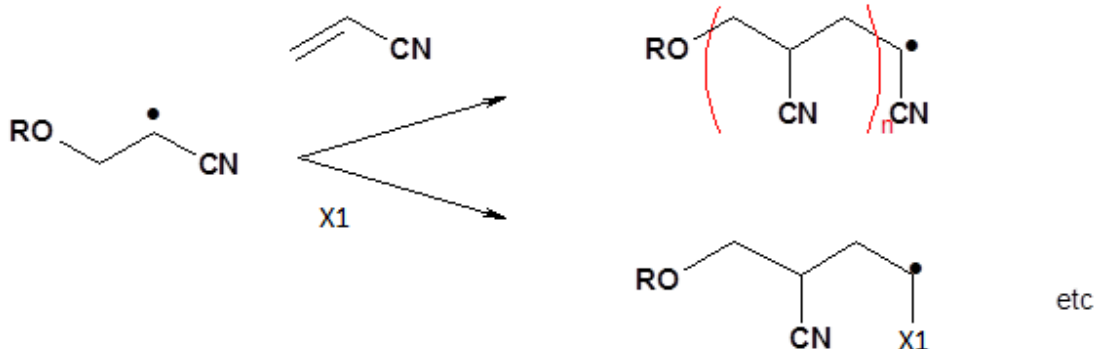


Figura 3.2- Representação esquemática da reação de propagação da cadeia polimérica com incorporação na cadeia de AN e C1 (R, 2011)

A reação de terminação da cadeia polimérica pode ocorrer por três mecanismos diferentes.

I. Por transferência de cadeia para o CD, por abstração do hidrogênio:

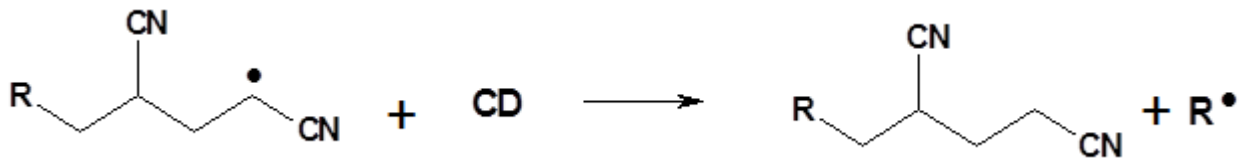


Figura 3.3- Representação esquemática da reação de terminação por transferência de cadeia (R, 2011)

Esta reação de transferência de cadeia é promovida pelo aumento da temperatura do meio reacional, sendo que ocorre a paragem do crescimento da cadeia polimérica. Contudo, não há interrupção da reação de propagação, uma vez que ocorre a formação de um novo radical com capacidade de atuar como iniciador (R, 2011).

II. Por recombinação de duas cadeias em crescimento

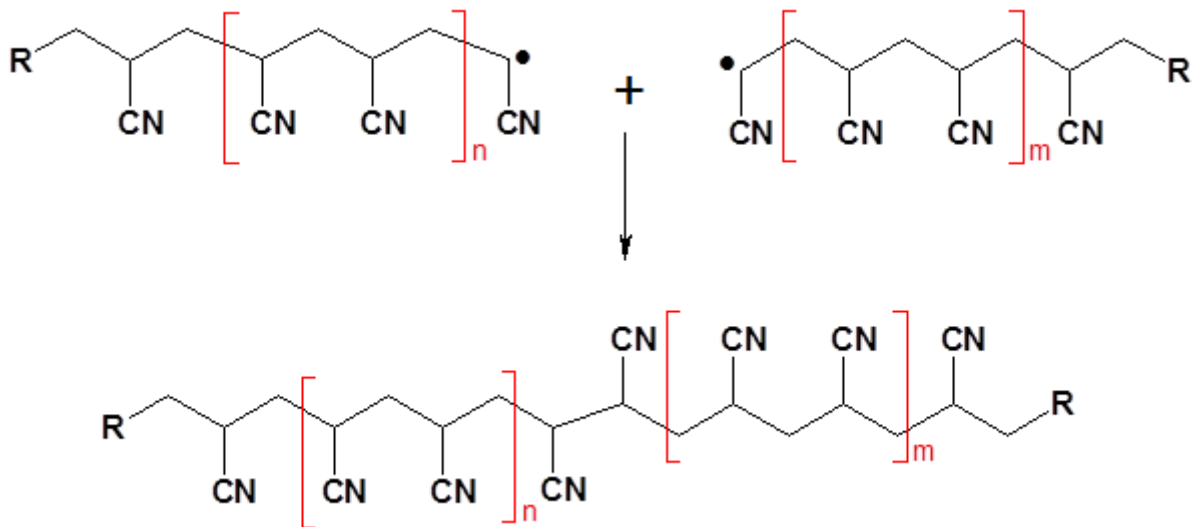


Figura 3.4- Representação esquemática da reação de terminação por recombinação (R, 2011)

Esta reação de terminação não é desejável, uma vez que poderá dar origem a polímeros com cadeias moleculares bastante superiores ao desejado.

III. Por dismutação

Relativamente a este tipo de reação de terminação, dois radicais reagem entre si originando um composto oxidado e outro reduzido.

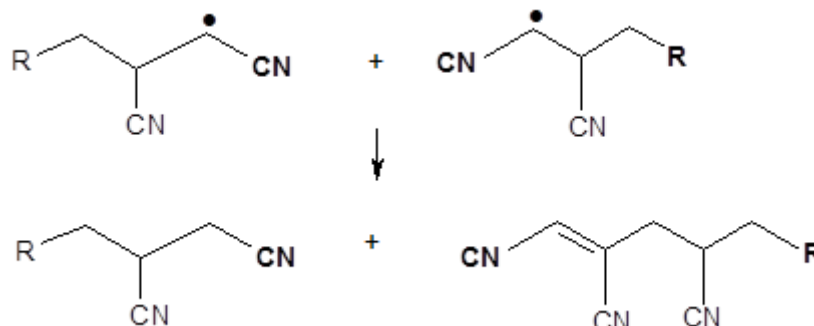
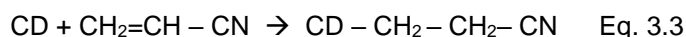


Figura 3.5- Representação esquemática da reação de terminação por dismutação (R, 2011)

Neste processo de polimerização, ocorre a formação residual de um produto de adição da espécie CD ao AN. Este composto é solúvel em água e portanto não interfere nas propriedades do polímero, sendo removido na etapa de lavagem: (Masson J. C., 1995)

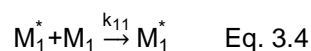


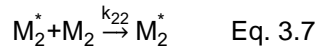
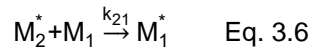
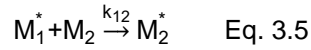
3.3. Mecanismo e cinética da reação de polimerização do AN

Quando a reação de polimerização envolve uma mistura de monómeros, ela é designada por copolimerização e o produto obtido é um copolímero. O copolímero não é uma mistura de dois homopolímeros, mas sim um polímero cuja sua cadeia polimérica é constituída por diferentes monómeros (Odian, 2004).

A quantidade de cada um dos monómeros na cadeia polimérica é determinada consoante as concentrações relativas e a reatividade de cada um dos monómeros. A composição de um copolímero não pode ser determinada a partir das taxas de homopolimerização de cada um dos monómeros. É sim determinada a partir do radical terminal da cadeia em crescimento e é independente da composição da cadeia precedente a essa última unidade monomérica. Esta teoria é designada de modelo terminal ou de *Markov* de primeira ordem (Odian, 2004).

Considerando um caso genérico de copolimerização de dois monómeros M₁ e M₂, responsáveis pela produção de duas espécies de propagação que podem ser representadas por M₁^{*} e M₂^{*}, onde o asterisco representa uma espécie radicalar. Dado que o modelo enuncia que a reatividade das espécies de propagação depende apenas da unidade monomérica da cadeia final, é possível existir quatro reações de propagação, ou seja, (Odian, 2004)





Onde k_{11} corresponde à constante de velocidade para uma cadeia de propagação que termina em M_1 , e k_{12} a uma cadeia de propagação que termina com a adição do monômero M_2 , e assim por diante. Todas as reações de propagação são consideradas irreversíveis.

Como é possível observar nas equações acima, o monômero M_1 é consumido por introdução na cadeia polimérica nas Eq. 3.4 e Eq.3.6, acontecendo o mesmo ao monômero M_2 nas Eq. 3.5 e Eq.3.7 . As taxas de consumo são dadas por,

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad \text{Eq. 3.8}$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad \text{Eq. 3.9}$$

Ao fazer o quociente das Equações 3.8 e 3.9, obtém-se a equação que permite determinar a composição do copolímero,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]} \quad \text{Eq. 3.10}$$

Aplicando a teoria do estado estacionário, em que as concentrações de M_1^* e M_2^* são consideradas constantes durante o crescimento da cadeia polimérica, tem-se que,

$$k_{21}[M_2^*][M_1] = k_{12}[M_1^*][M_2] \quad \text{Eq. 3.11}$$

Rearranjando a equação anterior e combinando-a com a Equação 3.10,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}[M_2^*][M_1]^2}{k_{12}[M_2]} + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{22}[M_2^*][M_2] + k_{21}[M_2^*][M_1]} \quad \text{Eq. 3.12}$$

Dividindo a Equação 3.12 tanto no numerador como no denominador por $k_{21}[M_2^*][M_1]$ e combinando o resultado com os parâmetros r_1 e r_2 , que são definidos por,

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{e} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

obtem-se finalmente a equação que permite determinar a composição do copolímero,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1]+[M_2])}{[M_2]([M_1]+r_2[M_2])} \quad \text{Eq. 3.13}$$

A tendência que dois monómeros têm para copolimerizarem é definida pelos valores das constantes de reatividade, r_1 e r_2 . Se r_1 tiver um valor superior a uma unidade significa que o radical M_1^* tem maior tendência a adicionar M_1 em vez de M_2 . Se r_1 for menor que uma unidade, o radical M_1^* tem maior tendência a adicionar M_2 . Caso r_1 seja igual a zero significa que ocorre a copolimerização por incorporação alternada de monómeros. Nesta situação, qualquer dos monómeros é incapaz de homopolimerizar. Caso r_1 seja igual à unidade e o mesmo acontecer com r_2 , ambos os monómeros têm igual tendência para se incorporar na cadeia polimérica (Odian, 2004).

A equação de copolimerização também pode ser expressa em termos de frações molares, em vez de concentrações. Considerando que f_1 e f_2 correspondem às frações molares dos monómeros M_1 e M_2 na alimentação e F_1 e F_2 as frações molares de M_1 e M_2 no copolímero, tem-se que,

$$f_1=1-f_2= \frac{[M_1]}{[M_1]+[M_2]} \quad \text{Eq. 3.14}$$

e,

$$F_1=1-F_2= \frac{d[M_1]}{d[M_1]+d[M_2]} \quad \text{Eq. 3.15}$$

Combinando estas duas ultimas equações com a Equação 3.13 fica-se com,

$$F_1= \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad \text{Eq. 3.16}$$

3.3.1. Copolimerização do AN e C1

De forma a compreender a reação de copolimerização entre o AN com o C1, estudou-se uma previsão da incorporação destes dois monómeros no copolímero, utilizando as razões de reatividade para a mesma temperatura de reação e o mesmo tipo de polimerização utilizados no processo fabril, que são para o AN e C1, 4,05 e 0,061, respetivamente (Masson J. C., 1995).

Estudo da Reatividade dos Monómeros AN e C1

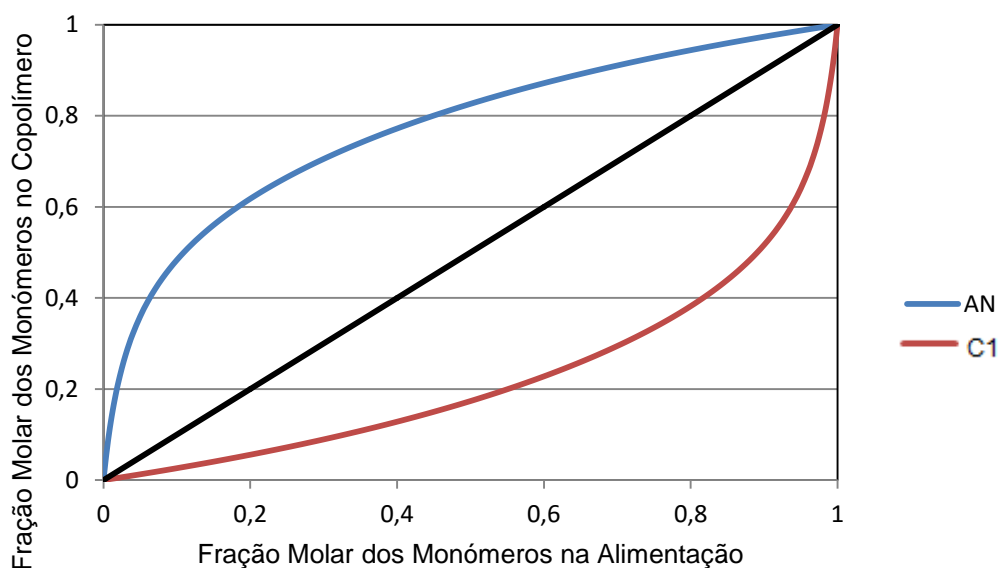


Figura 3.6- Gráfico do Estudo da Reatividade dos Monómeros de AN e C1

A partir da Figura 3.6 verifica-se que o AN tem maior tendência em continuar a cadeia de polímero, quer este tenha na sua extremidade uma molécula de AN ($R_1 > 1$), quer tenha uma molécula de C1 ($R_2 \ll 1$). Nestas condições, a maior parte da molécula é constituída por estruturas com moléculas de AN, com a introdução rarefeita de moléculas de C1. Com o aumento da conversão, a percentagem de C1 na mistura reacional aumenta, assim como a sua incorporação no polímero (Cowie, 1991).

3.3.2. Copolimerização do AN e C2

De modo análogo ao estudo da copolimerização de C1 com AN foi efetuado o mesmo estudo para o copolímero de AN com C2. As razões de reatividade utilizadas foram novamente retiradas da bibliografia para as mesmas condições de polimerização do que as aplicadas no processo em que as constantes de reatividade são para o AN de 0,505 e para o C2 de 1,928 (Y, et al., 2009).

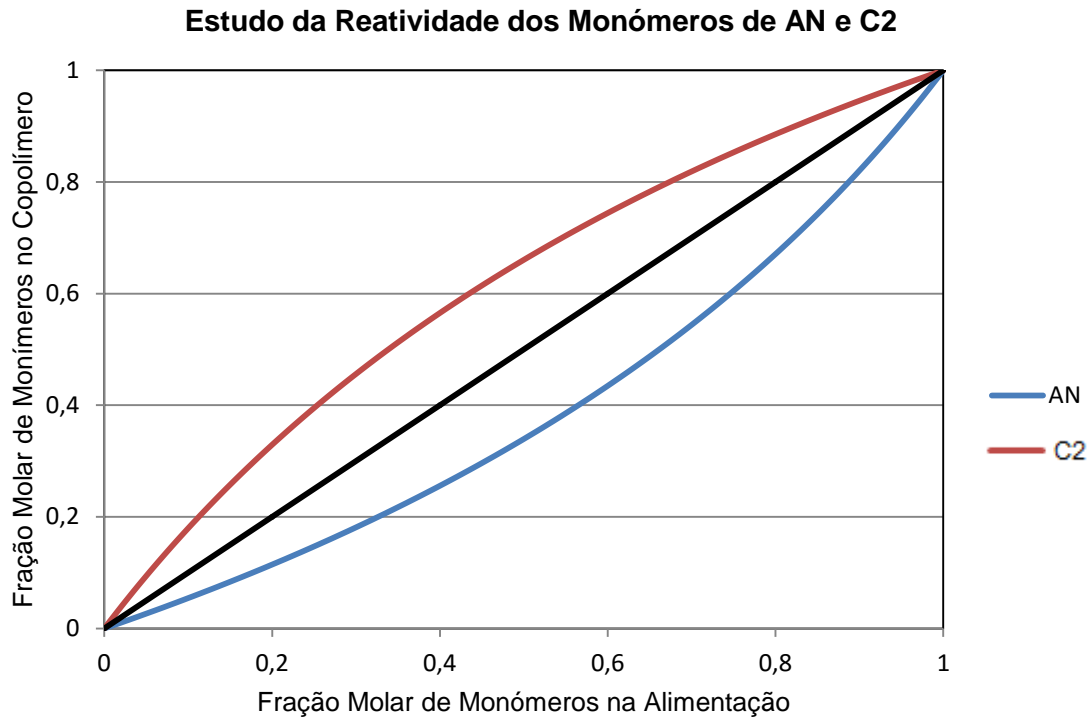


Figura 3.7- Gráfico do Estudo da Reatividade dos Monómeros de AN e C2

No caso da copolimerização do AN com o C2, ocorre o inverso da copolimerização entre o AN com o C1. Neste caso o C2 possui maior reatividade que o AN pelo que, o polímero é constituído maioritariamente por C2 com introdução rarefeita de moléculas de AN. Com o aumento da conversão, a percentagem de AN na mistura reacional aumenta, assim como a sua incorporação no polímero (Cowie, 1991).

4. Métodos de Análise

4.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento

4.1.1. História DSC

Henri Louis Le Châtelier, foi um químico e metalúrgico francês, que publicou em 1887 o estudo “*De l’action de la chaleur sur les argilles*”, em que descreve um método aplicável ao estudo de argilas e minerais. Este método, com o decorrer do tempo permitiu desenvolver a técnica hoje conhecida com o nome da análise térmica diferencial (IONASHIRO & GIOLITO, 2004).

Le Châtelier e outros autores como: H. E. Ashley, J. W. Mellor, A. D. Holdcraft, H. Wallach, C. N. Fenner estudaram as modificações que ocorriam às substâncias, à medida que iam sendo aquecidas. As sucessivas temperaturas atingidas pelas amostras eram medidas através de um termopar e, em seguida era traçado um gráfico cartesiano de temperatura em função do tempo. Contudo, verificou-se que este método era pouco sensível a pequenas variações térmicas e muito afetado pelas variações na razão linear do aquecimento, uma vez que, as “curvas de aquecimento”, como eram designadas, apresentavam descontinuidades sempre que o aquecimento provocava transições de fase ou reações de outra natureza como reações de decomposição (IONASHIRO & GIOLITO, 2004).

Em 1899, W. C. Roberts – Austen sugeriu a utilização de dois termopares em vez de apenas um. Um termopar era colocado no interior da amostra e o outro no interior do bloco de referência do forno. Este método revelou uma maior sensibilidade às variações térmicas, que eram medidas em função do tempo através de galvanômetros (IONASHIRO & GIOLITO, 2004).

Mais tarde, em 1923, H. S. Houldsworth e J. W. Cobb utilizaram o método térmico diferencial utilizando dois termopares e em seguida, muitos outros autores começaram a utilizar a análise térmica diferencial no estudo da decomposição térmica de argilas e minerais (IONASHIRO & GIOLITO, 2004).

A primeira vez que o termo “*Differential Scanning Calorimetry*” (DSC) foi utilizado, foi em 1963 por Watson e os seus colaboradores, que descreveram a técnica instrumental desenvolvida pela *Perkin Elmer Corporation*. Nessa técnica, a amostra e o material de referência são mantidos isotermicamente quando são aquecidos ou arrefecidos a uma razão linear (IONASHIRO & GIOLITO, 2004).

4.1.2. Introdução ao DSC

O DSC é uma técnica que se baseia na medição da diferença de energia fornecida a uma substância a analisar e a um material de referência, em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma evolução controlada de temperatura. O DSC permite acompanhar os efeitos de calor associados a alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelação, inversões estruturais cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição ou de

oxidação-redução. Assim, a partir da análise de DSC pode-se verificar a existência de processos endotérmicos (absorção de calor) e exotérmicos (libertação de calor) (IONASHIRO & GIOLITO, 2004).

Relativamente aos tipos de equipamentos existentes, existem dois tipos de DSC: a calorimetria diferencial de varrimento por compensação de potência e a calorimetria diferencial por fluxo de calor (WENDHAUSEN, s/data).

No DSC por compensação de potência a amostra a analisar e o material de referência são colocados em compartimentos diferentes com fontes de aquecimento individuais, onde a temperatura e a energia são monitorizadas por filamentos de platina, como é possível observar na Figura 4.1. Esta técnica mantém constante o calor fornecido. Assenta num sistema de controlo que aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra quando o processo é endotérmico e aumenta a energia fornecida para a referência quando o processo é exotérmico, conservando assim a amostra e o material de referência a mesma temperatura (WENDHAUSEN, s/data).

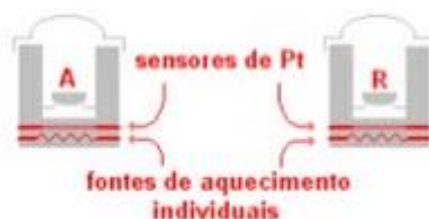


Figura 4.1- Diagrama esquemático dos compartimentos do DSC por compensação de energia (WENDHAUSEN, s/data)

O outro tipo de equipamento é designado de DSC por fluxo de calor (Figura 4.2). Neste caso é apenas utilizado um forno. Deste modo, a amostra e o material de referência são aquecidos pelo mesmo sistema de fornecimento de energia. Cada vez que a amostra reage com libertação ou absorção de calor, estabelece-se um fluxo de energia entre os cadinhos através da base de platina. O fluxo é então medido através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo-se assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e o material de referência (WENDHAUSEN, s/data).



Figura 4.2- Diagrama esquemático do DSC por fluxo de calor (WENDHAUSEN, s/data)

A Figura 4.3 corresponde a uma representação esquemática dos diferentes tipos de reações possíveis de identificar numa análise de DSC.

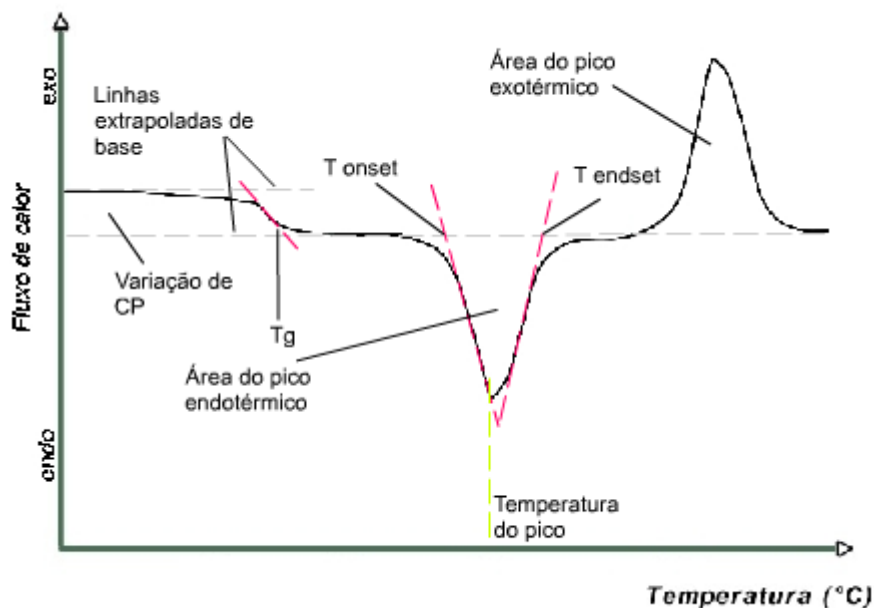


Figura 4.3 – Gráfico representativo dos diferentes tipos de reações possíveis de identificar numa análise DSC (Santana & Cabreira, 2009)

Os eventos térmicos que provocam alterações na curva podem ser transições de primeira e segunda ordem. As transições de primeira ordem geram picos na curva que podem ser fenómenos endotérmicos ou exotérmicos, por sua vez as transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação do C_p e provocam um deslocamento da linha de base (Santana & Cabreira, 2009).

4.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

4.2.1. História do FTIR

Em 1671 Isaac Newton observou que, se a luz incidisse num prisma de vidro, esta decompunha-se em várias cores. Esta constatação já tinha sido feita anteriormente, mas foi Newton que estabeleceu as bases que conduziram ao início da espectroscopia (Berberan e Santos, 2013).

Mais tarde em 1860 Busen e Kirchhoff começaram a desenvolver o espectroscópio para ser utilizado como um instrumento analítico (Hsieh, 2008). Estes verificaram que os espectros de absorção e de emissão permitiam determinar a presença de certos elementos químicos numa amostra e a partir daqui começaram-se a descobrir vários elementos químicos (Berberan e Santos, 2013).

Albert A. Michelson ao aprofundar os seus estudos sobre a velocidade da luz inventou o interferómetro em 1890, que deu génese à espectroscopia. Em 1940 a espectroscopia de

infravermelhos química não era ainda um campo da ciência muito desenvolvido. Contudo, com o desenvolvimento do espectrofotômetro dispersivo, a espectroscopia de infravermelho entrou em uso (Hsieh, 2008).

Em 1949, o astrofísico Peter Fellgett utilizou um interferômetro para medir a luz irradiada pelos corpos celestes e produziu pela primeira vez um espectro de infravermelhos por transformada de Fourier. Contudo, atendendo ao estado da tecnologia existente na época, foi necessário esperar 12 horas para se obter um espectro. Apenas em 1960, quando surgiram computadores capazes de maior velocidade de cálculo das transformadas de Fourier, os primeiros espectrofotômetros FTIR comerciais começam a surgir no mercado. Com o desenvolvimento do algoritmo de Cooley-Tukey em 1966, que calculava a transformada de Fourier de uma forma muito mais rápida que até à data, os espectrômetros de infravermelho por transformada de Fourier passaram a ser comercializados em grande massa (Hsieh, 2008).

4.2.2. Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho (IV) consiste num tipo de espectroscopia de absorção de energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético (4000 a 400 cm^{-1}). Esta técnica baseia-se no facto de que as ligações químicas de compostos apresentarem frequências específicas às quais vibram a níveis de energia bem definidos. Estas frequências de vibração dependem da forma da molécula, dos seus níveis de energia e da massa dos átomos que a constituem. As frequências de vibração estão relacionadas com a força de ligação e a massa dos átomos de cada extremidade. Cada frequência de vibração está associada a um tipo específico de ligação química (Paiva, 2006).

Para que ocorra o fenómeno de vibração das ligações químicas na região do infravermelho nas moléculas, é necessário que haja variação do momento dipolar da molécula. As ligações químicas podem vibrar de seis modos diferentes (Paiva, 2006).

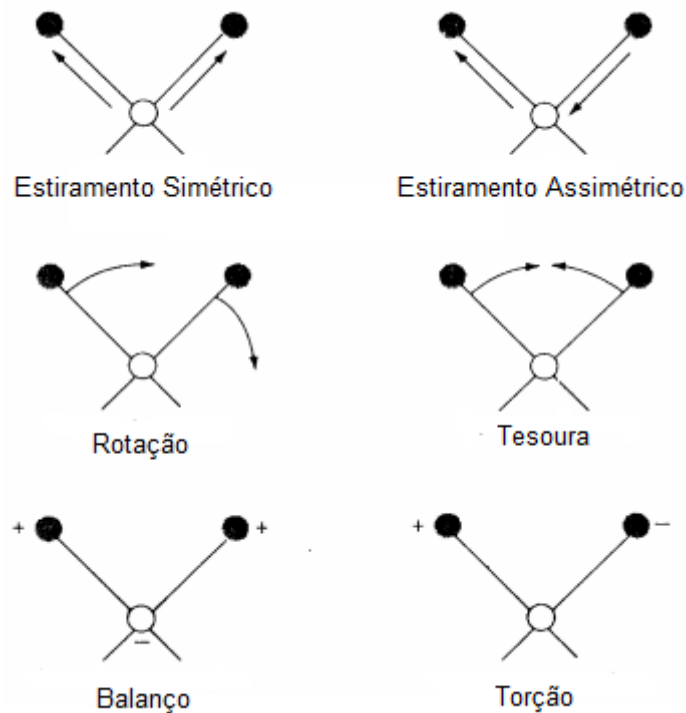


Figura 4.4 Representação esquemática dos diferentes tipos de vibração molecular (Mansur, 2011)

(Nota: + corresponde ao movimento de aproximação ao leitor; - indica o movimento de afastamento do leitor)

Na Tabela 4.1 está esquematizada as regiões do espectro da luz que correspondem à radiação no infravermelho.

Tabela 4.1 Regiões do espectro de infravermelho (Paiva, 2006)

Região	Comprimento de onda (μm)	Número de onda (cm^{-1})
Próximo	0,78-2,5	12800-4000
Médio	2,5-50	4000-200
Distante	50-1000	200-10

4.2.3. Introdução ao FTIR

Os espectrómetros FTIR têm como base os interferômetros de Michelson. Estes permitem dividir um feixe de radiação em dois, recombinando-os para que as variações de intensidade dos feixes possam ser medidas por um detetor, em função da sua diferença de percurso (Forado, Filho, Osiro, Bicudo, & Colnago, 2010).

Um espectrómetro FTIR é constituído por dois espelhos posicionados ortogonalmente, sendo um fixo e outro móvel e ainda por um semi-espelho (*beamsplitter*) ou divisor de feixes, como representado na Figura 4.5 (Costa, 2012). O feixe de radiação proveniente da fonte

atravessa o *beamsplitter* e divide-se em dois feixes iguais, em que um é parcialmente refletido no espelho fixo e o outro feixe é parcialmente transmitido pelo espelho móvel (Forado, Filho, Osiro, Bicudo, & Colnago, 2010) (Costa, 2012). Isto é, o feixe A (refletido pelo espelho fixo) é refletido e divide-se em dois feixes de igual intensidade em que uma parte da radiação volta à fonte e a outra atravessa a amostra dirigindo-se para o detector. O feixe B é refletido pelo espelho móvel, sendo metade da radiação reenviada para a fonte e a outra metade atravessa a amostra chegando ao detector (Costa, 2012).

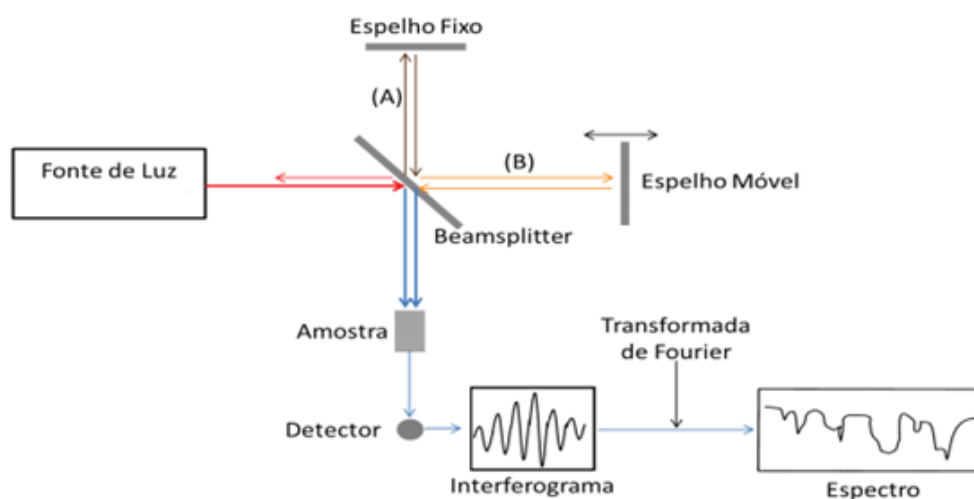


Figura 4.5- Representação esquemática de um espectrômetro FTIR (adaptado) (Costa, 2012)

Quando ambos os feixes, A e B, percorrem a mesma distância eles estão em fase, sendo a energia recebida pelo detector máxima (interferência construtiva). Caso o feixe de radiação B percorra uma distância diferente do feixe A, os feixes estão fora de fase, interferem destrutivamente e a energia que o detector recebe é mínima (Forado, Filho, Osiro, Bicudo, & Colnago, 2010) (Costa, 2012). Devido ao movimento do espelho móvel a intensidade que o detector recebe vai variando, construindo-se assim o interferograma. A informação recebida é convertida por transformada de Fourier num espectro de infravermelho em absorvância ou transmitância em função do número de onda (Forado, Filho, Osiro, Bicudo, & Colnago, 2010).

4.2.4. Introdução ao ATR

O ATR é uma técnica de espectroscopia por infravermelho, em que uma amostra é colocada sobre a superfície de um cristal. Geralmente, os cristais utilizados são de Seleneto de Zinco (ZnSe), Germânio (Ge) ou Tálcio-iodeto (KRS-5). Têm como características a sua baixa solubilidade em água e possuem um índice de refração muito elevado (Stuart, 2004).

Quando a radiação infravermelha atravessa o cristal, este sofrerá uma reflexão total caso o ângulo de incidência na interface entre a amostra/cristal seja maior que o ângulo crítico (Figura 4.6). A amostra absorve seletivamente a radiação e o feixe de energia que incide sobre ela perde

energia no comprimento de onda que a amostra absorve. O feixe de radiação atenuada segue de seguida para o detetor do espectrofotómetro, que gera o espectro da amostra (Stuart, 2004).

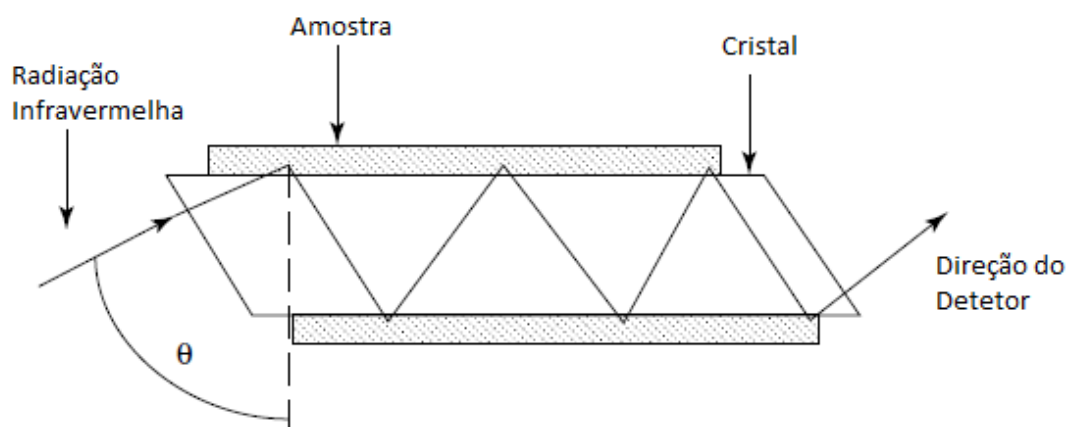


Figura 4.6- Representação esquemática de um sistema ATR (adaptado) (Stuart, 2004)

4.3. Titulação Potenciométrica

As titulações são hoje em dia uma técnica muito utilizada em laboratórios para análise quantitativa com o objectivo de determinar ácidos, bases, oxidantes, redutores, iões metálicos, entre outras espécies. Uma titulação não é nada mais do que uma reação entre um reagente cuja concentração não é conhecida, designado por titulado, com um outro de concentração conhecida, designado por titulante. Esta reação é de estequiometria conhecida e reprodutível (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2006).

A titulação potenciométrica envolve a medição do potencial de um eléctrodo indicador adequado em função do volume do titulante. Esta técnica baseia-se na medida do potencial de células eletroquímicas, não envolvendo o consumo apreciável de corrente (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2006).

Os dados obtidos pelas titulações potenciométricas são mais confiáveis que os obtidos por titulações que utilizam indicadores químicos. No fundo, o equipamento comporta-se como um indicador químico, uma vez que sinaliza o ponto de equivalência, onde ocorre um aumento abrupto da resposta do equipamento por unidade de volume (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2006).

A Figura 4.7 representa um esquema de montagem de uma titulação potenciométrica manual, em que o operador regista o potencial do eléctrodo após cada adição de titulante. O titulante é adicionado inicialmente em maior quantidade, sendo o volume reduzido à medida que se aproxima o ponto de equivalência (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2006).

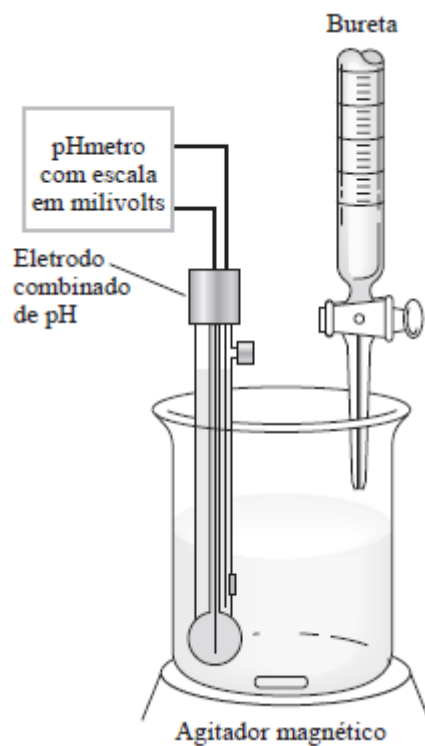


Figura 4.7- Representação esquemática de uma titulação potenciométrica (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2006)

Os equipamentos utilizados para medições de potencial são constituídos por um eletrodo de referência, um eletrodo indicador e um dispositivo de medida do potencial. Na Figura 4.8, pode-se observar um esquema de uma célula potenciométrica (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2006).

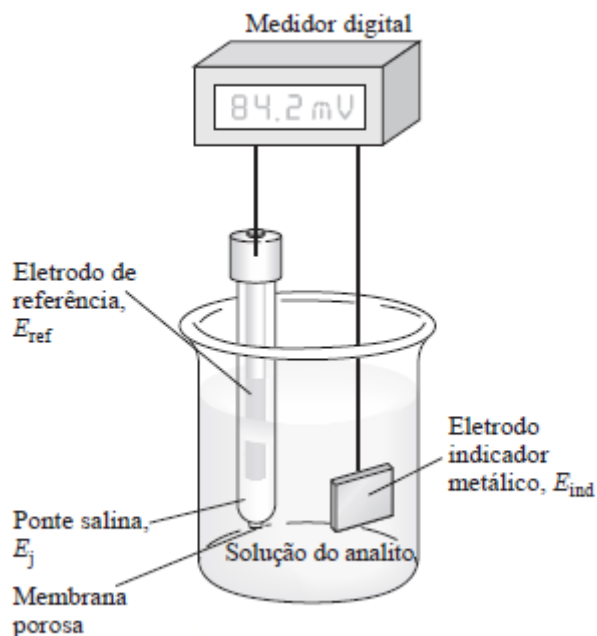


Figura 4.8- Representação esquemática de uma célula potenciométrica (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2006)

O eletrodo de referência é uma célula cujo potencial é exatamente conhecido, E_{ref} , e independente de qualquer titulando ou outro íon presente na solução. O eletrodo indicador encontra-se imerso na solução de titulando e desenvolve um potencial, E_{ind} , que é dependente do titulando. Outro dos componentes de uma célula potenciométrica é a ponte salina, que tem como objectivo prevenir que os componentes do eletrodo de referência se misturem com o titulando. O potencial origina-se através das junções líquidas de cada uma das extremidades da ponte salina. Estes potenciais tendem-se a anular se a interação catião e anião da solução salina for aproximadamente igual. Geralmente o cloreto de potássio é um eletrólito praticamente ideal para a ponte salina, uma vez que a mobilidade dos íões K^+ e Cl^- é quase idêntica. Portanto, o potencial líquido desenvolvido através da ponte salina, E_j , é reduzido a alguns milivolts, podendo na maioria dos casos ser negligenciado (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2006).

Assim, o potencial de uma célula é dado pela equação,

$$E_{célula} = E_{ind} - E_{ref} + E_j \quad \text{Eq. 4.1}$$

Nesta equação, a informação que se pretende obter é a concentração do titulando, relacionada com E_{ind} . Para tal deve-se medir o potencial da célula, $E_{célula}$, corrigindo-o em função do potencial de referência, E_{ref} , e da junção líquida, E_j . Nesta conformidade, o potencial de uma célula galvânica estará relacionado com a atividade do titulando (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2006).

Para a determinação do ponto de equivalência, podem ser utilizados vários métodos. Um dos métodos é a observação direta do ponto de inflexão no gráfico, Figura 4.9, que corresponde à porção mais vertical da curva e o assumimos como o ponto de equivalência. Outro dos métodos

é a determinação da primeira derivada da curva de titulação ($\Delta E/\Delta V$). Da sua representação gráfica, obtém-se uma curva com um máximo que corresponde ao ponto de inflexão, como representado na Figura 4.10, um terceiro método é a determinação da segunda derivada, representado graficamente na Figura 4.11. O ponto de inflexão da segunda derivada, é tomado como ponto de equivalência, sendo este método bastante preciso (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2006).

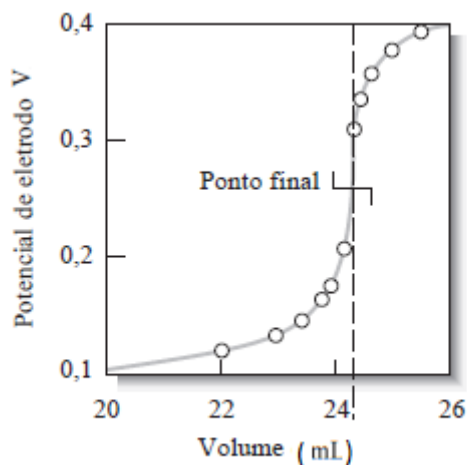


Figura 4.9- Gráfico que representa uma titulação potenciométrica genérica para determinação do ponto de equivalência diretamente (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2006)

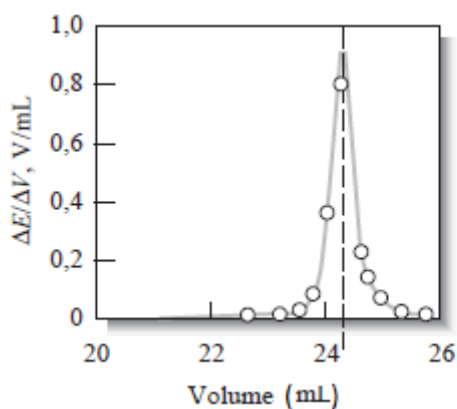


Figura 4.10- Gráfico que representa uma titulação potenciométrica genérica para determinação do ponto de equivalência a partir da 1ª Derivada (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2006)

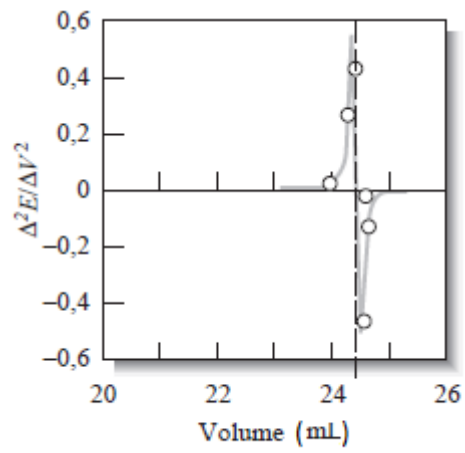


Figura 4.11- Gráfico que representa uma titulação potenciométrica genérica para determinação do ponto de equivalência a partir da 2ª Derivada (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2006)

5. Metodologia Experimental

5.1. Preparação de Amostras

No presente trabalho, as amostras analisadas, P(AN-co-C1) e P(AN-co-C2) foram produzidas em laboratório, utilizando o mesmo tipo de polimerização da unidade fabril. Para a polimerização dos polímeros, usou-se como ponto de partida o procedimento descrito na patente *US 269711*, mais concretamente o exemplo 1, que se apresenta em detalhe no anexo 10.1.

Contudo foram realizadas algumas alterações ao longo dos trabalhos. (USA Patente N° 49,651, 1953)

O estudo envolveu a produção de polímeros com diferentes percentagens de AN e de monómeros de C1 e C2, conforme o polímero pretendido.

A Tabela 5.1 resume os reagentes utilizados no processo de polimerização dos três polímeros.

Tabela 5.1- Informação dos reagentes utilizados na polimerização

Reagente	Fornecedor	Estado Físico	Grau de Pureza
CD	Esseco	Sólido	>98%
CE	RPC	Sólido	>99%
CB	Merck	Sólido	>99,5%
OA	Oxaquim	Sólido	>99,5%
AN	INEOS Nitriles	Líquido	>99,4%
C1	Celanese	Líquido	>99,5%
C2	Merck	Sólido	> 99%
DIW2	FISIPE	Líquido	>99,9%

Na Tabela 5.2 seguinte apresentam-se os equipamentos e materiais utilizados no processo de polimerização.

Tabela 5.2- Equipamentos e material utilizado nas polimerizações

Equipamento	Marca	Modelo e outras características
Estufa Rotativa	ETAC	Nr.º Série:751056 Precisão: $\pm 2^{\circ}\text{C}$
Balança	Kern	EW 2200 Precisão: $\pm 0,01\text{g}$
Frasco tipo Schott	SCHOTT	Frasco de 100 mL
Estufa	Hebraeus	Omron E5AS Temperatura: 105°C Precisão: $\pm 2^{\circ}\text{C}$

O procedimento experimental adotado para a polimerização dos três polímeros foi o seguinte:

1. Pesar os reagentes CD,CE,AO e DIW2 para o frasco tipo Schott de 100 mL;
2. Levar a solução à estufa rotativa a 60°C durante 30 minutos;
3. Pesar os monómeros, consoante o polímero pretendido;
4. Levar novamente à estufa rotativa durante 1 hora para o PAN, 1H30 para o P(AN-co-C1) e 2 horas para o P(AN-co-C2);
5. Filtrar e lavar o polímero obtido com DIW e etanol;
6. Secar o polímero na estufa durante 45 minutos.

5.2. Análise de NSP

Inicialmente foram realizadas determinações da viscosidade dos polímeros, através da determinação do NSP, parâmetro interno da FISIFE que é proporcional à massa molecular do polímero. Polímeros com maior viscosidade, ou seja, polímeros com maior massa molecular, apresentam maior dificuldades para se dissolverem nos solventes, o que cria um entravo à realização das análises por FTIR e titulação potenciométrica.

O equipamento utilizado foi um viscosímetro de Cannon-Fenske acoplado a um sistema de alimentação, lavagem e medição da marca *Schott AVS Pro* (Fig. 5.1). O viscosímetro de Cannon-Fenske é uma evolução do viscosímetro de Ostwald. Consiste num tubo capilar em forma de U, onde se mede a diferença do tempo de escoamento de um fluido newtoniano entre dois níveis de referência definidos pelo capilar (Pinto).



Figura 5.1- Equipamento SCHOTT AVS Pro

Nas Tabelas 5.3 e 5.4 encontram-se respetivamente os equipamentos e reagentes utilizados nesta análise.

Tabela 5.3- Equipamentos utilizado na análise de NSP

Equipamento	Marca	Modelo e outras características
Estufa Rotativa	ETAC	Nr.º Série:751056 Precisão: $\pm 2^{\circ}\text{C}$
Balança	Mettler	AE 200 Precisão: $\pm 0,0001\text{g}$
Viscosímetro Automático	SCHOTT	AVS Pro
Karl Fischer	Mettler Toledo	V20

Tabela 5.4- Reagentes utilizados na análise de NSP

Reagente	Fornecedor	Estado Físico	Grau de Pureza
DMSO	Fisher Scientific	Líquido	>99,98%

O procedimento experimental seguido foi o estabelecido pela norma interna D-CP-18.

5.3. Métodos de caracterização de amostras

5.3.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A técnica de DSC permite obter a variação de entalpia de uma amostra em relação a uma referência durante o processo de aquecimento ou arrefecimento. O equipamento utilizado foi TA Instruments (DSC Q20), com uma unidade criogénica (cf. Fig.5.2).



Figura 5.2 Equipamento TA Instruments (DSC Q20)

Nas análises de DSC realizadas foi adotada a convenção no sentido oposto ao termodinâmico, ou seja, as reações endotérmicas encontram-se orientadas segundo o eixo negativo das ordenadas e as reações exotérmicas segundo o eixo positivo das ordenadas.

Nos termogramas podem ser utilizados dois métodos para a integração dos picos, um que considera uma linha de base linear e outro que considera uma linha de base sigmoideal. A linha de base linear é vulgarmente mais utilizada, quando os picos são gaussianos e a linha de base é retomada no final da transição. A linha de base sigmoideal é mais indicada para os casos em que é necessária uma compensação às alterações da linha de base durante a transição (Marangoni & Wesdorp, 2012).

A análise por DSC foi realizada em atmosfera de ar na forma de varrimentos a 5°C/min entre 40°C e 400°C. Para a análise foi utilizado cerca de 2-3 mg de amostra de polímero.

Tabela 5.5- Equipamentos e material utilizado para análise de DSC

Equipamento	Marca	Modelo e outras características
DSC	TA Instruments	DSC Q20
Unidade criogénica	TA Instruments	Refrigerated Cooling System - RCS40
Balança Analítica	KERN	KERN ABT 120-5DM Incerteza: $\pm 0,00001$ g
Prensa	TA Instruments	Tzero™ press
Cadinhos e Tampas	TA Instruments	Tzeropan Material: Alumínio

O procedimento para a análise de DSC foi seguida segundo a norma interna D-CB-26.

5.3.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR tem como objectivo a determinação da composição dos polímeros desenvolvidos. A análise foi realizada com o equipamento Spectrum Two FR-IR da PerkinElmer, Fig.5.3. A faixa de análise foi de 4000 a 400 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e um total de 16 scans por amostra.



Figura 5.3- Equipamento Spectrum Two FR-IR da PerkinElmer

As amostras de polímero foram analisadas na forma de filmes poliméricos que antes da análise eram impregnados com parafina para compensar o efeito de reflexão presente nos espectros pela falta de homogeneidade ótica das amostras, de forma a corrigir a linha de base.

Nas Tabelas 5.6 e 5.7 apresentam-se os equipamentos e materiais utilizados na análise de FTIR.

Tabela 5.6- Equipamentos utilizados na análise FTIR

Equipamento	Marca	Modelo e outras características
FTIR	Spectrum Two	PerkinElmer
Balança Analítica	KERN	KERN ABT 120-5DM Incerteza: ± 0,0001 g
Estufa	Heraeus	Omron E5AS Toperação: 100 °C

Tabela 5.7- Reagentes utilizados na produção de filmes para análise de FTIR

Reagente	Fornecedor	Estado Físico	Grau de Pureza
DMF	Merck KGaA	Líquido	>> 99%
C ₃ H ₆ O	Fisher Scientific	Líquido	99,98%

O procedimento seguido para a produção de filmes poliméricos foi a norma interna D-CP-19.

5.3.3. Titulação Potenciométrica

A técnica de titulação potenciométrica foi aplicada com o intuito de determinar a percentagem de C2 no polímero a partir da acidez deste monómero. Para a determinação da percentagem de C2, foi utilizada a Equação 5.1.

$$\%C2 = \frac{MM_{C2}}{2000} \times f \times \left(\frac{V_{amostra}}{x_{amostra}} - \frac{V_{branco}}{x_{branco}} \right) \quad \text{Eq. 5.1.}$$

Onde, f corresponde à concentração do titulante, V corresponde ao volume de titulante utilizado na titulação da solução de amostra e de branco, x corresponde à massa da amostra e do branco usados na titulação e o valor de 2000 é um factor de correção em relação às unidades de volume e à estequiometria da reação.

Numa primeira fase, foi elaborado um estudo de determinação da percentagem do C2 no polímero P para confirmar a robustez do método e a sua aplicabilidade como método de análise quantitativa. Este estudo encontra-se apresentado no anexo 10.2.

O método de titulação potenciométrica tem uma primeira etapa que corresponde à acidificação do polímero, com o intuito de fazer com que resíduos existentes no polímero reajam com o ácido. A acidificação é realizada sob refluxo, seguindo-se a filtração e lavagem do polímero acidificado para eliminar qualquer vestígio de ácido e de outras impurezas.

Na titulação potenciométrica, utilizou-se o equipamento Meterlab PHMM220 da Radiometer (Fig. 5.4) que era previamente calibrado antes da titulação com duas soluções tampão a pH 4 e 7.



Figura 5.4- Equipamento PHMM220 da Meterlab

Na Tabela 5-8 e 5-9 listam-se os equipamentos e reagentes utilizados na titulação potenciométrica, respetivamente.

Tabela 5.8- Equipamentos utilizados na Titulação Potenciométrica

Equipamento	Marca	Modelo e outras características
PHMM220	MeterLab	Utilização de eléctrodo de platina
Balança	Mettler Toledo	PB602-S/FACT Precisão: $\pm 0,01g$
Estufa Rotativa	ETAC	Precisão: $\pm 2^{\circ}C$
Estufa	Hebraeus	Temp: $105^{\circ}C$ Precisão: $\pm 2^{\circ}C$

Tabela 5.9- Reagentes utilizados na Titulação Potenciométrica

Reagente	Fornecedor	Estado Físico	Grau de Pureza
AcOH	Fisher Chemical	Líquido	100%
DIW2	FISIPE	Líquido	>99,9%
NaSCN	Merck	Sólido	>98,5%

Foi utilizado o seguinte procedimento experimental:

1. Pesar, cerca de 3 g de polímero e 200 g de DIW2;
2. Acidificar a preparação com 6 mL de AcOH;
3. Colocar o Erlenmeyer no banho de água fervente a $100^{\circ}C$, com uma coluna de refluxo, durante 30 minutos;
4. Deixar arrefecer durante 30 minutos à temperatura ambiente;
5. Filtrar o polímero e lavar, abundantemente com DIW2;
6. Colocar o polímero na estufa de $105^{\circ}C$, durante um intervalo de tempo otimizado ao longo dos trabalhos e descrito nos resultados, que culminou no estabelecimento do tempo ótimo de 45 minutos;

7. Retirar da estufa e colocar no exsiccador até arrefecer;
8. Num frasco de 100 mL, pesar aproximadamente 1g, P₁, de polímero seco, e aproximadamente 80g de solução aquosa de tiocianato de sódio a 55% (w/w), P₂.
9. Colocar o frasco na estufa rotativa a 70°C, durante 45 minutos;
10. Depois de arrefecido pesar cerca de 30g, P₃, da solução para um Erlenmeyer de 100 mL;
11. Titular a amostra com NaOH de 0,02 N.

6. Resultados e Discussão

O trabalho experimental desenvolvido ao longo do presente estágio teve como objetivo a caracterização quantitativa de copolímeros de AN utilizando a comparação de diferentes métodos, nomeadamente DSC, FTIR e titulação potenciométrica. A exequibilidade técnica destes métodos assentava no desenvolvimento de homopolímero e copolímeros de AN de composição conhecida, que pudessem vir a ser utilizados como padrões secundários. Para o efeito foi desenvolvida a técnica de polimerização à escala laboratorial.

Numa primeira fase, iniciou-se a polimerização do AN seguindo a metodologia utilizada na patente *US 269711* de 1953 (*cf.* Anexo 10.1). Esta primeira etapa teve como objetivo perceber se a metodologia utilizada pela patente poderia ser aplicada como base para a polimerização dos diferentes polímeros, sem que as condições de operação se afastassem das utilizadas na fábrica. Nos primeiros ensaios foram estudadas diferentes condições de operação, tais como, diferentes temperaturas de polimerização, a utilização de uma solução aquosa de catalisador, a introdução de duas fases no processo de polimerização correspondendo a primeira à dissolução do CD, CE, OA e DIW2 antes da introdução dos monómeros e ainda a definição dos tempos de dissolução e polimerização. Nesta etapa, foram realizados apenas estudos de viscosimetria por análise do NSP, que permitiram definir as condições de operação a usar para obter polímeros com massa molecular média adequada para permitir a dissolução do polímero nos solventes utilizados.

Após estabelecidas as condições de polimerização a utilizar para cada um dos polímeros, a segunda etapa do trabalho envolveu a sua produção à escala laboratorial com diferentes percentagens de monómeros.

Relativamente às análises de cada um dos polímeros apenas o P(AN-co-C2) foi analisado segundo os três métodos. Como quer o PAN (homopolímero), quer o P(AN-co-C1) são polímeros neutros, a análise por titulação potenciométrica não foi aplicada a estes dois polímeros.

De seguida, apresentam-se os resultados obtidos como as principais conclusões.

6.1. Poliacrilonitrilo

O PAN foi produzido com o objetivo de servir como branco. No caso específico deste polímero, foram realizadas análises NSP, DSC e FTIR. O estudo da viscosimetria utilizando o NSP teve como objetivo estabelecer as condições de operação que permitissem obter polímeros com baixo NSP, de polímeros sintetizados em diferentes condições. A análise por DSC foi apenas realizada a dois polímeros um sintetizado a uma temperatura de 60°C e outro a uma temperatura de 50°C.

6.1.1. Análise do NSP

Antes do início da análise dos polímeros sintetizados, fez-se um estudo da relação da viscosidade em função da concentração da solução a analisar de amostras de polímero interno L3, P e homopolímero de AN. Foi estimada a massa molecular média dos três polímeros a partir da viscosidade intrínseca e das equações de Huggins e de Kraemer. Este estudo encontra-se detalhado no anexo 10.3.

Seguiu-se o estudo da evolução do NSP do PAN produzido a nível laboratorial, as várias alternativas utilizadas para conseguir polímero com um baixo valor de NSP, bem como os resultados obtidos encontram-se na Tabela 6.1, no caso em que se usou OA para manter a solução ácida e a Tabela 6.2 em que se usou o H_2SO_4 em detrimento do OA.

Tabela 6.1- Resultados obtidos da análise ao NSP do PAN utilizando o OA

T _{operação} (°C)	Razões Estequiométricas (mol)				Adição de CB (g)	%H ₂ O	Tempo (min)		NSP
	DIW2/AN	CD/AN	CE/AN	OA/AN			Dissolução	Polimerização	
70	8,84	0,011	0,005	0,042	-	0,5	0	70	0,2436
50	8,84	0,011	0,005	0,042	-	0,37	0	120	0,9514
50	8,84	0,011	0,005	0,042	-	0,93	0	180	0,9648
60	8,84	0,011	0,005	0,042	-	2,41	0	130	0,7005
60	8,84	0,011	0,005	0,042	-	2,6	45	110	0,4358
Amb.	8,84	0,011	0,005	0,042	-	2,55	0	1320	0,7288
60	8,84	0,011	0,005	0,042	-	3,2	30	180	0,2858
60	8,84	0,011	0,005	0,042	-	0,9	30	110	0,4186
60	8,84	0,011	0,005	0,042	0,07	0,85	40	100	0,3438
60	8,84	0,011	0,005	0,042	0,15	0,95	40	100	0,3375
60	8,84	0,011	0,005	0,042	0,4	0,79	40	120	0,2946
60	8,84	0,011	0,005	0,042	0,77	0,14	25	60	0,5241
60	8,84	0,011	0,005	0,042	0,52	0,52	35	55	0,6059
60	8,84	0,011	0,005	0,042	0,64	0,11	30	85	0,4160
60	8,84	0,011	0,005	0,042	0,35	0,13	0	75	0,6781
60	8,84	0,011	0,005	0,042	0,06	0,22	30	60	0,6546
60	8,84	0,011	0,005	0,042	0,08	0,01	30	105	0,4819
60	8,84	0,011	0,005	0,042	0,07	0,55	30	120	0,4915
60	8,84	0,011	0,005	0,042	0,06	8,89	30	60	0,6949
60	8,84	0,011	0,005	0,042	0,07	0,29	30	60	0,1330
60	8,84	0,011	0,005	0,042	0,06	0,42	30	60	0,0862
60	8,84	0,011	0,005	0,042	0,07	0,16	30	60	0,1407
60	8,84	0,011	0,005	0,042	0,07	0,97	30	60	0,1216
60	8,84	0,011	0,005	0,042	0,07	0,19	30	60	0,1127

Tabela 6.2- Resultados obtidos da análise ao NSP do PAN utilizando H₂SO₄

T _{operação} (°C)	Razões Estequiométricas (mol)				Adição de CB (g)	%H ₂ O	Tempo (min)		NSP
	DIW2/AN	CD/AN	CE/AN	H ₂ SO ₄ /AN			Dissolução	Polimerização	
60	8,84	0,011	0,005	0,042	0,07	1,8	15	70	1,2117
60	8,84	0,011	0,005	0,042	0,07	0,62	20	60	1,0522

No estudo da viscosimetria do polímero começou-se por analisar qual a temperatura de síntese de PAN que permitia obter polímeros com menor NSP. Verificou-se que para a temperatura de 70°C se obtém um valor de NSP razoável ao contrário dos polímeros sintetizados a 50°C e 60°C. Contudo, no polímero sintetizado a 70°C obteve-se um polímero de cor amarela, ou seja, que sofreu um processo de oxidação. Para ultrapassar essa limitação, optou-se pela síntese do polímero a 60°C. De seguida, procedeu-se à introdução de uma solução aquosa de catalisador, CB, com o objectivo de aumentar a concentração de radicais na mistura reacional. Observou-se que, quanto maior a quantidade de CB adicionada à mistura reacional menor é o valor do NSP, como é constatado nos ensaios 9,10 e 11. Os ensaios de 12 a 18 são ensaios em que se faz variações a nível da quantidade de CB adicionada em função do tempo de polimerização e o efeito da remoção da etapa de dissolução na polimerização. Todos estes ensaios revelaram que as condições neles utilizadas eram inviáveis para se obter um polímero com baixo NSP. A partir do ensaio 19 as condições de polimerização revelam-se ótimas para a produção de PAN com os valores de NSP ótimos. Apesar de ser realizado nas mesmas condições operatórias que os ensaios seguintes, do ensaio 19 obteve-se um polímero com NSP muito elevado, devido à elevada percentagem de água que o polímero continha, verificando-se assim que o efeito nefasto que a água tem na viscosidade do polímero.

Na Tabela 6.2 encontram-se dois ensaios realizados no decorrer do estudo, onde se alterou o reagente que tem como função manter o a acidez do meio reacional. O objetivo desta modificação era perceber se a alteração deste reagente provocava alguma alteração significativa nos valores de NSP, o que se veio a verificar. O uso deste reagente provoca uma descida substancial no valor do pH reacional, limitando a formação de radicais, de que resultou em polímeros de elevada massa molecular.

Assim a estequiometria utilizada para a síntese de PAN é a apresentada na Tabela 6.3.

Tabela 6.3- Razões Estequiométricas para a síntese de PAN

DIW2/MB (mol/mol)	8,84
CE/MB (mol/mol)	0,005
CD/MB (mol/mol)	0,033
OA/MB (mol/mol)	0,042

6.1.2. Análise por DSC

O mecanismo de degradação térmica do PAN é um processo complexo que tem levantado algumas discordâncias na literatura em relação à ordem das principais reações envolvidas. Existem autores que defendem que a primeira reação de degradação do PAN e dos

seus copolímeros é a ciclização enquanto outros consideram que a desidrogenação precede da ciclização e há ainda os que defendem que ambas ocorrem paralelamente (Brito Júnior & Fleming, 2012). O mecanismo reacional da degradação térmica do PAN e seus dos comonómeros está representado na Figura 6.1.

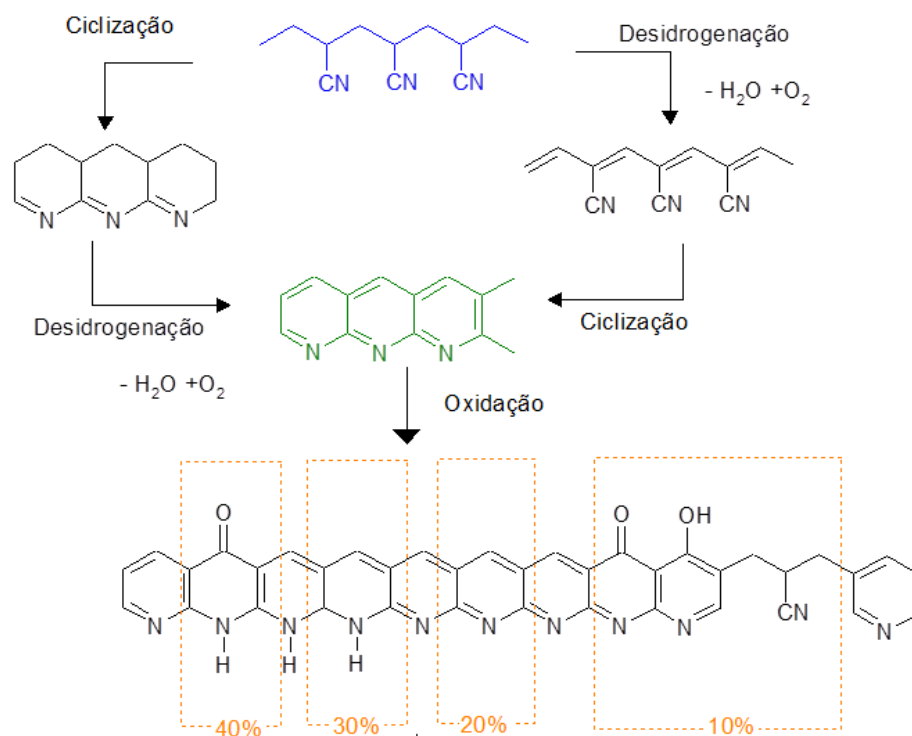


Figura 6.1- Mecanismo reacional da degradação térmica do PAN e dos seus comonómeros

O processo de ciclização do PAN é devido à presença de um radical livre na fase de iniciação, seguido de reações de oxidação. Quando se trata de um copolímero, os grupos polares C=O, OH e COOH facilitam a iniciação do processo de ciclização através de um ataque nucleófilo promovendo o encerramento das cadeias em anéis. Em relação à reação de desidrogenação, esta é promovida pela presença de oxigénio na reação.

Através da Fig. 6.2 que corresponde a um termograma de uma análise a uma amostra de fibra de PAN em atmosfera de ar e azoto, verifica-se uma alteração nas curvas dependendo da atmosfera da análise.

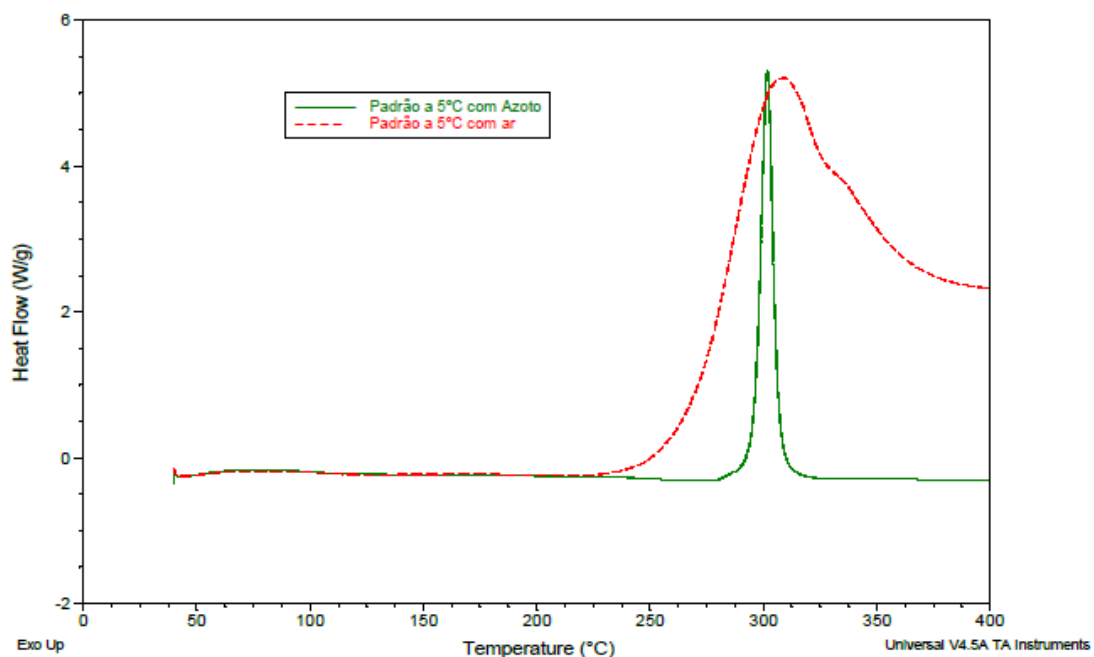


Figura 6.2- Termograma de uma análise a uma amostra de fibra de PAN em atmosfera de ar e azoto (Silva, 2013)

Em análises de DSC realizadas em atmosfera de azoto verifica-se que apenas se observa o processo de ciclização enquanto em atmosfera de ar se verifica os dois fenómenos de ciclização e desidrogenação (Silva, 2013).

Uma vez que, todas as análises de DSC efetuadas no presente estudo foram realizadas sob atmosfera de ar, considera-se neste trabalho que ocorrem as duas reações, ciclização seguida de desidrogenação, no processo de degradação de PAN e dos copolímeros P(AN-co-C1) e P(AN-co-C2).

A análise de DSC ao PAN foi realizada apenas para duas amostras uma sintetizada a uma temperatura de 60°C e outra a 50°C. O termograma destas duas amostras encontra-se na Fig. 6.3.

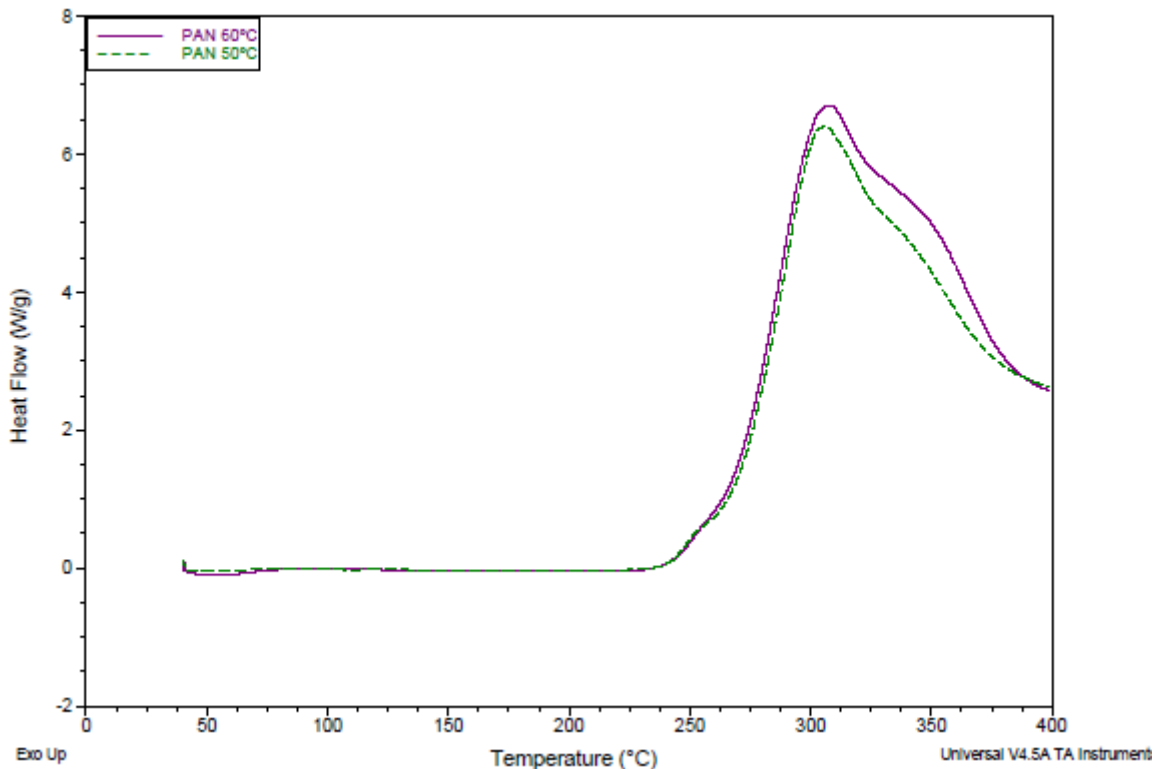


Figura 6.3- Termograma das amostras de PAN sintetizadas a 60°C e 50°C

A partir do termograma é possível obter-se a temperatura máxima ($T_{m\acute{a}x}$) que corresponde à temperatura de pico da transição, a temperatura de *on-set* (T_{on-set}) que é determinada a partir da intersecção da linha de base com a tangente à curva do termograma no momento do início da transição e a entalpia específica (ΔH) de cada amostra. Estes valores de $T_{m\acute{a}x}$, T_{on-set} e entalpia específica são determinados segundo dois métodos de integração diferentes: linear e sigmoidal.

Na Figura 6.4, apresenta-se a título de exemplo um termograma onde se determinou $T_{m\acute{a}x}$, T_{on-set} e entalpia específica (ΔH) segundo os dois métodos de integração. O método de integração linear está representado pela cor azul, enquanto a integração sigmoidal está representada a vermelho.

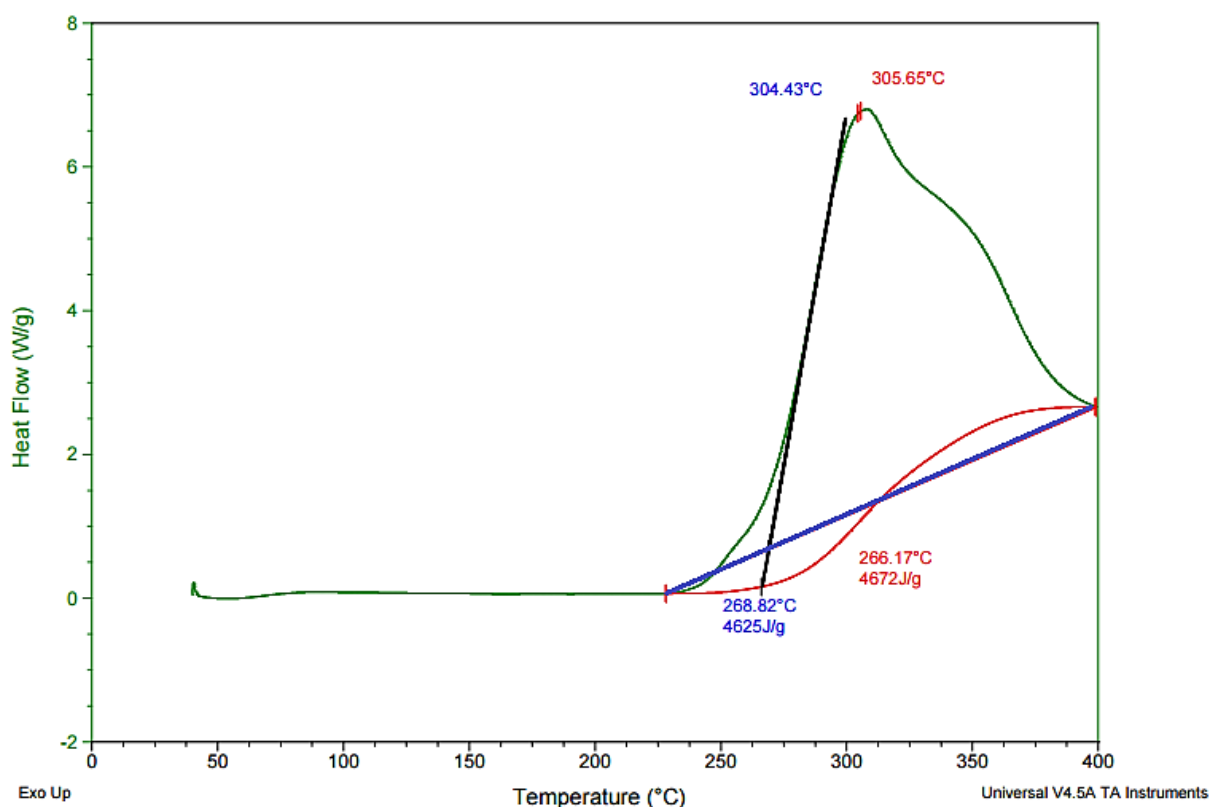


Figura 6.4- Termograma da amostra de PAN sintetizada a 60°C para determinação de $T_{m\acute{a}x}$, T_{on-set} e ΔH pelos dois métodos de integração

A Tabela 6.4 apresenta os resultados da análise das amostras de PAN sintetizadas a 50°C e 60°C, segundo os diferentes métodos de integração.

Tabela 6.4- Análise térmica das amostras de PAN a 50°C e 60°C

Amostra	T_{on-set}	$T_{m\acute{a}x}$	Entalpia	T_{on-set}	$T_{m\acute{a}x}$	Entalpia	Massa (mg)
	(I.Linear) (°C)	(I.Linear) (°C)	Específica (I.Linear) (J/g)	(I.Sigmoidal) (°C)	(I.Sigmoidal) (°C)	Específica (I.Sigmoidal) (J/g)	
PAN 50°C	270,89	303,04	3890	267,75	303,99	3941	2,57
PAN 60°C	268,82	304,43	4625	266,17	305,65	4672	2,64

Verifica-se que as entalpias específicas obtidas pelos diferentes métodos de integração não variam significativamente para o mesmo polímero. As variações de valores devem-se ao facto dos limites de integração dos métodos serem diferentes. Mas, ao analisar a diferença entre as entalpias dos dois polímeros verifica-se uma diferença de aproximadamente 730 J/g. Esta deve-se ao facto de a área de integração do PAN a 60°C ser maior que a do PAN a 50°C, como é possível observar na Fig. 6.3. Ou seja, a reação de desidrogenação no PAN a 60°C é mais acentuada que a do PAN a 50°C.

6.1.3. Análise por FTIR

A análise FTIR ao PAN foi realizada a várias amostras de PAN produzidas a 60°C. Na Fig. 6.5 estão representados três espectros de três produções laboratoriais de PAN a 60°C.

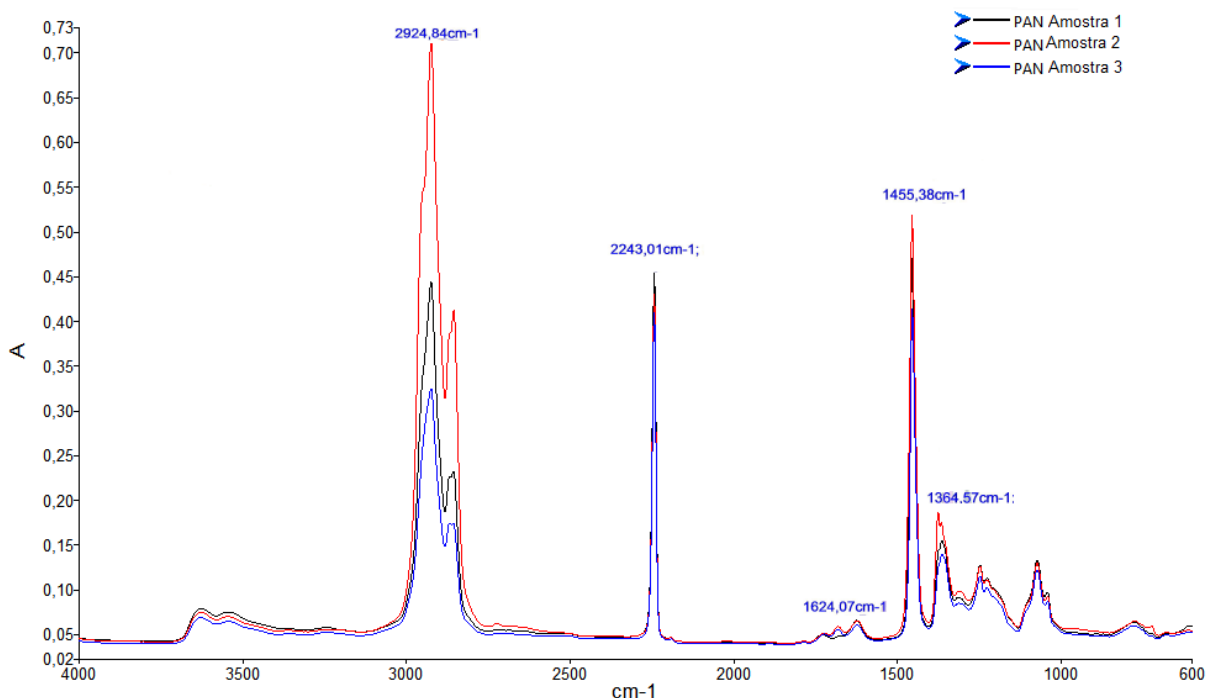


Figura 6.5- Espectro de FTIR do PAN a 60°C

Os principais picos do espectro de FTIR são: o 2924,84 cm^{-1} que corresponde ao grupo metileno (CH_2). Este é mais acentuado devido à utilização da parafina (utilizada para atenuar o efeito de reflexão do feixe e estabilizar a linha de base), o pico de 2243,01 cm^{-1} que corresponde ao grupo nitrilo ($\text{C}\equiv\text{N}$) e ainda o pico de 1455,38 cm^{-1} que corresponde às vibrações do grupo CH_2 .

De forma a facilitar a análise dos espectros de FTIR a Tabela 6.5 indica de forma abreviada as regiões do espectro de IV que serão mais observadas em todas as análises de FTIR, tanto para o PAN, como para os copolímeros que irão ser estudados de seguida.

Tabela 6.5- Resumo das principais bandas que se encontram nos gráficos de FTIR (Bahrami, Bajaj, & Sen, 2003) (Wangxi, Jie, & Gang, 2003) (Farsani, Raissi, Shokuhfar, & Sedghi, 2009)

Bandas de Referência	Descrição
2920-2960 cm^{-1}	Vibrações antissimétricas de alongamento dos grupos C-H
2243-2261 cm^{-1}	Vibrações de alongamento do grupo $\text{C}\equiv\text{N}$
1460-1450 cm^{-1}	Vibrações de dobramento angular (ou tipo Tesoura) de CH_2
1660-1745 cm^{-1} 1571-1600 cm^{-1} 1380-1350 cm^{-1}	Ligações $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ e $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ presentes no grupo carboxilo

6.2. Poli(Acrilonitrilo-co-C1)

O P(AN-co-C1) foi sintetizado a 60°C utilizando um tempo de reação de cerca de duas horas. Foram produzidos vários polímeros com diferentes percentagens de monómeros AN e C1. A Tabela 6.6 esquematiza as razões estequiométricas de cada polímero produzido de acordo com as diferentes percentagens de AN e C1.

Tabela 6.6- Razões estequiométricas dos copolímeros de P(AN-co-C1)

AN/C1 (w/w)	94/6	93/7	92/8	91/9	90/10	85/15	80/20	75/25	70/30	65/35
DIW2/MB (mol/mol)	8,63	8,58	8,54	8,50	8,46	8,23	8,03	7,79	7,53	7,25
CE/MB (mol/mol)	0,0044	0,0043	0,0045	0,0045	0,0044	0,0043	0,0042	0,0041	0,0040	0,0038
CD/MB (mol/mol)	0,0326	0,0325	0,0323	0,0322	0,0320	0,0312	0,0304	0,0295	0,0285	0,0275
OA/MB (mol/mol)	0,0412	0,0409	0,0407	0,0405	0,0403	0,0393	0,0382	0,0371	0,0358	0,0345

No decorrer do estudo foram produzidas duas séries de cada polímero indicado na Tabela 6.6. Contudo, na segunda série de polímeros não foram produzidos os três primeiros polímeros da mesma Tabela.

6.2.1. Análise por DSC

Na análise dos termogramas obtidos para o P(AN-co-C1) foi considerada a mesma terminologia para o PAN em que a primeira reação no processo de degradação do polímero é a ciclização. A Figura 6.6 corresponde ao termograma da primeira série do P(AN-co-C1). Os três primeiros polímeros da Tabela 6.7 foram desprezados na análise.

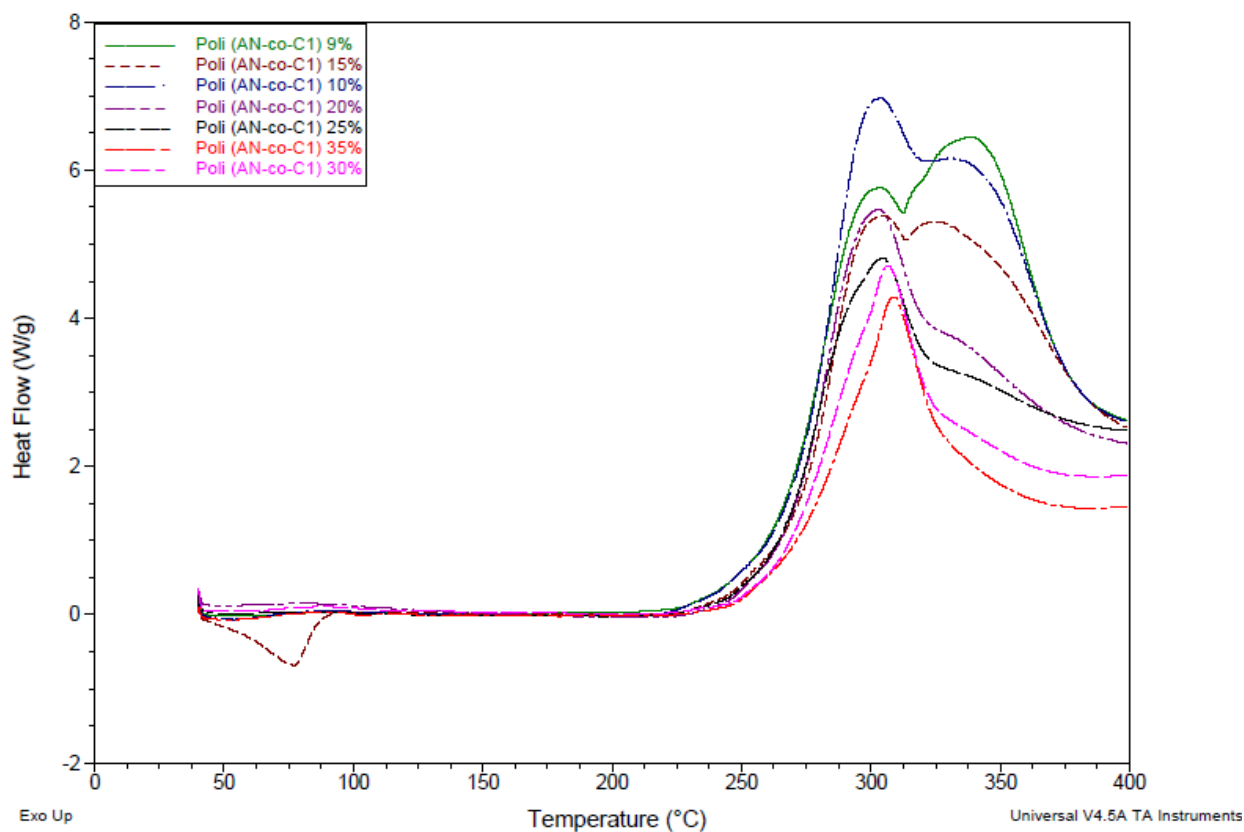


Figura 6.6- Termograma da primeira série de P(AN-co-C1)

Na tabela 6.7 encontra-se o resumo dos valores obtidos em cada termograma individual, usando tanto a integração linear como a sigmoideal.

Tabela 6.7- Resultados obtidos da análise de DSC para cada termograma individual da 1ª série de P(AN-co-C1)

Amostra AN/C1 (w/w)	T _{on-set} (I.Linear) (°C)	T _{máx} (I.Linear) (°C)	Entalpia Específica (I.Linear) (J/g)	T _{on-set} (I.Sigmoidal) (°C)	T _{máx} (I.Sigmoidal) (°C)	Entalpia Específica (I.Sigmoidal) (J/g)	Massa (mg)
91/9	266,11	301,57	5293	268,25	300,80	5531	2,44
90/10	270,34	301,52	4882	267,42	300,33	5190	2,94
85/15	271,72	301,56	3849	268,62	299,56	4062	2,70
80/20	269,03	301,95	3103	266,29	298,88	3045	2,29
75/25	266,39	302,92	2434	262,34	301,33	2363	2,66
70/30	270,42	306,04	2054	266,49	305,52	1950	2,63
65/35	278,54	208,76	1855	275,74	307,62	1825	2,24

No termograma da Figura 6.6, verifica-se que, em polímeros com menores percentagens de C1, é possível observar a separação das reações de desidrogenação e ciclização. Este facto pode-se dever à possível ocorrência de polimerização em bloco. Como referido na secção 3.3.1, o AN tem maior tendência a homopolimerizar pelo que a incorporação de monómeros de C1 na cadeia polimérica é mais dificultada. Uma outra hipótese é a existência de contaminação nos frascos utilizados na polimerização.

Em termos de entalpia específica, quanto maior a percentagem de C1 na cadeia polimérica, menor é a entalpia específica. Com o aumento da incorporação de C1 na cadeia, o alinhamento das cadeias poliméricas é dificultado, tornando-se o polímero mais amorfo.

De modo a validar os valores obtidos na primeira série polimerizou-se uma segunda série de polímeros de P(AN-co-C1). O termograma destes polímeros encontra-se representado na Figura 6.7.

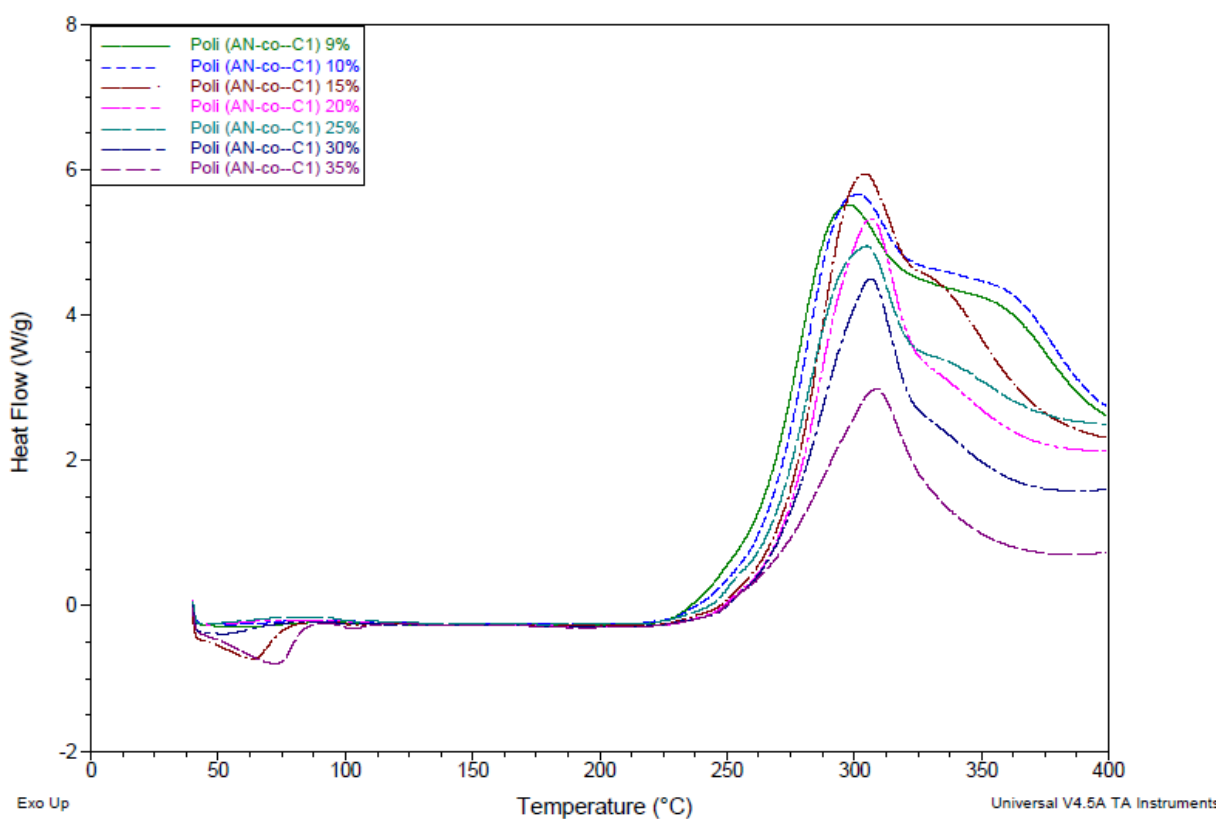


Figura 6.7- Termograma da segunda série de polímeros de P(AN-co-C1)

Na Tabela 6.8 encontra-se o resumo dos valores obtidos em cada termograma individual usando tanto a integração linear como a sigmoideal.

Tabela 6.8- Resultados obtidos da análise de DSC para cada termograma individual da 2ª série de P(AN-co-C1)

Amostra AN/C1 (w/w)	T _{on-set} (I.Linear) (°C)	T _{máx} (I.Linear) (°C)	Entalpia Específica (I.Linear) (J/g)	T _{on-set} (I.Sigmoidal) (°C)	T _{máx} (I.Sigmoidal) (°C)	Entalpia Específica (I.Sigmoidal) (J/g)	Massa (mg)
91/9	262,27	295,04	3916	258,33	293,54	4171	2,82
90/10	266,14	298,38	3897	262,16	296,48	4195	2,99
85/15	272,68	302,73	3446	269,39	301,20	3624	2,74
80/20	271,74	305,65	2649	268,34	304,27	2572	2,72
75/25	266,96	303,55	2554	262,33	297,22	2562	2,42
70/30	268,97	306,4	2208	265,36	304,80	2129	2,31
65/35	263,66	308,7	1699	206,63	306,68	1629	2,84

O termograma da segunda série de polímeros (Fig. 6.7) tem um comportamento semelhante ao da Fig.6.6. Contudo, a reação de desidrogenação na segunda série de polímeros não é tao evidente nos polímeros com menor percentagem de C1 como era na primeira série.

É novamente evidente que quanto maior a percentagem de C1 na cadeia polimérica, menor é a entalpia específica.

6.2.2. Análise por FTIR

Na análise de FTIR do polímero P(AN-co-C1) foi determinada a percentagem de C1 através de um método desenvolvido no *software Spectrum*. Neste método, pretende-se determinar a percentagem de C1 a partir da razão do pico CO sobre o pico CN. No anexo 10.4, encontra-se mais detalhado este método.

Na Figura 6.8 apresenta-se o espectro de FTIR para a primeira série de polímeros de P(AN-co-C1).

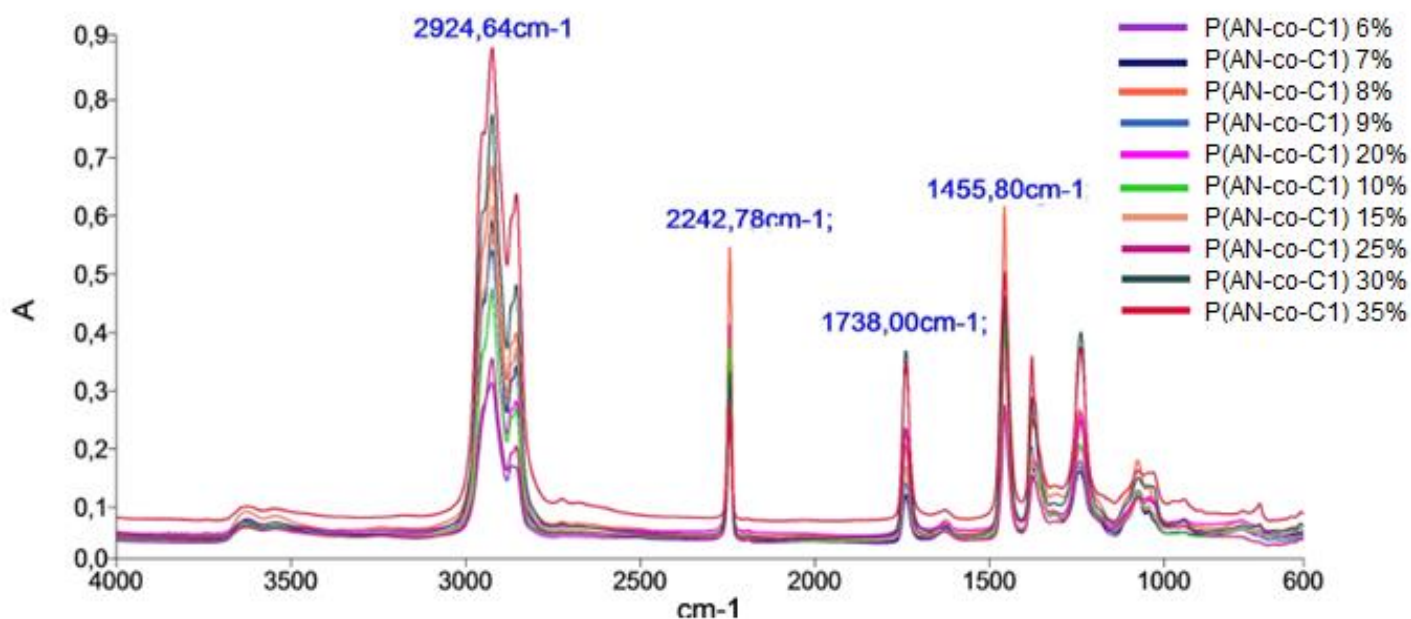


Figura 6.8- Espetros de FTIR da primeira série P(AN-co-C1)

Cada filme de P(AN-co-C1) foi lido em quatro posições diferentes, sendo que o valor da percentagem de C1 no polímero corresponde à média dessas leituras. Na Tabela 6.9 compara-se a percentagem de C1 utilizada na mistura de monómeros com a percentagem obtida no copolímero pelo método utilizado, para cada polímero sintetizado.

Tabela 6.9 Valores obtidos pelo método de determinação da percentagem de C1 para os polímeros da 1ª série P(AN-co-C1)

AN/C1 (w/w)	94/6	93/7	92/8	91/9	90/10	85/15	80/20	75/25	70/30	65/35
% C1 na mistura MB	6,01	6,94	7,96	9,06	9,99	14,97	19,92	24,76	30,03	35,70
% C1 real	2,76	2,99	3,25	3,53	3,53	4,58	5,55	6,70	8,00	9,41

A partir dos dados apresentados na Tabela 6.9 construiu-se um gráfico (Fig. 6.9) em que se estuda a linearidade da percentagem de C1 na mistura de monómeros em função da percentagem de C1 na cadeia polimérica, determinada pelo método.

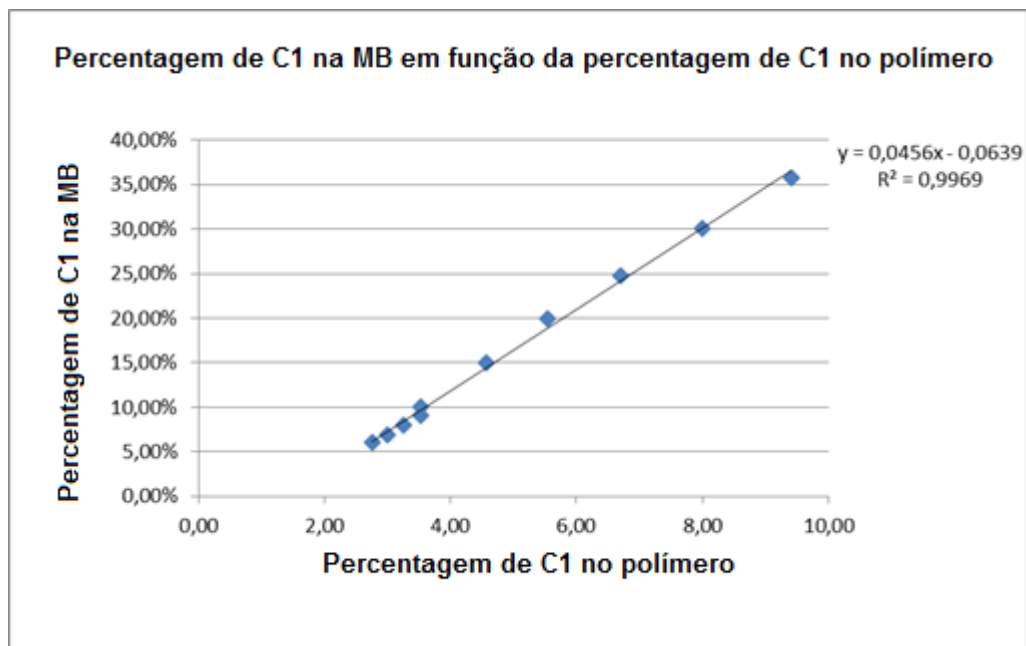


Figura 6.9- Gráfico da percentagem de C1 na MB em função da percentagem de C1 real determinada pelo método desenvolvido

Como é possível verificar a partir da Fig. 6.9, existe uma relação de linearidade entre as percentagens de C1 na MB e de C1 real presente na cadeia polimérica. Os resultados que se encontram na Tabela 6.9 comprovam mais uma vez que o AN tem maior tendência para homopolimerizar do que para incorporar C1 na cadeia polimérica.

O mesmo estudo foi efetuado para os polímeros produzidos na segunda série de P(AN-co-C1). Uma vez que as percentagens de 6 a 9 % (w/w) de monómero de C1 adicionada à mistura de monómeros se encontram muito próximas, resolveu-se excluir os três primeiros pontos, sendo que esta segunda série se inicia com uma percentagem de 9 % (w/w) na mistura de monómeros. Na Figura 6.10 encontra-se o espectro de FTIR para a segunda série de polímeros.

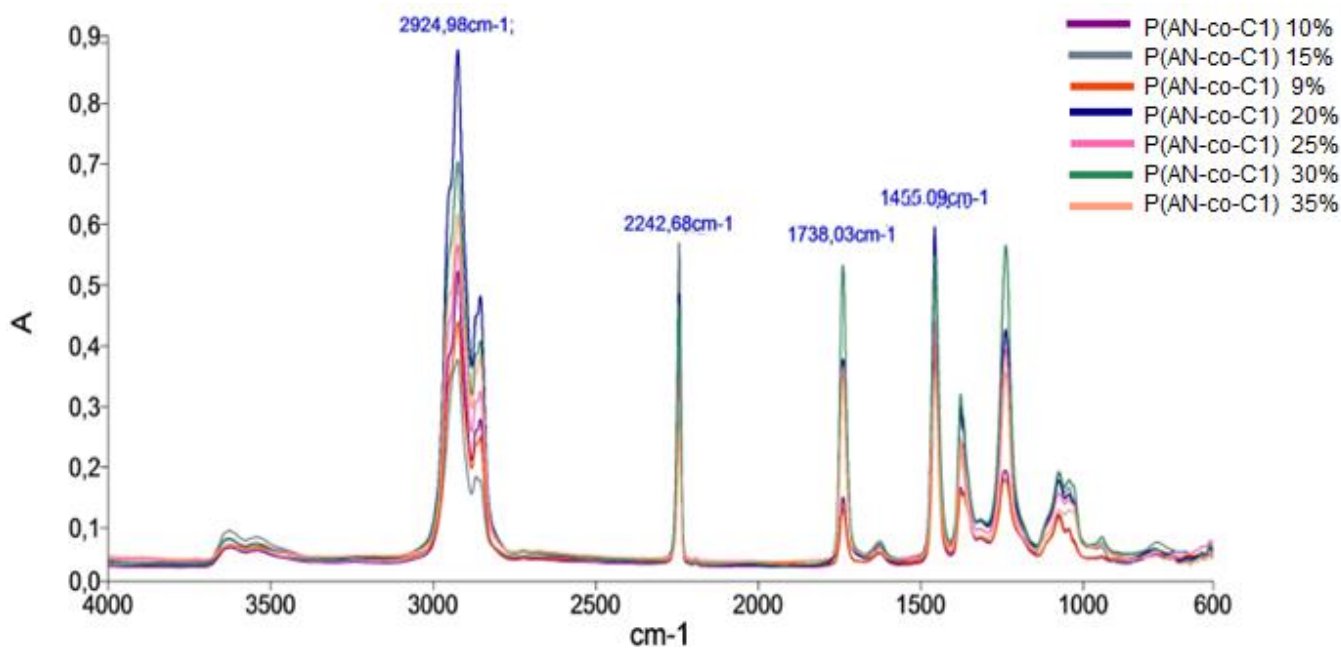


Figura 6.10- Espectro FTIR segunda série de polímeros P(AN-co-C1)

De seguida, foram obtidos os valores da percentagem de C1 presente no polímero através do método de determinação da percentagem de C1, estando esses valores representados na Tabela 6.10.

Tabela 6.10- Valores obtidos pelo método de determinação da percentagem de C1 para os polímeros da 2ª série P(AN-co-C1)

AN/C1 (w/w)	91/9	90/10	85/15	80/20	75/25	70/30	65/35
% C1 na mistura MB	9,19	9,99	15	20,02	25,02	30,04	35,02
% C1 real	3,13	3,41	5,10	5,81	6,94	7,95	9,47

Na Figura 6.11 apresenta-se um gráfico que corresponde à relação entre a percentagem de C1 na MB e a percentagem de C1 determinada a partir do método desenvolvido para a determinação de C1.

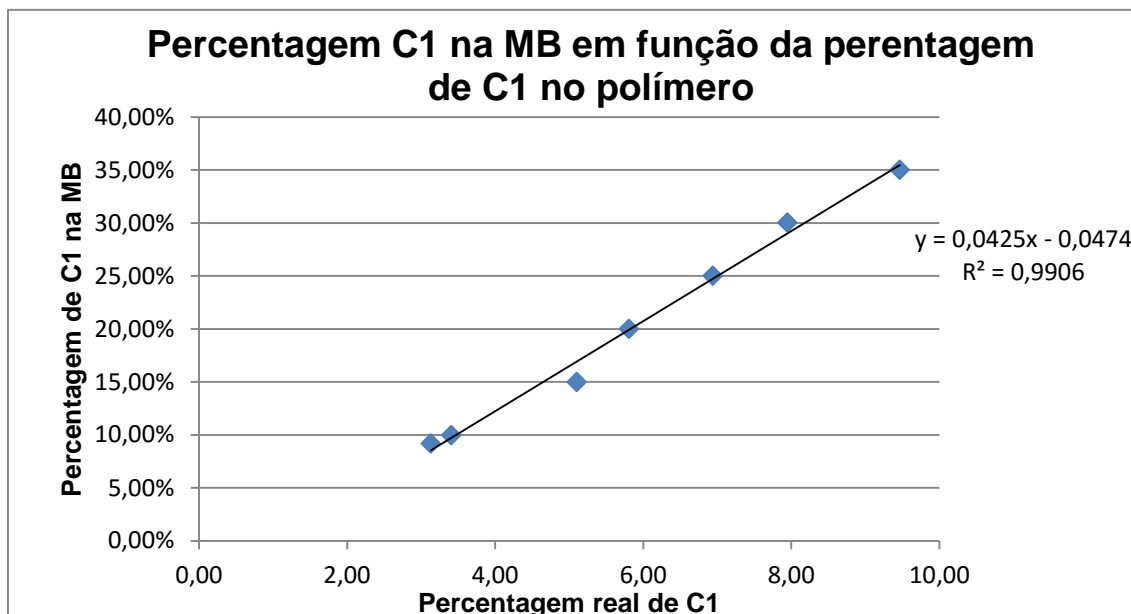


Figura 6.11- Gráfico da percentagem de C1 na MB em função da percentagem de C1 real determinada pelo método desenvolvido

Na Fig. 6.11, verifica-se novamente uma relação de linearidade entre as percentagens de C1 na MB e de C1 real presente na cadeia polimérica. Os valores obtidos não se afastam muito dos valores obtidos na primeira série produzida de P(AN-co-C1).

6.2.3. Comparação de Métodos

Neste capítulo, é realizado um tratamento estatístico relativamente aos resultados obtidos a partir da caracterização P(AN-co-C1) por DSC e FTIR.

Os resultados utilizados para a análise estatística efetuada foram os obtidos para a T_{on-set} segundo a integração sigmoidal.

Tabela 6.11- Tratamento estatístico dos resultados obtidos para análise de DSC para o P(AN-co-C1)

AN/C1 (w/w)	91/9	90/10	85/15	80/20	75/25	70/30	65/35
1ª Série	268,25	267,42	268,62	266,29	262,34	266,49	275,74
2ª Série	258,33	262,16	269,39	268,34	262,33	265,36	206,63
Média	263,29	264,79	269,005	267,315	262,34	265,93	241,19
σ	7,01	3,72	0,54	1,45	0,01	0,80	48,87
CV	2,66	1,40	0,20	0,54	0,00	0,30	20,26

Da análise da Tabela 6.11, verifica-se uma irregularidade de valores na primeira série. Relativamente à segunda série, apenas um valor está fora da tendência do aumento da T_{on-set} com o aumento do teor de C1 no polímero. Ou seja, quanto maior o teor de C1 no polímero, maior será a temperatura de início da ciclização. Em termos de análise estatística, verifica-se uma boa homogeneidade de valores entre séries, à exceção do polímero com um teor de 35% (w/w) de C1.

Tabela 6.12- Tratamento estatístico dos resultados obtidos para análise de FTIR para o P(AN-co-C1)

AN/C1 (w/w)	91/9	90/10	85/15	80/20	75/25	70/30	65/35
1ª Série	3,53	3,53	4,58	5,55	6,70	8,00	9,41
2ª Série	3,13	3,41	5,10	5,81	6,94	7,95	9,47
Média	3,33	3,47	4,84	5,68	6,82	7,98	9,44
σ	0,28	0,08	0,37	0,18	0,17	0,04	0,04
CV	8,49	2,45	7,60	3,24	2,49	0,44	0,45

Da análise da Tabela 6.12, verifica-se, em ambas as séries, que quanto maior a quantidade de C1 na MB, maior o teor de C1 no polímero. Em relação ao coeficiente de variação, este revela que há uma baixa dispersão de resultados, o que indica uma elevada precisão do método.

Em suma, na análise de DSC, verifica-se que, com o aumento da quantidade de C1 na MB e consequente aumento do teor de C1 no polímero, como se constata pela análise por FTIR, maior é a temperatura de início da reação de ciclização. Assim sendo, ambas as técnicas de análise, DSC e FTIR, podem ser correlacionadas e permitem uma boa caracterização do P(AN-co-C1).

6.3. Poli(Acrilonitrilo-co-C2)

Neste estudo procurou-se caracterizar o polímero P(AN-co-C2) através de três métodos de análise diferente, DSC, FTIR e titulação potenciométrica.

O polímero foi sintetizado a 60°C com um tempo de reação de cerca de duas horas e trinta minutos. Foram polimerizados vários polímeros com diferentes percentagens de monómeros de AN e C2 e produzidas três séries deste polímero. A Tabela 6.13 esquematiza as razões estequiométricas de cada polímero produzido, de acordo com as diferentes percentagens de monómeros de AN e C2.

Tabela 6.13- Razões estequiométricas dos copolímeros de P(AN-co-C2)

AN/C2 (w/w)	99,5/0,5	99/1	98,5/1,5	98/2	97,5/2,5	97/3	96,5/3,5	99/4
DIW2/MB (mol/mol)	8,83	8,81	8,79	8,77	8,75	8,73	8,71	8,70
CE/MB (mol/mol)	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046
CD/MB (mol/mol)	0,0334	0,0334	0,0333	0,0332	0,0331	0,0331	0,0330	0,0329
OA/MB (mol/mol)	0,0420	0,0419	0,0419	0,0418	0,0417	0,0416	0,0415	0,0414

6.3.1. Análise por DSC

Na Figura 6.12 apresenta-se o termograma da primeira série de polímeros de P(AN-co-C2).

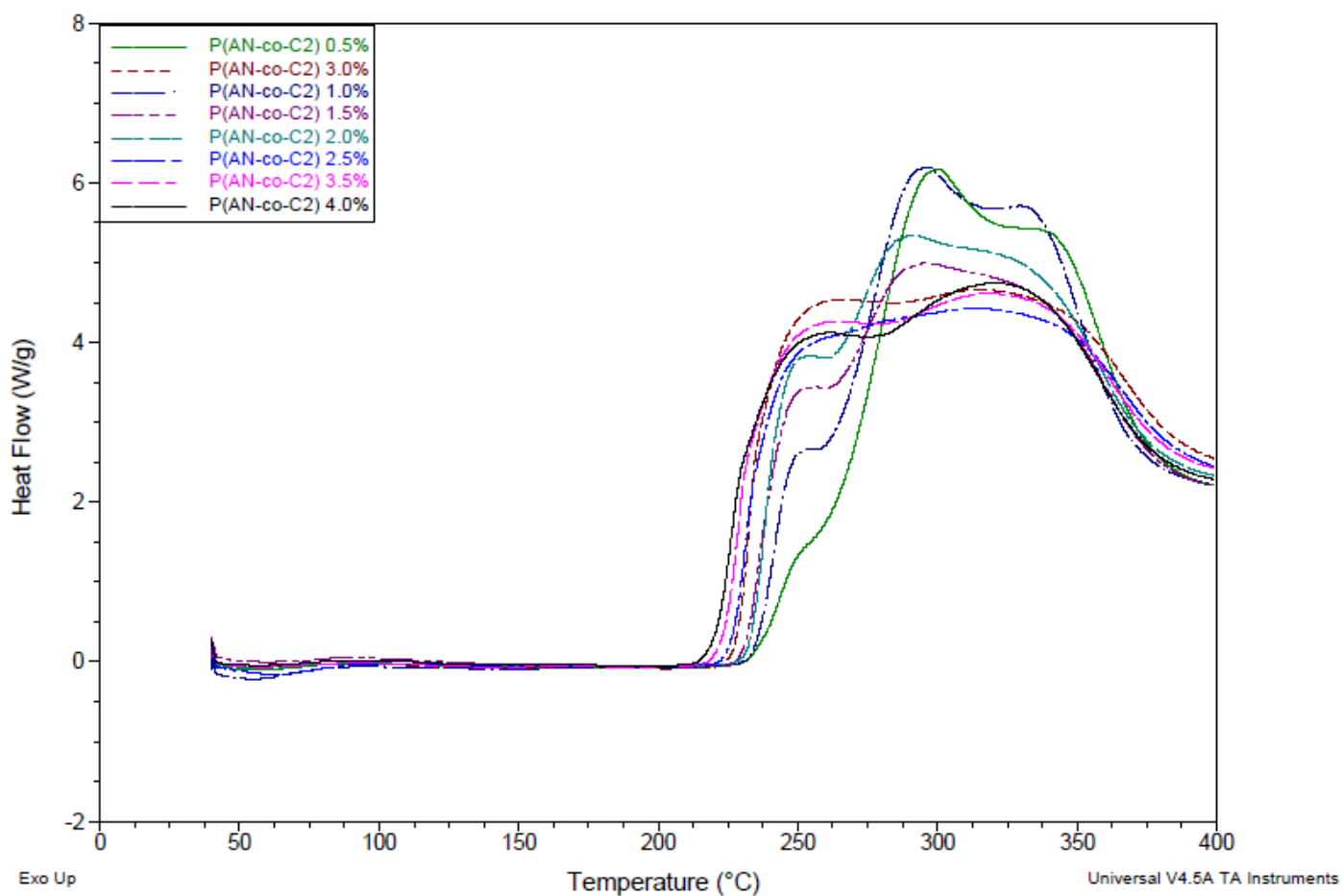


Figura 6.12- Termograma da primeira série de polímeros de P(AN-co-C2)

Na tabela 6.14 encontram-se os valores obtidos em cada termograma.

Tabela 6.14- Análise térmica da primeira série de P(AN-co-C2)

Amostra	T _{on-set}	T _{máx}	Entalpia	T _{on-set}	T _{máx}	Entalpia	Massa
AN/C2	(I.Linear)	(I.Linear)	Específica	(I.Sigmoidal)	(I.Sigmoidal)	Específica	(mg)
(w/w)	(°C)	(°C)	(I.Linear)	(°C)	(°C)	(I.Sigmoidal)	
			(J/g)			(J/g)	
99,5/0,5	257,43	298,53	5100	255,20	296,41	5078	2,47
99/1	236,67	294,68	5355	235,05	292,28	5354	2,30
98,5/1,5	232,34	291,47	4957	231,03	288,40	4999	2,66
98/2	234,20	288,03	5327	233,19	285,54	5309	2,74
97,5/2,5	227,38	258,08	4876	226,48	252,54	4616	2,74
97/3	229,03	257,85	5310	228,39	253,61	4970	2,72
96,5/3,5	224,3	256,15	5160	223,49	252,38	4878	2,79
96/4	221,27	254,70	5294	220,59	251,79	4988	2,97

Do termograma representado na Figura 6.12 é possível observar que quanto maior a quantidade de C2 na cadeia polimérica, menor é a temperatura de início da reação de ciclização. Isto é, quanto maior a quantidade de C2 no polímero maior será a quantidade de grupos funcionais e assim maior será a probabilidade destes grupos interagirem com os grupos nitrilo o que implica uma diminuição da energia de ativação para a ciclização. É possível verificar que para quantidades menores de C2 no polímero maior será a temperatura de início do processo de ciclização (Morgan, 2005). Esta propriedade motiva a sua proposta na literatura como monómero participante na composição de polímeros adequados para precursores de fibras de carbono.

Na Figura 6.13 apresenta-se a segunda série do polímero P(AN-co-C2).

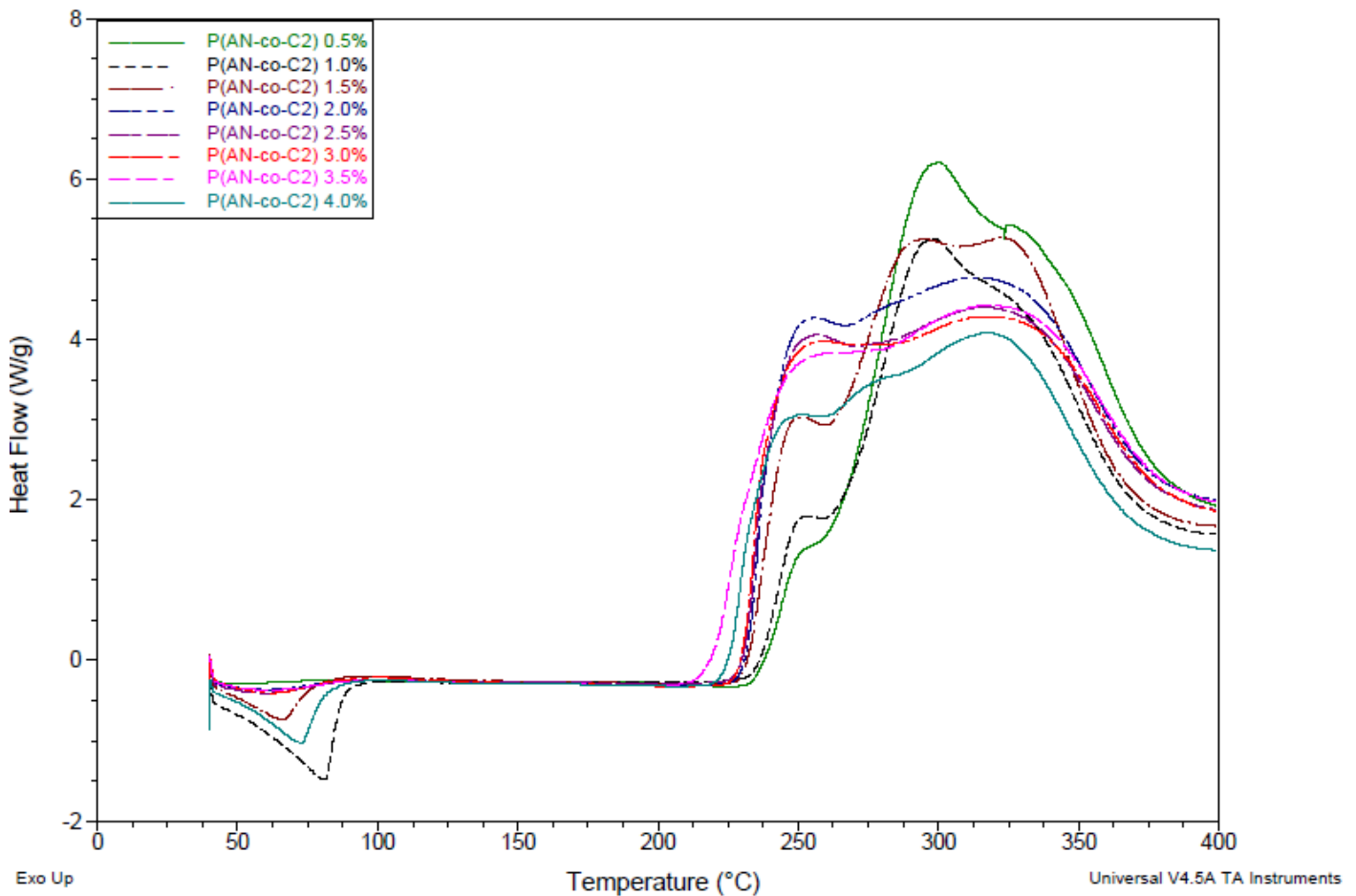


Figura 6.13- Termograma da segunda série de polímeros de P(AN-co-C2)

Na tabela 6.15 encontram-se os valores obtidos em cada termograma.

Tabela 6.15- Análise térmica da segunda série de P(AN-co-C2)

Amostra AN/C2 (w/w)	T _{on-set} (I.Linear) (°C)	T _{máx} (I.Linear) (°C)	Entalpia Específica (I.Linear) (J/g)	T _{on-set} (I.Sigmoidal) (°C)	T _{máx} (I.Sigmoidal) (°C)	Entalpia Específica (I.Sigmoidal) (J/g)	Massa (mg)
99.5/0,5	237,19	297,19	5139	235,72	295,27	5117	2,19
99/1	235,97	293,49	5029	234,56	291,54	4926	2,46
98,5/1,5	235,57	285,65	5877	234,87	284,38	5615	2,35
98/2	233,08	284,86	4680	232,43	255,79	4377	2,70
97,5/2,5	222,13	284,50	4939	220,59	280,01	4956	2,68
97/3	217,84	309,45	5444	216,07	302,37	5434	2,71
96,5/3,5	212,66	265,56	4954	210,58	256,03	4829	2,71
96/4	210,18	311,00	5277	207,68	252,87	5328	2,32

No termograma representado na Figura 6.13 verifica-se que o P(AN-co-C2) com uma percentagem de 3,5% de C2 inicia primeiro a reação de ciclização do que o P(AN-co-C2) com 4% de C2, esta constatação deve-se ao pico endotérmico na zona dos 80°C que corresponde à ebulição do álcool utilizado na lavagem do polímero que não foi totalmente evaporado durante a secagem do polímero.

De seguida na Figura 6.14 apresenta-se o termograma da terceira série de P(AN-co-C2) bem como a Tabela 6.16 com os valores obtidos de cada termograma individual.

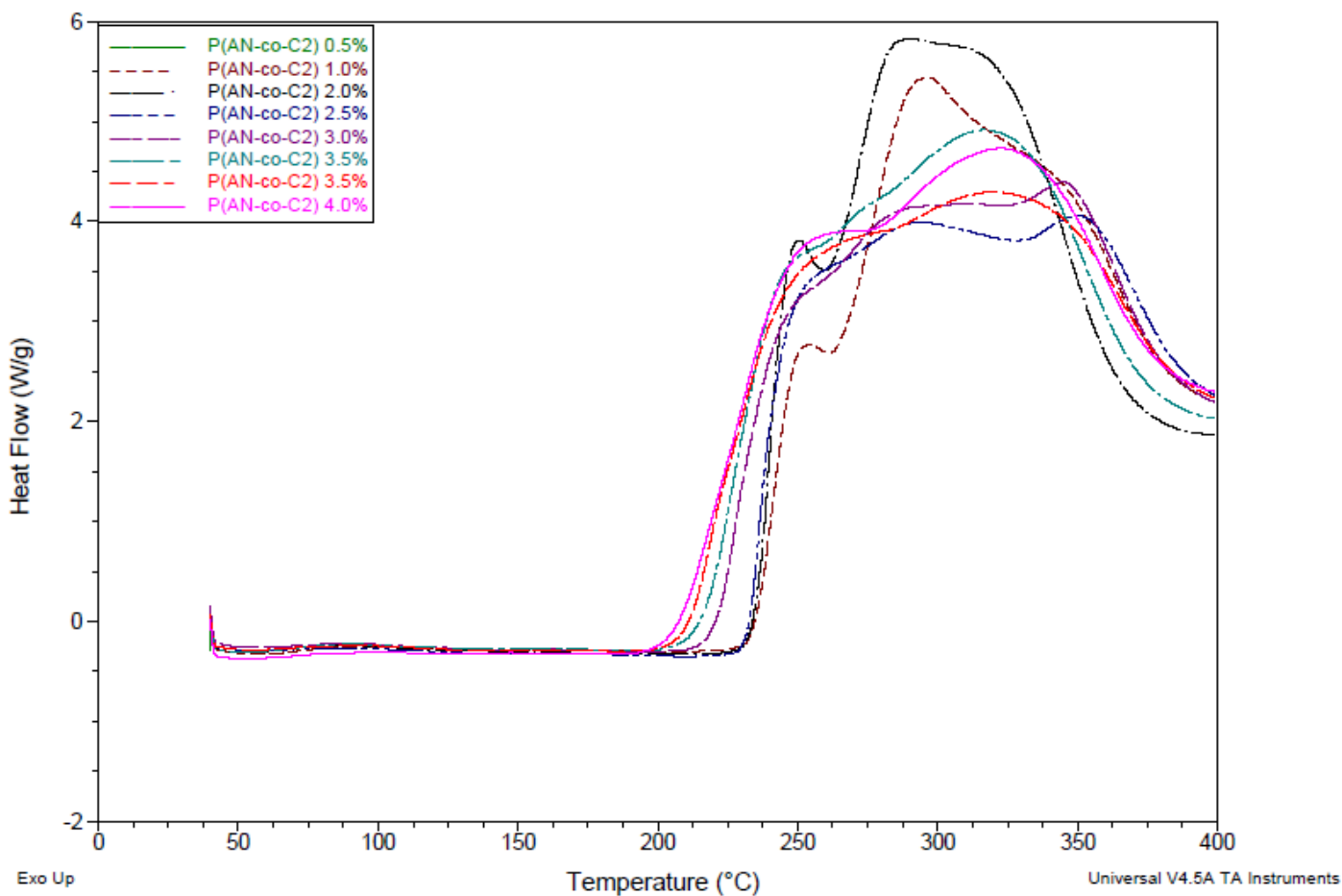


Figura 6.14- Termograma da terceira série de polímeros de P(AN-co-C2)

Tabela 6.16 Análise térmica da terceira série de P(AN-co-C2)

Amostra	T _{on-set}	T _{máx}	Entalpia	T _{on-set}	T _{máx}	Entalpia	Massa
AN/C2	(I.Linear)	(I.Linear)	Específica	(I.Sigmoidal)	(I.Sigmoidal)	Específica	(mg)
(w/w)	(°C)	(°C)	(I.Linear)	(°C)	(°C)	(I.Sigmoidal)	
			(J/g)			(J/g)	
99,5/0,5	258,36	298,81	5270	256,31	296,49	5234	2,34
99/1	236,94	297,35	4464	235,87	294,94	4320	2,62
98,5/1,5	232,77	293,02	5322	231,63	289,37	5336	2,96
98/2	232,17	252,87	5465	231,64	252,68	5116	2,82
97,5/2,5	231,26	254,14	5142	230,84	252,04	4771	2,58
97/3	230,74	255,20	5142	230,29	252,22	4808	2,44
96,5/3,5	220,53	255,51	5148	219,18	252,19	5105	2,64
96/4	225,53	313,39	4611	224,86	308,48	4413	2,72

A terceira série de P(AN-co-C2) tem um comportamento esperado, ou seja polímeros com maior percentagem de C2 têm temperaturas de início de ciclização menores do que os polímeros com maior percentagem de C2.

6.3.2. Análise por FTIR

O P(AN-co-C2) foi analisado por espectroscopia de infravermelho para a determinação da percentagem de C2 foram desenvolvidos dois métodos, um por análise de ATR e outro por FTIR. Os dois métodos encontram-se descritos no anexo 10.5 e 10.6, respetivamente. A determinação da percentagem de C2 baseia-se em uma proporção (Anexo 10.6.2) que utiliza a razão entre o pico do CO (banda 1660-1745 cm⁻¹) sobre o pico do CN (banda 2243-2261 cm⁻¹). Previamente foi realizado um estudo com o polímero P em que se usou o valor médio da razão dos picos CO/CN e visto que essa média corresponde a um valor específico de percentagem de C2, assim ao calcular a razão de picos dos espectros obtidos e aplicando o cálculo por proporção determina-se a percentagem de C2 que o polímero contém. Os filmes produzidos foram lidos quatro vezes, e o valor de CO/CN utilizado corresponde à média das quatro leituras.

A Figura 6.15 apresenta o espectro FTIR para o polímero de primeira série de P(AN-co-C2), a Tabela 6.17 representa os valores obtidos da análise dos espectros tendo em consideração a percentagem de C2 na mistura de monómeros (MB) e a razão entres os picos CO e CN bem como da percentagem de C2 calculada segundo o método referido anteriormente.

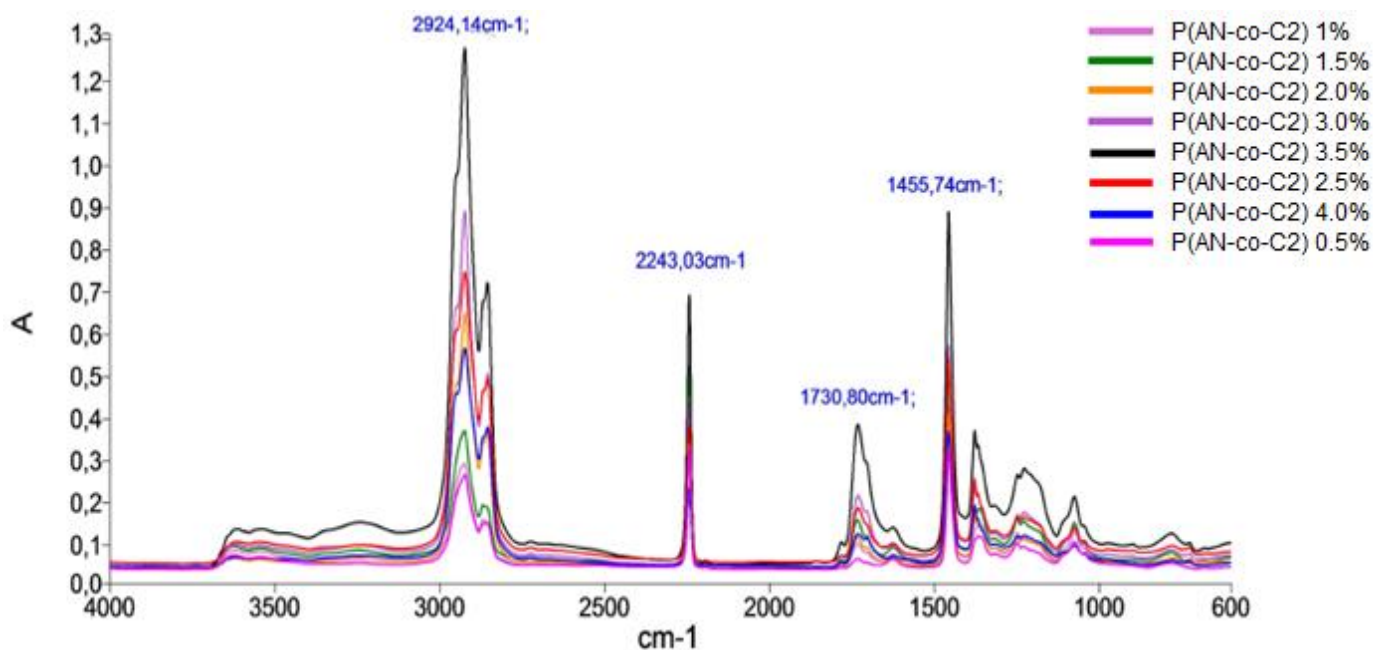


Figura 6.15- Espetro FTIR para a primeira série de P(AN-co-C2)

Tabela 6.17- Valores obtidos do Espetro FTIR para a 1ª série de P(AN-co-C2)

AN/C2 (w/w)	99,5/0,5	99/1	98,5/1,5	98/2	97,5/2,5	97/3	96,5/3,5	96/4
% C2 na mistura MB	0,52	0,98	1,49	1,99	2,57	2,95	3,44	4,17
CO/CN	0,089	0,156	0,245	0,278	0,411	0,463	0,531	0,584
%C2 real	0,84	1,74	2,30	2,61	3,86	4,36	4,99	5,49

Os valores obtidos para a percentagem de C2 no polímero, fazendo o cálculo a partir da média da razão de alturas dos picos CO sobre CN revelam que o polímero tem maior tendência a incorporar o monómero C2 que o AN, como foi comprovado na secção 3.1.2. Também através da Tabela 6.17 é possível verificar o valor crescente da razão dos picos CO sobre CN, em conformidade com a percentagem C2 na mistura de MB e a percentagem C2 no polímero.

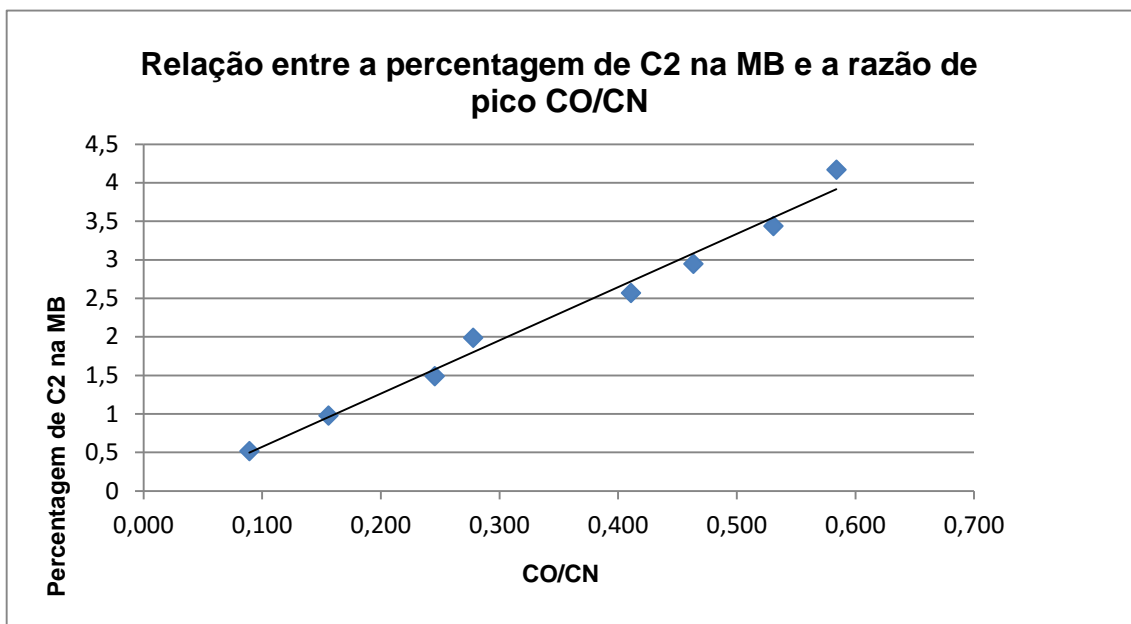


Figura 6.16- Relação entre a porcentagem de C2 na MB e a razão de pico CO/CN (1ªSérie)

Como observado na Figura 6.16, a relação entre a porcentagem de C2 na MB e a razão de picos tem uma linearidade quase perfeita. O aumento da porcentagem de C2 provoca o aumento entre a razão de picos, uma vez que a banda correspondente ao grupo CO, grupo característico dos ácidos carboxílicos, aumenta à medida que aumenta a quantidade de C2 presente na MB.

A Figura 6.17 e Tabela 6.18 representam o espectro da segunda série de polímeros P(AN-co-C2) e os respectivos valores obtidos.

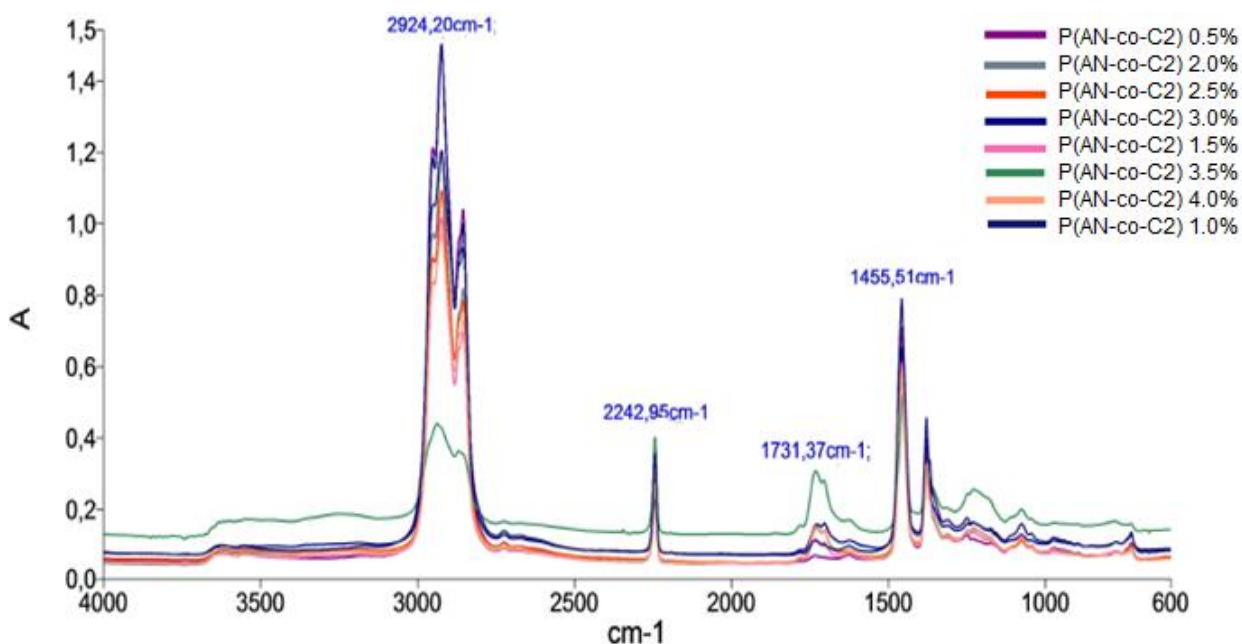


Figura 6.17- Espetro FTIR para amostras de polímeros da segunda série do P(AN-co-C2)

O espectro correspondente ao P(AN-co-C2) com 3,5% de C2 não se encontra na mesma linha de base que os restantes espectros pelo que parece que a aparente maior intensidade do pico na zona dos 1731 cm^{-1} apenas se deve à escala deste espectro.

Tabela 6.18- Valores obtidos do Espetro FTIR para a 2ª série de P (AN-co-C2)

AN/C2 (w/w)	99,5/0,5	99/1	98,5/1,5	98/2	97,5/2,5	97/3	96,5/3,5	96/4
% C2 na mistura MB	0,52	0,93	1,44	2,05	2,68	2,95	3,45	4,21
CO/CN	0,089	0,15	0,246	0,457	0,533	0,550	0,680	0,461
%C2 real	0,84	1,41	2,31	4,60	5,01	5,17	6,40	4,30

Verifica-se novamente a maior tendência do polímero em incorporar o monómero C2 em relação ao AN já observada na primeira série com a exceção do polímero com 4% (w/w) C2. Na Figura 6.18 apresenta-se o gráfico que relaciona a percentagem de C2 adicionada à MB com a razão de picos.

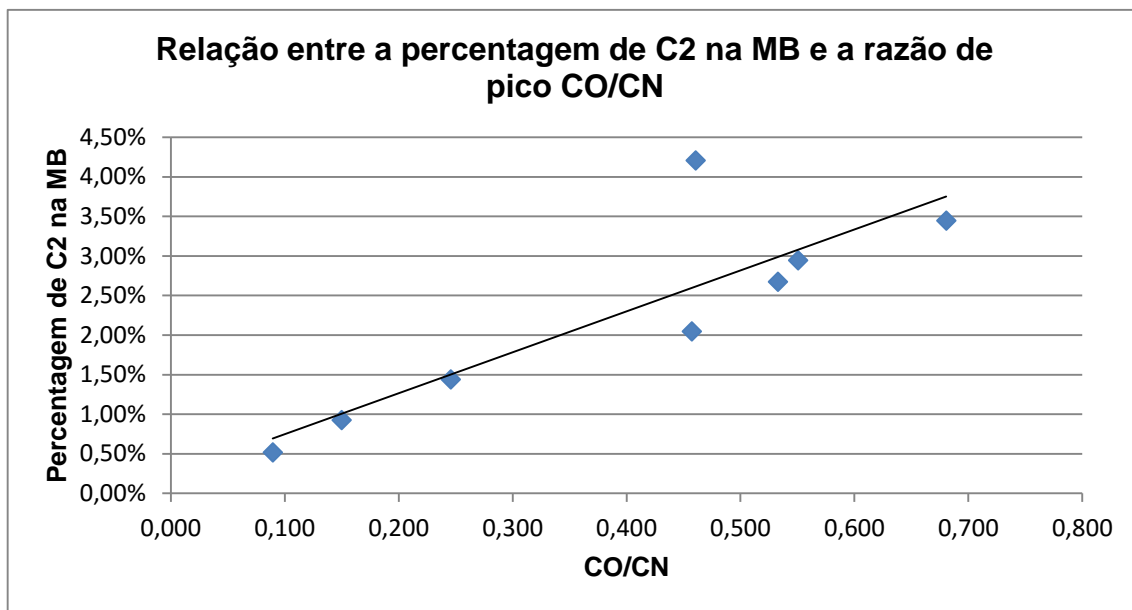


Figura 6.18- Relação entre a porcentagem de C2 na MB e a razão de pico CO/CN (2ª Série)

Nesta série apenas um ponto se afasta do que é esperado, como pode ser observado na Tabela 6.18. Este facto pode dever-se a contaminações no frasco utilizado para a polimerização.

Por fim, a Figura 6.19 e tabela 6.19 correspondem ao espectro FTIR da terceira série de P(AN-co-C2).

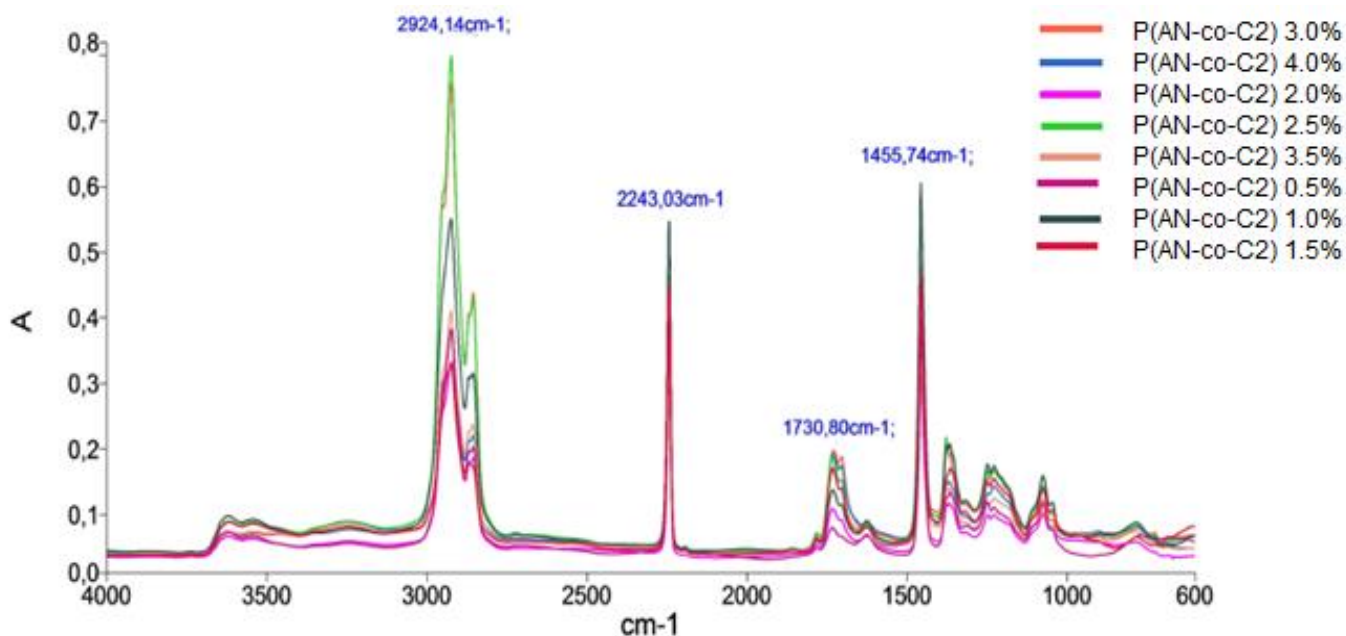


Figura 6.19- Espectro FTIR para amostras de polímeros da 3ª série do P(AN-co-C2)

Tabela 6.19 Valores obtidos do Espectro FTIR para a terceira série de P (AN-co-C2)

AN/C2 (w/w)	99,5/0,5	99/1	98,5/1,5	98/2	97,5/2,5	97/3	96,5/3,5	96/4
% C2 na mistura MB	0,57	0,98	1,49	2,05	2,47	3,09	3,49	3,98
CO/CN	0,125	0,198	0,328	0,297	0,344	0,527	0,535	0,626
%C2 real	1,18	1,86	3,08	2,79	3,23	4,95	5,03	5,89

A Figura 6.20 apresenta o gráfico que relaciona a percentagem de C2 adicionada à MB com a razão de picos.

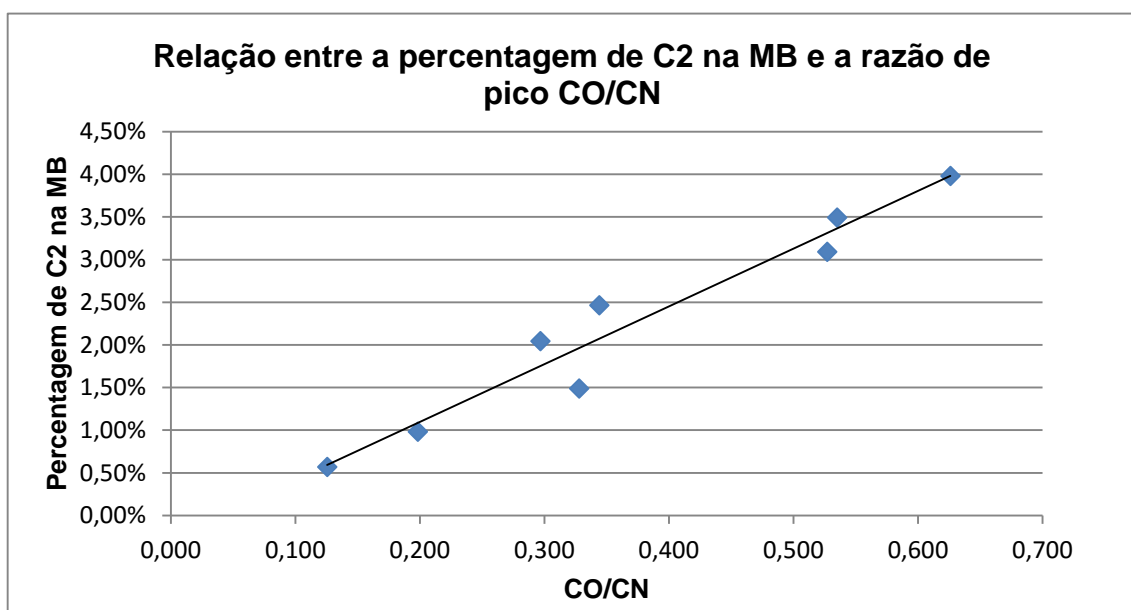


Figura 6.20- Relação entre a %C2 na MB e a razão de pico CO/CN (3ªSérie)

Nesta série é ainda mais evidente a oscilação da linearidade da percentagem de C2 em relação aos valores de razão de alturas de pico, em que dois pontos se desviam mais do que é previsto.

6.3.3. Titulação Potenciométrica

Como já foi referido anteriormente, apenas foi aplicada a análise de titulação potenciométrica ao P(AN-co-C2). O carácter ácido do C2 permite dosear a sua presença na estrutura polimérica por titulação ácido-base. Neste estudo foram tituladas as três séries de polímeros anteriormente apresentados. Pela Equação 5.1 é possível determinar a percentagem de C2 que cada polímero. Nas Tabelas 6.20,6.21 e 6.22 encontram-se os resultados obtidos de percentagem de C2 para cada polímero nas três séries.

Tabela 6.20- Percentagem de C2 determinada por Titulação Potenciométrica para a primeira série de P(AN-co-C2)

AN/C2 (w/w)	99,5/0,5	99/1	98,5/1,5	98/2	97,5/2,5	97/3	96,5/3,5	96/4
% C2 na MB	0,52	0,98	1,49	1,99	2,57	2,95	3,44	4,17
%C2 determinada por titulação potenciométrica	0,49	1,44	1,88	2,70	1,81	3,20	3,30	4,81

Tabela 6.21- Percentagem de C2 determinada por Titulação Potenciométrica para a segunda série de P(AN-co-C2)

AN/C2 (w/w)	99,5/0,5	99/1	98,5/1,5	98/2	97,5/2,5	97/3	96,5/3,5	96/4
% C2 na MB	0,52	0,93	1,44	2,05	2,68	2,95	3,45	4,21
%C2 determinada por titulação potenciométrica	0,33	1,37	1,08	1,90	5,76	1,06	2,11	2,21

Tabela 6.22- Percentagem de C2 determinada por Titulação Potenciométrica para a terceira série de P(AN-co-C2)

AN/C2 (w/w)	99,5/0,5	99/1	98,5/1,5	98/2	97,5/2,5	97/3	96,5/3,5	96/4
% C2 na MB	0,57	0,98	1,49	2,05	2,47	3,09	3,49	3,98
%C2 determinada por titulação potenciométrica	1,07	1,76	3,22	2,51	2,98	1,13	4,68	5,90

Pela análise das Tabelas 6.20, 6.21 e 6.22, verifica-se que os valores da percentagem de C2 determinados pela titulação potenciométrica são muito oscilantes, não se conseguindo estabelecer uma relação entre eles e nem com os valores obtidos pelas análises de DSC e FTIR. É possível verificar pela análise das tabelas já anteriormente referidas que, na maioria dos casos, à exceção da 2ª série de polímeros (Tabela 6.21), há um incremento do teor de monómero de C2 na cadeia polimérica relativamente ao teor utilizado na mistura de monómeros, o que vem novamente confirmar o que foi referenciado na secção 3.3.2.

Contudo, o estudo referido no anexo 10.2 que revela que a análise por titulação potenciométrica para o polímero P tem resultados bastante concordantes entre eles e com valores muito próximos do valor expectável da percentagem de C2 que o polímero contém.

Os valores obtidos para as três séries de polímeros, produzidos em laboratório, poderão estar relacionados com o facto de não ser adicionado ao polímero uma solução inibidora como é adicionada ao polímero da fábrica. Assim, podem existir resíduos de monómeros que não sejam eliminados no processo de lavagem do polímero que podem promover o contínuo crescimento da cadeia polimérica.

6.3.4. Comparação de Métodos

Neste capítulo, apresenta-se um estudo estatístico de todas as técnicas utilizadas na caracterização do P(AN-co-C2), bem como uma comparação de métodos.

A Tabela 6.23 corresponde ao tratamento estatístico dos resultados de T_{on-set} obtidos no DSC utilizando a integração sigmoidal.

Tabela 6.23- Tratamento estatístico dos resultados obtidos da análise por DSC

AN/C2 (w/w)	99,5/0,5	99/1	98,5/1,5	98/2	97,5/2,5	97/3	96,5/3,5	96/4
1ª Série	255,20	235,05	231,03	233,19	226,48	228,39	223,49	220,59
2ª Série	235,72	234,56	234,87	232,43	220,59	216,07	210,58	207,68
3ª Série	256,31	235,87	231,63	231,64	230,84	230,29	219,18	224,86
Média	249,08	235,16	232,51	232,42	225,97	224,92	217,75	217,71
σ	11,58	0,66	2,07	0,78	5,14	7,72	6,57	8,94
CV	4,65	0,28	0,89	0,33	2,28	3,43	3,02	4,11

Como referido anteriormente, ao aumentar a quantidade de C2 na cadeia polimérica, menor é a temperatura de início da reação de ciclização. Na primeira série de polímeros, verifica-se essa mesma tendência, da temperatura diminuir com o aumento da composição de C2 na cadeia, à exceção dos polímeros com 2% (w/w) e 2,5% (w/w) de C2. Em relação à segunda série de polímeros, verificou-se a tendência da T_{on-set} diminuir com o aumento do monómero C2 na composição do polímero. Na terceira série constata-se o mesmo efeito, à exceção do polímero com uma composição de 4% (w/w) de C2.

Através do estudo estatístico, verifica-se uma baixa dispersão de valores, o que indica uma uniformidade nos resultados obtidos, pelo que esta análise mostra ser consistente.

Na Tabela 6.24 efetua-se o estudo estatístico em relação à análise de FTIR.

Tabela 6.24- Tratamento estatístico dos resultados obtidos da análise de FTIR

AN/C2 (w/w)	99,5/0,5	99/1	98,5/1,5	98/2	97,5/2,5	97/3	96,5/3,5	96/4
1ª Série	0,089	0,156	0,245	0,278	0,411	0,463	0,531	0,584
2ª Série	0,089	0,150	0,246	0,457	0,533	0,550	0,680	0,461
3ª Série	0,125	0,198	0,328	0,297	0,344	0,527	0,535	0,626
Média	0,101	0,168	0,273	0,344	0,429	0,513	0,582	0,557
σ	0,021	0,026	0,048	0,098	0,096	0,045	0,085	0,086
CV	20,58	15,57	17,45	28,58	22,32	8,78	14,59	15,39

Na primeira série de polímeros verifica-se uma linearidade de resultados, ou seja, a razão de pico CO/CN aumenta à medida que aumenta a composição de C2 na cadeia polimérica, o que é expetável, uma vez que, com o aumento de C2, a banda correspondente ao CO é mais

intensa. Relativamente, à segunda e terceira série, verifica-se uma maior dispersão de resultados.

O estudo estatístico permite concluir que há uma grande dispersão de resultados, pelo que não existe uma homogeneidade nos valores obtidos. Pode-se concluir que a análise de FTIR não é um método robusto para a caracterização do P(AN-co-C2).

Por fim, na Tabela 6.25 apresenta-se o estudo estatístico relativo à titulação potenciométrica.

Tabela 6.25- Tratamento estatístico dos resultados obtidos da análise de titulação potenciométrica

AN/C2 (w/w)	99,5/0,5	99/1	98,5/1,5	98/2	97,5/2,5	97/3	96,5/3,5	96/4
1ª Série	0,49	1,44	1,88	2,70	1,81	3,20	3,30	4,81
2ª Série	0,33	1,37	1,08	1,90	5,76	1,06	2,11	2,21
3ª Série	1,07	1,76	3,22	2,51	2,98	1,13	4,68	5,90
Média	0,63	1,52	2,06	2,37	3,52	1,80	3,36	4,31
σ	0,39	0,21	1,08	0,42	2,03	1,22	1,29	1,90
CV	61,80	13,65	52,49	17,64	57,70	67,67	38,24	44,02

A titulação potenciométrica revela-se ser um mau método para a caracterização do P(AN-co-C2) produzido em laboratório. Em todas as séries de polímeros verifica-se uma grande oscilação de valores. Os valores do coeficiente de variação (CV) são em média altos para todos os copolímeros, o que confirma a dispersão de valores.

Do cruzamento destas três análises, era expetável que, na análise por DSC, o aumento do teor de C2 na cadeia polimérica diminuísse a temperatura de iniciação (T_{on-set}) da reação de ciclização. Relativamente à análise por FTIR, era esperado que a razão CO/CN aumentasse com o teor de C2 e que pela análise por titulação potenciométrica os valores obtidos fossem menos oscilantes e mais concordantes entre si.

Em suma, o melhor método de caracterização do P(AN-co-C2) é o DSC. O DSC revela-se ser o método com resultados mais concisos nas três séries de polímeros, pelo que deve ser um método a ser empregue para a caracterização deste polímero. Relativamente aos resultados obtidos através da análise de FTIR, estes apresentam uma grande dispersão de valores pelo que o método desenvolvido para esta análise, revela-se um mau método para a caracterização dos polímeros. Por fim, a titulação potenciométrica revelou-se a análise com a maior dispersão de resultados das três análises realizadas. Assim, a caracterização do polímero aplicando esta análise não é possível dada a incoerência dos resultados obtidos. Contudo, mais resultados deverão ser compilados em trabalhos futuros para aumentar a significância dos resultados e permitir identificar valores estatisticamente anormais (*outliers*).

7. Conclusões

Este trabalho tem como objetivo cruzar diferentes métodos de análise, como DSC, FTIR e titulação potenciométrica, de modo a se conseguir uma caracterização quantitativa da composição monomérica dos copolímeros de AN. O desenvolvimento deste trabalho tem como intuito ter uma caracterização mais completa e robusta dos copolímeros produzidos na FISIFE, reforçando o controlo da qualidade dos polímeros.

A primeira parte dos trabalhos experimentais baseou-se na polimerização do AN, em determinar a melhor metodologia de polimerização a aplicar, definindo as condições de operação. De seguida foram realizados estudos de viscosimetria, uma vez que os polímeros obtidos tinham todos valores de NSP muito elevados, o que não permitia a sua dissolução nos solventes e por consequente não poderiam ser caracterizados pela análise de FTIR usando o método do filme. Assim, para se obter polímeros que fossem solúveis nos solventes foram alteradas várias condições de operação, tais como, temperatura, pH do meio, tempo de polimerização e proporções relativas de monómeros e aditivos, sendo que, só alterando esta última condição é que se obtiveram valores de NSP suficientemente baixos para que os polímeros se dissolvessem.

O PAN sintetizado neste trabalho serviu como ponto de partida. Através deste polímero definiu-se as condições de polimerização a aplicar para que os polímeros obtidos pudessem ser caracterizados pelos três métodos. O PAN foi caracterizado segundo os métodos de DSC e FTIR, servindo como branco para as análises dos dois outros polímeros.

Após definidas as proporções relativas de monómeros e aditivos que permitiam obter polímeros com viscosidades conducentes à sua dissolução em solventes, iniciou-se o processo de polimerização de P(AN-co-C1) e de P(AN-co-C2). Ambos os polímeros foram produzidos com diferentes composições de monómeros de AN e de C1 e C2, respetivamente.

No método de análise por DSC, os resultados obtidos para $T_{máx}$, T_{on-set} e entalpia específica (ΔH) podem ser determinados por dois métodos diferentes de integração: integração sigmoidal e linear. Ambos os métodos foram utilizados na caracterização dos polímeros. Contudo, o método sigmoidal é o que permite obter resultados com maior significado físico, uma vez que, a integração deste método compreende apenas os limites da curva de DSC ao contrário do método por integração linear em que os limites de integração estão frequentemente definidos de forma a que uma zona não englobada na curva, seja considerada nos cálculos deste método, como pode ser observado na Figura 6.4. Na interpretação dos termogramas das reações de decomposição térmica do PAN e dos seus comonómeros existe alguma controvérsia em termos da ordem das reações de ciclização e desidrogenação. Através da bibliografia consultada e referenciada, é considerado que primeiro ocorre a reação de ciclização e de seguida de desidrogenação sob atmosfera de ar (Fig. 6.2).

Primeiramente, realizou-se o cruzamento do método de análise por DSC e o método de FTIR para o P (AN-co-C1). O método por FTIR utilizado para a determinação da percentagem de C1 baseia-se na leitura em quatro posições diferentes do filme polimérico sendo que, o valor de percentagem de C1 é determinado pela média destes quatro valores. Do estudo do cruzamento destes dois métodos para a caracterização do P(AN-co-C1) verificou-se o mesmo comportamento para as diferentes percentagens de monómeros. Isto é, dos termogramas representados na Fig. 6.6 e Fig. 6.7 é possível observar que nas curvas dos polímeros com menor percentagem de C1 na MB uma maior discriminação das exotérmicas das reações de ciclização e de desidrogenação. Os polímeros com menor percentagem de C1 possuem na zona do gráfico que corresponde à reação de desidrogenação curvas mais acentuadas. Este facto pode-se dever à polimerização por bloco, ou seja, cadeias contínuas de sequências de monómeros AN-AN-AN e sequências de monómeros C1-C1-C1. Como referido na secção 3.3.1, este polímero tem maior tendência a incorporar moléculas de AN na sua cadeia do que moléculas de C1. Uma vez que as percentagens de C1 presentes na MB são reduzidas, a homopolimerização poderá predominar, podendo ser a razão para a existência de picos tão acentuados em polímeros com menor percentagem de C1 na MB. Ainda da análise de DSC, verifica-se que, com o aumento da incorporação da percentagem de C1 na cadeia polimérica, a entalpia específica tem tendência a diminuir, pois este fenómeno torna o polímero mais amorfo. Relativamente à análise por FTIR verifica-se que o método de caracterização desenvolvido é viável, como é possível observar na Fig. 6.8. A composição de C1 no polímero aumenta à medida que aumenta a percentagem de C1 na MB. Verifica-se ainda, a partir deste método, que, para ter percentagens razoáveis de C1 na cadeia polimérica é necessária a adição grandes percentagens de C1 (Tabela 6.9 e 6.10). Este facto comprova adicionalmente a maior tendência do polímero inserir preferencialmente moléculas de AN na sua cadeia polimérica em detrimento de moléculas de C1.

Relativamente ao P(AN-co-C2) verificou-se, através dos termogramas (Fig. 6.12, 6.13 e 6.14), uma redução da temperatura de ciclização com o aumento da percentagem de C2 no polímero. Este facto deve-se ao C2 ser constituído por grupos funcionais. A interação destes grupos com o grupo nitrilo promove a diminuição da energia de ativação e consequentemente da temperatura de ciclização. Com teores maiores de C2 na cadeia polimérica, maior será a probabilidade dos grupos funcionais interagirem com os grupos nitrilo. É possível verificar que, para quantidades menores de C2 no polímero, maior será a temperatura de início do processo de ciclização. Através da bibliografia constata-se que polímeros precursores de fibras de carbono não deverão ter um teor ótimo de comonómeros ácidos (como é o caso do C2) na sua cadeia polimérica, pois tornam o processo de ciclização muito abrupto com início a temperaturas elevadas, podendo tornar-se incontornável. Por outro lado, teores muito elevados de C2 motivam um aumento da reatividade do polímero, que poderá levar à formação de uma camada rígida ciclizada exterior que poderá dificultar a transferência de massa e calor para o interior do polímero, constituindo uma barreira à uniformidade da conversão.

Os resultados obtidos pelo método desenvolvido para a determinação de percentagem de C2 pelo FTIR baseiam-se nas razões de pico CO/CN dos resultados obtidos (Tabela 6.17, 6.18, 6.19). Verificou-se que, à medida que se aumentava a percentagem de C2 na mistura de MB, maior era a quantidade de C2 presente na cadeia polimérica, o que mais uma vez corrobora com o facto de que o monómero C2 tem uma maior reatividade que o monómero de AN. É possível obter uma relação entre as respostas da análise de DSC e de FTIR.

O último dos métodos utilizados para a determinação da percentagem de C2 foi a titulação potenciométrica. Antes de utilizar este método para a caracterização do P(AN-co-C2) produzido em laboratório, foi efetuado um mesmo estudo com o polímero P. O estudo desenvolvido com o polímero P revelou que este método era viável para a determinação da percentagem de C2 uma vez que os valores obtidos têm um desvio padrão baixo (Anexo 10.2) e o valor de percentagem de C2 determinado está de acordo com o valor expectável.

No polímero P(AN-co-C2) produzido em laboratório não é possível retirar grandes conclusões dos valores obtidos (Tabela 6.20, 6.21 e 6.22), uma vez que são muito oscilantes. Uma possível razão para estes resultados pode prender-se com o facto da reação de polimerização do P(AN-co-C2) ser parada através da lavagem do polímero não sendo adicionada qualquer solução de inibição. Este factor pode influenciar a percentagem de C2 determinada, uma vez que depois do processo de lavagem podem restar resíduos de MB e de outros reagentes que ficaram por reagir, continuando a reação de polimerização.

Em suma, os métodos de DSC e FTIR revelam, pelos resultados obtidos de acordo com os métodos de análise utilizados por cada um, respetivamente, de alterações físicas e químicas por fornecimento de calor, no caso do DSC e de absorção de energia por parte dos compostos, no caso do FTIR, que os resultados das análises são coerentes entre si no caso do P(AN-co-C1) e do P(AN-co-C2). Contudo em relação à análise por titulação potenciométrica do P(AN-co-C2) não é possível relacionar com os métodos de DSC e FTIR, dada a incoerência dos valores obtidos.

8. Perspetivas de Trabalho Futuro

Embora se tenham atingido os objetivos de produção de copolímeros de AN, bem como a aplicação dos diferentes métodos de análise, algum trabalho ficou por realizar.

No presente estágio, apenas se percebeu numa fase já tardia que o factor que influenciava mais o valor de NSP dos polímeros produzidos era a razão estequiométrica CD/MB, pelo que a repetibilidade dos vários métodos de caracterização de ambos os polímeros não é a suficiente para retirar premissas conclusivas. Assim, propõe-se como trabalho futuro que sejam realizados mais ensaios de polimerização destes polímeros bem como a sua análise quantitativa, de modo, a construir métodos de análise mais robustos para a caracterização do polímero produzido na fábrica, tendo, portanto, um controlo de qualidade mais apertado.

Seria também interessante um estudo mais alargado da técnica de DSC aplicada para a determinação de percentagem de C2 no P(AN-co-C2) a partir das temperaturas de *on-set* e o desenvolvimento para o mesmo polímero de um método mais robusto do que o atual para a sua caracterização por FTIR, utilizando copolímeros padrão.

O desenvolvimento deste estudo utilizando polimerização viva de crescimento de cadeia, que permite um melhor controlo nas proporções de monómeros, permitiria a produção de polímeros padrão que tornariam os métodos de análise mais robustos.

9. Bibliografia

Hsieh, H. (2008). Obtido em 8 de Agosto de 2015, De <https://studentportalen.uu.se/uusp-filearea/tool/download.action?nodeId=111007&toolAttachmentId=44350>

Bahrami, S. H., Bajaj, P., & Sen, K. (2003). Thermal Behavior of Acrylonitrile Carboxylic Acid Copolymers. *88*, 685-698.

Berberan e Santos, M. (Março de 2013). *ESPETROSCOPIA (PRINCÍPIOS DE QUÍMICA-FÍSICA)*. Obtido em 8 de Agosto de 2015, de <https://nebm.ist.utl.pt/repositorio/download/2964>

Brito Júnior, C. A., & Fleming, R. R. (2012). Análise Térmica da Poliacrilonitrila Plastificada com Glicerol em Extrusora. *Polímeros*, *22*, 364-368.

Cowie, J. (1991). *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials* (2º ed.). New York: Chapman & Hall.

da Costa, A. L. (2012). *Determinação de Óleos e Gorduras e Hidrocarbonetos Totais, por Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier, com recurso ao solvente de extração tetracloroetileno*. Tese de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, Departamento de Engenharia Química e Biológica, Coimbra.

Dotti, J. M. (Abril de 2013). FISIFE- No mundo das fibras globais. 6-10. PortugalGlobal.

Farsani, R. E., Raissi, S., Shokuhfar, A., & Sedghi, A. (2009). FT-IR Study of Stabilized PAN Fibers for Fabrication of Carbon Fibers. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, *50*, 430-433.

Forado, L. A., Filho, R. B., Osiro, D., Bicudo, T. C., & Colnago, L. A. (Outubro de 2010). *A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações*. Obtido em 20 de Agosto de 2015, de Infoteca-e: Informação Tecnológica em Agricultura: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/884592/1/DOC512010.pdf>

Frushour, B. G., & Knorr, R. S. (2007). Acrylic Fibers. Em *Handbook of Fiber Chemistry* (3º ed., pp. 812-816). Florida: Taylor & Francis Group.

IONASHIRO, M., & GIOLITO, I. (2004). *Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial*. São Paulo: Giz Editorial.

Mansur, A. (Maio de 2011). *LASMAT - Laboratório de Análise e Caracterização de Superfícies e Materiais*. Obtido em 19 de Setembro de 2015, de http://www.biomaterial.com.br/AulaCaracCaracterizacao_2012_Full.pdf

Marangoni, A. G., & Wesdorp, L. H. (2012). *Structure and Properties of Fat Crystal Networks* (2º ed.). Canadá: CRC Press.

Masson, J. C. (1995). *Acrylic Fiber Technology and Applications*. New York: Marcel Dekker Inc.

Moreira, J. C., da Silva, I. F., & Wang, S. H. (2004). Determinação das Constantes K e α da Equação de Mark-Houwink de Poli(p-acetóxiestireno). *14*, 80-82.

Morgan, P. (2005). Precursors for Carbon Fiber Manufacture. Em P. Morgan, *Carbon Fibers and Their Composites* (1ª ed., pp. 121-148). Taylor & Francis Group.

Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization*. Nova Iorque: John Wiley & Sons.

Paiva, M. d. (24 de Outubro de 2006). *Departamento de Engenharia de Polímeros*. Obtido em 19 de Setembro de 2015, de Escola de Engenharia da Universidade do Minho: http://www.dep.uminho.pt/mcpaiva/pdfs/IP_UCI_I/0607F01.pdf

Pinto, M. R. (s.d.). *Laboratório de Biologia Estrutural e Cristalografia*. Obtido em 6 de Junho de 2015, de UNICAMP: www.labec.iqm.unicamp.br/cursos/QF732/Tema2Experimento1.pdf

R, J. (2011). *Descrição Sumária Sistema de Gestão da Qualidade, Ambiente e Segurança*.

Santana, R. C., & Cabreira, V. (2009). *ANÁLISE INSTRUMENTAL: APLICADA A POLÍMEROS*. Obtido em 25 de Agosto de 2015, de Chasqueweb de Universidade Federal Rio Grande do Sul: https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/index.html

Silva, T. (2013). *Aplicação de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) na Caracterização de Fibras Sintéticas*. Universidade de Évora, Departamento de Química.

Skoog, D., West, D., Holler, J., & Crouch, S. (2006). *Fundamentos da Química Analítica, tradução 8ª edição norte-americana*. Thomson Learning.

Stain, T. E., Coover, H. W., & Dickey, J. B. (24 de Fevereiro de 1953). *USA Patente Nº 49,651*.

Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons.

Wangxi, Z., Jie, L., & Gang, W. (2003). Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers. *Carbon 41*, 2805-2812.

WENDHAUSEN, P. A. (s/data). *Análises Térmicas*. Universidade Federal de Santa Catarina.

Y, Z., C, Wang, M, Y., C, C., Q, W., & B, Z. (2009). Study on monomer reactivity ratios of acrylonitrile/itaconic acid in aqueous deposited copolymerization system initiated by ammonium persulfate. *Journal of Polymer Research*, *16*, 437-442.

10. Anexos

10.1. Patente US 269711

Patented Feb. 24, 1953

2,629,711

UNITED STATES PATENT OFFICE

2,629,711

PROCESS FOR PREPARING POLYMERS OF ACRYLONITRILE

Theodore E. Stanin, Harry W. Coover, and Joseph
B. Dickey, Rochester, N. Y., assignors to East-
man Kodak Company, Rochester, N. Y., a cor-
poration of New Jersey

No Drawing. Application September 16, 1948,
Serial No. 49,651

7 Claims. (Cl. 260—88.7)

1

This invention relates to an improved process for preparing polymers (both the homopolymer and interpolymers) of acrylonitrile.

Polymers of acrylonitrile and numerous meth-
ods for their preparation have been described
previously in the chemical literature, and both
foreign and domestic patents. More recently, it
has been proposed to use polymers of acrylonitrile
in the manufacture of synthetic fibers or films.
The use of these polymers for this purpose has
been somewhat limited due to the difficulty of
obtaining a polymer having the desired solubility
properties, as well as the property of giving uni-
formly colorless fibers when their solutions are
spun through a spinneret into a precipitating
bath. The polymers of acrylonitrile previously
employed have an undesirable tendency to give
gelled particles when dissolved in a solvent, such
as dimethylformamide. These gelled particles
can be dissolved to some degree by heating, how-
ever, the heating causes discoloration of the fibers
spun from a heated solution, and if the solution
is cooled to room temperature again, the gelled
particles generally reappear. If these gelled
particles are allowed to remain suspended in the
solution the spinnerets become clogged during
the spinning and the fiber obtained is uneven and
of low tensile strength. Equally important, the
fibers produced by spinning solutions of polymers
of acrylonitrile made by the methods heretofore
employed are not white in color, but have an
undesirable brownish color which makes them
difficult to use without further treatment, which
materially lowers the strength and uniformity of
the fibers. It can thus be seen that it is highly
desirable to provide a process for manufacturing
polymers of acrylonitrile which give uniform, gel-
free solutions, and whose solutions when spun
into a coagulating bath give lustrous, colorless
fibers.

A further difficulty encountered in working
with polymers of acrylonitrile containing large
quantities of acrylonitrile in the polymer mole-
cule (usually on the order of from 80 to 100 per
cent by weight) has been the property of these
polymers to show such limited solubility in the
usual organic solvents, such as acetone. This
difficulty has served to stimulate a widespread
program of experimentation in the art to find
suitable solvents that would increase the utility
of polymers of acrylonitrile, which have long been
recognized as having properties of considerable
economic importance. Dimethylformamide is
perhaps one of the more common solvents which
is in use at present for dissolving these polymers;

2

however, this substance is toxic to use, thus con-
stituting a hazard which has to be reckoned with
when used in a confined area, such as a factory.
Dimethylformamide is subject to further objec-
tion because of its lack of stability and tendency
to release dimethylamine. A solvent which
would overcome these difficulties would, there-
fore, be most useful in increasing the use of poly-
mers of acrylonitrile in the preparation of white
fibers and colorless films.

It is, accordingly, an object of our invention to
provide an improved process for preparing poly-
mers of acrylonitrile. A further object is to pro-
vide polymers of acrylonitrile which can be dis-
solved in solvents to give gel-free solutions. A
still further object is to provide solutions of
polymers of acrylonitrile which give lustrous,
colorless fibers when spun into a coagulating
bath. Another object is to provide a solvent for
dissolving polymers of acrylonitrile, which is not
as toxic as dimethylformamide and gives stable
solutions. Other objects will become apparent
from a consideration of the following description
and examples.

According to the process of our invention, we
accomplish the above objects by polymerizing
acrylonitrile (either homopolymerizing or inter-
polymerizing) in an aqueous solution in the pres-
ence of oxalic acid. Oxalic acid is an organic
acid having two carboxylic (—COOH) groups
which are attached to one another in the follow-
ing manner:



The polymers of acrylonitrile prepared in accord-
ance with our process give clear, gel-free solu-
tions, which can be spun into lustrous, white
fibers. The reason for this peculiar behavior is
not apparent and does not extend to acids gen-
erally. Succinic and adipic acids, for example, do
not give polymers having the desirable character-
istics outlined above, when they are dissolved in
the polymerization mixture. Similarly, acetic
acid fails to give polymers having the desired
properties when dissolved in the reaction mixture
prior to polymerization. It was, therefore, quite
surprising to find that the disadvantages inher-
ent in the prior art processes could be over-
come through the use of oxalic acid.

We have further found that our polymers of
acrylonitrile can be readily dissolved in N,N-di-
methylacetamide to give solutions which are not
as toxic as dimethylformamide, and which over-
come other difficulties inherent in the use of di-

methylformamide. For reasons which are not readily apparent, the polymers of acrylonitrile previously prepared by prior art processes will not dissolve in N,N-dimethylacetamide to give solutions suitable for spinning, although they do dissolve in dimethylformamide. Since N,N-dimethylacetamide was not a suitable solvent for the polymers previously prepared, it was most surprising to find that it was excellently suited for dissolving polymers prepared by the present process. The preparation of polymer solutions from N,N-dimethylacetamide is, therefore, closely related to our improved process for preparing polymers of acrylonitrile.

In our polymerization of acrylonitrile, we advantageously add the acrylonitrile to a quantity of water which is sufficient to dissolve a substantial portion of the acrylonitrile. Generally the amount of water present dissolves about 75 per cent of the acrylonitrile added, the remaining acrylonitrile forming a dispersion in the aqueous solution. As the polymerization proceeds the polymerized acrylonitrile precipitates out of solution and more of the dispersed acrylonitrile goes into solution. In practicing our invention, it is not essential that all of the acrylonitrile be dissolved in the aqueous reaction medium at one time, since a dispersion of acrylonitrile inherently has some of the acrylonitrile dissolved in the aqueous phase. The oxalic acid can be dissolved in water and the acrylonitrile then added, or the acrylonitrile can be added to the water first and the oxalic acid added subsequently. The quantity of oxalic acid used varies and depends on the volume of water present, the quantity of materials being polymerized, etc. Sufficient oxalic acid should be used to maintain a pH of from 1 to 3 throughout the polymerization, since we have found polymerizations carried out outside this range do not give polymers having desirable characteristics, even where oxalic acid is employed. We have found the polymers having especially desirable properties are obtained when the polymerization is carried out at a pH of from 1.5 to 2.0, although the broader range of 1 to 3.0 is adequate for most purposes.

The polymerization is effected in the presence of an alkali metal persulfate polymerization catalyst (i. e. persulfates of the elements of group I of the periodic table, such as sodium, potassium, lithium, etc.), or ammonium persulfate, and a water-soluble inorganic compound of sulfur selected from the group consisting of alkali metal and ammonium bisulfites, such as sodium bisulfite, potassium bisulfite, ammonium bisulfite, etc.; alkali metal and ammonium sulfites, such as sodium sulfite, potassium sulfite, ammonium sulfite, etc.; alkali metal and ammonium thiosulfates, such as sodium thiosulfate, potassium thiosulfate, ammonium thiosulfate, etc.; alkali metal sulfides, such as sodium sulfide, potassium sulfide, sodium hydrosulfide (NaSH), potassium hydrosulfide (KSH), etc.; ammonium sulfides, such as ammonium sulfide and ammonium hydrosulfide, hydrogen sulfide (H₂S), and sulfur dioxide. The term alkali metal as used herein is intended to define the metals of group I of the periodic table of the elements. The persulfate polymerization catalyst is activated by the water-soluble inorganic compound of sulfur having a reducing action, which lowers the induction period preceding the initiation of the polymerization. The activators are also useful in providing a convenient method for regulating the molecular weight of the polymer, the molecular weight being a func-

tion of the quantity of activator employed. The quantity of persulfate catalyst can be varied, depending on the conditions of polymerization and the quantity of material being polymerized. Generally, we have found that from 0.5 to 2.5 per cent by weight, based on the materials being polymerized, is sufficient for the purposes of our invention. Especially useful polymers have been obtained when about 2 per cent by weight of persulfate is employed. The quantity of water-soluble inorganic compound of sulfur used as an activator can be varied, the amount used being somewhat arbitrary. Generally, from 0.5 to 7 molar equivalents of the activator for each molar equivalent of persulfate catalyst, are adequate for practicing the process of our invention. A more limited range which we have found to be useful is from 1 to 2 molar equivalents of the activator for each molar equivalent of the persulfate polymerization catalyst, especially where from 1 to 2 per cent by weight, based on the total weight of polymerizable materials present, of persulfate polymerization catalyst is used. Larger or smaller amounts of the activator can be used, although there is ordinarily no advantage in doing so. About 5 molar equivalents of activator for each equivalent of persulfate has been found to give especially good results. The amount of oxalic acid used is usually from 1 to 3 molar equivalents for each molar equivalent of the persulfate catalyst and the activator combined.

The polymer which precipitates from the aqueous solution is separated and washed several times to free the polymer from excess acid and occluded catalyst or activator. It is not necessary to remove all of the oxalic acid from the polymer, since we have found that small amounts actually have a beneficial effect when the polymer is dissolved in a solvent for spinning. This process is more fully described in our application Serial No. 49,655, filed on even date herewith, now U. S. Patent 2,503,245, dated April 11, 1950.

The following examples will more fully describe the manner whereby we carry out the process of our invention.

Example I

90 gms. (1 mole) of oxalic acid were dissolved in 9 liters of distilled water, and the solution was added to a 3-necked, 12-liter flask which was equipped with a gate type, stainless steel stirrer. The air in the flask was replaced with nitrogen gas and 900 gms. (17 moles) of freshly distilled acrylonitrile were then added. The mixture was stirred and about 75 per cent of acrylonitrile went into solution. While the solution was slowly stirred, 18 gms. (0.079 mole) of ammonium persulfate and 38 gms. (0.35 mole) of sodium bisulfite were added and dissolved. The polymerization began almost immediately as evidenced by the formation of a fine, white precipitate. The solution was stirred from time to time to aid in dissolving the unsolubilized portion of the acrylonitrile and the dissipation of the small amount of heat released during the polymerization. After all of the monomeric material had been dissolved the stirring was discontinued. At the end of 18 hours the reaction mixture was filtered with the aid of suction, and the filter cake was washed free of acid with distilled water and then dried. There were thus obtained 820 gms. of pure polyacrylonitrile, having an intrinsic viscosity of 1.96, as measured in a 0.25 per cent by weight solution of the polymer in dimethylformamide.

120 gms. of the polyacrylonitrile obtained above

5

were ground to a 20-mesh powder and then slurried with 1000 cc. of dimethylformamide, and the mixture was tumbled end over end in a container at 100° C. for 2 hours. A very light-colored, smooth, viscous solution (dope) of the polyacrylonitrile was obtained which gave lustrous, white fibers when spun into a coagulating bath. The polyacrylonitrile was readily soluble in N,N-dimethylacetamide, and the resulting solution when spun into a coagulating bath gave white fibers of excellent tenacity.

The following examples illustrate some of the more conventional methods for making polyacrylonitrile which have heretofore been used in the prior art.

Example II

200 gms. of freshly distilled acrylonitrile were added to 600 cc. of distilled water and the mixture stirred slowly to effect solution. While stirring 0.2 gm. of potassium persulfate and 2 gms. of dodecyl mercaptan were added and the mixture heated at 95° C. A precipitate began to form almost at once, and when no more precipitate separated, heating was discontinued, and the reaction mixture was cooled and filtered. The filter cake was washed with water and then dried. The dry polyacrylonitrile was soluble in dimethylformamide on heating, but the solution of the polyacrylonitrile in the dimethylformamide contained gel-like particles in suspension, and when spun into a coagulating bath gave a yarn of light brown color.

Example III

5 gms. of freshly distilled acrylonitrile were added to 45 cc. of distilled water, and the mixture stirred to effect solution. The mixture was then stirred while 1 gm. of hydrogen peroxide was added. The air above the mixture was replaced with nitrogen gas, and when the mixture was warmed a precipitate began to form. When no more precipitate separated out, heating was discontinued and the reaction mixture was cooled and filtered. The filter cake was washed with distilled water and then dried. The dry polyacrylonitrile was soluble in dimethylformamide on heating, but the solution of polyacrylonitrile in dimethylformamide when spun into a coagulating bath gave a yarn having a light tan color.

Example IV

12.8 gms. of freshly distilled acrylonitrile were added to 75 cc. of distilled water, and the mixture stirred to effect solution. While slowly stirring, 0.072 gm. of ammonium persulfate and 0.144 gm. of sodium bisulfite were added and dissolved. The reaction mixture was heated to 40° C. and a precipitate began to form almost at once. When no more precipitate separated out, the reaction mixture was cooled and filtered. The filter cake was washed with distilled water and dried. The dry polyacrylonitrile was dissolved in dimethylformamide to give a light colored solution upon heating, but upon cooling the solution, gel-like particles formed. The polymer did not give solutions suitable for spinning when added to N,N-dimethylacetamide. When the solution of polyacrylonitrile in dimethylformamide was spun into a coagulating bath, light tan-colored fibers were obtained.

To further demonstrate the marked improvement in properties in the polymer obtainable in our process over those obtained previously, the transmission of light by the solutions of polyacrylonitrile obtained in the above examples was

6

measured. The amount of transmission proved to be a reliable means for measuring the extent of solution and detection of any irregularities present. The blue light transmission is a particularly useful method of illustrating the solution properties, since blue light is more highly absorbed in a discolored solution than the other colors of the spectrum. The results obtained are given in the table below.

Polymer of Example	Unheated Solutions ¹		Solution heated for 5 minutes at 100° C., percent blue light transmitted
	Percent White light transmitted	Percent Blue light transmitted	
I.....	96	90	77
II.....	4	3	72
III.....	7	5	75
IV.....	4	3	66

¹ The above solutions were prepared by dispersing 0.5 gm. of the dry polymer, ground to 20 mesh size, in 10 cc. of dimethylformamide and stirring the dispersion intermittently over a period of one hour.

The above measurements were all based on the transmission of pure dimethylformamide, which was set at 100 per cent. It can thus be seen that the transmission of the solutions of Examples II to IV only approaches that of Example I when the solutions are heated. Heating, however, further lowers the color characteristics of fibers spun from the heated solutions, long periods of heating being particularly undesirable. The polymer of Example I gives a solution showing a blue light transmission of 90 per cent without any heating, which is materially better than the other solutions, even when heated. As pointed out above, the color of yarns spun from solutions of the polymer obtained in Example I (oxalic acid used) is a bright-white, while solutions of the polymers of Examples II to IV give tan-colored yarns when spun into a coagulating bath.

While our process has been described above with particular reference to the homopolymerization of acrylonitrile, it is to be understood that it is likewise useful in the interpolymerization of acrylonitrile with other polymerizable substances, such as acrylic acid, acrylamide, ethyl acrylate, vinyl acetate, vinyl chloride, styrene, etc., to give interpolymers which cannot be dissolved by the usual organic solvents. Such interpolymers should usually contain at least 80 per cent by weight of acrylonitrile in the polymer molecule, since polymers containing less than this amount melt at too low temperatures to warrant their use in the preparation of fibers or yarns. Generally from 6 to 9 per cent by weight of the other polymerizable material in the interpolymer is adequate for the purposes of our invention. Interpolymers, containing less than 80 per cent by weight of acrylonitrile in the polymer molecule (e. g. from 70 to 73 per cent), also can advantageously be prepared according to the process of our invention, and these interpolymers are useful where an unusually high melting polymer is not required, as for example, in the preparation of films or sheets. The polymers prepared in accordance with the process of our invention are outstanding in their solubility properties, especially in N,N-dimethylacetamide, a solvent in which the polyacrylonitrile previously prepared is not soluble to a sufficient degree to permit spinning of fibers therefrom. As shown above, N,N-dimethylacetamide is particularly useful in dissolving the polymers obtained in our process, since it is materially less toxic than dimethylformamide and gives solu-

7

tions having greater stability when exposed to deteriorating conditions, as for example, on standing. It can be seen that the objects set forth above have been accomplished, and that white fibers and colorless films of polyacrylonitrile are made available for the first time.

What we claim as our invention and desire to be secured by Letters Patent of the United States is:

1. A process for preparing polymers of acrylonitrile consisting in polymerizing acrylonitrile in an aqueous solution containing from 70 to 100 percent by weight of acrylonitrile, based on the total weight of monoethylenically-unsaturated, polymerizable monomers in the solution, in the presence of a persulfate polymerization catalyst, a sufficient quantity of oxalic acid to maintain a pH of from 1 to 3 during the polymerization and a water-soluble inorganic compound of sulfur selected from the group consisting of alkali metal bisulfites, ammonium bisulfite, alkali metal sulfites, ammonium sulfite, alkali metal thiosulfates, ammonium thiosulfate, alkali metal sulfides, ammonium sulfides, hydrogen sulfide and sulfur dioxide.

2. A process for preparing polymers of acrylonitrile consisting in polymerizing acrylonitrile in an aqueous solution containing from 70 to 100 percent by weight of acrylonitrile, based on the total weight of monoethylenically-unsaturated, polymerizable monomers in the solution, in the presence of a persulfate polymerization catalyst, a sufficient quantity of oxalic acid to maintain a pH of from 1 to 3 during the polymerization and an alkali metal bisulfite.

3. A process for preparing polymers of acrylonitrile consisting in polymerizing acrylonitrile in an aqueous solution containing from 70 to 100 percent by weight of acrylonitrile, based on the total weight of monoethylenically-unsaturated, polymerizable monomers in the solution, in the presence of ammonium persulfate, a sufficient quantity of oxalic acid to maintain a pH of from 1 to 3 during the polymerization and an alkali metal bisulfite.

4. A process for preparing a homopolymer of acrylonitrile consisting in homopolymerizing acrylonitrile in an aqueous solution in the presence of a persulfate polymerization catalyst, a sufficient quantity of oxalic acid to maintain a pH of from 1 to 3 during the polymerization and a

8

water-soluble inorganic compound of sulfur selected from the group consisting of alkali metal bisulfites, ammonium bisulfite, alkali metal sulfites, ammonium sulfite, alkali metal thiosulfates, ammonium thiosulfate, alkali metal sulfides, ammonium sulfides, hydrogen sulfide and sulfur dioxide.

5. A process for preparing a homopolymer of acrylonitrile consisting in homopolymerizing acrylonitrile in an aqueous solution in the presence of ammonium persulfate, a sufficient quantity of oxalic acid to maintain a pH of from 1 to 3 during the polymerization and an alkali metal bisulfite.

6. A process for preparing a homopolymer of acrylonitrile consisting in homopolymerizing acrylonitrile in an aqueous solution in the presence of ammonium persulfate, a sufficient quantity of oxalic acid to maintain a pH of from 1 to 3 during the polymerization and 0.5 to 7 molar equivalents, based on the persulfate catalyst used, of an alkali metal bisulfite.

7. A process for preparing a homopolymer of acrylonitrile consisting in homopolymerizing acrylonitrile in an aqueous solution in the presence of a persulfate polymerization catalyst, a sufficient quantity of oxalic acid to maintain a pH of from 1 to 3 during the polymerization and 0.5 to 7 molar equivalents, based on the persulfate catalyst used, of sodium bisulfite.

THEODORE E. STANIN.
HARRY W. COOVER.
JOSEPH B. DICKEY.

REFERENCES CITED

The following references are of record in the file of this patent:

UNITED STATES PATENTS

Number	Name	Date
2,380,474	Stewart	July 21, 1945
2,388,373	Stewart	Nov. 6, 1945
2,404,714	Latham	July 23, 1946
2,434,054	Roedel	Jan. 6, 1948
2,436,926	Jacobson	Mar. 2, 1948
2,462,422	Plambeck	Feb. 22, 1949
2,475,016	De Nie	July 5, 1949
2,486,241	Arnold	Oct. 25, 1949
2,503,244	Coover et al.	Apr. 11, 1950
2,503,245	Coover et al.	Apr. 11, 1950
2,531,407	D'Alelio	Nov. 28, 1950

10.2. Determinação da Percentagem de C2 do polímero P por titulação potenciométrica

Como referido na secção 5.3.3, foi realizado um estudo para confirmar a viabilidade do método de determinação da percentagem de C2 por titulação, como tal foi utilizado o polímero P, onde é conhecida a percentagem de C2 presente. O procedimento seguido para esta análise foi o descrito na secção 5.3.3.

No estudo efetuado verificou-se qual o tipo de titulação com resultados mais viáveis, o melhor branco a utilizar, o polímero L3 ou o PAN, e ainda qual o melhor solvente a utilizar como titulado. O ponto de viragem foi determinado segundo uma reta tangente ao ponto de inflexão.

O estudo iniciou-se com a titulação por via convencional do polímero P utilizando como branco tanto o L3 como o PAN e como titulado o NaSCN. Posteriormente continuou-se a utilizar o mesmo tipo de titulação só que houve a alteração do titulado, utilizou-se o DMSO. Por fim utilizou-se a titulação potenciométrica em que o titulado era o NaSCN.

Na Tabela 10.1 encontra-se esquematizado os valores médios obtidos nas diversas titulações utilizando diferentes solventes como titulado.

Tabela 10.1-Resultados estatísticos do método da Titulação Potenciométrica

Tabela 10.2 Resultados da percentagem de C2 por Titulação utilizando como titulado o NaSCN

CONFIDENCIAL

Tabela 10.3- Resultados da percentagem de C2 por Titulação utilizando como titulado o DMSO

CONFIDENCIAL

Tabela 10.4- Resultados da percentagem de C2 por Titulação Potenciométrica utilizando como titulado o NaSCN

CONFIDENCIAL

O primeiro estudo realizado foi a titulação convencional (Tabela 10.2) utilizando fenolftaleína como indicador de viragem quando atingido o ponto de equivalência, tendo sido utilizado o NaSCN como titulador. O polímero foi dissolvido numa solução saturada de NaSCN 55% (w/w). A condição de saturação é crítica para o sucesso da titulação, uma vez que o polímero é insolúvel em água.

Nos primeiros ensaios foram utilizados como branco polímero L3 e homopolímero PAN. Analisou-se qual o melhor branco para o processo e ainda se estudou a hipótese de não existir um branco. Contudo, esta hipótese foi descartada uma vez que o branco serve como factor de correção.

Os valores obtidos para a percentagem de C2 presente no polímero estão de acordo com o esperado. Contudo, observou-se que os valores são um pouco oscilantes. Este facto poderá dever-se ao facto de o ponto de viragem do indicador ser a transição de uma cor com um tom amarelo para um rosa carmim muito claro pelo que, por vezes foi difícil detetar o ponto de viragem e poderá ter sido introduzido algum excedente de titulante.

O estudo utilizando como solvente para o polímero DMSO (Tabela 10.3) demonstrou que o valor de percentagem de C2 no polímero era menor comparativamente com o primeiro estudo utilizando NaSCN como titulador. Estes resultados poder-se-ão dever à cinética mais lenta da reacção em meio não aquoso, podendo a mesma estar a tornar a titulação menos quantitativa.

No último estudo, utilizando a titulação potenciométrica (Tabela 10.4) e como titulador o NaSCN obteve-se resultados muito próximos dos valores reais da percentagem de C2 no polímero à exceção do ensaio 16 e 17. Também foi efetuado o estudo utilizando este tipo de titulação e DMSO como solvente. Contudo, o eléctrodo não respondeu de acordo com o pretendido, uma vez que não ocorria a sua estabilização, acabando este solvente por ser preterido.

Em suma, o melhor método para a determinação da percentagem de C2 é a titulação por potenciométrica, em que se obtém resultados mais precisos. O solvente mais indicado é o NaSCN e em relação ao branco qualquer uma das duas hipóteses poderá ser utilizada contudo, devido à disponibilidade, dado que o polímero L3 é produzido pela empresa, o polímero a utilizar como branco seja o L3.

10.3. Determinação do Peso Molecular Médio de Polímeros por Viscosimetria

A viscosimetria é uma técnica comum que permite determinar o peso molecular médio de polímeros. No presente trabalho existiu a necessidade de realizar a análise de NSP com o intuito de verificar os valores de viscosidade dos polímeros, para tal utilizou-se um viscosímetro de Cannon-Fenske acoplado a um sistema de alimentação, lavagem e medição da marca *Schott AVS Pro*.

O viscosímetro de Cannon-Fenske (melhoria do viscosímetro de Ostwald) é um tubo capilar em forma de U onde se o tempo de escoamento de um fluido newtoniano entre dois níveis de referência definidos pelo capilar.

Foi realizado um estudo com os polímeros L3, P e PAN para compreender o efeito da concentração da solução a analisar sobre o NSP de um polímero.

Tabela 10.5- Origem dos polímeros analisados por NSP

Polímero	Origem
L3	FISIPE
P	Desconhecida
PAN	Desconhecida

As análises de NSP foram realizadas segundo o procedimento da norma interna D-CP-18.

Na Tabela 10.6, são apresentados os valores de NSP obtidos para cada um dos polímeros, bem como a sua representação gráfica.

I. Polímero L3

Tabela 10.6- Valores de NSP obtidos para o L3

CONFIDENCIAL

No gráfico correspondente a estes valores, o primeiro ponto foi excluído.

CONFIDENCIAL

Figura 10.1 - Gráfico da evolução do NSP em função da concentração para o polímero L3

II. Polímero P

Tabela 10.7- Valores de NSP obtidos para o P

CONFIDENCIAL

No gráfico do NSP em função da concentração do polímero P foram excluídos os dois primeiros pontos da tabela acima.

CONFIDENCIAL

Figura 10.2 - Gráfico da evolução do NSP em função da concentração para o polímero P

III. PAN

Tabela 10.8- Valores de NSP obtidos para o PAN

CONFIDENCIAL

O gráfico corresponde ao PAN está representado abaixo.

CONFIDENCIAL

Figura 10.3- Gráfico da evolução do NSP em função da concentração para o polímero PAN

Os gráficos relativos aos três polímeros revelam uma relação de linearidade entre o aumento da concentração do polímero na solução e o aumento do valor NSP.

A viscosimetria é um método relativo para a determinação do peso molecular médio, uma vez que necessita de uma calibração contra um padrão já conhecido de peso molecular. Os termos viscosimétricos dizem respeito principalmente à contribuição do soluto no aumento de viscosidade do solvente. Assim, o primeiro termo refere-se à relação entre a viscosidade do soluto e a do solvente puro, a viscosidade relativa é portanto a relação entre o tempo de fluência da solução e o tempo de fluência do solvente (Pinto).

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{sol}}{\eta_0} = \frac{t_{sol}}{t_0} \quad \text{Eq.10.1}$$

Ao utilizar a equação 10.1 e subtraindo-a por uma unidade obtém-se a viscosidade específica que corresponde à diferença entre a viscosidade de uma solução diluída e a viscosidade do solvente pela viscosidade do solvente, esta viscosidade depende da concentração do soluto (Pinto).

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{sol} - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1 \quad \text{Eq.10.2}$$

Ao dividir a viscosidade específica (Eq.10.2) pela concentração do polímero obtém-se a viscosidade reduzida (Pinto).

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad \text{Eq.10.3}$$

Assim a viscosidade intrínseca é obtida é obtida pela extrapolação gráfica da relação da viscosidade reduzida com a concentração. Esta viscosidade exprime o efeito de uma partícula isolada sobre a viscosidade do solvente (Pinto).

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad \text{Eq.10.4}$$

Utilizando a equação de Huggins e de Kraemer, é possível determinar o valor da viscosidade intrínseca, onde a equação de Huggins descreve a relação entre a viscosidade intrínseca e as concentrações das soluções diluídas dos polímeros como: (Moreira, da Silva, & Wang, 2004)

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K' [\eta]^2 c \quad \text{Eq.10.5}$$

A equação de Kraemer descreve a razão do logaritmo da viscosidade relativa com a concentração, como

$$\frac{\ln(\eta_{rel})}{c} = [\eta] + K'' [\eta]^2 c \quad \text{Eq.10.6}$$

Ao intercetar ambas as equações no eixo das ordenadas consegue-se determinar a viscosidade intrínseca.

A equação de Mark-Houwink-Sakurada permite obter a massa molecular viscosimétrica médio, M_v (Masson J. C., 1995).

$$[\eta]=KM_v^\alpha \quad \text{Eq.10.7}$$

K e α correspondem a constantes para um determinado sistema de polímero/solvente/temperatura (Moreira, da Silva, & Wang, 2004).

No caso específico dos polímeros L3, P e PAN os valores de K e α foram obtidos da bibliografia, tendo em conta a temperatura de polimerização, o solvente utilizado e o polímero em estudo. Assim obteve-se o seguinte valor para o M_n para cada um dos polímeros,

Tabela 10.9- Valor de M_n para cada um dos polímeros em estudo (Masson J. C., 1995)

CONFIDENCIAL

É de notar na tabela não surge o valor do M_v mas sim o valor de M_n , isto ocorre uma vez que o M_v é equivalente ao M_n pois o método utilizado para a obtenção das constantes de Mark-Houwink é a osmometria que é a técnica utilizada para a obtenção de M_n . A osmometria de membrana é uma técnica que se baseia em dois compartimentos separados por uma membrana semi-permeável onde idealmente só penetram moléculas de solvente. Ocorrerá a transferência de moléculas de solvente através da membrana para o compartimento que contém o polímero dissolvido. Este fenómeno irá aumentar a pressão hidrostática neste compartimento e esta pressão poderá ser medida (Masson J. C., 1995).

Abaixo encontram-se os gráficos utilizados para a determinação das viscosidades intrínsecas dos três polímeros.

CONFIDENCIAL

Figura 10.4- Determinação da Viscosidade intrínseca do L3 pelas equações de Huggins e Kraemer

CONFIDENCIAL

Figura 10.5- Determinação da Viscosidade intrínseca do P pelas equações de Huggins e Kraemer

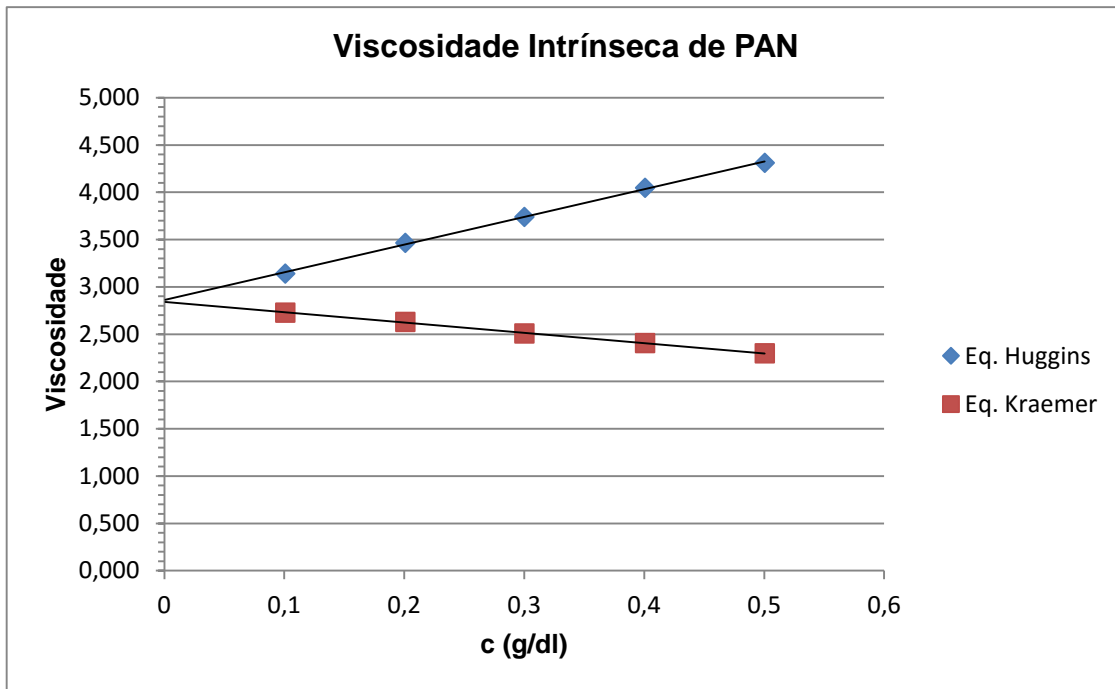


Figura 10.6- Determinação da Viscosidade intrínseca do PAN pelas equações de Huggins e Kraemer

As equações de reta de cada uma das equações de cada polímero encontram-se na tabela seguinte.

Tabela 10.10- Equações da reta para as equações de Huggins e Kraemer de cada polímero

CONFIDENCIAL

10.4. Desenvolvimento do Método de determinação da percentagem de C1 através do software *Spectrum Quant*

O método desenvolvido para a determinação da percentagem de C1 foi construído com recurso ao software *Spectrum Quant*. O método baseia-se na razão de picos das bandas correspondentes ao CO e CN.

Primeiramente foram feitas várias amostras de filmes poliméricos com padrões internos de C1 por diferentes analistas, em que as leituras, como já referido anteriormente, são lidas pelo FTIR em quatro posições diferentes. Todas estas leituras foram utilizadas para a construção do método.

Descrivendo o método desenvolvido, com recurso ao software faz-se o cruzamento entre a razão de pico CO/CN, segundo os limites pré-definidos para a determinação do pico máximo de cada banda, com a percentagem de C1 que foi indicada ao programa que esse mesmo espectro continha. Este cruzamento foi efetuado para todas as amostras lidas como padrão. Desta relação nasce uma equação que o próprio programa faz a partir do algoritmo de Beer, sendo que podemos fazer um ajuste relativamente à regressão e no caso deste método foi determinado que o melhor ajuste era a regressão quadrática. Basicamente o que o software faz é o cálculo da razão de pico CO/CN, de acordo com os limites pré-definidos, e cruza esse valor com o valor dos padrões. Na Figura 10.7 encontra-se representado o gráfico de calibração deste método.

CONFIDENCIAL

Figura 10.7- Gráfico de calibração do método de determinação da % C1 no P(AN-co-C1)

É possível verificar que o método tem uma boa correlação. Contudo este método é apenas composto por quatro pontos, ou seja por quatro padrões, o que pressupõem que é um método frágil.

10.5. Desenvolvimento do Método de determinação da percentagem de C2 por ATR

De modo similar ao método desenvolvido no anexo 10.4 pretendeu-se criar um método por ATR para a determinação da percentagem de C2 no P(AN-co-C2). A construção do método em termos de *software* é exatamente o mesmo apenas o que varia é que não se utilizam filmes poliméricos, mas pó de polímero. Assim para a determinação da percentagem de C2 foram misturados PAN e C2 em proporções pré-definidas e feita a sua análise por ATR. O ajuste da regressão escolhido foi o linear.

CONFIDENCIAL

Figura 10.8-- Gráfico de calibração do método de determinação da percentagem de C2 no P(AN-co-C2) por ATR

Este método foi descartado uma vez que o processo de preparação da amostra baseava-se na homogeneização dos dois pós de polímero. Caso a homogeneização não fosse suficiente, a amostra poderia dar valores muito abaixo ou muito acima da percentagem de C2 na composição da mistura. Assim, este método não garantia que as proporções analisadas correspondiam ao valor real da percentagem de C2.

10.6. Desenvolvimento do Método de determinação da percentagem de C2 por FTIR

10.6.1. Método desenvolvido através do *software Spectrum Quant*

Este método é similar ao método já referido anteriormente, em que a partir do algoritmo de Beer o *software* produz uma equação que relaciona os picos da banda CO/CN, de acordo com os limites de integração definidos. No desenvolvimento deste método, foram feitos vários filmes poliméricos do polímero P, novamente foram lidas em quatro posições distintas e foi calculado o valor da razão dos picos CO/CN, esta razão foi determinada pelo analista, definindo o pico máximo do CO e do CN procedendo ao cálculo da razão dos picos, este cálculo foi realizado diretamente no programa *Spectrum*. De seguida, utilizando o *software Spectrum Quant* fez-se o cruzamento entre a razão de pico CO/CN, segundo os limites pré-definidos para a determinação do pico máximo de cada banda, com a razão de pico determinada no programa *Spectrum*, em que primeiramente foi introduzido no programa os valores de razão de pico que cada espetro continha. Este método utilizou uma regressão linear.

CONFIDENCIAL

Figura 10.9-Gráfico de calibração do método de determinação da % C2 no P(AN-co-C2)

Este método foi utilizado para a determinação da razão entre os picos CO/CN. O desvio que se obteve do resultado obtido pelo método e do resultado obtido através do cálculo direto pelo analista em alguns espetros eram valores considerados, principalmente em filmes em que a banda característica do grupo CO era menos intensa. Pelo que o método foi considerado demasiado sensível para ser utilizado como análise de rotina.

10.6.2. Método de determinação da razão de pico CO/CN

O método de determinação da razão de pico CO/CN diretamente por parte do analista, foi considerado como um método de caracterização da percentagem de C2 na cadeia polimérica. Ou seja, considerando que o valor médio, determinado a partir da leitura de várias amostras, corresponde à percentagem de C2 que o P contém faz-se um cálculo por proporção determinando-se a partir desse valor médio a percentagem de C2. Contudo, este método não

tem significado físico, pelo que não se deve de utilizar para a caracterização da percentagem de C2 no P(AN-co-C2). No entanto, através da análise estatística dos filmes considerados de padrão de P obteve-se os seguintes valores.

Tabela 10.11 Controlo estatístico dos filmes de P utilizados como padrão

CONFIDENCIAL

Assim sendo, a partir desta análise estatística podemos verificar se o polímero de P(AN-co-C2) se encontra dentro do intervalo específico tendo em conta os limites superior e inferior de controlo. Esta análise é em termos físicos muito sensível porque não nos indica a percentagem de C2 na cadeia polimérica. Apenas indica se o polímero se encontra dentro das especificações determinadas pelo controlo estatístico.