



# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dissertação de Mestrado: “Estudo da Reação de Modificação Química da Poliacrilonitrila com Grupos 2-Oxazolina”

Autor: Odemar Cardoso Silva

Orientador: Pedro Ivo Canesso Guimarães

Data da Apresentação: 21 de junho de 2007

Aprovador por:

Prof. Pedro Ivo Canesso Guimarães  
DQO/IQ/UERJ

Prof. Aguinaldo Pozes Monteiro  
IMA/UFRJ

Prof. Ayres Guimarães Dias  
DQO/IQ/UERJ

S586 Silva, Odemar Cardoso  
Estudo da reação de modificação química da poliacrilonitrila  
com Grupos 2-Oxazolina /  
Odemar Cardoso Silva. - 2007.  
145f.

Orientador: Pedro Ivo Canesso Guimarães.  
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio  
de Janeiro, Instituto de Química.

1. Polímeros - Teses. 2. Poliacrilonitrila - Teses.  
3. 2-Oxazolina – Teses. 4. Modificação química – Teses.  
Teses. I. Guimarães, Pedro Ivo Canesso. II Universidade do  
Estado do Rio de Janeiro. III. Título

CDU 620.193

À minha Família  
e à minha amada esposa,  
princípio, fim e razão  
de tudo a que me dedico.

## **Agradecimentos**

- A Maria Rita Pinheiro de Sá pelas análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).
- A Eduardo Miguez Bastos da Silva pelas análises de RMN.
- A Maurício Dupin pelas análises de espectroscopia de emissão atômica.
- A Flávia Lúcia Omena Bottini de Oliveira pelas análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e pelas análises termogravimétricas (TGA).
- À Hallan Bruno de Mattos Angeira Gomes pela ajuda nos ensaios de corrosão.
- A Lorna Rubenich pelas análises de termogravimetria.
- Ao professor Aderval S. Luna pelas análises de espectroscopia na região do ultravioleta.
- A professora Marcia Christina Amorim Moreira Leite pela realização das análises de DSC e TGA.
- Ao professor André Luiz Barboza Formiga por todo apoio, confiança e auxílio na realização das análises por espectroscopia na região do ultravioleta.
- Aos meus amigos e companheiros de laboratório, sempre dispostos a ouvir.
- A FAPERJ pelo auxílio na aquisição de equipamentos.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

## **Estudo da Reação de Modificação Química da Poliacrilonitrila com Grupos 2-Oxazolina**

Odemar Cardoso Silva

*un o200 7*

Orientador: Prof. Pedro Ivo Canesso Guimarães

Neste trabalho a reação de modificação química da poliacrilonitrila pela incorporação de grupos 2-oxazolina foi estudada através da interação dos grupos nitrila do polímero com 2-amino-etanol catalisada por acetato de cádmio. Os copolímeros foram obtidos em diferentes condições reacionais para alcançar a reação de incorporação do heterocíclico preferencialmente à reação de ciclização dos grupos nitrila que ocorre na presença de catalisador. O grau de modificação química obtido foi relacionado às alterações nas propriedades dos polímeros modificados, que foram caracterizados por espectroscopias na região do infravermelho com transformada de Fourier, do ultravioleta-visível e de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, e por calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria. As condições ótimas de reação foram alcançadas a 70°C após 35h. E o polímero obtido a partir destas condições foi avaliado como inibidor de corrosão para aço-carbono em solução de ácido clorídrico. Sob estas condições experimentais, uma eficiência de inibição de 63 % foi obtida.

Abstract of Dissertation presented to Programa de Pós-graduação em Química of Instituto de Química of Universidade do Estado do Rio de Janeiro, as partial fulfillment for the degree of Master of Science (M.Sc.).

## **Study of Chemical Modified Reaction of Polyacrylonitrile with 2-Oxazoline Groups**

Odemar Cardoso Silva

*UR 200 7*

Dissertation Supervisor: Prof. Pedro Ivo Canesso Guimarães

In this work the chemical modification reaction of polyacrylonitrile by the incorporation of 2-oxazoline groups was obtained through the interaction of the polymer nitrile groups with 2-amino-ethanol, catalyzed by cadmium acetate. The copolymer were obtained from different reaction conditions, in order to achieve the incorporation reaction of the heterocycle rather than the cyclization reaction of nitrile groups, which occurs in the presence of the catalyst. The chemical modification degree obtained was related to changes in the properties of the modified polymers, which were characterized by Fourier transform infrared, and ultraviolet-visible spectroscopy, hydrogen nuclear magnetic resonance and differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The optimum reaction condition conditions were achieved after 35 h at 70°C and the polymer obtained from such conditions was evaluated as a corrosion inhibitor for carbon-steel in chloridric acid solution. Under these experimental conditions as inhibition efficiency of 63 % was obtained.



# Sumário

1. Introdução	19
2. Revisão bibliográfica	21
2.1. Comportamento térmico da PAN	23
2.1.1. Temperatura de transição vítrea da PAN	23
2.1.2. Temperatura de fusão cristalina da PAN	25
2.1.3. Decomposição térmica da PAN	27
2.2. Reação de ciclização da PAN	29
2.3. 2-Oxazolinas	36
2.3.1. Síntese de 2-oxazolinas a partir de amino-álcoois e ácidos carboxílicos	38
2.3.2. Síntese de 2-oxazolinas a partir de haloamidas	38
2.3.3. Síntese de 2-oxazolinas a partir de epóxidos e amidinas	39
2.3.4. Síntese de 2-oxazolinas a partir de nitrilas	39
2.3.5. Aplicações das 2-oxazolinas	40
2.4. Copolímeros de acrilonitrila	42
2.5. Inibidores de corrosão	46
2.6. Inibidores poliméricos de corrosão	51
3. Objetivos e Metodologia	54
3.1. Objetivos	54
3.2. Metodologia	54
4. Materiais e métodos	56
4.1. Produtos químicos	56
4.2. Equipamentos	58
4.3. Procedimentos	59
4.3.1. Reação de modificação química da PAN com grupos 2-oxazolina	59
4.3.2. Estudo da solubilidade dos copolímeros de acrilonitrila e 2-vinil- 2-oxazolina	60
4.3.3. Caracterização dos copolímeros de acrilonitrila e 2-vinil-2-oxazolina	60

4.3.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho	60
4.3.3.2. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível	61
4.3.3.3. Ressonância magnética nuclear	61
4.3.3.4. Espectroscopia de emissão atômica (ICP-OES)	62
4.3.3.5. Calorimetria diferencial de varredura	62
4.3.3.6. Análise termogravimétrica	62
4.3.4. Ensaio de corrosão	63
5. Resultados e discussão	65
5.1. Otimização da reação de modificação química da PAN	65
5.2. Ensaio de solubilidade dos copolímeros de acrilonitrila e 2-vinil-2-oxazolina e dos reagentes	68
5.3. Caracterização dos polímeros de acrilonitrila	69
5.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho	69
5.3.2. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível	86
5.3.3. Ressonância magnética nuclear	99
5.3.4. Espectroscopia de emissão atômica (ICP-OES)	102
5.3.5. Calorimetria diferencial de varredura	102
5.3.6. Análise termogravimétrica	109
5.4. Ensaio de corrosão	114
6. Conclusões	117
7. Sugestões	118
8. Referências bibliográficas	119
Anexo I – Espectros de FTIR	133
Anexo II – Curvas termogravimétricas	142

## Lista de Figuras

- Figura 1 – Caças da USAF: (a) F-15 Eagle e (b) F-16 Falcon 21
- Figura 2 – Curvas de DSC de um homopolímero de PAN obtido a uma taxa de aquecimento de  $80^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $160^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio 26
- Figura 3 – Curva de TGA para PAN a uma taxa de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  28
- Figura 4 – Análise termogravimétrica de poliacrilonitrila, poliestireno e poli(estireno-g-acrilonitrila) 29
- Figura 5 – Estruturas “*adder*”: (a) poliquinizarina (b) poliquinizarina parcialmente hidrogenada 30
- Figura 6 – Estrutura do polímero conjugado para a poliacrilonitrila 31
- Figura 7 – Reação de formação de grupos  $\beta$ -ceto-nitrila e grupos ciano-enamina durante a reação de polimerização da PAN *via* radicais livres 32
- Figura 8 – Absorção no UV de PAN antes e depois da hidrólise dos defeitos com HCl 33
- Figura 9 – Formação da estrutura “ladder” e de grupos  $\beta$ -ceto-nitrila a partir da polimerização *via* radicais livres e a partir da oxidação de grupos metileno da PAN 33
- Figura 10 – Reação de ciclização através de um mecanismo de auto-ionização 34
- Figura 11 – Estruturas químicas das oxazolininas 37
- Figura 12 – Formação de carbânions de oxazolinas pela acidez dos hidrogênios  $\alpha$  37
- Figura 13 – Síntese de 2-oxazolininas a partir de um amino-álcool 38

• Figura 14 – Síntese de 2-oxazolina a partir de uma haloamina	39
• Figura 15 – Síntese de 2-oxazolinias a partir de epóxidos	39
• Figura 16 – Síntese de 2-oxazolinias a partir de nitrilas	40
• Figura 17 – Síntese de derivados de 4-aril-1,2,3,4-tetra-hidro-isoquinolina	41
• Figura 18 – Estruturas dos catalisadores e amino-álcoois utilizados na síntese de 2-oxazolina	44
• Figura 19 – Reações de compatibilização da SAN modificada com grupos 2-oxazolina: (a) para o sistema SAN e PA 6; (b) para o sistema SAN e PBT	44
• Figura 20 – Reação entre o grupo 2-oxazolina do NBROX e o grupo hidroxila do EVALVA	46
• Figura 21 – Compostos heterocíclicos nitrogenados na forma de sal de iodeto	48
• Figura 22 – Tipos de interações entre cátions do inibidor e a superfície do aço: (a) adsorção física e (b) quimissorção	49
• Figura 23 – Estruturas químicas do imidazol	49
• Figura 24 – Fórmulas estruturais do heterocíclicos azóicos	50
• Figura 25 – Estrutura do complexo do $\text{Cu}(\text{BTA})_2$	52
• Figura 26 – Diagrama esquemático da metodologia utilizada	55
• Figura 27 – Reação de modificação da PAN com incorporação de grupos 2-oxazolina	59
• Figura 28 – Espectro de FTIR da PAN	70
• Figura 29 – Mecanismo de formação de grupo amida na PAN	71
• Figura 30 – Reação de modificação química da PAN pela incorporação de grupos 2-oxazolina	72
• Figura 31 – Tautômeros da poliimina em equilíbrio	73
• Figura 32 – Espectros de FTIR da PAN e do copolímero S5	74
• Figura 33 – Comparação entre os polímeros PAN, S2 e S3	77
• Figura 34 – Espectros de FTIR dos copolímeros S1 e S2	78
• Figura 35 – Aspecto e absorção no FTIR dos copolímeros S1 e S2	78
• Figura 36 – Aspecto da solução polimérica do copolímero S1 obtido pelo aquecimento da PAN em presença de catalisador	79
• Figura 37 – Aspecto e absorções no FTIR dos copolímeros S2 e S4	80

• Figura 38 – Espectros de FTIR dos copolímeros S4 S5	80
• Figura 39 – Aspecto e absorções no FTIR dos copolímeros S4 e S5	81
• Figura 40 – Espectros de FTIR dos copolímeros S1, S3, S6 e S9	83
• Figura 41 – Espectros de FTIR da PAN e do DMSO	84
• Figura 42 – Espectros de FTIR da PAN e do copolímero C10	85
• Figura 43 – Equilíbrio ceto-enólico do grupo $\beta$ -ceto-nitrila	87
• Figura 44 – Espectro de UV da PAN	87
• Figura 45 – Oxidação do grupo poliimina à polinitrona	88
• Figura 46 – Espectros de UV dos copolímeros S1, S2 e S5	89
• Figura 47 – Análise por UV da influência da temperatura na ocorrência da reação de ciclização na PAN	90
• Figura 48 – Aspecto dos copolímeros S3, S6, S1 e S9	90
• Figura 49 – Espectro de ultravioleta da 2-metil-2-oxazolina	91
• Figura 50 – Influência da temperatura na incorporação de anéis de 2-oxazolina determinada por UV	92
• Figura 51 – Influência da temperatura na absorção relacionada aos produtos de ciclização da PAN determinada por UV	92
• Figura 52 – Influência da temperatura na reação de incorporação de grupos de grupos 2-oxazolina na PAN com 25 h de reação determinado por UV	94
• Figura 53 – Influência da temperatura na ocorrência da reação de ciclização da PAN determinado por UV	94
• Figura 54 – Influência do tempo de reação na incorporação de oxazolina para copolímeros com 15 % de incorporação determinado por UV	95
• Figura 55 – Influência do tempo de reação na reação de ciclização de copolímeros com 15 % de incorporação determinado por UV	96
• Figura 56 – Influência do grau de incorporação teórico na modificação química da PAN determinado por UV	97
• Figura 57 – Influência do grau de incorporação na reação de ciclização	97
• Figura 58 – Ataque nucleofílico da etanolamina ao anel de 2-oxazolina incorporado à PAN	98
• Figura 59 – Espectro de $^1\text{H}$ -RMN para a 2-metil-2-oxazolina	99
• Figura 60 – Espectro de $^1\text{H}$ -RMN da poliacrilonitrila	100

• Figura 61 – Espectro de $^1\text{H}$ -RMN do copolímero C10	101
• Figura 62 – Curvas de DSC da PAN e dos copolímeros C20, C21 e C22	103
• Figura 63 – Curvas de DSC da PAN e dos copolímeros C4, C5 e C16	104
• Figura 64 – Espectros de UV dos copolímeros C4, C5 e C16	106
• Figura 65 – Curva de DSC da PAN e da mistura de PAN e acetato de cádmio	108
• Figura 66 – Curva termogravimétrica da PAN	109
• Figura 67 – Curva termogravimétrica para o copolímero C8	112
• Figura 68 – Influência na taxa de corrosão do tempo de exposição dos corpos de prova ao meio ácido	115
• Figura 69 – Influência na taxa da corrosão da concentração do inibidor polimérico	115

## Lista de Tabelas

- Tabela 1 – Parâmetros obtidos através dos picos endotérmicos de fusão de homopolímeros de PAN sob atmosfera de nitrogênio e de ar a  $80^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $160^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  27
- Tabela 2 – Estudo das reações de modificação química e ciclização da PAN 65
- Tabela 3 – Estudo da influência das condições reacionais nas reações de incorporação de 2-oxazolina e de ciclização da PAN 67
- Tabela 4 – Ensaio de solubilidade dos compostos obtidos, do acetato de cádmio e da etanolamina 68
- Tabela 5 – Bandas de absorção características da PAN na região do infravermelho 70
- Tabela 6 – Relação entre temperatura/tempo de reação e a cor da PAN 75
- Tabela 7 – Relações entre cor do copolímero de acrilonitrila e 2-vinil-2-oxazolina e grau de incorporação do grupo 2-oxazolina na PAN 76
- Tabela 8 – Influência da temperatura na reação de modificação química da PAN 82
- Tabela 9 – Transições térmicas para PAN e copolímeros de PAN com 1%, 5% e 10% de incorporação teórica de grupos 2-oxazolina 103
- Tabela 10 – Influência da incorporação teórica e do tempo de reação nas transições térmicas da PAN 105
- Tabela 11 – Análises termogravimétricas da PAN e dos copolímeros C20, C21 e C22 110
- Tabela 12 – Análises termogravimétricas dos copolímeros C4, C5, C6, C7, C8 e C16 111
- Tabela 13 – Resultados dos ensaios de corrosão para o copolímero de PAN 114

## Abreviaturas

- ABS – copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno
- BTA – benzotriazol
- CP – corpo de prova para o ensaio de corrosão
- DMF – *N,N*-dimetil-formamida
- DMSO – dimetil-sulfóxido
- DSC – calorimetria diferencial de varredura
- DTA – análise térmica diferencial
- DTG – derivada termogravimétrica
- EA – etanolamina
- EVA – copolímero de etileno-acetato de vinila
- EVALVA – copolímero de EVA parcialmente hidrolizado
- FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
- IPO – 2-isopropenil-2-oxazolina
- HNBR – borracha nitrílica hidrogenada
- LDA – lítio-diisopropilamida
- MEV – microscopia eletrônica de varredura
- MMPs – *a x e a o p e n a e*
- *N*-BULI – *n*-butil-lítio
- NBR – copolímero de butadieno-acrilonitrila
- PA 6 – poliamida 6
- PAN – poli(acrilonitrila)
- PANOX – poli(acrilonitrila modificada com grupos 2-oxazolina)
- PBT – poli(tereftalato de butileno)
- PP – polipropileno
- PPO – poli(óxido de 2,6-difenil-1,4-fenileno)



- PVC – poli(cloreto de vinila)
- PVO – poli(acrilonitrila-*co*-2-vinil-2-oxazolina) ou copolímero de acrilonitrila e 2-vinil-2-oxazolina
- <sup>1</sup>H-RMN – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio
- RPS – poliestireno reativo
- SAN – copolímero de estireno acrilonitrila
- SEBS – copolímero de estireno-etileno/butadieno-estireno
- SPS – poliestireno sindiotático
- TGA – análise termogravimétrica
- THF – Tetra-hidrofurano
- UV – Espectroscopia na região do ultravioleta com transformada de Fourier
- USAF – Força Aérea dos Estados Unidos

Parte dessa Dissertação foi apresentada nos seguintes eventos:

- 15<sup>th</sup> World Fórum on Advanced Materials, Búzios/RJ, 2007; sob o título: “Study of PAN Chemical Modification with Oxazolie Group”.
- 41<sup>th</sup> International Symposium on Macromolecules, Rio de Janeiro/RJ, 2006; sob o título: “Investigation of Synthesis and Corrosion Inhibiting Behavior of Poly(Acrylonitrile-co-2-vinyl-2-Oxazoline) on Carbon Steel in Acidic Medium
- 8<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia/SP, 2005; sob o título: “Obtenção do Copolímero de Acrilonitrila e 2-vinil-2-oxazolína e seu Emprego na Proteção Anticorrosiva de Aço-Carbono em Meio Ácido”.

If you can dream – and not make dreams your master;  
If you can think – and not make thoughts your aim;  
If you can meet with triumph and disaster  
And treat those two imposters just the same;

...

If you can force your heart and nerve and sinew  
To serve your turn long after they are gone,  
And so hold on when there is nothing in you  
Except the will which says to them: "Hold on!"

**Rudyard Kipling, "If"**

## 1. Introdução

O estudo da química e tecnologia de polímeros tem evoluído ao longo dos anos de forma significativa, gerando produtos cada vez mais sofisticados com as mais diversas aplicações. Portanto, em muitos casos é necessário desenvolver materiais que apresentem propriedades físicas e químicas específicas, que dependem em parte da presença de grupos funcionais, e que não poderiam ser encontradas a partir de homopolímeros.

Para atender a essas necessidades devem ser desenvolvidos materiais que apresentem um sinergismo de propriedades. Este sinergismo pode ser conseguido a partir da mistura de diferentes materiais poliméricos, da síntese de copolímeros a partir de um processo de polimerização ou pela funcionalização de um polímero pré-existente através de uma reação de modificação química.

A síntese de um novo material, através do processo de polimerização, gera um polímero que em toda sua estrutura química possui grupos funcionais em posições definidas. Entretanto, nem sempre é conveniente ou possível se preparar um polímero a partir de um monômero substituído, pois em alguns casos o processo torna-se muito caro ou de difícil síntese, ou ainda o próprio substituinte pode ser capaz de inibir a polimerização.

A mistura multifásica de polímeros tem gerado intenso interesse comercial em função da potencial oportunidade de combinar interessantes propriedades de diferentes polímeros ou ainda, melhorar alguma propriedade deficiente em um material. Entretanto, freqüentemente há formação de misturas imiscíveis e com propriedades mecânicas pobres, dificultando a dispersão dos componentes. Outra alternativa é a modificação química de polímeros, seja pela compatibilização química dos componentes da mistura polimérica com a formação de um polímero graftizado, por uma reação  $n \rightarrow u$  na interface da mistura, que gera uma redução na tensão superficial e uma significativa melhora nas propriedades, ou ainda pela funcionalização de polímeros.

A modificação química dos polímeros é um dos métodos mais versáteis de se introduzir determinadas propriedades em um material. Entre as vantagens do processo de modificação química destacam-se as condições mais brandas e o baixo custo do processo quando comparado à síntese de um novo material, o controle no grau de reação e da concentração do grupo incorporado e a manutenção na massa molar e no grau de polimerização, que são muito importantes no estudo comparativo de uma série de polímeros em que busca a resposta de alguma propriedade do polímero em função da concentração do grupo incorporado.

O trabalho desenvolvido nesta Dissertação consiste no estudo da modificação química da poliacrilonitrila com a incorporação de grupos 2-oxazolina e a avaliação da aplicação do copolímero formado como inibidor de corrosão para aço-carbono em meio ácido clorídrico.

A poliacrilonitrila é um polímero comercial de baixo custo, de fácil acesso e apresenta propriedades específicas de estabilidade físicas e químicas. Diversos estudos são encontrados na literatura envolvendo a modificação química de copolímeros nitrílicos como SAN e NBR, entretanto, nenhum trabalho foi encontrado envolvendo a incorporação de anéis de 2-oxazolina a partir da modificação química da poliacrilonitrila. Entre as rotas conhecidas para síntese do anel de 2-oxazolina a reação entre os grupos nitrila e amino-álcoois tendo como catalisador um ácido de Lewis, utilizada neste estudo, é conhecida como o mais conveniente método de preparação de 2-oxazolinas-2-substituídas alifáticas e aromáticas.

A modificação química da PAN com grupos 2-oxazolina e sua aplicação como inibidor de corrosão resulta em benefícios para uma filosofia de uso ambientalmente correto, pois devido a suas características sólidas apresenta vantagens como dissolução controlada, facilidade de embalagem, estocagem, manuseio, transporte e segurança, ao contrário dos inibidores orgânicos comerciais, normalmente líquidos ou dissolvidos em solventes orgânicos tóxicos.

## 2. Revisão bibliográfica

A poliacrilonitrila (PAN) é um termoplástico que pode ser orientado, formando fibras sintéticas extremamente resistentes, sendo comercializadas com os nomes de **orlon**® (Du Pont) ou **acrilan**® (Monsanto). Geralmente, é obtido por polimerização em lama, v a radicais livres. Possui elevada resistência química a solventes e reagentes, a fungos e a intempéries; baixa estabilidade térmica; alta resistência à tração após estiramento; boa resistência à abrasão e difícil coloração (Guimarães, 1996).

A poliacrilonitrila é utilizada como fibras têxteis, macias e leves; plastificante interno para poli(cloreto de vinila) (PVC); em embalagens para alimentos e complementos vitamínicos e como partes de mobílias. Segundo relatório do Departamento de Defesa dos Estados Unidos (EUA) a PAN é considerada o principal constituinte de materiais de alto desempenho utilizados em aplicações aeroespaciais, pois é utilizada na produção de compósitos pré-impregnados e como precursor para fabricação das **b a e ca b ono**. Essa fibra é usada principalmente pela indústria aeroespacial europeia e norte-americana, na produção dos caças F-15, F-16 (Figura 1) e de mísseis além de participar na estrutura de satélites e estações espaciais. Estima-se que o consumo de fibra de carbono para 2007 seja de 48.500 t/ano, o que representa um crescimento de 41% em relação a 2003 (Department of Defense/USA, 2005).



(a)



(b)

Figura 1 – Caças da USAF: (a) F-15 Eagle e (b) F-16 Falcon (Civil Aviation Center and Aviation Photography, 2005)

As fibras de poliacrilonitrila, também designadas de **fibras nitrílicas**, não absorvem água, secam rapidamente, e são mais resistentes e duráveis que o algodão, sendo usadas na forma pura ou combinadas, na produção de suéteres, camisas, blusas, cobertores, cortinas, tapetes, perucas, fios e cordas náuticas. Outro tipo de fibra obtida a

partir da PAN são as **fibras monoacrílicas**, compostas por 35-85% de acrilonitrila e pequenas quantidades de outros comonômeros como, cloreto de vinila, metacrilato de metila, acrilato de metila e acetato de vinila (Guimarães, 1996). Portanto, na produção da maioria das fibras comerciais, se realiza a copolimerização da acrilonitrila com diferentes percentuais de outro comonômero, resultando em um material de propriedades melhoradas, especialmente quanto à solubilidade e à capacidade de tingimento (Kimmel & Andrews, 1964).

A PAN adota um encadeamento cabeça-cauda em seus meros, apresentando grupos nitrila em átomos alternados. O tamanho compacto e a forte polaridade da nitrila fazem desse um grupo bastante interativo com suas vizinhanças. O par de elétrons livres do átomo de nitrogênio permite a formação de ligações hidrogênio, como também a formação de complexos doador-aceptor de elétrons. Além disso, os elétrons em orbitais  $\pi$  da ligação tripla estão disponíveis para interações, por exemplo, com íons de metais de transição (Matsuzaki et al., 1968).

Essa natureza polar da poliacrilonitrila confere características únicas para esse polímero, como dureza e rigidez, resistência à maioria dos solventes, resistência à luz, ao calor e à microorganismos, reatividade frente aos reagentes comuns para nitrila, compatibilidade com certas substâncias polares, possibilidade de orientação e baixa permeabilidade a gases (Chiang, 1966).

Entretanto, essas propriedades da PAN fazem desse um material solúvel apenas em um grupo seleto de moléculas, uma vez que um solvente efetivo para PAN deve satisfazer algumas condições químicas, como ser capaz de realizar ligações hidrogênio com uma força comparável àquelas existentes no polímero e ao mesmo tempo, separar as moléculas do polímero com o segmento não-polar. Assim, são solventes para poliacrilonitrila a *N,N*-dimetil-formamida (DMF), *N,N*-dimetil-tio-formamida, succinonitrila, dimetil-sulfóxido (DMSO), *N,N*-dimetil-acetamida, *N*-metil- -ciano-etil-formamida, tetrametil-oxamida, hidroxí-acetonitrila, derivados de pirrolidona, ácido sulfúrico ou ácido nítrico concentrado e solução aquosa concentrada de LiBr, NaCNS ou  $ZnCl_2$  (Kulich et al. 1985).

Em comparação com a maioria dos polímeros, pouco se sabe a respeito da microestrutura da poliacrilonitrila, embora a opinião geral seja a favor da predominância da conformação sindiotática. A poliacrilonitrila constitui um material com considerável grau de cristalinidade e pode ser classificado como um sistema heterogêneo onde estão presentes as fases amorfa, cristalina e uma fase considerada *ua* -cristalina (Kenion & Rayford, 1979). Conforme citado por Kenion, o teor de cristalinidade de duas poliacrilonitrilas de pesos moleculares viscosimétricos ( $M_v$ )  $120.000 \text{ g.mol}^{-1}$  e  $328.000 \text{ g.mol}^{-1}$  apresentaram valores entre 42% e 47%, dependendo da forma de preparação da

amostra: vazada, vazada e aquecida, moldada a 200°C ou moldada e aquecida. Isso indica que ao se dissolver a PAN os cristais são destruídos, mas formam-se novamente na mesma extensão quando a solução é vazada para formação de um filme.

## 2.1. Comportamento térmico da PAN

### 2.1.1. Temperatura de transição vítrea da PAN

O estudo do comportamento térmico apresentado pela PAN e seus copolímeros é de grande importância em função de seu uso na produção de fibras de carbono (Bajaj & Padmanaban, 1984). Assim, a caracterização térmica da poliacrilonitrila tem sido realizada através de diversos métodos, como por exemplo, estudos de birrefringência (Kimmel, 1965), análise no infravermelho (Ogura, 1971), difração de raios X (Hinrichsen, 1972), medidas dinâmico-mecânicas (Cotton, 1963) e dielétricas (Bajaj & Gupta, 1980).

Através de medidas dinâmico-mecânicas foram definidas três regiões de transições para poliacrilonitrila. Nesse fenômeno de transições múltiplas, a transição principal para fase amorfa ocorre a 157°C, as transições dipolo-dipolo para a fase *ua* - cristalina ocorrem a 99°C, sendo geralmente considerada a temperatura de transição vítrea, e a 79°C há uma transição secundária da fase amorfa. A mais alta temperatura para a fase amorfa foi atribuída por Van Beek (1965) aos movimentos combinados dos grupos nitrilas pendentes, que são muito sensíveis a modificações. A influência da incorporação de acrilatos e metacrilatos halogenados na PAN foi estudada por Bajaj & Padmanaban (1984). Nesse trabalho houve uma redução nas transições de segunda ordem com a incorporação dos comonômeros estudados. Por exemplo, a introdução de acrilato de 3-cloro-2-hidroxi-propila reduziu os picos endotérmicos de 102°C e 156°C obtidos para PAN, para 96°C e 136°C encontrados para o copolímero. Essa redução foi justificada pelo aumento na mobilidade interna e na redução das interações por dipolo-dipolo causada pela introdução de comonômeros com grupos laterais volumosos. Entretanto, com a incorporação de acrilato de 2-cloro-etila, metacrilato de 2-cloro-etila e acrilato de 2-bromo-etila com mais de 5% de comonômeros, apenas uma transição foi observada e a uma temperatura menor que a encontrada para PAN. O que indica que a presença de diferentes comonômeros altera de maneira diferenciada o comportamento das transições observadas na PAN.

Uma PAN amorfa foi obtida usando bis(pentametileno-imino)magnésio como catalisador e *n*-heptano como solvente. As propriedades viscoelásticas da fase amorfa indicaram apenas uma única transição a 170°C com a ausência da transição a 100°C.



Esse fato reforça a afirmação de que a transição a uma temperatura mais alta se refere à região amorfa e a menor temperatura de transição na região próxima a 99°C corresponde à temperatura de transição da fase *ua*-cristalina (Imai et al, 1970, Joh, 1979).

Usando copolímeros de acrilonitrila e acetato de vinila, Howard (1961) obteve um valor de 110°C para a temperatura de transição vítrea de uma poliacrilonitrila completamente amorfa pela observação do coeficiente térmico linear de expansão.

Andrews e Kimmel (1965) propuseram que a PAN se comporta no estado sólido segundo uma estrutura que denominaram “*e e o n e d o d æ*”. Essa denominação propõe que a estrutura da poliacrilonitrila se mantém unida através de dois diferentes tipos de forças intermoleculares, uma associada às interações por dipolo-dipolo entre os grupos nitrila e outra mais fraca associada às interações de Van der Waals. Esses diferentes tipos de interação podem ser identificados separadamente em alguns fenômenos, como por exemplo, no de múltiplas transições apresentado pela PAN. Andrews e Kimmel também sugeriram que a transição vítrea observada a mais baixa temperatura (90°C) se deve pela mobilidade das cadeias em função das fracas forças de Van der Waals, enquanto que a transição observada a 140°C resultam da dissociação das interações por dipolo-dipolo existentes entre as nitrilas localizadas em algumas seções da cadeia. Estas interações mais fortes por dipolo-dipolo mantém a estrutura do polímero unida, prevenindo a formação de um estado borrachoso mesmo após ser ultrapassada a temperatura associada à primeira transição, observada a 90°C.

Por outro lado, Okajima e colaboradores (1968) apesar de terem encontrado valores semelhantes aos descritos por Andrews e Kimmel para as transições secundárias na PAN, relacionaram a transição observada à mais baixa temperatura aos movimentos de moléculas da fase amorfa, enquanto a transição observada à mais alta temperatura foi atribuída a movimentos moleculares na região cristalina.

As transições vítreas observadas para poliacrilonitrila têm sido descritas com valores entre 39°C (Schatzki, 1961) e 180°C (Bajaj & Padmanaban, 1984). Essa discrepância de valores, segundo Bajaj & Padmanaban (1984), sugere que as transições observadas para PAN dependem de diversos fatores, como o método usado na análise, a forma da amostra (pó, filme, fibra), a história térmica do polímero, teor de solvente e de outros fatores aparte do método aplicado.

### 2.1.2. Temperatura de fusão cristalina da PAN

A poliacrilonitrila e seus copolímeros com baixos teores de comonômeros tendem a degradar antes de atingir o ponto de fusão, e esse é um dos motivos que fazem da PAN um polímero considerado de difícil processamento (Gupta, 1998; Krigbaum, 1960). Dunn e Ennis (1970) mostraram que essa reação de degradação, que corresponde a uma transição exotérmica, ocorre com um período de indução, que foi estimado em cerca de 1 min sob uma atmosfera de nitrogênio para a reação exotérmica que ocorre a 300°C. Portanto, se a taxa de aquecimento utilizada na análise térmica for suficientemente alta, a fusão da PAN pode ser observada antes que a reação de degradação ocorra de forma apreciável. Dunn assumiu em seu trabalho que a temperatura de “one” da deflexão endotérmica, a partir da linha base, como sendo uma melhor aproximação do ponto de fusão da PAN, ao invés de usar o ponto máximo da deflexão. Assim, foram obtidos os valores de 328°C, 327°C e 326°C para a temperatura de fusão da PAN, com taxas de aquecimento de 100°C.min<sup>-1</sup>, 80°C.min<sup>-1</sup> e 40°C.min<sup>-1</sup>, respectivamente.

Existem estudos que demonstraram que a presença de água e a incorporação de alguns tipos de comonômeros diminuem intensamente a temperatura de fusão da PAN e de seus copolímeros (Frushour, 1982; 1984). A diminuição da temperatura de fusão causada pela incorporação de comonômeros específicos mostrou ser dependente da estrutura desses comonômeros. Frushour assumiu que a presença de comonômeros não cristalizáveis, pode levar a entrada desses na estrutura dos cristais formados como defeitos ao invés de serem incorporados à fase amorfa.

Com a presença de água na poliacrilonitrila e em copolímeros com acetato de vinila houve uma redução na degradação ao se realizar a análise no calorímetro diferencial de varredura (DSC). A adição continuada de água diminuiu a temperatura de fusão do copolímero até que uma concentração crítica foi atingida, quando então a água e o polímero fundido se separam. Esse comportamento é justificado pelas fortes interações entre a água e os grupos nitrila, resultando no rompimento das interações entre os grupos nitrila, funcionando como um plastificante e diminuindo a temperatura necessária para desorganizar as cadeias de PAN. Dessa forma, a presença de 10% de água foi suficiente para diminuir a temperatura de fusão da PAN de 320°C para 240°C. Foi verificado também que à medida que aumenta a quantidade de acetato de vinila no copolímero, há uma redução tanto na temperatura de fusão como na quantidade crítica de água necessária para que haja separação de fases (Frushour, 1982).

Baseado nesse comportamento da PAN quanto à presença de água, Gupta e colaboradores (1998) desenvolveram um estudo no DSC buscando investigar a influência da taxa de aquecimento, do meio, do peso molecular e da presença de comonômeros no

ponto de fusão de alguns polímeros de acrilonitrila usados para produção de fibras. A Figura 2 mostra a curva obtida na análise de DSC de um homopolímero de PAN com taxas de aquecimento de  $80^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $160^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio. A curva apresenta um pico endotérmico, atribuído à fusão da PAN, seguido de um exotérmico que indica a ocorrência de uma reação de ciclização.

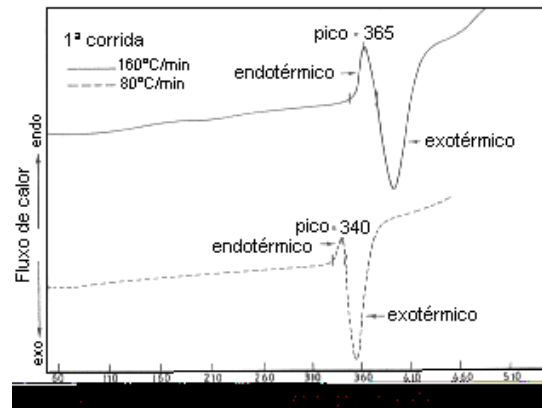


Figura 2 – Curvas de DSC de um homopolímero de PAN obtido a uma taxa de aquecimento de  $80^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $160^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio (Gupta & Bajaj, 1998)

Quando o polímero foi aquecido a  $80^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , o ponto de fusão observado foi de  $340^{\circ}\text{C}$ ; enquanto com taxa de aquecimento de  $160^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  o valor encontrado foi de  $365^{\circ}\text{C}$ . A uma taxa de aquecimento de  $80^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  a reação exotérmica de ciclização, que ocorre na fase amorfa, se aproximou da fase organizada, então, a decomposição de cristalitos pequenos e defeituosos ocorreu antes que a temperatura de fusão fosse alcançada. Esse deve ser o fator responsável pelo baixo valor de entalpia de fusão, pois apenas os cristais maiores e comparativamente perfeitos são levados efetivamente à fusão. Entretanto, com uma taxa de aquecimento de  $160^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  a temperatura de fusão foi tão rapidamente alcançada que não houve tempo para que os cristalitos menores e mais defeituosos sofressem decomposição, e conseqüentemente, estes fundiram junto dos cristais maiores e mais perfeitos, o que justifica a maior entalpia de fusão observada para a mais alta taxa de aquecimento, conforme pode ser verificado na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros obtidos através dos picos endotérmicos de fusão de homopolímeros de PAN sob atmosfera de nitrogênio e de ar a 80°C.min<sup>-1</sup> e 160°C.min<sup>-1</sup> (Gupta & Bajaj, 1998)

<i>Atmosfera</i>	<i>T<sub>i</sub> (°C)</i>		<i>T<sub>f</sub> (°C)</i>		<i>T<sub>m</sub> (°C)</i>		<i>ΔH<sub>f</sub>, J.mol<sup>-1</sup> por unidade de acrilonitrila</i>	
	80	160	80	160	80	160	80	160
	(°C. min <sup>-1</sup> )		(°C. min <sup>-1</sup> )		(°C. min <sup>-1</sup> )		(°C. min <sup>-1</sup> )	
<b>Nitrogênio 1ª corrida</b>	329	349	344	377	340	365	1.059	1.852
<b>Nitrogênio 2ª corrida</b>	—	351	—	375	—	365	—	328
<b>Ar</b>	—	362	—	376	—	369	—	375

O tratamento térmico da PAN sob atmosfera de ar causou alguma reação exotérmica adicional, que se iniciou a uma temperatura mais baixa e que não ocorreu sob atmosfera de nitrogênio (Gupta, 1990). Assim, com uma taxa de aquecimento de 80°C.min<sup>-1</sup> a fusão ocorreu depois do pico exotérmico, enquanto com a taxa de aquecimento de 160°C.min<sup>-1</sup> o pico de fusão precedeu o pico exotérmico.

O efeito de comonômeros na PAN também foi estudado e indicou que a presença de acetato de vinila e metalil-sulfonato de sódio como comonômeros diminuíram a temperatura de fusão do homopolímero de poliácrlonitrila de 365°C para 307°C, encontrado para um terpolímero com os comonômeros citados acima (Gupta, 1998). Essa redução na temperatura de fusão foi atribuída à incorporação de comonômeros que devem diminuir o tamanho médio dos cristais formados e também podem gerar defeitos nesses cristais ou na fase organizada, conseqüentemente, diminuindo a temperatura de fusão. A presença de água durante a corrida na análise de DSC com uma taxa de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup>, seguida de um resfriamento e de um segundo ciclo com a mesma taxa de variação de temperatura, indicaram um pico de fusão à 184°C. Durante o resfriamento dois picos exotérmicos de cristalização foram identificados à 148°C e 169°C seguido de dois novos picos endotérmicos de fusão, na segunda corrida, à 160°C e 185°C.

### 2.1.3. Decomposição térmica da PAN

A poliácrlonitrila sofre mudança de coloração sob aquecimento, tornando-se inicialmente amarela, progressivamente vermelha, e finalmente preta. O mecanismo da formação de cor deve-se a uma reação entre os grupos nitrila que resulta em um sistema conjugado (Peebles Jr., 1976).

O sistema conjugado é constituído de ligações  $-C=N-C=N-$  e pode ser promovido por reagentes nucleofílicos. Ácidos carboxílicos, fenóis e imidas são muito ativos para essa reação quando o polímero está fundido. Agentes menos ativos são amidas, aminas alifáticas, álcoois, aldeídos e cetonas, com exceção da acetona, que não é ativa. Reagentes que são efetivos na formação de cor à temperatura ambiente incluem hidróxido de sódio, etóxido de sódio, amidas de sódio e lítio, metil-trifenil-sódio e brometo de butil-magnésio. Entretanto, a PAN também pode sofrer mudança na coloração na ausência de reagentes nucleofílicos à 200°C, sendo a reação atribuída a um processo de auto-iniciação que envolve o hidrogênio ligado ao carbono terciário no polímero, possivelmente por ligações cruzadas (Grassie & Hay, 1962).

A curva de TGA obtida para a PAN é mostrada na Figura 3. A degradação iniciou-se próximo a 290°C e continuou rapidamente até cerca de 480°C. O primeiro gás a aparecer foi o HCN, que continuou a evoluir em pequenas quantidades durante toda a corrida na análise de TG. A degradação continuou até o limite desse estudo, 800°C. O produto dominante foi amônia com pequenas quantidades de acrilonitrila e oligômeros de acrilonitrila, além de metano, que foi observado a cerca de 550°C. Os resíduos a 500°C e 800°C foram de 62% e 56%, respectivamente (Suzuki & Wilkie, 1995).

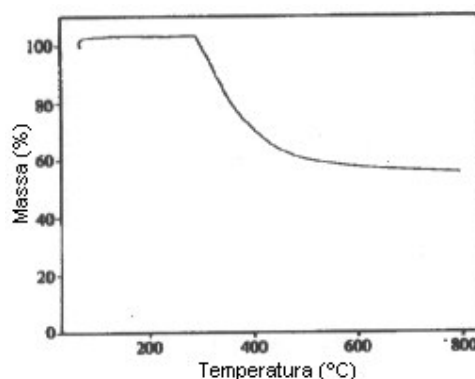


Figura 3 – Curva de TGA para PAN a uma taxa de aquecimento de 20°C.min<sup>-1</sup> (Suzuki & Wilkie, 1995)

Segundo Tsuchiya & Sumi (1977), os produtos de decomposição de poliacrilonitrila pirolizada a 400°C, 600°C e 800°C, tanto em ar como em nitrogênio, analisados por cromatografia gasosa e por espectrometria de massas foram: HCN, amônia, acetonitrila, acrilonitrila e nitrilas aromáticas e o condensado viscoso contém diversos compostos de uma série homóloga de nitrilas alifáticas.

A degradação térmica de copolímeros de estireno graftizado com poliacrilonitrila foi estudada por Xue (1997) através da análise por TG, em atmosfera inerte e com uma

taxa de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Foi encontrado para a poliacrilonitrila o início da degradação à  $290^{\circ}\text{C}$  e como principal produto de degradação o gás amoníaco. A Figura 4 mostra a análise termogravimétrica dos polímeros estudados, poliestireno, poliacrilonitrila e o copolímero graftizado de estireno e acrilonitrila.

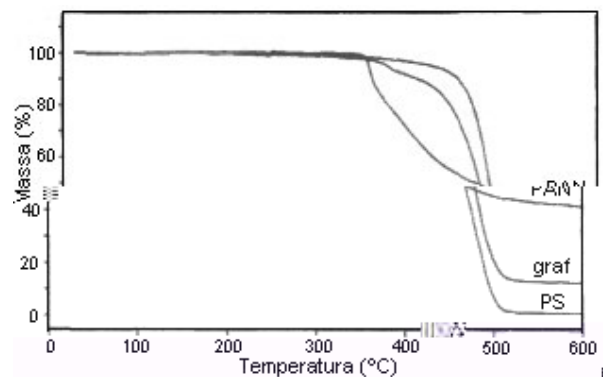


Figura 4 – Análise termogravimétrica de poliacrilonitrila, poliestireno e poli(estireno - acrilonitrila) (Xue, 1997)

Nessa Figura, observa-se que a degradação da poliacrilonitrila começa a uma temperatura mais baixa, enquanto o copolímero graftizado começa a mais alta temperatura. Essas curvas indicam que o poliestireno foi estabilizado pela presença de acrilonitrila. Uma vez que os produtos de degradação característicos da PAN não aparecem na análise do copolímero até que sejam alcançadas temperaturas acima do que seria esperado para o homopolímero de poliacrilonitrila Xue concluiu que a poliacrilonitrila também está estabilizada no copolímero graftizado. Considerações semelhantes foram feitas por Suzuki (1995) com a comparação do copolímero de estireno e acrilonitrila (SAN) com poliestireno e poliacrilonitrila, onde a temperatura do início da degradação foi maior para SAN do que para cada um dos homopolímeros. Isso pode ser explicado em função do pequeno número de nitrilas adjacentes encontradas na SAN.

## 2.2. Reação de ciclização da PAN

O processo convencional de produção de fibras de carbono a partir da PAN inclui uma etapa preliminar de oxidação da fibra a fim de estabilizar o polímero antes da pirólise, onde heteroátomos são incorporados no polímero. Essa etapa é considerada essencial na estabilização de fibras acrílicas para formar uma estrutura de anéis heterocíclicos condensados (Morita, et al, 1981; Stevenson, et al., 1986).

Essa reação de ciclização que ocorre durante o tratamento térmico de polímeros nitrílicos se inicia na fase amorfa e conseqüentemente, o calor que é liberado nessa reação causa o lento colapso da fase organizada, como pequenos cristalitos, levando à migração de partes da cadeia para a fase amorfa, desorganizada.423( )-197.01(a)-09(g)11.4b315(s)1.8131(s)

absorção na região entre  $1.660\text{ cm}^{-1}$  e  $1.490\text{ cm}^{-1}$  à medida que a coloração do polímero mudava de amarelo para vermelho foi atribuído por Grassie e McNeill (1958) à formação de um sistema conjugado. Uma vez que há uma redução na absorção característica de grupos nitrila simultaneamente a um aumento da absorção na faixa citada acima, fica claro, segundo Grassie e McNeil (1958), que os grupos nitrila reagem para formar seqüências de ligações conjugadas carbono-nitrogênio, representadas na Figura 6.

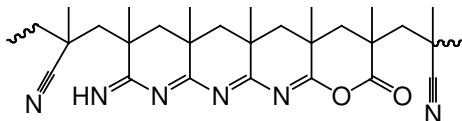


Figura 6 – Estrutura do polímero conjugado para a polimetacrilonitrila (Fettes, 1964)

Comportamento semelhante seria esperado para outros polímeros nitrílicos, como por exemplo para a SAN. Entretanto, essa reação de ciclização envolve grupos nitrila adjacentes, e como nesse copolímero a ocorrência de duas nitrilas adjacentes é bastante improvável, a formação de seqüências conjugadas de ligações carbono-nitrogênio pode ser desprezada (Mailhot & Gardette, 1994).

As mudanças que ocorrem no espectro de infravermelho da PAN, quando esta muda de coloração ao ser aquecida a  $175^{\circ}\text{C}$ , é essencialmente semelhante às mudanças observadas para a polimetacrilonitrila e também são devidas às ligações entre os grupos nitrila para formar seqüências de ligações carbono-nitrogênio conjugadas. Assim como para a polimetacrilonitrila, essa reação pode ser iniciada por reagentes nucleofílicos, como por exemplo, grupos ácido resultantes da hidrólise de grupos nitrila durante a polimerização, que funcionam como centros de iniciação dessa reação (Fettes, 1964).

A reação que leva a formação de cor ocorre mais facilmente para a poliácrlonitrila que para a polimetacrilonitrila, mesmo na ausência de reagentes nucleofílicos devido a um mecanismo de auto-ionização a partir dos hidrogênios- (Fettes, 1964). Dessa forma, a coloração que varia de amarelo a marrom quando aquecida à cerca de  $180^{\circ}\text{C}$  é uma propriedade inerente à PAN em função da acidez de seus hidrogênios terciários, suficientemente alta para iniciar a reação dos grupos nitrila (Kirby et al, 1968). Por outro lado, Friedlander e colaboradores (1968) mostraram que compostos usados como modelo para estrutura da PAN, com arranjos de grupos nitrila nas posições 1,3, ao contrário da poliácrlonitrila, são estáveis sob aquecimento em nitrogênio. Portanto, o



grupamento  $(-\text{CH}_2\text{CHCN})_x$  deve ser relativamente estável sob aquecimento e outro grupo, presente como um defeito na estrutura do polímero deve atuar como iniciador da reação de formação de cor. Brandrup e colaboradores (1968) desenvolveram um estudo que mostrou que esses defeitos na estrutura da PAN consistem em grupos ciano-enamina e grupos -ceto-nitrila, e que é impossível obter uma poliacrilonitrila sem esses defeitos quando esta foi obtida *via* radicais livres, uma vez que sua formação ocorre a partir da reação de grupos nitrila com os radicais propagantes durante a polimerização, conforme mostra a Figura 7.

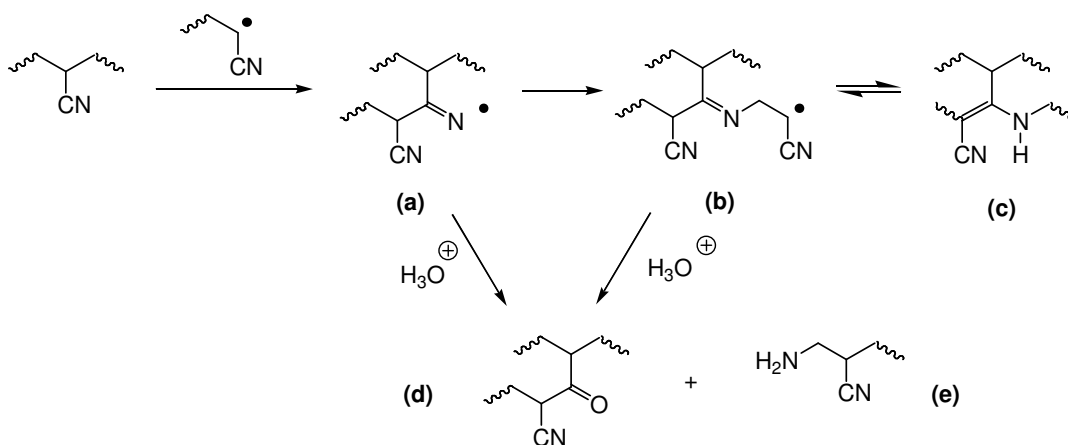


Figura 7 – Reação de formação de grupos -ceto-nitrila e de grupos ciano-enamina durante a reação de polimerização da PAN *via* radicais livres (Brandrup et al., 1968)

Nesse esquema, o ataque de um radical livre ao grupo nitrila forma um radical do tipo imina (a), que pode continuar a crescer e dar origem a um grupo imina (b), cujo tautômero estável é um grupo enamina (c). A presença do grupo enamina pode ser comprovada por uma forte absorção na região do ultravioleta em 265 nm. Em presença de um meio fracamente ácido, que é comum em alguns tipos de polimerização, esse grupo enamina sofre hidrólise imediatamente para dar origem ao grupo -ceto-nitrila (d), que apresenta uma forte absorção em 275 nm na região do ultravioleta (UV), que aumenta na presença de meio básico em função da formação do grupo enol correspondente, conforme pode ser observado na Figura 8. No caso de uma continuação da polimerização do radical imina, uma amina primária poderia estar presente após a hidrólise (e).

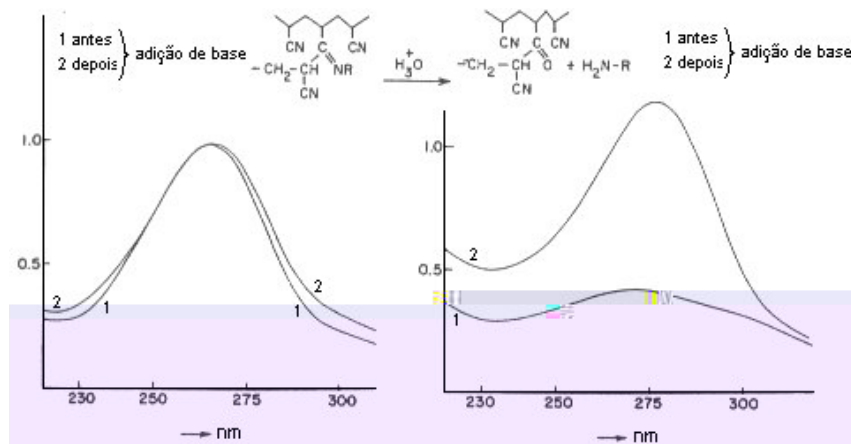


Figura 8 – Absorção no UV de PAN antes e depois da hidrólise dos defeitos com HCl (Brandrup et al., 1968)

Segundo Brandrup e Peebles (1968), o grupamento enólico, tautômero da -ceto-nitrila formada durante a reação de polimerização da PAN, ou formada pela incorporação de oxigênio ao carbono secundário da estrutura da PAN, é em última instância o responsável pela formação do principal grupo cromóforo observado na poliacrilonitrila. Como discutido anteriormente, apresenta uma estrutura “*ade*” de poliimina a qual por oxidação contínua dá origem aleatoriamente a segmentos de polinitrona, conforme pode ser observado na Figura 9.

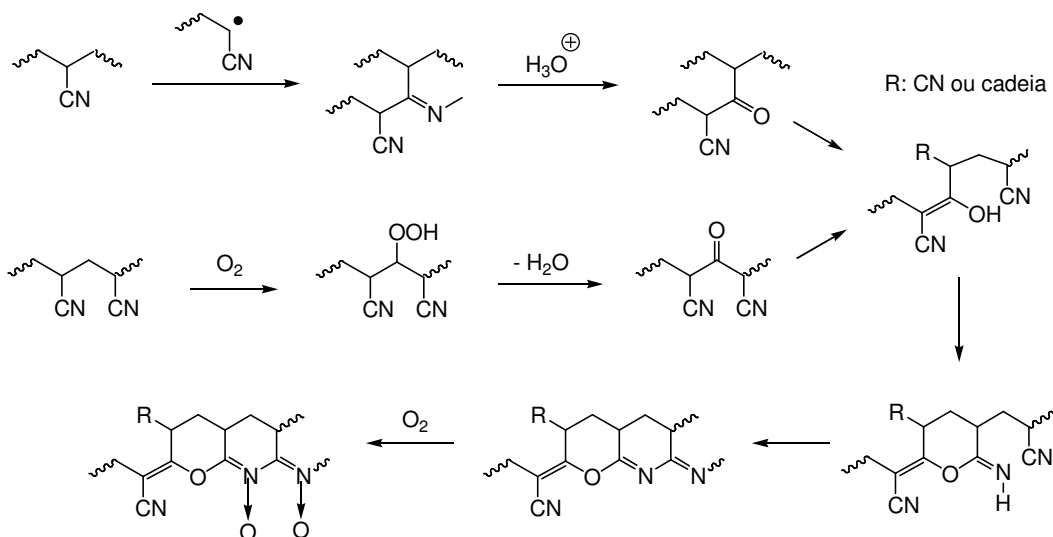


Figura 9 – Formação da estrutura “*ade*” e de grupos -ceto-nitrila a partir da polimerização *va* radicais livres e a partir da oxidação de grupos metileno da PAN (Brandrup et al., 1968)

Na ausência de oxigênio, Schurz (1958) propôs um mecanismo de auto-iniciação que envolve o hidrogênio terciário da PAN, conforme mostrado na Figura 10.

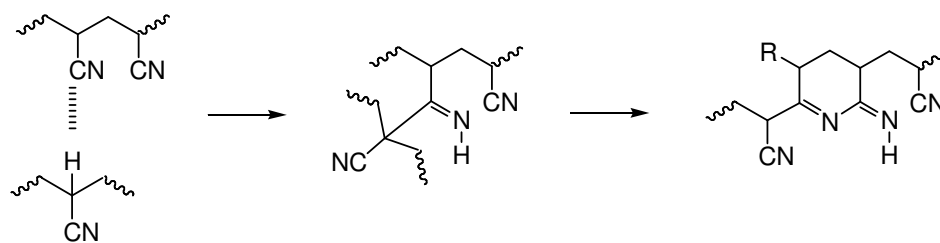


Figura 10 – Reação de ciclização através de um mecanismo de auto-ionização (Schurz 1958)

A presença da poliimina formada por termoxidação na estrutura da PAN pode ser detectada pelo aparecimento de uma banda alargada no espectro de infravermelho que se concentra em  $1.585\text{ cm}^{-1}$ , resultando da união de diversas bandas correspondentes aos grupos funcionais de iminas conjugadas, de iminas terminais, de ligações duplas entre carbonos e de aminas primárias e secundárias. Outras bandas de absorção são identificadas na região de hidroxila, a  $3.450\text{ cm}^{-1}$ ,  $3.360\text{ cm}^{-1}$  e  $3.250\text{ cm}^{-1}$  e na região de carbonila a  $1.685\text{ cm}^{-1}$ ,  $1.725\text{ cm}^{-1}$  e  $1.790\text{ cm}^{-1}$ , sendo a banda de absorção a  $1.685\text{ cm}^{-1}$  atribuída a vibrações de grupos (C=C), ( $>\text{C}=\text{NH}$ ), (C=C) + (C=N) e (C=O) + (C=C). A estrutura “*ade*” da poliimina também pode ser identificada pelo aparecimento no espectro de UV de absorções nas regiões de 270 nm e 360 nm quando aquecida no vácuo a  $150^\circ\text{C}$ . Em presença de ar foi observada uma modificação da absorção a 360 nm para 385 nm, que pode ser explicada pela formação de grupos nitrona ou N-óxido, resultantes da oxidação da poliimina (Mailhot & Gardette, 1994).

A variação de entalpia relacionada à reação de ciclização pode ser quantificada na análise térmica do material, seja esse um homopolímero ou um copolímero contendo PAN. E nessa análise se observou um pico exotérmico na temperatura onde ocorre a reação.

O comportamento térmico da poliacrilonitrila estudado por análise térmica diferencial (DTA) mostrou ser amplamente influenciado pela presença de vários tipos de aditivos (Grassie & McGuchan, 1971). Grassie e McGuchan (1971) afirmam que enquanto a PAN pura apresenta um pico exotérmico bastante fino em  $260^\circ\text{C}$  causado pela reação de oligomerização, a presença de compostos ácidos e básicos alargam o pico exotérmico e diminuem a temperatura de início da reação de ciclização. Além disso, Grassie e McGuchan (1971) concluíram que a reação catalisada por aditivos ocorre por

um mecanismo iônico, possivelmente passando por intermediários imídicos, enquanto na ausência de aditivos, a reação deve ser de natureza radicalar.

Segundo Bajaj & Padmanaban (1984) a transição exotérmica é devido à reação de oligomerização dos grupos nitrila iniciada a 238°C para PAN, encontrando valores maiores, próximos a 270°C para copolímeros de PAN com comonômeros que apresentam grupos laterais volumosos. Foi também relatado um alargamento do pico exotérmico durante a análise por DSC, o que sugere que a presença de comonômeros com grupos volumosos gera um impedimento estérico que diminui a rapidez da reação de ciclização, e conseqüentemente o pico exotérmico torna-se mais alargado e menos intenso, o que também indica que essa reação de ciclização deve ser de natureza intramolecular.

A presença de comonômeros também foi estudada por Grassie e McGuchan (1972) que conclui que a presença de copolímeros de acrilonitrila substituídos na posição , como polimetacrilonitrila, poli( -fenil-acrilonitrila), poli( -cloro-acrilonitrila) e poli(cianeto de vinilideno) mostraram uma baixa tendência a sofrer ciclização durante a análise por DTA. Esse comportamento indica que o átomo de hidrogênio na poliacrilonitrila desempenha um importante papel no processo de ciclização dos grupos nitrila. Na presença de comonômeros ácidos houve uma redução na temperatura inicial da reação de ciclização, além de um alargamento do pico exotérmico. Segundo Grassie e McGuchan (1972), esses copolímeros apresentaram um melhor comportamento do ponto de vista da produção de fibras de carbono, uma vez que houve uma forte redução na volatilização e na cisão de cadeias durante o processo exotérmico. A presença de acroleína e de metil-vinil-cetona como comonômeros aumentou a rapidez da reação de ciclização, enquanto a presença de acetato de vinila como comonômero exerce um efeito bloqueador para a reação de ciclização. Esses diferentes comportamentos foram discutidos por Grassie e McGuchan (1973) em função da influência da estereoquímica na interação entre cada comonômero e a estrutura propagante na reação de ciclização.

A influência da presença de comonômeros ácidos assim como do ambiente ao qual é submetido o polímero foi estudado também por Beltz (1995), onde o homopolímero de poliacrilonitrila e copolímeros de acrilonitrila e ácido itacônico foram submetidos à análise por DTA em atmosfera oxidativa e em atmosfera de nitrogênio. Baseado no fato de que o pico exotérmico na curva de DTA pode ser relacionado à redução no número de grupos nitrila Beltz associou a redução na banda de absorção do grupo nitrila no espectro de infravermelho com o tempo de exposição à análise por DTA, em uma temperatura determinada e sob atmosfera oxidativa ou inerte.

O homopolímero de poliacrilonitrila sofre ciclização mais lentamente resultando em uma menor extensão de ciclização para a PAN que para seu copolímero ácido. O

período de indução para a reação de ciclização foi menor para os copolímeros, e a taxa de ciclização maior conforme aumentou a incorporação de ácido itacônico.

O trabalho de Beltz também mostrou que em atmosfera inerte o tempo de indução da reação de ciclização foi maior, entretanto, com tempos longos de reação, a presença de oxigênio retardou a ciclização. A extensão da ciclização a 238°C após 2 h de reação foi muito maior no caso da atmosfera de nitrogênio que em atmosfera oxidativa. Esta observação indicou que a presença de oxigênio tem um efeito inibidor da reação de ciclização para o homopolímero de PAN. Este efeito pode ser atribuído à interação do oxigênio com radicais formados no início da reação, o que deve inibir a formação de sítios de propagação.

Conclusões semelhantes foram obtidas por Dunn e Ennis (1970) ao aquecer isotermicamente amostras de PAN a temperaturas entre 240°C e 280°C. Esses autores afirmaram que não apenas a autocatálise (Fitzer & Muller, 1975) da reação exotérmica não foi observada em atmosfera oxidativa, como também após resfriamento e uma subsequente análise por DTA ainda existiu alguma reação exotérmica a 300°C. Em atmosfera de oxigênio os sítios de iniciação ou os intermediários reativos da reação autocatalisada foram oxidados, havendo uma redução da intensidade e da rapidez da reação exotérmica de ciclização. Assim, a presença de ar inibe de forma efetiva a reação de ciclização, sem, entretanto impedir sua potencial ocorrência.

### 2.3. 2-Oxazolinás

A primeira oxazolína foi preparada em 1884 por Andreasch (Wiley & Bennett, 1949), que suspeitou que o composto resultante da desidro-halogenação de brometo de alil-uréia contivesse uma nova estrutura cíclica, mas falhou em deduzir a sua fórmula correta. Cinco anos depois, Gabriel (Wiley & Bennett, 1949) identificou a estrutura de uma oxazolína e iniciou um extenso estudo na química desse sistema heterocíclico.

As oxazolinás são compostos heterocíclicos de cinco membros que possuem uma ligação dupla. A ligação dupla pode estar localizada em três diferentes posições, o que possibilita a existência de três diferentes sistemas de anéis oxazolínicos, conforme representado na Figura 11, sendo a 2-oxazolína a estrutura mais comum, enquanto pouco se sabe a respeito das 3-oxazolinás e 4-oxazolinás, que são principalmente obtidas através de síntese em laboratórios de pesquisa (Wiley & Bennett, 1949).

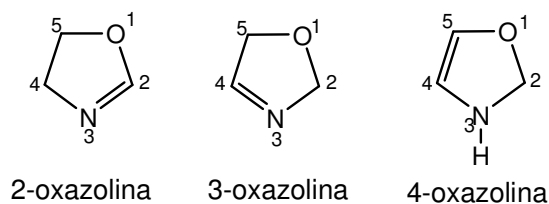


Figura 11 – Estruturas químicas das oxazolinas (Frump, 1971)

As propriedades físicas das oxazolinas dependem intensamente da natureza dos substituintes no anel. As oxazolinas de baixa massa molar são óleos incolores com um leve odor de piridina. A 2-oxazolina entra em ebulição a 98°C, enquanto a 2-metil-oxazolina apresenta ponto de ebulição em 110°C, e este ponto de ebulição aumenta com a incorporação de anéis aromáticos, conforme esperado. As 2-oxazolinas apresentam caráter básico e como bases, formam sais quando em meio ácido, e estes sais variam em estabilidade conforme a natureza da oxazolina. O anel heterocíclico é estável frente a meios fracamente oxidantes ou redutores, entretanto, ocorre abertura do anel em condições enérgicas. Ácidos fracos diluídos não têm efeito sobre a maioria das oxazolinas, além da formação do sal correspondente, mas o anel pode ser facilmente hidrolizado na temperatura de 100°C em meio ácido diluído. Contudo, os anéis não se decompõem facilmente em água e são consideravelmente estáveis frente a agentes desidratantes como cloreto de tionila, ácido sulfúrico e pentóxido de fósforo (Wiley & Bennett, 1949).

Outra propriedade desses sistemas é a relativa acidez dos hidrogênios localizados na posição alfa de oxazolinas 2-substituídas, o que permite a geração de carbânions usando-se bases como *n*-butil-lítio (*n*-BuLi), lítio-diisopropilamida (LDA) e fenil-lítio, conforme exemplificado na Figura 12 (Oliveira et al., 1999).

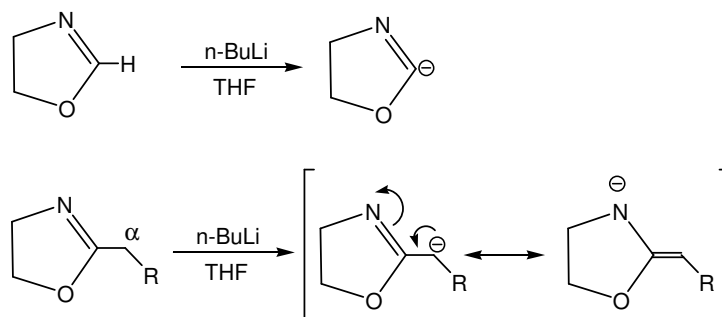


Figura 12 – Formação de carbânions de oxazolina pela acidez dos hidrogênios (Oliveira et al., 1999)

As 2-oxazolininas apresentam uma estrutura que as tornam interessantes em diversos campos de aplicação em função da reatividade do anel oxazolinínico que possibilita sua conversão em uma variedade de compostos. Os hidrogênios localizados no carbono 2 de um grupo alquila localizado na posição 2 são reativos e podem ser facilmente substituídos por outros grupos. Além disso, o anel oxazolinínico apresenta duas posições no carbono 4 e outras duas posições no carbono 5 que podem ser ocupadas por outros grupos reativos e o nitrogênio do anel possui caráter básico e pode formar sais com ácidos e compostos quaternários com halogenetos de alquila (Frumpt, 1971).

Diversas rotas sintéticas têm sido desenvolvidas para formação de derivados de 2-oxazolinina e algumas dessas reações são mostradas a seguir.

### 2.3.1. Síntese de 2-oxazolininas a partir de amino-álcoois e ácidos carboxílicos

Reações com ácidos carboxílicos aromáticos, como ácido benzóico forma uma 2-oxazolinina com um grupo fenil substituinte na posição 2. Por exemplo, a 2-fenil-4,4-bis(hidroxi-metil)-2-oxazolinina pode ser obtida a partir da reação de 2-amino-2-hidroxi-metil-1,3-propanodiol e ácido benzóico pelo refluxo da mistura por 18 h e remoção de água tendo xileno como azeótropo (Bilman & Parker, 1952) conforme mostrado na Figura 13.

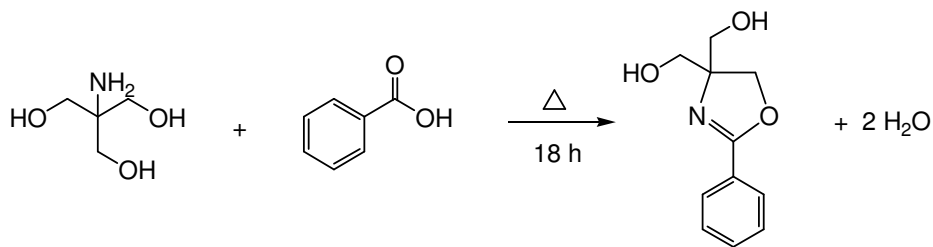


Figura 13 – Síntese de 2-oxazolininas a partir de um amino-álcool (Bilman & Parker, 1952)

### 2.3.2. Síntese de 2-oxazolininas a partir de haloamidas

Haloamidas são convertidas diretamente em 2-oxazolininas por bases fortes. A Figura 14 representa a obtenção da 2-fenil-2-oxazolinina a partir do aquecimento a 50°C de *N*-(2-bromo-etil)-benzamida em uma solução de NaOH em meio alcoólico (Frumpt, 1971).

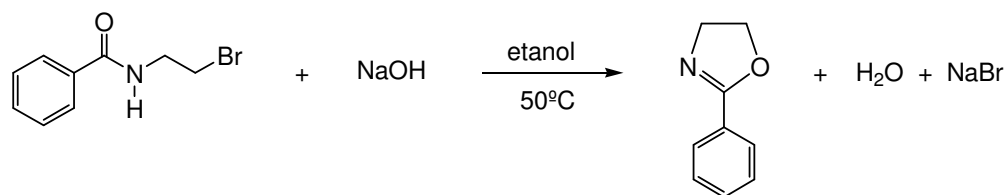


Figura 14 – Síntese de 2-oxazolina a partir de uma haloamida (Frump, 1971)

### 2.3.3. Síntese de 2-oxazolinas a partir de epóxidos e amidinas

As 2-oxazolinas substituídas podem ser obtidas a partir da reação de epóxidos com butiramidina (Figura 15). A reação da butiramidina com *c*-2,3-óxido de butileno produz *an*-2-propil-4,5-dimetil-2-oxazolina quando aquecido por 20 h a 75°C, com um rendimento de 42% (Lambert & Kristofferson, 1965).

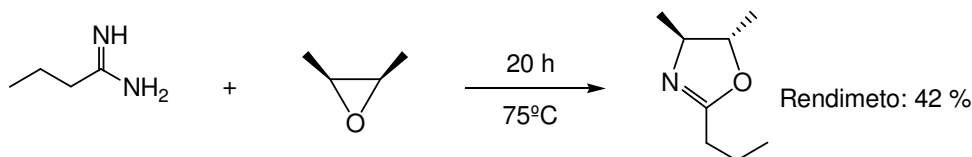


Figura 15 – Síntese de 2-oxazolinas a partir de epóxidos (Lambert & Kristofferson, 1965)

### 2.3.4. Síntese de 2-oxazolinas a partir de nitrilas

Um método de síntese de 2-oxazolina em uma única etapa a partir da reação com *o*-amino-álcoois foi desenvolvido por Loder (1946). A nitrila e o amino-álcool são aquecidos juntos na presença de metóxido de sódio como catalisador até que a evolução de amônia termine, e a 2-oxazolina é então retirada do sistema por destilação à pressão reduzida. A 2-[(etoxi-metoxi)metil]-2-oxazolina foi preparada por esse método a partir de etanolamina e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CN, obtendo-se 32% de rendimento.

Witte e Seelinger (1974) produziram 2-oxazolinas 2-substituídas através de uma reação semelhante entre etanolamina e nitrilas alifáticas e aromáticas, usando, entretanto como catalisador ácido de Lewis, como acetato de cádmio ou acetato de zinco, conforme mostra a Figura 16.



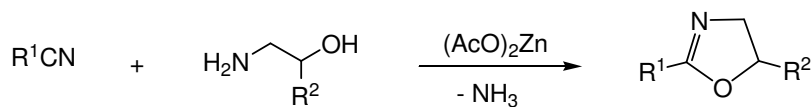


Figura 16 – Síntese de 2-oxazolinas a partir de nitrilas (Witte & Seeliger, 1974)

Um método de conversão ecologicamente amigável na síntese de 2-oxazolinas e bis-oxazolinas, a partir de  $\alpha$ -amino-álcoois e aril-nitrilas, utiliza quantidades catalíticas de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  e envolve irradiação por microondas. Os resultados mostraram que sob irradiação por microondas, a conversão de aril-nitrilas em suas correspondentes 2-oxazolinas necessitou de 1,5 a 25 min, enquanto as mesmas reações ocorrendo com aquecimento a  $100^\circ C$  ocorreram em um intervalo de 0,4 a 10 h. As 2-oxazolinas correspondentes obtidas nestes sistemas, tanto sob aquecimento quanto sob irradiação por microondas, apresentaram um alto rendimento, em torno de 90% (Mohammadpoor-Baltork et al., 2005).

Através dos anos, diversas outras rotas sintéticas têm sido desenvolvidas na síntese de 2-oxazolinas, como a partir de ácidos carboxílicos (Lee et al., 2004), ésteres (Zhou et al., 1997), aldeídos (Badiang & Aube, 1996), hidroxí-amidas (Corey & Ishihara, 1992), olefinas (Minakata et al., 2001), entre outros. Porém, entre as diversas rotas sintéticas conhecidas, a reação entre nitrilas e etanolamina com ácidos de Lewis como catalisador é o mais conveniente método de preparação de 2-oxazolinas 2-substituídas alifáticas e aromáticas (Keigo & Okada, 1996).

### 2.3.5. Aplicações das 2-oxazolinas

O sistema do anel oxazolínico possui considerável utilidade na síntese de uma variedade de compostos orgânicos funcionalizados. Pela metalação apropriada de substituintes alquílicos na posição 2 é possível sintetizar diversos ácidos carboxílicos homólogos, tanto quirais como aquirais. Várias outras manipulações levam a aldeídos, cetonas, lactonas, aminoácidos e olefinas. Devido à inércia do anel oxazolínico frente a reagentes como compostos de Grignard,  $LiAlH_4$ ,  $CrO_3$ , meio ácido e básico, este heterocíclico pode ser utilizado como grupo protetor para ácidos carboxílicos durante transformações envolvendo esses reagentes. Em substituições aromáticas as aril-oxazolininas podem atuar como nucleófilos ou eletrófilos levando a uma variedade de compostos benzênicos polissubstituídos e bifenilas que não poderiam ser obtidas pelas rotas sintéticas clássicas (Meyers & Mihelich, 1976).

No campo da biomedicina têm sido desenvolvidos compostos derivados de 2-oxazolina para inibição de *matrix metalloproteinase* (MMPs). Algumas disfunções enzimáticas produzem as MMPs responsáveis por diversas doenças e pela degradação extracelular durante os primeiros estágios de tumores. Assim, uma série de derivados de 2-oxazolina foram testados como inibidores das MMPs, apresentando resultados variados em função dos grupos substituintes. Como exemplo, as 2-oxazolininas substituídas por grupos alquila não apresentaram efeitos inibidores sob as MMPs, enquanto substituintes com grupos aromáticos como benzil e bromo-fenil apresentaram bons resultados, mostrando que esses compostos podem ser vistos com otimismo no tratamento de doenças relacionadas às MMPs (Gregory et al., 2004).

As características de reatividade do anel oxazoliníco também foram utilizadas por Seijas e colaboradores (2005) na síntese de substâncias com atividade fisiológica, como derivados de 4-aryl-1,2,3,4-tetra-hidro-isoquinolina, encontrados em diversas drogas e produtos naturais usados no tratamento de tumores e doenças alérgicas. Nesse trabalho, o anel oxazoliníco foi incorporado ao ácido *o*-metoxi-benzóico como grupo protetor da carboxila, em uma série de reações com posterior clivagem do anel seguida de uma esterificação com etanol em meio sulfúrico (Figura 17).

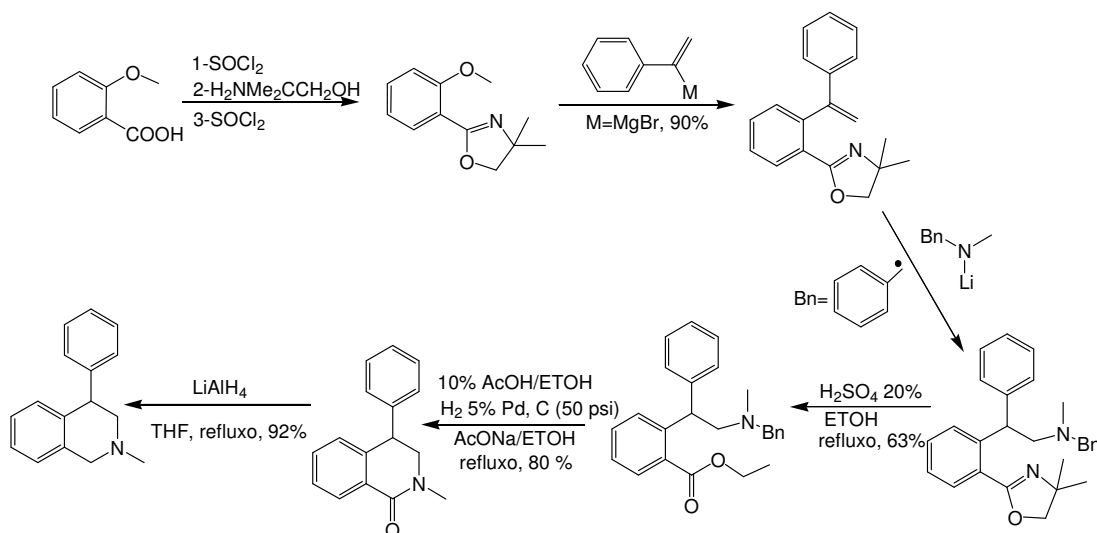


Figura 17 – Síntese de derivados de 4-aryl-1,2,3,4-tetra-hidro-isoquinolina

As 2-oxazolininas possuem aplicações interessantes na indústria farmacêutica. As 2-amino-2-oxazolininas *N*-substituídas por grupos benzil, 1-naftil ou 1-naftil-metil apresentam propriedades vasoconstritoras. A *N*-benzil-amino-2-oxazolinina tem 50% da ação vasoconstritora da adrenalina (Frump, 1971). A 2-amino-5-fenil-2-oxazolinina é um potente supressor de apetite e também causa estimulação do sistema nervoso central

(Poos, 1964) e a 2-fenil-amino-2-oxazolina aumenta os níveis de açúcar no sangue, tem ação local anestésica, sedativa, vasoconstritora, diminui a pressão sanguínea e é inibidor dos efeitos da secreção do suco gástrico (Frump, 1971).

Outras diversas aplicações são citadas na literatura para uma série de derivados de oxazolina, como por exemplo, resinas de poliésteres contendo 2-oxazolina são usadas como camadas isolantes para condutores elétricos (Frump, 1971). 2-Oxazolinas de baixo peso molecular como a 2-metil a 2-heptil-oxazolinas são úteis como solventes e plastificantes para resinas, e quando polimerizadas, são usadas na confecção de fibras, filmes e objetos moldados (Frump, 1971). Sais orgânicos de 2-oxazolina de cad(-)-2.79158(m)-23.8476 oo

maneira interessante de gerar compatibilidade entre diferentes materiais é formar os copolímeros em bloco ou grafitizados  $n$   $u$ , por exemplo, durante a preparação da mistura por uma reação química interfacial entre polímeros funcionalizados especialmente selecionados (Liu et al., 1993). Esses compatibilizantes poliméricos, formados pela associação de grupos complementares ou pela formação de ligações entre grupos funcionais reativos, diminuem a tensão superficial entre as fases, promovem a adesão interfacial, e melhoram substancialmente o tamanho e a distribuição da fase dispersa, resultando geralmente em melhoras nas propriedades mecânicas. Entretanto, uma grande parte dos polímeros comerciais disponíveis não pode ser facilmente ou efetivamente utilizada sob as condições de processamento reativo (Hseih et al., 1995).

Recentemente, um procedimento sintético foi desenvolvido para funcionalização de copolímeros de estireno e acrilonitrila (SAN) com pequenas quantidades de 2-oxazolina, uma vez que esse grupo apresenta reatividade a vários grupos funcionais, como carboxilas, amino, hidroxila, fenol e tióis. Como resultado, há uma importante melhora nas propriedades de copolímeros de SAN como compatibilizantes para misturas. Nesse trabalho (Hseih & Peiffer, 1995), foi funcionalizado uma série de polímeros nitrílicos comerciais e sintetizados em laboratório. Esses materiais incluíam polímeros termoplásticos, como copolímeros de SAN, e borrachas, como a nitrílica, a borracha nitrílica hidrogenada e a borracha nitrílica líquida. Hseih e Peiffer concluíram em seu estudo que a taxa de conversão aumentou para a SAN em função do maior número de seqüências de AN-AN-S que constituíam as tríades. Além disso, a taxa de reação aumentou conforme o aumento da constante dielétrica do comonômero, de forma que a taxa de conversão seguiu a ordem: copolímeros de SAN > borrachas nitrílicas > borrachas nitrílicas hidrogenadas.

Em outro estudo, Hseih e colaboradores (1995) prepararam uma série de copolímeros de SAN modificados com grupos 2-oxazolina em solução a partir da reação do grupo nitrila com amino-álcools e estudaram a influência do catalisador e da estrutura do amino-álcool na reatividade. Foram analisados como catalisadores o acetato de zinco, acetato de cádmio e o estearato de zinco, enquanto os amino-álcools testados foram a etanolamina e o 2-metil-2-amino-1-propanol (Figura 18). Hseih citou que embora o mecanismo da reação ainda fosse obscuro a quelação do íon metálico, presente no catalisador, ao grupo nitrila, foi uma condição necessária para ocorrência de reação, e que após esta etapa, o grupo nitrila se torna ativo e hábil a reagir com o amino-álcool. Os melhores resultados foram encontrados para o estearato de zinco e para o acetato de cádmio, sendo o primeiro mais eficiente no controle da taxa de incorporação de grupos 2-oxazolina.

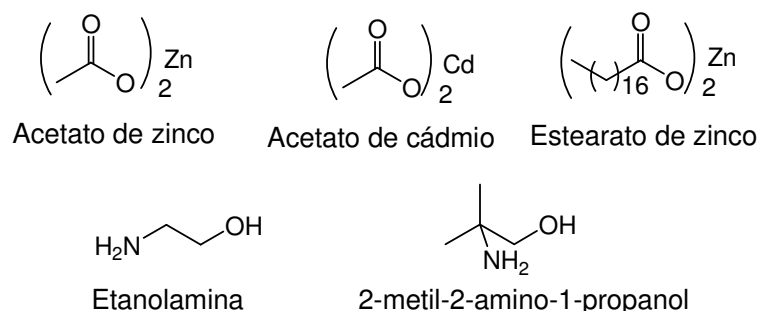


Figura 18 – Estruturas dos catalisadores e amino-álcoois utilizados na síntese de 2-oxazolina

Este método de modificação em solução é interessante para uma variedade de copolímeros comerciais contendo grupos nitrila, como SAN, copolímeros de acrilonitrila, butadieno e estireno (ABS) e borrachas de butadieno e acrilonitrila (NBR). Entretanto, longos tempos de reação, entre 10 e 20 h são necessários para alcançar taxas de conversão razoáveis, entre 10% e 20% (Hu et al., 1998). Assim, Hu e colaboradores exploraram uma rota de funcionalização com grupos 2-oxazolina a partir da modificação química de grupos nitrila pendent na cadeia de uma macromolécula no estado fundido com etanolamina, e testaram sua habilidade na compatibilização de misturas imiscíveis. Especificamente, a reatividade de grupos nitrila em um copolímero de SAN foi examinada. O copolímero de SAN modificado foi usado como compatibilizante para misturas com poliamida 6 (PA 6) ou poli(tereftalato de butileno) (PBT). Essas reações de compatibilização são mostrados na Figura 19.

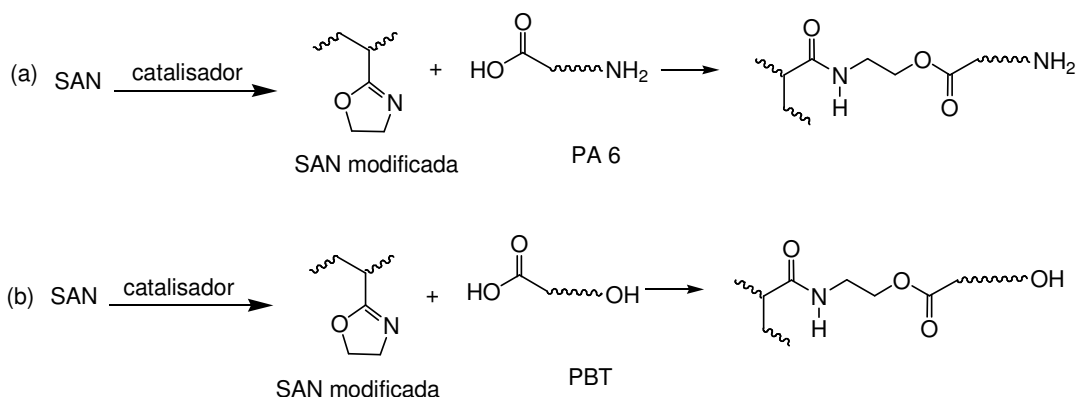


Figura 19 – Reações de compatibilização da SAN modificada com grupos 2-oxazolina: (a) para o sistema SAN e PA 6; (b) para o sistema SAN e PBT (Hu et al., 1998)

Copolímeros de SAN funcionalizados com grupos 2-oxazolina também podem ser usados como agentes de compatibilização *n u* para misturas de nailon-6 e copolímeros

de acrilonitrila, butadieno e estireno (ABS). A Dow Chemical Co. comercializa um polímero de SAN reativa (R-SAN) contendo 1% de grupos oxazolina incorporados. É conhecido que o anel de oxazolina é reativo a grupos carboxila, anidrido, fenol, hidroxila, amino, entre outros. Portanto, o R-SAN ao ser misturado à fase de SAN do ABS pode reagir com os grupos amino e carboxila terminais das cadeias de náilon-6, aumentando a tenacidade do material obtido, promovida pela adesão interfacial da mistura de náilon-6 e ABS (Triacca et al., 1991). Trabalho semelhante foi realizado por Takeda e Paul (1992) devido a possibilidade de aumentar a tenacidade do náilon-6 pela compatibilização com ABS, explorando o efeito da adição de R-SAN na tensão interfacial e no tamanho de partícula formado, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de um estudo reológico.

A compatibilização reativa também foi usada por Liu e seus colaboradores (1993) ao utilizar polipropileno (PP) graftizado com 2-isopropenil-2-oxazolina (IPO) como agente compatibilizante para misturas de polipropileno e copolímeros de acrilonitrila, butadieno e ácido acrílico (NBR). O IPO foi sintetizado a partir da reação de formaldeído e 2-etil-2-oxazolina e então graftizado ao PP a 180°C em um misturador Haake. Como consequência, um grau de graftização baixo como 0,2% em massa, ou em média 2,5 grupos IPO por molécula de PP foi suficiente para um aumento de dez vezes na resistência ao impacto de misturas de PP/NBR.

Outro material usado como agente compatibilizante é o poliestireno reativo (RPS), contendo 5% de grupos 2-oxazolina e comercializado pela Japan Catalyst Co. A mistura de poliestireno sindiotático (SPS) e poli(óxido de 2,6-difenil-1,4-fenileno) (PPO) pode apresentar diversas aplicações comerciais principalmente pela sua alta resistência a temperatura. Buscando aumentar a tenacidade deste material, Choi e colaboradores (1999) utilizaram um copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) como modificador de impacto e através de extrusão reativa, que aumentou a compatibilidade deste sistema com RPS. Durante o processo de mistura com o SEBS, o grupo 2-oxazolina do RPS reagiu com o PPO, graftizando o suficiente para aumentar em mais de seis vezes a resistência ao impacto.

Os compostos de NBR constituem uma importante classe de elastômeros devido a sua excelente resistência a óleo, resistência a abrasão e boas propriedades mecânicas. Entretanto, apresentam uma baixa resistência ao ozônio. A mistura de copolímeros de etileno e acetato de vinila (EVA) e NBR é uma interessante maneira de desenvolver materiais com boas propriedades elastoméricas associadas a boa resistência a tração e resistência ao ozônio e oxigênio promovida pela fase de EVA. Porém, esses componentes são imiscíveis e sua mistura apresenta baixa adesão interfacial. Soares e colaboradores (2004) desenvolveram a compatibilização reativa destes componentes

modificando quimicamente o NBR pela incorporação de grupos 2-oxazolina, pela reação dos grupos nitrila do NBR com etanolamina, utilizando acetato de zinco como catalisador. Diversas condições de reação foram aplicadas, utilizando temperaturas de 100 a 160°C, tempos de reação de 1 a 4 h, variando a quantidade de acetato de zinco e utilizando 1,2-dicloro-benzeno como solvente. Os resultados de incorporação indicaram um máximo de 31 mmol de 2-oxazolina por 100 g de NBR. Os grupos 2-oxazolina presentes no NBROX são capazes de reagir com o grupo hidroxila da EVA parcialmente hidrolizada (EVALVA) segundo a reação da Figura 20.

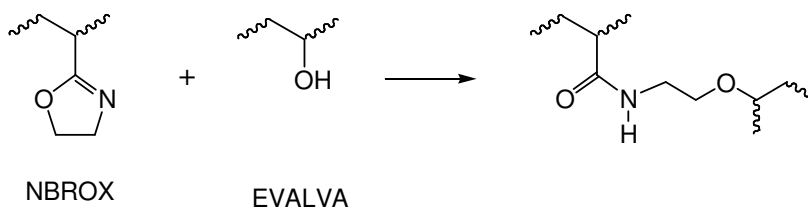


Figura 20 – Reação entre o grupo 2-oxazolina do NBROX e o grupo hidroxila do EVALVA

Misturas de NBR/NBROX e EVA/EVALVA foram preparadas e os resultados das medidas de propriedades mecânicas indicaram que a presença de 5% de EVALVA e 2,5% de NBROX, em massa, e aumentou tanto a resistência a tração quanto o alongamento de ruptura.

## 2.5. Inibidores de corrosão

Um inibidor de corrosão é uma substância que diminui a taxa de corrosão após ter sido adicionada a um sistema que se encontra sob condições corrosivas. Um inibidor de corrosão é considerado efetivo quando reduz a taxa de corrosão, mesmo a baixas concentrações, como da ordem de partes por milhão (Morales-Gil, 2004).

Os compostos orgânicos são reconhecidos como bons inibidores de corrosão para vários tipos de metais e ligas. A maioria dos inibidores orgânicos de corrosão disponíveis no mercado são, freqüentemente, líquidos dissolvidos em solventes apolares ou não-polares com alto grau de toxidez, como benzeno, tolueno ou querosene (Guimarães et al., 1993a, 1993b).

O passo inicial na atuação da maioria dos compostos orgânicos como inibidores de corrosão consiste em sua adsorção na superfície do metal (Manickavasagam, 2002).

Nesse tipo de mecanismo a inibição ocorre pela transferência de um par de elétrons do composto orgânico e a formação de uma ligação covalente coordenada com o metal. Portanto, o metal age como um eletrófilo, enquanto o inibidor age como uma base de Lewis, ou seja, um centro nucleofílico (Bereket & Ögretir, 2001). A extensão da adsorção é afetada pela concentração do inibidor e pela estrutura eletrônica do metal e do inibidor, bem como pela presença de grupos doadores ou aceptores de elétrons na molécula orgânica (Gad Allah & Moustafa, 1992). Entretanto, a eficiência de um composto orgânico como inibidor de corrosão não depende apenas da estrutura molecular e eletrônica do inibidor. A natureza da superfície do metal, bem como o potencial eletroquímico da interface e as características do meio em que está atuando exercem uma forte influência (Riggs et al., 1979).

Assim, muitos inibidores têm sido estudados para sistemas com metais imersos em meio ácido, em vista de ácidos minerais, como ácido clorídrico e ácido sulfúrico serem usados em diversos processos industriais. Estes ácidos são usados na limpeza de caldeiras, evaporadores e trocadores de calor, na acidificação de poços de petróleo e para retirar a ferrugem formada em ligas de ferro e aço antes que o processo se torne muito adiantado. Os inibidores são usados não só para minimizar a perda do metal, como também o consumo de ácido (Manickavasagam et al., 2002; Abdallah & Naggar, 2001).

A adição do inibidor em um sistema ácido pode acarretar a interação total ou parcial do mesmo com os íons  $H_3O^+$  dissociados na solução ácida, havendo espontaneamente a captação de cargas positivas. Dessa forma, as moléculas protonadas do inibidor deslocam-se para as áreas catódicas competindo com os íons  $H^+$ . Dependendo das características físico-químicas do inibidor, poderão formar sobre a superfície metálica um filme monomolecular, adsorvido ou quimissorvido, que impeça o desenvolvimento das reações eletroquímicas (Guimarães, 1995; Guimarães et al., 1993a).

Diversos compostos orgânicos têm sido estudadas e avaliadas como inibidoras de corrosão para diversos meios (ácido, neutro ou alcalino) e condições de uso (temperatura, presença de oxigênio, fluxo, agitação, etc.) (Stupnisek-Lisac et al., 2002; Liu et al., 2002).

Estudos de Hackerman e colaboradores (1951) mostraram que existe uma forte analogia entre a adsorvidade e a habilidade do inibidor de corrosão em meio ácido. Assim, quanto melhor a adsorção na superfície do substrato, mais efetiva é a proteção contra corrosão. Entretanto, não são todos os compostos orgânicos que podem ser utilizados como inibidores de corrosão, mas apenas aqueles que tendem a formar filmes adsorvidos em superfícies metálicas e que possuem pelo menos um grupo funcional (Muralidharan & Iyer, 1997). Assim, heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre



atuam como centro do processo de adsorção, o que justifica diversas aminas, álcoois, aldeídos, éteres, aminas, uréia, mercaptans e tiouréias substituídas serem conhecidos como inibidores de corrosão (Chin & Nobe, 1971).

Em geral, os compostos heterocíclicos possuem uma boa ação quelante e possibilitam a formação de barreiras físicas insolúveis na superfície do metal, o que viabiliza o seu uso como inibidor de corrosão. Os compostos heterocíclicos nitrogenados são os mais usados na proteção anticorrosiva. O nitrogênio contido nesses heterocíclicos pode facilmente doar um par de elétrons livres (elétrons  $\pi$ ) para formar uma ligação com a superfície do metal. Os heterocíclicos pequenos contendo nitrogênio perdem sua eficácia como sistemas inibidores a altas temperaturas devido a sua evaporação (Chang et al., 2001).

A eficiência de compostos orgânicos heterocíclicos nitrogenados na inibição do processo de corrosão aumenta com o número de sistemas aromáticos. E a extensão nessa proteção para diferentes inibidores usados a concentrações fixas, deve depender do sistema de elétrons  $\pi$ , do tipo de substituinte, assim como do peso molecular do inibidor investigado (Noor, 2005). Nesse trabalho, comparou-se a eficiência de três heterocíclicos nitrogenados na forma de sais de iodo (Figura 21) na proteção contra corrosão de aço em presença de diferentes concentrações de ácido fosfórico como meio corrosivo.

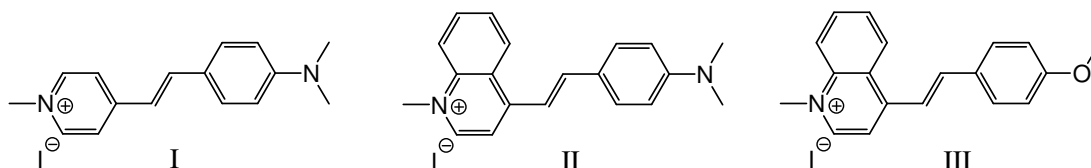


Figura 21 – Compostos heterocíclicos nitrogenados na forma de sal de iodeto (Noor, 2005)

Segundo Noor, a eficiência desses compostos deve-se a um processo de adsorção que ocorre de dois modos. Há uma adsorção física do polo positivo das moléculas, composta pelo nitrogênio quaternizado do heterociclo, com a região catódica da superfície do aço, o que é aumentado por uma atração eletrostática com os íons iodeto co-adsorvidos na superfície do metal. Há também uma adsorção química entre o polo negativo das moléculas de inibidor, constituída pelos elétrons  $\pi$  deslocalizados dos anéis aromáticos, e os orbitais  $d$  vazios de mais baixa energia da região anódica da superfície de ferro, conforme mostra a Figura 22.

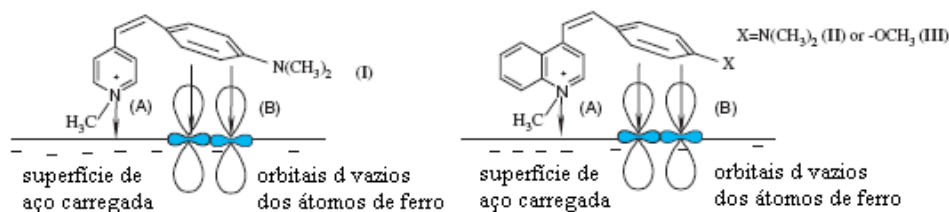


Figura 22 – Tipos de interação entre os cátions do inibidor e a superfície do aço: (A) adsorção física e (B) quimissorção (Noor, 2005)

Assim, o composto III apresentou maior eficiência contra corrosão, pois comparado ao I, possui um sistema de elétrons  $\pi$  mais extenso. Quando comparado ao composto II, o III apresentou uma maior eficiência em função do tipo de substituinte na posição *para* do anel benzênico, apesar do grupo  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  ser um doador de elétrons mais eficiente que o grupo  $-\text{OCH}_3$ . O grupo amina dissustituído não é planar, e a possível protonação deste nitrogênio em meio ácido, deve levar a distorções em sua geometria que comprometem a possibilidade de doação de seu par de elétrons.

Os *dazolo* são compostos orgânicos com dois átomos de nitrogênio no anel do heterocíclico, em que um dos seus nitrogênios é do tipo piridina, enquanto o outro se assemelha ao do pirrol. Portanto, o imidazol (Figura 23) possui propriedades tanto do pirrol como da piridina sendo, porém mais estável à oxidação, à redução e a ácidos e também são mais básico do que esses compostos. Isso ocorre porque a protonação de um dos dois átomos de nitrogênio (N-3) do imidazol não destrói o sexteto aromático (Stupnisek-Lisac et al., 1998; Alinger et al., 1978; Katritzky et al., 1984).

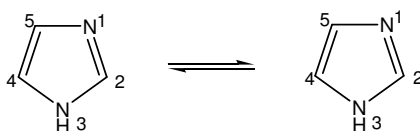


Figura 23 – Estruturas químicas do imidazol (Bereket & Ögretir, 2001)

Outros heterocíclicos como pirazol, triazol e tetrazol, apresentados na Figura 24, e seus derivados também foram estudados como inibidores de corrosão.

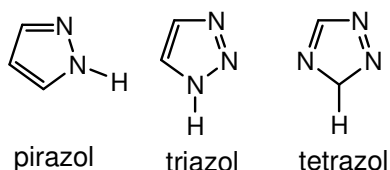


Figura 24 – Fórmulas estruturais dos heterocíclicos azóicos

A eficiência de inibição do **azó** e alguns de seus derivados foi avaliada para diversos sistemas. A molécula de pirazol em meio de ácido clorídrico chegou a ter uma eficiência de inibição de 83% em alguns casos. É interessante ressaltar que o sistema metal/inibidor/meio corrosivo tem uma forte influência na eficiência dos inibidores de corrosão (Touhami et al., 2000).

Um dos **azó** que já tem sua eficiência contra corrosão reconhecida para o cobre é o benzotriazol (BTA). Entretanto, uma restrição desse inibidor é a sua toxicidade (Stupnisek-Lisac et al., 1998). Gomma avaliou a eficiência de benzotriazol, tolil-triazol e imidazol como inibidores de corrosão para cobre em solução de ácido sulfúrico, por estudos de cinética da corrosão em diferentes temperaturas e concentrações de ácido. O benzotriazol se mostrou o inibidor mais eficiente dos três azóis, seguido do toliltriazol e do imidazol (Gomma, 1998).

Compostos orgânicos do tipo **azó**, em especial o 1-fenil-5-mercaptop-1,2,3,4-tetrazol, foram usados como inibidores de corrosão para ferro, níquel, cobre e ligas de cobre-zinco (70/30) em ácido sulfúrico. Para o níquel a proteção anticorrosiva atingiu uma eficiência de 85% (Essoufi et al., 2000; Ye et al., 1998; Kertit et al., 1998).

Derivados fosfatados de 4,4-bis-(hidroxi-metil)-2-oxazolina foram usados como inibidores de corrosão nas concentrações de 0,1 a 5%. Os produtos têm aplicação como inibidores solúveis em óleos lubrificantes (Mudd, 1976). Outros compostos como 2-bis-oxazolinas (Hughes, 1960) e 2-oxazolinas substituídas como a 2-heptadecil-4,4-bis(hidroximetil)-2-oxazolinas (Butter, 1959) também são excelentes inibidores de corrosão para aço, chegando a 99,5% de proteção determinado por perda de massa, com baixas concentrações como 50 ppm e 100 ppm, respectivamente.

## 2.6. Inibidores poliméricos de corrosão

Os inibidores de corrosão de baixo peso molecular são muitas vezes altamente eficientes para diversos metais e ligas. Entretanto, tem o inconveniente de serem dispersos geralmente em solventes de elevada toxicidade, como hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, o que acarreta problemas ambientais e de segurança, além de serem muitas vezes voláteis, o que reduz sua eficiência em altas temperaturas. Assim, tem sido crescente o interesse em produzir e aperfeiçoar materiais poliméricos comercialmente acessíveis que possam atuar na proteção contra corrosão. Devido às suas características sólidas, este tipo de inibidor poderá resultar em benefícios para uma nova filosofia de uso, principalmente quanto às vantagens da dissolução controlada, da facilidade de embalagem, estocagem, manuseio, transporte e segurança (Guimarães, 2001).

Segundo Muralidharan e colaboradores (1995) os mais importantes pré-requisitos para que um composto orgânico funcione como inibidor de corrosão são:

- (i) A substância deve ser polimérica ou deve polimerizar *n* *u* na superfície do substrato.
- (ii) Deve ser capaz de formar filmes sem defeitos que atuem como uma barreira compacta.
- (iii) O inibidor deve quimissorver na superfície do metal e deve ter uma alta energia de adsorção na superfície. Como os polímeros têm a capacidade inerente de formar filmes em superfícies, diversos compostos poliméricos têm sido estudados e analisados como inibidores de corrosão.

A versatilidade e a variedade de compostos poliméricos constituem uma grande vantagem em sua utilização como inibidores de corrosão, uma vez que as diferentes propriedades que estes materiais podem apresentar permitem direcionar sua aplicação para fins bastante específicos. Du e colaboradores (2001) desenvolveram para a Força Aérea dos Estados Unidos (USAF) algumas resinas orgânicas poliméricas à base de epóxidos obtidas pelo método sol/gel. Estas resinas poliméricas apresentaram excelente resistência à tensão, alta adesão, boa resistência à abrasão e promoveram proteção contra corrosão. Depois de curadas a elevadas temperaturas, puderam ser aplicadas para a proteção anticorrosiva de chapas de alumínio usadas na fuselagem de aviões.

Segundo Shukla e colaboradores (2003), o poli(glicol etilênico) apresenta uma eficiência de inibição de corrosão de 94% para o alumínio em meio ácido após 24 h. Polieletrólitos como o poli(vinil-benzil-trimetil-cloreto de amônio) também atuam como

inibidores de corrosão para alguns metais em solução 0,1 M de HCl (Bereket et al., 2003) e para o alumínio em solução 1 N de KOH (Hirai et al., 1985). Grchev e colaboradores (1991) investigou, através de testes eletroquímicos, a ação de poli(ácido acrílico) e seus derivados como inibidores anticorrosivos para o ouro e seu óxido.

É relatado na literatura o emprego de polímeros contendo heterocíclicos em sua estrutura como inibidores de corrosão para vários tipos de metais. Filmes de polipirrol e polipirróis *N*-substituídos eletrodepositados sobre ferro foram utilizados na proteção anticorrosiva desse metal em soluções de HCl e NaCl. Os polipirróis formados foram descritos como eficientes filmes para pré-tratamento de revestimentos protetores contra corrosão. Os pirróis são bons monômeros, pois não são tóxicos e podem ser eletropolimerizados a partir de eletrólitos aquosos (Beck & Schrotz, 1998; á, 2001; Haase & Beck, 1994; Roux et al., 2001).

O benzotriazol (BTA) e o imidazol são conhecidos por serem eficientes inibidores de corrosão para cobre e suas ligas em uma grande variedade de meios. Mesmo sendo heterocíclicos de baixo peso molecular, espectroscopia fotoeletrônica, entre outros, tem caracterizado os filmes protetores formados na superfície do cobre como sendo poliméricos. No caso do BTA, a estrutura do polímero formado consiste em uma cadeia altamente inerte de di-benzotriazolato de cobre II quimissorvida, capaz de formar uma cobertura de alguns milhares de ângstrons, conforme pode ser observado na Figura 25 (Stupnisek-Lisac et al., 1998).

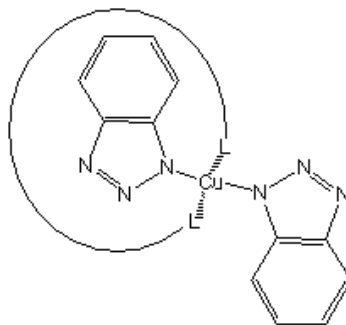


Figura 25 – Estrutura do complexo de  $\text{Cu}(\text{BTA})_2$

Essa estrutura altamente inerte forma uma barreira capaz de inibir tanto os processos anódicos quanto os catódicos. No caso do imidazol, a sua reação com os íons cobre formados no início do processo de corrosão levam a formação de um filme insolúvel de di-imidazolato de cobre II, de estrutura polimérica. O BTA está listado como um material agressivo, altamente inflamável e irritante para os olhos e pele. Ao contrário

do benzotriazol, o imidazol e vários de seus derivados não são considerados compostos tóxicos (Stupnisek-Lisac et al., 1998).

Ensaio realizado por Guimarães e Monteiro (1993) mostraram que a poli(vinil-2-oxazolina), obtida pela total modificação da poliacrilonitrila, teve uma eficiência de 88% para a inibição da corrosão do aço-carbono em solução de ácido clorídrico. A literatura também relata que formulações à base de poli(vinil-2-oxazolina) já foram testadas com bom desempenho na inibição de aço-carbono, imerso em soluções salinas contendo  $H_2S$  e  $CO_2$  (Jones & Asperger, 1979).

### 3. Objetivos e metodologia

#### 3.1. Objetivos

A modificação química dos polímeros é o método mais versátil de se introduzir determinadas propriedades em um material. As reações químicas com polímeros seguem os mesmos princípios e mecanismos de reações que ocorrem com moléculas de baixo peso molecular. Entretanto, devido ao tamanho da macromolécula essas reações apresentam algumas particularidades que justificam a necessidade de um estudo das reações de modificação, pois a modificação química depende da natureza do polímero original, da sua conformação e de sua solubilidade no meio reacional.

Dessa forma, são objetivos desta Dissertação:

- O estudo da reação de modificação química da poliacrilonitrila comercial, em solução, buscando as condições de reação que maximizam a incorporação de grupos 2-oxazolina e minimizam a reação de ciclização dos grupos nitrila.
- A caracterização dos copolímeros obtidos quanto à estrutura química e propriedades térmicas.
- A avaliação preliminar do desempenho dos polímeros obtidos como inibidores de corrosão para aço-carbono em meio ácido.

#### 3.2. Metodologia

A Figura 26 resume esquematicamente a metodologia adotada nesta Dissertação para o estudo da modificação química da PAN, a caracterização dos copolímeros obtidos e o seu ensaio como inibidor de corrosão para meio ácido.

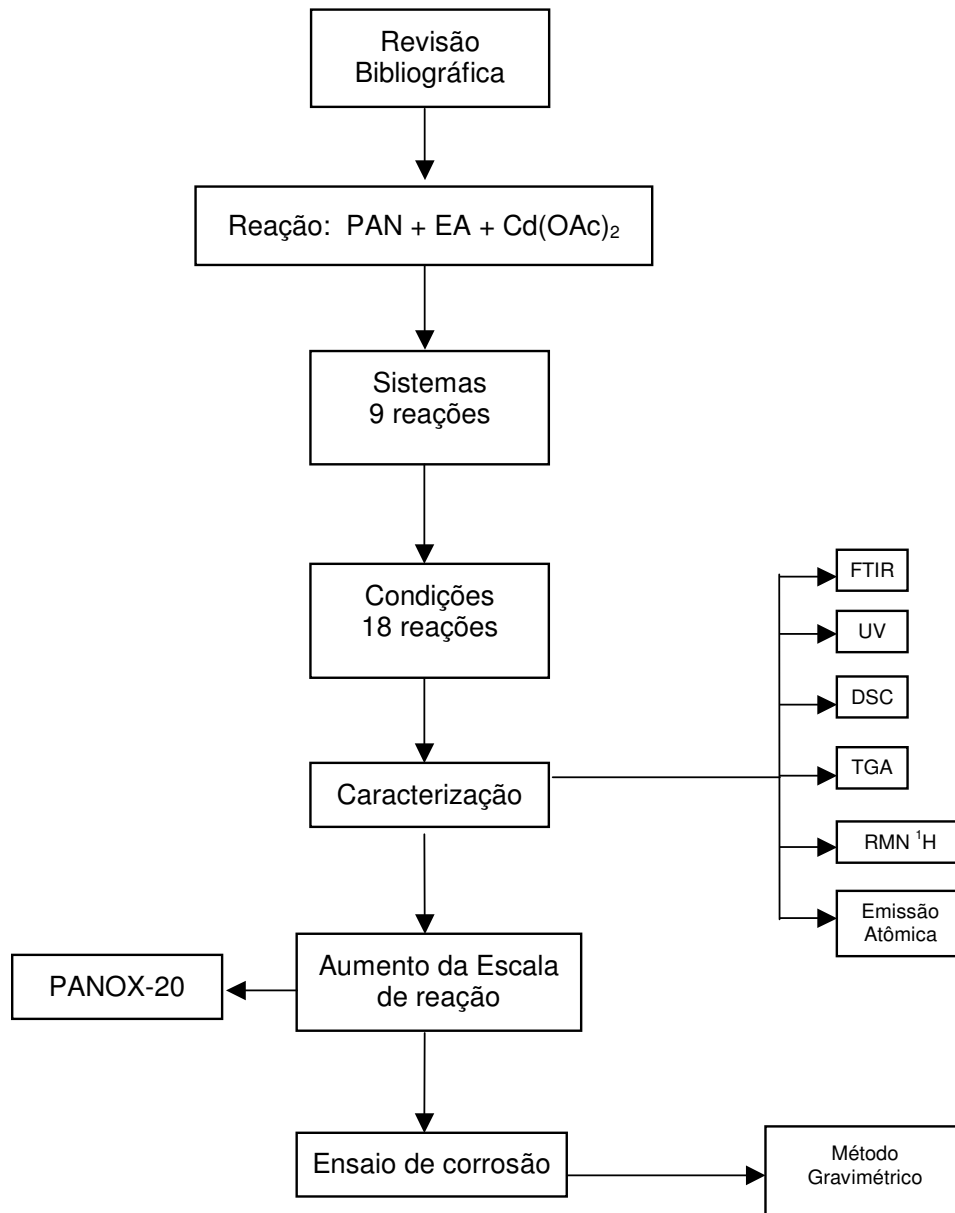


Figura 26 – Diagrama esquemático da metodologia utilizada

Na metodologia adotada foi estudada a reação de modificação química da poliácridonitrila, suas condições reacionais e a possível reação de ciclização entre os grupos nitrila vizinhos presentes nesse polímero. Portanto, realizou-se inicialmente um estudo da influência da presença de catalisador na ocorrência dessa reação de ciclização e as condições que favorecem essa reação. Esse estudo foi realizado a partir da obtenção e caracterização de um conjunto de polímeros comerciais modificados obtidos em um grupo de reações denominados Sistemas (S). Em seguida, foi realizado um estudo das melhores condições de obtenção de diferentes graus de incorporação do anel de 2-oxazolina, agrupada em um conjunto denominado Condições (C).



As estruturas químicas dos copolímeros de acrilonitrila e 2-vinil-2-oxazolina foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN). Os resultados obtidos por RMN, FTIR e por espectroscopia na região do ultravioleta (UV) permitiram uma análise qualitativa, e em alguns casos uma análise semi-quantitativa da incorporação de grupos 2-oxazolina e da reação de ciclização, além de definir as condições reacionais que favorecem a ocorrência de cada uma dessas reações.

A análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) permitiu uma avaliação térmica dos copolímeros obtidos; analisando a influência da incorporação na temperatura de fusão ( $T_m$ ), na entalpia de fusão ( $H_f$ ) do material, que traz informações a respeito do grau de cristalinidade e do calor envolvido na reação exotérmica de ciclização, através da variação de entalpia dessa reação.

Os resultados obtidos pela análise termogravimétrica (TGA) dos copolímeros, comparados ao da PAN permitiu uma avaliação da influência da incorporação do anel de 2-oxazolina e da formação da estrutura “*ad*” na estabilidade térmica através da temperatura inicial de degradação e a influência dessas estruturas na formação de resíduo. Além disso, acrescentou informações a respeito da quantidade de água retida na estrutura dos copolímeros, que influencia a temperatura de fusão da PAN.

A análise por espectrometria de emissão atômica permite avaliar a quantidade de cádmio que permanece ligado ao polímero, mesmo após os processos de precipitação e purificação dos polímeros sintetizados e a influência da presença deste cádmio nos copolímeros durante as análises espectroscópicas.

Após a caracterização física e química dos materiais obtidos, as melhores condições de reação foram estabelecidas. A escala de produção do copolímero foi então aumentada para obtenção de uma quantidade de material suficiente para ser utilizada nos ensaios preliminares de corrosão em meio ácido.

## 4. Materiais e métodos

### 4.1. Produtos químicos

Os principais reagentes e solventes utilizados na elaboração desta Dissertação são listados a seguir:

- Acetato de cádmio di-hidratado – procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.

- Acetato de etila – procedência: Reagen – Quimibrás Indústrias Químicas S. A., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Acetona – procedência: Reagen – Quimibrás Indústrias Químicas S. A., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Acetonitrila – procedência: Tédia Brasil S. A., grau de pureza: grau espectroscópico, usado como recebido.
- Ácido acético – procedência: Reagen – Quimibrás Indústrias Químicas S. A., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Ácido clorídrico – procedência: Reagen – Quimibrás Indústrias Químicas S. A., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Álcool etílico – procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Álcool metílico – procedência: Pro Análisi Indústria Química Ltda, grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Cloreto estanoso – procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Clorofórmio – procedência: Pro Análisi Indústria Química Ltda, grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- o-Dicloro-benzeno – procedência: Reagen – Quimibrás Indústrias Químicas S. A., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- N,N-Dimetil-formamida (DMF) – procedência: Grupo Química Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Dimetil-sulfóxido (DMSO) P. A. – procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Dimetil-sulfóxido (DMSO) – procedência: Proquímios Comércio e Indústria Ltda.. grau de pureza: espectroscópico, usado como recebido
- Etanolamina – procedência: Reagen – Quimibrás Indústrias Químicas S. A., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Éter etílico – procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- 2-Metil-2-oxazolona – procedência: sintetizada de acordo com a literatura (Witte & Seeliger, 1972).
- Óxido de antimônio IV – Pro Análisi Indústria Química Ltda, grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Poliacrilonitrila – procedência: Sudamericana de Fibras Brasil LTDA. Usado como recebido.

- Solução de ácido clorídrico – procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Tetra-hidrofurano (THF) – procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.

## 4.2. Equipamentos

Além dos equipamentos e vidrarias tradicionais usados em laboratório, foram utilizados nesta Dissertação os seguintes aparelhos:

- Analisador termogravimétrico (TGA), TA, modelo Q50.
- Balança analítica Mettler Toledo, modelo AB 204-S, precisão de 0,1 mg – 110/220 V.
- Balança Marte, modelo AS2000C, precisão de 10 mg – 110 V.
- Bomba de alto vácuo ILMLabor, Veb Labortechnik, modelo 2DS8 – 110 V conectada a sistema para alto vácuo (manifold).
- Calorímetro diferencial de varredura, Perkin Elmer, modelo Py DSC.
- Centrífuga com capacidade de 17 L Brushless Bio Eng, modelo BE-4004 – 220 V, 60 Hz, equipado com 6 tubos de ensaio em vidro borossilicato para centrífuga com capacidade de 100 mL.
- Compressor de ar Schulz, modelo Jet Master 2,3 pcm – 110 V.
- Destilador de água Brand, modelo MonoDest 3000 – 220 V, 50-60 Hz.
- Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier Perkin Elmer, modelo S c u ● .
- Espectrofotômetro de ultravioleta com transformada de Fourier Hewlett Packard, Agilent 8453
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear – Varian – Mercury VX
- Espectrômetro de emissão atômica ICP – OES, Perkin Elmer, modelo 4100
- Estufa Biomatic, modelo 305 – 110/220 V.
- Estufa para esterilização e secagem Icamo, modelo 0, 110/220 V.
- Misturador magnético Original IKA, modelo RH-KT C – 220 V, 60 Hz.
- Plataforma elevatória (tipo Big Jack), Fisatom modelo 453-2.
- Prensa hidráulica Perkin Elmer para confecção de pastilhas de KBr utilizadas no FTIR
- Sistema de refrigeração (dedo frio), modelo SP 140 – 110 V.
- Sistema para circulação de água de refrigeração Fluxo Tecnologia, com capacidade para 35 L – 110 V.

- Transformador-variador de voltagem (tipo Variac) STP, modelo ATV-215M – 220 V, 60 Hz.

### 4.3. Procedimentos

#### 4.3.1. Reação de modificação química da PAN com grupos 2-oxazolina

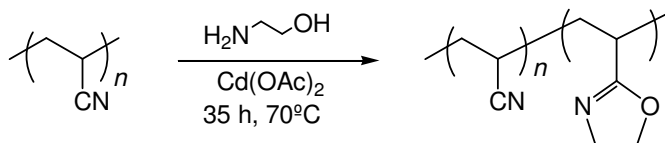


Figura 27 – Reação de modificação da PAN com incorporação de grupos 2-oxazolina

Em um balão de fundo redondo tritubulado de 250 mL foram adicionados 100 mL de DMSO e 2,00 g de poliacrilonitrila (29  $\mu\text{mol}$ ), sendo o sistema mantido sob agitação magnética e a temperatura ambiente por 24 h. Ao término desse período, acoplou-se ao balão um termômetro e um condensador de refluxo ligado a um banho termostático, e o sistema foi aquecido em banho de óleo de silicone até uma temperatura constante de 70°C. Para uma incorporação de 20% de grupos 2-oxazolina foram adicionados 0,20 g de acetato de cádmio (759  $\mu\text{mol}$ ) e, cerca de 1 h depois, 0,46 mL de etanolamina (7,6 mmol). O sistema foi mantido sob agitação magnética a 70°C por 35 h. Ao término da reação, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente. A mistura reacional foi transferida para um funil de decantação e lentamente gotejada sobre 900 mL de água gelada contida em um Bequer. O sistema foi deixado em repouso a baixa temperatura por 24 h e em seguida centrifugado a 2.800 rpm por 10 min. Terminada a centrifugação, adicionou-se 900 mL de água destilada, e o sistema foi deixado sob agitação magnética por 5 min, quando então a solução foi novamente centrifugada. Repetiu-se o processo de centrifugação 4 vezes até que o DMSO e algum resíduo de etanolamina e de catalisador se separassem da massa de polímero precipitado. Após purificação, o polímero foi filtrado à vácuo e o sólido obtido seco a 30°C em uma estufa com circulação de ar por 24 h. O polímero foi então macerado e o pó fino resultante seco em sistema de alto vácuo por 15 h.

O procedimento descrito se refere à obtenção do copolímero C10, obtido a partir de uma poliacrilonitrila comercial, na forma de pó, de peso molecular viscosimétrico 69.000 ( $M_v = 69.000$ ). Entretanto, foi o mesmo utilizado para obtenção e purificação de

todos os copolímeros com algumas variações como temperatura, tempo de reação, quantidade de reagentes, a presença de atmosfera inerte ou oxidativa.

#### 4.3.2. Estudo da solubilidade dos copolímeros de acrilonitrila e 2-vinil-2-oxazolina

Em um tubo de ensaio colocou-se 3,0 mL do solvente e em seguida adicionou-se 0,1 g do polímero em pequenas porções. Depois de cada adição de solvente, agitou-se vigorosamente o tubo de ensaio (Shriner et al., 1964).

A solubilidade dos polímeros modificados com diferentes graus de incorporação de grupos oxazolina foi avaliada nos seguintes solventes: água, etanol, DMSO, DMF, acetona, acetato de etila, acetonitrila, clorofórmio, *o*-dicloro-benzeno, éter etílico e na mistura de acetonitrila e acetato de etila 1:5.

O mesmo procedimento descrito foi utilizado para o ensaio de solubilidade do acetato de cádmio em água, em DMSO e em etanolamina. Já a solubilidade da etanolamina em água e em DMSO foi testada pela dissolução de 1,0 mL de etanolamina em 3,0 mL de cada solvente.

#### 4.3.3. Caracterização dos copolímeros de acrilonitrila e 2-vinil-2-oxazolina

##### 4.3.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho

Os reagentes e copolímeros obtidos, bem como a PAN comercial foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho, utilizando-se um espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR). As amostras líquidas foram vazadas diretamente em células de KBr, enquanto as amostras sólidas foram solubilizadas em DMSO e analisadas em célula selada de KBr no caso dos polímero no conjunto de sínteses em Condições e os copolímeros analisados no conjunto denominado Sistemas foram analisados em pastilha de KBr, utilizando-se uma mesma massa constante de material, de forma a se obter uma análise semi-quantitativa.

- Resolução: 4 cm<sup>-1</sup>.
- Número de varreduras: 10.
- Solvente: DMSO (só para célula selada).
- Concentração: 2% (m/v) (só para célula selada).
- Espessura do espaçador: 0,03 mm (só para célula selada).

#### 4.3.3.2. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

Os copolímeros obtidos foram analisados por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV) após dissolvidos em DMSO. Entretanto, esse solvente apresenta absorções até 250 nm com intensidades que ultrapassam o limite de detecção do equipamento. Dessa forma, a técnica de análise foi diferenciada para observação de regiões antes e após 250 nm. Para observação de absorções inferiores a 250 nm, o DMSO foi diluído em acetonitrila para que sua máxima de absorção estivesse em torno de 2 U.A. (unidades de absorção) e assim, seu espectro pudesse ser subtraído dos espectros dos polímeros analisados. As absorções acima de 250 nm não são influenciadas pelo DMSO e os polímeros foram analisados utilizando-se DMSO puro como branco.

Condições de análise empregadas:

- Solventes: DMSO para UV/HPLC e acetonitrila para UV/HPLC.
- Concentração: 0,04 % (p/v).
- Cubeta de quartzo: 10 mm de caminho óptico.
- Intervalo de dados: 1 nm.

#### 4.3.3.3. Ressonância magnética nuclear

Neste trabalho os polímeros foram analisados por ressonância magnética de próton,  $^1\text{H}$ -RMN, dissolvidos em solvente deuterado por uma semana a temperatura ambiente e analisados a 60°C, buscando minimizar os efeitos da alta viscosidade.

Condições de análise:

- Solvente: DMSO deuterado.
- Núcleo observado: Hidrogênio ( $^1\text{H}$ ).
- Frequência: 300 MHz.
- Concentração: 1% p/v.
- Temperatura de ensaio: 60°C.

#### 4.3.3.4. Espectroscopia de emissão atômica (ICP-OES)

- Temperatura final: 950°C.
- Velocidade de aquecimento: 10°C/min.

#### 4.3.4. Ensaio de corrosão

O método utilizado nos ensaios de corrosão foi desenvolvido através de uma adaptação das *Normas Brasileiras* (NBR) 6210 e 9880 de 1987 e 1988 respectivamente, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), que estabelecem condições necessárias para o preparo de corpos de prova, para remoção dos produtos de corrosão e para a avaliação da taxa de corrosão, prescrevendo o método de determinação da eficiência de inibidores de corrosão para decapagem de aço com ácido clorídrico (NBR 6210, 1987; NBR 9880, 1988).

Os corpos de prova (CP) de aço-carbono foram limpos antes do ensaio de corrosão por meio abrasivo, utilizando palha de aço. Os resíduos de pó foram removidos com água e escova de pelo macio. Os CP foram decapados (limpeza química) ao serem imersos por 2 min na solução de Clarke sob agitação magnética. Em seguida, os CP foram imersos em água destilada e limpos com papel absorvente, e então mergulhados em acetona, e por fim secos com ar limpo e seco. As medições da massa dos CP foram realizadas em balança analítica, com uma precisão de, no mínimo, 0,1 mg. No recipiente de ensaio, colocou-se 50,0 mL de solução de ácido clorídrico a 10% (m/v) e em seguida, a massa do polímero inibidor de corrosão na concentração apropriada (100 – 1.000 ppm) foi adicionado a partir de uma solução do polímero em DMSO a 2 % (Annand et al., 1970). O sistema foi fechado e mantido sob agitação magnética por 12 h. Ao término desse período, o magneto foi removido, colocaram-se os CP limpos e se fechou novamente o recipiente, que foi mantido na temperatura e tempo de ensaio. Ao fim do ensaio, o frasco foi aberto cuidadosamente e os CP removidos com o auxílio de uma pinça. Os CP foram limpos da mesma forma que antes do ensaio. Após a remoção dos produtos de corrosão, os CP foram lavados e escovados com escova de pelo macio, em água corrente. Após a lavagem final, os CP foram imersos em acetona, secos com ar limpo e seco e sua massa medida imediatamente em balança analítica.

Os ensaios de corrosão dos brancos foram realizados da mesma forma, mas sem a adição do polímero inibidor de corrosão e a agitação do sistema por 12 h.

A área de contato total do CP circular, na forma de arruela, foi calculada a partir de suas dimensões e com uma aproximação de 0,01 cm<sup>2</sup> encontrando-se uma área de 6,71 cm<sup>2</sup>.



A solução de Clarke consiste em uma mistura de 20 g de óxido de antimônio III ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ); 50 g de cloreto estano (SnCl<sub>2</sub>) e 1 L de HCl concentrado (P. A).

O cálculo da Taxa de Corrosão dos CP e da Eficiência do Inibidor de Corrosão foram realizados com base na norma técnica NBR 9880 de 1988 da ABNT(NBR 9880, 1988).

- Cálculo da Taxa de Corrosão – perda de massa/área total – ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{I - F}{A} \cdot 1000$$

Onde: I – massa do CP antes do ensaio, em g

F – massa do CP após o ensaio, em g

A – área total do CP, em  $\text{cm}^2$

- Cálculo da eficiência do inibidor de corrosão (%)

$$\text{Eficiência} = \frac{S - C}{S} \cdot 100$$

Onde: S – taxa de corrosão –perda de massa por unidade de área- ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) dos CP na solução sem inibidor

C – taxa de corrosão –perda de massa por unidade de área- ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) dos CP na solução com inibidor

## 5. Resultados e discussão

### 5.1. Otimização da reação de modificação química da PAN

As condições usuais de transformação do grupo nitrila no anel oxazolinico também podem ser as mesmas da reação de ciclização que ocorre com a poliacrilonitrila. Esta ciclização se dá a partir de grupos nitrila vizinhos, o que indica que essas reações poderiam influenciar na extensão de ocorrência de cada uma individualmente. Assim, foram realizadas reações de modificação da PAN em diferentes Sistemas, como mostrado na Tabela 2, a fim de identificar quais condições favorecem a ocorrência da ciclização ou da incorporação do anel heterocíclico.

Tabela 2 – Estudo das reações de modificação química e ciclização da PAN

Reação	DMSO (mL)	PAN (g)	Catalisador (g)	Etanolamina (mL)	Temperatura (°C)
S1	50	1	0,1	—	110
S2	50	1	—	—	110
S3	50	1	0,1	—	ambiente
S4	50	1	—	0,1	110
S5	50	1	0,1	0,1	110
S6	50	1	0,1	—	70
S7	50	1	0,1	0,1	70
S8	50	—	0,1	—	110
S9	100	2	0,2	—	160

é po d e a ão2

No estudo dessas condições reacionais algumas variáveis de entrada como temperatura, tempo de reação e proporção de reagentes foram escolhidos para que a variação de um parâmetro específico pudesse ser avaliado. A escolha destes fatores foi baseada na literatura ou a partir das condições de trabalho e dos materiais disponíveis. Assim, a razão em massa de 1:10 para o acetato de cádmio e PAN foi selecionada a partir do estudo de Hseih & Peiffer (1995), que usou estearato de zinco como catalisador. Nesta Dissertação, a razão de 0,023:1,000, em quantidade de matéria, utilizada para a relação entre as quantidades de acetato de cádmio e de grupos nitrila está próxima da

relação utilizada por Hseih e colaboradores (1995) na modificação de SAN com a incorporação de grupos 2-oxazolina empregando acetato de cádmio na catálise.

O tempo de reação nessa etapa do trabalho foi estimado em função de estudos anteriores sobre a modificação química de PAN com grupos 2-oxazolina utilizando um tempo de reação de 25 h (Guimarães, 1995). Diversos outros trabalhos de modificação química de copolímeros nitrílicos com grupos 2-oxazolina relataram tempos de reação entre 1 e 102 h (Soares et al., 2004; Piglowski et al., 2000). Entretanto, na maioria das reações realizadas o tempo de reação que variou entre 10 e 25 h.

Os mesmos solventes comumente utilizados para PAN também se mostraram eficientes, em maior ou menor intensidade para os copolímeros obtidos neste trabalho. Isso significa que as cadeias de PAN que permanecessem sem reagir não poderiam ser separadas, por diferenças de solubilidade, dos copolímeros obtidos durante a modificação química com a incorporação de grupos 2-oxazolina. Portanto, foi estimado um tempo de reação de 25 h como suficiente para minimizar o número de moléculas de PAN que permanecessem sem reagir, uma vez que mesmo para uma incorporação teórica baixa, como 5% (0,1 mL) de grupos 2-oxazolina, ainda existe um número de moléculas de etanolamina 65 vezes maior que o número de moléculas de poliácrlonitrila.

A faixa de temperatura de estudo nas reações mostrada na Tabela 2 foi estabelecida entre a temperatura ambiente e 160°C, a fim de avaliar a temperatura mínima a partir da qual se observaria a ocorrência de cada uma das reações, de ciclização entre os grupos nitrila e de incorporação de grupos 2-oxazolina, na presença e ausência de catalisador. A temperatura de 160°C foi a mais alta escolhida, uma vez que foi relatada na literatura a ocorrência da reação de ciclização dos grupos nitrila a partir dessa temperatura (Kimmel & Andrews, 1964), mesmo na ausência de catalisador. Temperaturas acima dessa provavelmente levam ao aumento da reação de ciclização, bem como a uma maior degradação das cadeias poliméricas e a possibilidade de reticulação do material durante a reação. Além disso, na ausência de etanolamina, o produto obtido na reação realizada a 160°C pode ser considerado um padrão para a modificação da poliácrlonitrila apenas pela reação de ciclização dos grupos nitrila vizinhos catalisada pelo acetato de cádmio.

Com base nos resultados obtidos a partir das reações mostradas na Tabela 2, uma nova seqüência de reações foi realizada buscando definir parâmetros que relacionem fatores como temperatura, concentração, quantidade dos reagentes e tempo de reação com a extensão de ocorrência das reações tanto de incorporação do anel de 2-oxazolina como de ciclização dos grupos nitrila vizinhos. As condições utilizadas em cada reação realizada nesta etapa é mostrada na Tabela 3.

Tabela 3 – Estudo da influência das condições reacionais nas reações de incorporação de 2-oxazolina e de ciclização da PAN

<b>Reação</b>	<b>Volume de etanolamina (mL)</b>	<b>Incorporação teórica (%)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo de reação (h)</b>
<b>C1</b>	0,12	5	70	15
<b>C2</b>	0,12	5	110	15
<b>C3</b>	0,12	5	110	25
<b>C4</b>	0,35	15	70	25
<b>C5</b>	0,46	20	70	25
<b>C6</b>	0,35	15	70	35
<b>C7</b>	0,35	15	110	35
<b>C8</b>	0,35	15	160	35
<b>C9</b>	0,35	15	110	25
<b>C10</b>	0,46	20	70	35
<b>C11</b>	0,46	20	70	35
<b>C12</b>	2,30	100	70	35
<b>C13</b>	1,15	50	110	35
<b>C14</b>	1,15	50	70	35
<b>C15</b>	3,45	150	70	35
<b>C16</b>	1,15	50	70	25
<b>C17</b>	1,15	50	70	45
<b>C18</b>	1,15	50	130	35
<b>C19</b>	1,15	50	70	15
<b>C20</b>	0,03	1	110	25
<b>C21</b>	0,12	5	110	25
<b>C22</b>	0,23	10	110	25

Reação a a e ae a o e cá d ce po ac on a... Q

Em todos os sistemas foi mantida a proporção entre a quantidade de PAN e de catalisador, sendo utilizada em todas as reações uma massa de 0,2 g de acetato de cádmio.

É relatado na literatura que a reação de ciclização dos grupos nitrila é minimizada em atmosfera oxidativa (Dunn & Ennis, 1970). Buscando avaliar a influência da presença da atmosfera de oxigênio, as reações C10 e C11 foram realizadas em condições semelhantes, exceto pela presença de atmosfera inerte de nitrogênio no sistema C11.

A comprovação da ocorrência da reação de ciclização e da incorporação do anel de 2-oxazolina pode ser realizada através da análise dos espectros obtidos por ressonância magnética nuclear de núcleo de hidrogênio-1 ( $^1\text{H-RMN}$ ), por espectroscopia na região do ultravioleta-visível e por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

## 5.2. Ensaio de solubilidade dos copolímeros acrilonitrila e dos reagentes

O estudo de solubilidade (Tabela 4) indicou que a água é o melhor *não o re* para os copolímeros obtidos considerando fatores como: facilidade de precipitação, custo, disponibilidade e questões ambientais, de forma que a remoção dos produtos de reação foi realizada por precipitação em água gelada.

Tabela 4 – Ensaio de solubilidade dos copolímeros obtidos, do acetato de cádmio e da etanolamina

<i>Solvente</i>	<i>Copolímero</i>	<i>Acetato de cádmio</i>	<i>Etanolamina</i>
Água	I	S	S
Acetona	P	—	—
Acetato de etila	P	—	—
Acetonitrila	I	—	—
Acetonitrila/acetato de etila	P	—	—
Clorofórmio	I	—	—
<i>o</i> -Dicloro-benzeno	I	—	—
DMSO	S	S	S
DMF	S	—	—
Etanol	I	—	—
Etanolamina	—	S	—
Éter etílico	I	—	—

*S* - *solúvel* *I* - *insolúvel* *P* - *precipita e re* *solúvel*

Os copolímeros precipitaram em água na forma de pequenos flocos alaranjados formando uma dispersão com aspecto coloidal, em função de estar, após o gotejamento, disperso em uma solução de DMSO em água na proporção de 1:10.

Os solventes usuais para a PAN foram também solventes para os copolímeros obtidos, de forma que qualquer poli(acrilonitrila) residual não poderia ser separada dos copolímeros obtidos por diferenças de solubilidade. Entretanto, o acetato de cádmio e a etanolamina mostraram-se solúveis em água e em DMSO, de forma que qualquer acetato

de cádmio ou etanolamina residuais poderiam ser retirados por sucessivas lavagens com água destilada.

De forma geral, à medida que o grau de incorporação estequiométrico do anel oxazolinico na PAN aumentou, a solubilidade dos copolímeros obtidos na dispersão aquosa após a precipitação diminuiu e a centrifugação se tornou mais fácil. O grau de incorporação do anel heterocíclico não foi o único fator que influenciou a solubilidade dos copolímeros, pois provavelmente a extensão do processo de ciclização dos grupos nitrila também teve alguma influência na solubilidade, e conseqüentemente na facilidade de precipitação e centrifugação dos copolímeros. Em alguns casos, mesmo após a centrifugação do copolímero ainda persistiu algum material sobrenadante, sendo então realizado um *a H ou* da dispersão aquosa pela adição de cerca de 1,0 g de KCl.

O número de vezes que os copolímeros foram centrifugados, e portanto, o número de vezes que o DMSO foi trocado por água destilada na dispersão polimérica teve um importante papel no aspecto final dos materiais obtidos. O DMSO é um solvente de baixa pressão de vapor e de ponto de ebulição 189°C à pressão atmosférica, portanto, a secagem à pressão reduzida foi ineficiente para remover o DMSO da massa dos copolímeros, e a presença de DMSO residual levou à formação de um material com aspecto de pasta ao invés de um pó.

### **5.3. Caracterização dos polímeros de acrilonitrila**

#### **5.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho**

A poliacrilonitrila e os copolímeros de acrilonitrila e 2-vinil-2-oxazolina foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e os espectros dos copolímeros analisados são apresentados no anexo I. As análises foram realizadas nas mesmas condições, buscando relacionar o aparecimento ou o aumento na intensidade de bandas de absorção características dos produtos da reação com as condições de reação empregadas.

A Figura 28 mostra o espectro de FTIR da PAN obtido em pastilha de KBr e a Tabela 5 apresenta as principais bandas de absorção da poliacrilonitrila utilizada nesse trabalho.

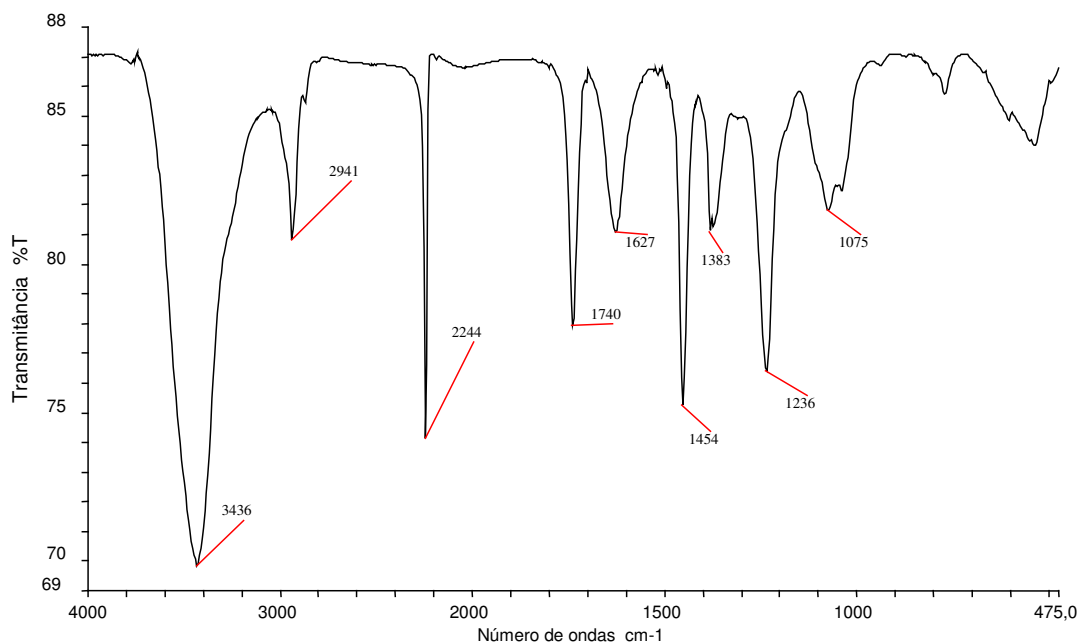


Figura 28 – Espectro de FTIR da PAN

Tabela 5 – Bandas de absorção características da PAN na região do infravermelho

<b>Frequência (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuição das bandas de absorção</b>
3.436	deformação axial da ligação –NH ou –OH de grupo carboxila ou de água
2.982-2.845	deformação axial da ligação de C-H alifático
2.244	deformação axial da ligação de –C≡N
1.740	deformação axial de ligação –C=O de ácido carboxílico alifático
1.627	deformação axial de ligação –C=O de amida e angular de ligação –NH
1.454	deformação axial de ligação –C-N- e deformação angular simétrica de CH <sub>2</sub> -
1.383	deformação angular de ligação –OH no plano
1.236	deformação axial de ligação –C-O-
1.075 e 1.033	deformação angular no plano de ligação –CH-
936	deformação angular fora do plano de ligação –O-H
768	deformação angular fora do plano de ligação –NH

A poliacrilonitrila tem como unidade repetitiva o grupo –CH<sub>2</sub>CHCN-, e conforme esperado, apresentou bandas de absorção do grupo nitrila, em 2.240 cm<sup>-1</sup> (Kyrby, 1968) e

bandas de absorção da cadeia carbônica (Tabela 5), como a banda em  $1.454\text{ cm}^{-1}$  característica de grupamento metileno próximo a grupo  $-\text{C}\equiv\text{N}$  (Martin et al., 2001).

Entretanto, o espectro de infravermelho da PAN apresentou algumas outras bandas que sugerem a presença de outros grupos na cadeia polimérica. É relatado por Hunter (1994) que a presença de água durante o processo de polimerização tem um importante papel na definição da microestrutura da PAN, tomando parte no processo de iniciação e transferência de cadeia e dando origem a espécies iniciadoras e a produtos de hidrólise. Hunter identificou por RMN algumas estruturas irregulares como grupos  $\beta$ -ceto-nitrila, grupos metila terminais e grupos carboxila gerados por hidrólise. Segundo esse pesquisador, essas espécies formadas parecem ser comuns a todas as poliácridonitrilas preparadas por polimerização *via* radicais livres, independente das condições de polimerização.

Assim, os resultados obtidos por Hunter indicaram que o aparecimento de bandas de absorção em  $1.236\text{ cm}^{-1}$  e em  $1.454\text{ cm}^{-1}$  podem estar relacionadas à formação de grupos carboxila gerados por hidrólise de alguns grupos nitrila na PAN (Mailhot & Gardette, 1994).

Segundo Silverstein e colaboradores (1994), a absorção característica do grupo carbonila de amidas está entre  $1.680\text{-}1.630\text{ cm}^{-1}$ . Portanto, a banda de absorção centrada em  $1.627\text{ cm}^{-1}$  no espectro de FTIR da PAN pode indicar a presença de grupos amida, possivelmente gerados pelo processo de oxidação sugerido por Mailhot e Gardette (1994) e mostrado na Figura 29.

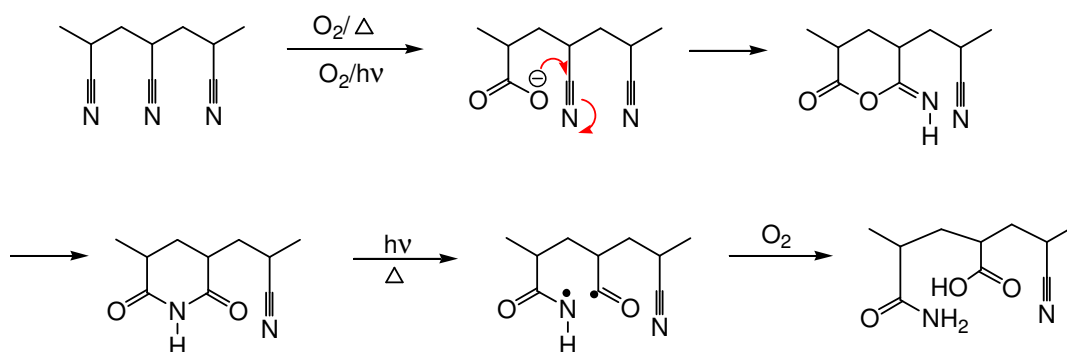


Figura 29 – Mecanismo de formação de grupo amida na PAN (Mailhot & Gardette, 1994)

Nesta reação, um grupo carboxilato produzido por hidrólise ou por oxidação pode reagir com um grupo nitrila adjacente formando uma estrutura cíclica de  $\delta$ -lactona com um grupamento imino, que por rearranjo dá origem a uma estrutura de imida. Este grupo imida formado pode sofrer decomposição térmica ou fotoquímica para gerar radicais



livres que ao serem oxidados levam a formação finalmente dos grupos carboxila e amida. Segundo Tang e colaboradores (1982), este grupo amida também pode ser obtido de forma direta pela hidrólise do grupamento imida formado.

Outras absorções encontradas no espectro de FTIR da PAN são mostradas na Tabela 5 e possivelmente se referem a ligações de grupos presentes nas estruturas citadas anteriormente. Entretanto, algumas dessas bandas encontradas no espectro da Figura 26, como as em  $3.436\text{ cm}^{-1}$  e  $1.454\text{ cm}^{-1}$ , não podem ser atribuídas de forma inequívoca a uma absorção específica, pois algumas delas provavelmente são resultado da união de bandas características de ligações existentes em mais de uma das estruturas que compõem a molécula da poliacrilonitrila.

A reação de modificação química da PAN realizada neste trabalho envolve a incorporação de anéis heterocíclicos de 2-oxazolina na cadeia polimérica, a partir da reação catalisada dos grupos nitrila pendentes no polímero com etanolamina (Soares et al., 2004). Essa reação é representada de forma simplificada na Figura 30.

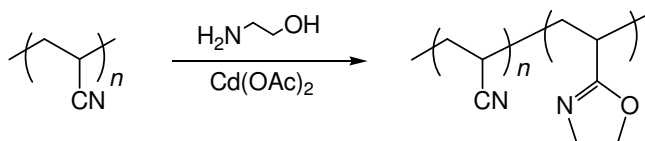


Figura 30 – Reação de modificação química da PAN pela incorporação de grupos 2-oxazolina

O grupo 2-oxazolina incorporado na cadeia da PAN pode ser caracterizado pelo aparecimento de uma absorção no espectro de infravermelho típica do grupamento 2-oxazolina próximo a  $1.668\text{ cm}^{-1}$  (Schäfer et al., 1998) e a  $1.261\text{ cm}^{-1}$  (Soares et al., 2004) referentes respectivamente à ligação  $\text{-C=N-}$  e à ligação  $\text{-O-CH}_2\text{-}$  presentes no anel heterocíclico.

Entretanto, é relatado na literatura que a poliacrilonitrila quando aquecida a temperaturas acima de  $160^\circ\text{C}$  pode sofrer uma reação que envolve a ciclização de grupos nitrila adjacentes, dando origem a uma estrutura “*ad*” (escalonada) formada por seqüências de grupos poliimina conjugados (Kimmel & Andrews, 1964). A estrutura de anéis policíclicos conjugados de poliimina apresenta tautomeria, coexistindo em equilíbrio os grupos imina e enamina, apresentando absorções no espectro de infravermelho entre  $1.585\text{-}1.610\text{ cm}^{-1}$  (Martin et al., 2001). A Figura 31 representa este equilíbrio.

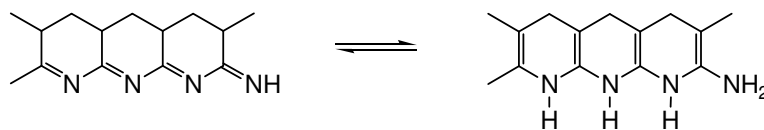


Figura 31 – Tautômeros da poliiimina em equilíbrio (Martin et al., 2001)

Esta reação de ciclização dos grupos nitrila aliada a reações de oxidação da estrutura formada são a base para o processo de estabilização termo-oxidativa ao qual são submetidas às fibras orientadas de PAN, precursoras das fibras de carbono em seu processo de fabricação (Del'Arco, 2002). Esta reação normalmente se inicia quando a poliacrilonitrila é aquecida a temperaturas acima de 200°C (Burlant & Parsons, 1956). Entretanto, neste trabalho, a reação de modificação da poliacrilonitrila foi catalisada pelo acetato de cádmio, e nestas condições, a reação de ciclização ocorre mesmo quando a PAN é aquecida a temperaturas mais baixas.

As temperaturas das reações de modificação química para incorporação de grupos 2-oxazolina em polímeros foram relatados na literatura com valores que variam entre 135°C (Hseih et al., 1995) e 170°C (Hu et al., 1998). Porém, nenhuma das reações de transformação de grupo nitrila em 2-oxazolina encontradas partiu da poliacrilonitrila como polímero base.

Como a reação de ciclização da poliacrilonitrila pode ocorrer nas mesmas condições em que usualmente se realiza a síntese de 2-oxazolina a partir de grupos nitrila, uma série de reações de modificação da PAN foi realizada buscando otimizar as condições de reação, de modo que haja maximização da incorporação do anel de 2-oxazolina no polímero e minimização da reação de ciclização. Nesse estudo das condições reacionais foram denominadas de Sistemas (S), onde se variou a temperatura, a presença ou ausência de catalisador e etanolamina.

A Figura 30 mostra as mudanças que ocorreram entre os espectros da PAN e o do copolímero S5, com uma estequiometria 5% de incorporação de grupos 2-oxazolina, obtido na presença de catalisador a 110°C com 25 h de reação.

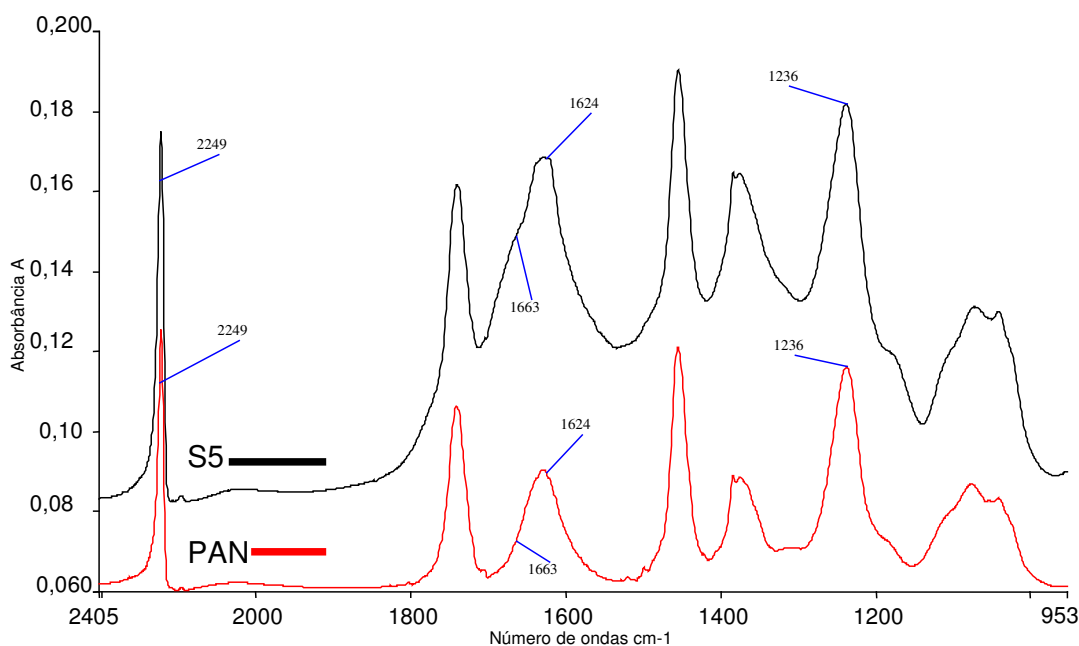


Figura 32 – Espectros de FTIR da PAN e do copolímero S5

A análise dos espectros de FTIR da Figura 32 indicou o aparecimento de uma absorção em  $1.663\text{ cm}^{-1}$  no polímero S5 que não havia no espectro da PAN e o aumento da absorção em  $1.236\text{ cm}^{-1}$ , ambos relacionados ao anel oxazolinico incorporado na cadeia polimérica da PAN (Soares et al., 2004). A presença de produtos de ciclização dos grupos nitrila pode ser constatada pelo aumento na intensidade da absorção na região próxima a  $1.624\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída aos grupos imina conjugados, iminas terminais, ligações duplas entre carbonos e aminas primárias e secundárias possivelmente presentes em sua estrutura química (Mailhot & Gardette, 1994).

Assim, a análise das condições que minimizam a reação de ciclização foi realizada através da observação do aparecimento, aumento ou redução das bandas de absorção características da ciclização, da incorporação do anel de 2-oxazolina e do grupo nitrila, descritos anteriormente.

Uma vez que o conjunto de reações em Sistemas tem como objetivo principal determinar as condições de reação que minimizam a reação de ciclização, a quantidade de etanolamina, quando presente, foi calculada para uma incorporação teórica baixa, de 5% dos grupos nitrila modificados, de forma que fosse possível identificar a incorporação da 2-oxazolina, sem que interferisse de forma significativa na interpretação do grau de ciclização dos grupos nitrila.

Além da análise do espectro de FTIR, o grau de ciclização pode ser avaliado qualitativamente pela intensidade da coloração conferida ao copolímero formado e pela

sua comparação com a cor da PAN original. A estrutura “*ade*” de poliimina é o grupo cromóforo responsável pelo aparecimento de cor na PAN quando aquecida. Segundo Gardette, esses grupos se apresentam em pequenas seqüências de três a cinco anéis, e o aumento na intensidade da cor está relacionado ao aumento no número desses grupos cromóforos (Mailhot & Gardette, 1994). A intensidade da cor atribuída à PAN está relacionada ao número de grupos poliimina formados e, conseqüentemente, à temperatura e ao tempo de exposição da PAN, conforme citado por Burlant e Parsons (1956) e mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Relação entre temperatura/tempo de reação e a cor da PAN (Burlant & Parsons, 1956)

<b>Pirólise de poliacrilonitrila</b>					
<b>Em Nitrogênio</b>			<b>Em Ar</b>		
Temperatura (°C)	Tempo (min)	Cor	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Cor
200	80	alaranjado	200	60	marrom
260	35	marrom	200	900	chocolate
300	5	Preto	260	35	preto

Na Tabela 6 pode-se verificar que um aumento na temperatura e no tempo de exposição da PAN leva a um aumento na intensidade da cor conferida ao material.

Em um estudo realizado por Piglowski e colaboradores (2000) sobre modificação de borracha nitrílica hidrogenada (HNBR) com grupos 2-oxazolina foi verificado que a quantidade desses grupos incorporados na cadeia polimérica pode ser estimada por FTIR utilizando-se a razão entre as intensidades das absorções a  $1.662\text{ cm}^{-1}$  e  $2.239\text{ cm}^{-1}$ , uma vez que o aumento no grau de incorporação leva a um aumento na intensidade da banda em  $1663\text{ cm}^{-1}$  e uma redução na banda de  $2.239\text{ cm}^{-1}$ , referente ao grupo nitrila presentes na NBR. Uma relação semelhante pode ser utilizada para estimar de forma semi-quantitativa o grau de modificação na PAN, porém, uma vez que há uma relativa sobreposição entre as bandas de absorção dos grupos 2-oxazolina e dos produtos de ciclização, foi utilizada uma relação não entre as alturas das absorções, mas entre as áreas corrigidas das absorções que compreendem estes picos principais, com um máximo em  $1.630\text{ cm}^{-1}$ . Esses valores de área corrigida foram obtidos de forma direta

através de um aplicativo do programa *pcuv302*, fornecido pela Perkin Elmer, fabricante do espectrômetro utilizado nestas análises.

Portanto, o grau de modificação total da PAN pode ser estimado pela fórmula:

$$\text{Grau de modificação} = \frac{A_{1630}}{A_{2239}}$$










Onde:  $A_{1630}$  – Área corrigida do pico com máximo em  $1.630 \text{ cm}^{-1}$

$A_{2239}$  – Área corrigida do pico com máximo em  $2.239 \text{ cm}^{-1}$

Assim, o conjunto de informações sobre o grau de modificação química e a intensidade na coloração da PAN foram as ferramentas utilizadas no estudo das reações que envolvem o conjunto de reações em Sistemas.

A Tabela 7 apresenta de forma resumida os resultados obtidos através das relações descritas anteriormente e que serão discutidos em função das condições das reações empregadas.

Tabela 7 – Relações entre cor do copolímero de acrilonitrila e 2-vinil-2-oxazolina e grau de incorporação do grupo 2-oxazolina na PAN

Reação	PAN (g)	Cd(Oac) <sub>2</sub> (g)	Etanolamina (mL / %inc*)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	$A_{1630}/A_{2239}^{**}$	Cor
S1	1	0,1	—	110	25	1,712	
S2	1	—	—	110	25	0,789	
S3	1	0,1	—	ambiente	25	0,671	
S4	1	—	0,1 / 5	110	25	0,838	
S5	1	0,1	0,1 / 5	110	25	1,404	
S6	1	0,1	—	70	25	0,985	
S7	1	0,1	0,1 / 5	70	25	1,333	
S8	—	0,1	—	110	25	—	
S9	2	0,2	—	160	25	—	

nc e n ãe e 2 oxazo na nco po ada

Pa a a PAN. Reação A s A 22 39 0 , S8

A avaliação dos resultados apresentados na Tabela 7 permite obter algumas conclusões a respeito da variação de cores dos copolímeros obtidos. Os sistemas S2 e

S3 apresentaram pouca alteração em relação à cor branca inicial da PAN, conforme pode ser observado na Figura 33.

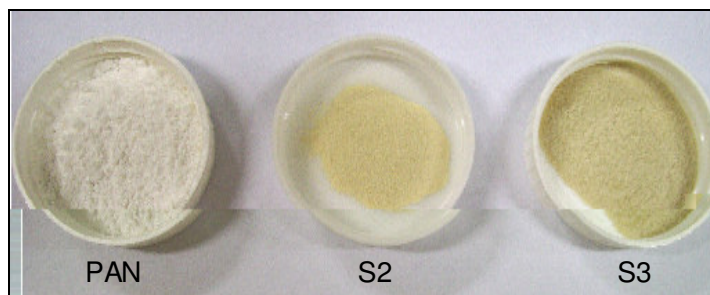


Figura 33 – Comparação entre os polímeros PAN, S2 e S3

Pela Tabela 7 foi possível constatar que a reação de ciclização não ocorreu tão intensamente na ausência de catalisador, mesmo quando o sistema é submetido a um aquecimento a 110°C, e que na presença de catalisador foi necessário aquecimento para que haja a reação de ciclização dos grupos nitrila, mesmo após um tempo de reação de 25 h. Resultado semelhante foi obtido por La Combe (1957) ao aquecer uma amostra de poliacrilonitrila na forma de pó e de fibra, onde a cor do polímero permaneceu inalterada mesmo quando aquecida a 100°C durante 20 h.

A influência da presença de catalisador na reação de ciclização pode ser analisada pela comparação dos copolímeros S1 e S2. Ambos foram aquecidos por 25 h a 110°C, entretanto, apenas o copolímero S1 foi submetido ao aquecimento na presença de catalisador. As Figuras 34 e 35 mostram respectivamente os espectros de FTIR dos copolímeros S1 e S2 e suas fotos, onde se observa as cores dos materiais após aquecimento.

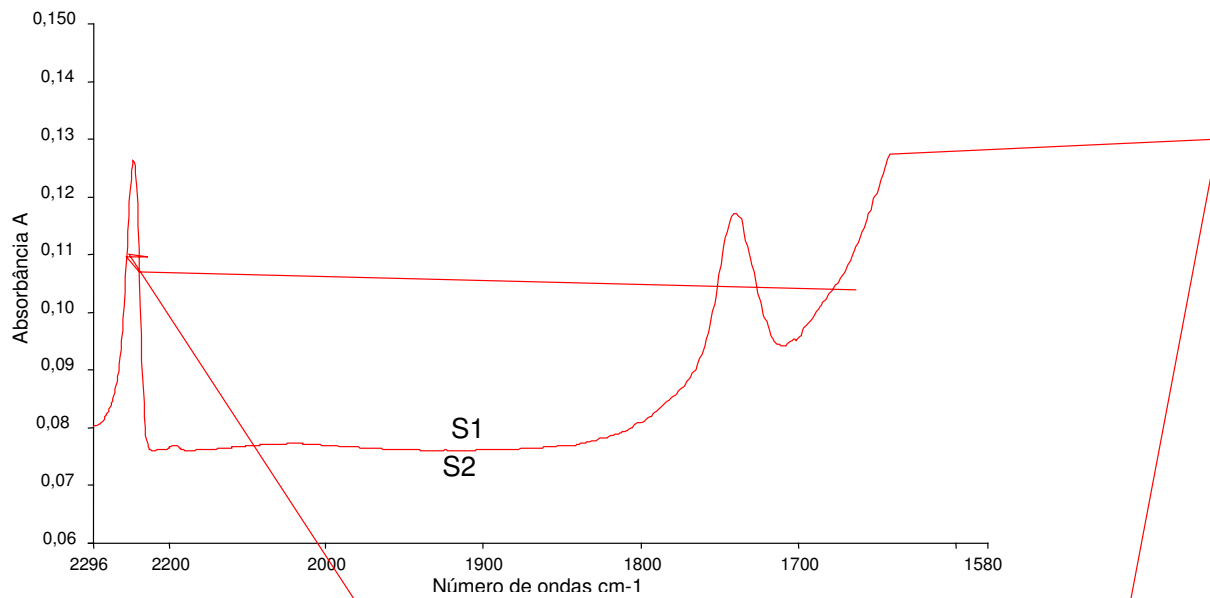
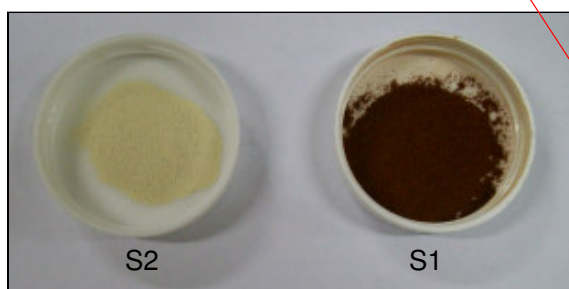


Figura 34 – Espectros de FTIR dos copolímeros S1 e S2



<b>Reação</b>	<b><math>A_{1.630}</math></b>	<b><math>A_{2.239}</math></b>	<b><math>\frac{A_{1.630}}{A_{2.239}}</math></b>
<b>S1</b>	2,62	1,53	1,712
<b>S2</b>	2,10	2,66	0,789

Figura 35 – Aspecto e absorção no FTIR dos copolímeros S1 e S2

Pela análise dos espectros de FTIR verifica-se que o copolímero S1 apresenta uma maior intensidade na absorção em  $1.630\text{ cm}^{-1}$  e uma redução na absorção em  $2.244\text{ cm}^{-1}$  quando comparado ao copolímero S2. Este comportamento indicou que ao se aquecer a PAN na presença de catalisador há uma maior ocorrência da reação de transformação do grupo nitrila em produtos de ciclização. Isso também foi verificado pela análise das cores dos materiais após o aquecimento. O copolímero obtido pelo aquecimento da PAN na presença de catalisador apresentou uma coloração castanho escura, enquanto em sua ausência permaneceu com uma coloração levemente amarelada, com pouca modificação quando comparado ao polímero original.

A solução polimérica obtida após o aquecimento do polímero S2 era levemente amarelada, enquanto a solução do copolímero S1 e de todos os copolímeros obtidos na presença de catalisador apresentaram um aspecto de líquido viscoso, de cor tendendo ao preto conforme pode ser observado na Figura 36. Essa coloração se manteve mesmo na presença de etanolamina, o que indica que essa coloração da solução é característica dos produtos de ciclização.



Figura 36 – Aspecto da solução polimérica do copolímero S1 obtido pelo aquecimento da PAN em presença de catalisador

A comparação dos copolímeros S2 e S4 permitiu analisar a influência da presença de etanolamina na reação de modificação química da PAN a 110°C por 25 h na ausência de catalisador. O copolímero S2 permaneceu com uma coloração semelhante à da PAN, portanto, provavelmente não houve reação de ciclização em uma quantidade apreciável, entretanto, no polímero S4 verificou-se o aparecimento de uma coloração amarela. Esse resultado indicou que a cor amarela se deve à ocorrência da reação de incorporação de grupos 2-oxazolina, mesmo ocorrendo em pequena escala em função da ausência de catalisador. Isso pode indicar que nessas condições de temperatura e tempo de reação e na ausência de catalisador a reação de incorporação prevalece como a preferencial. Porém, há a possibilidade da cor amarela ser devido à reação de ciclização, que acontece com alguma intensidade em função da presença de etanolamina no sistema, que poderia iniciar o processo de ciclização dos grupos nitrila. A análise dos dados da Figura 37 foi coerente com ambas as hipóteses, uma vez que a presença de etanolamina pode provocar um aumento na razão entre as absorções em  $1.630\text{ cm}^{-1}$  e  $2.239\text{ cm}^{-1}$ .



Entretanto, como houve uma sobreposição parcial das bandas de ciclização dos grupos nitrila e de incorporação dos grupos 2-oxazolina nenhuma conclusão definitiva pode ser tomada analisando-se apenas os espectros de FTIR.

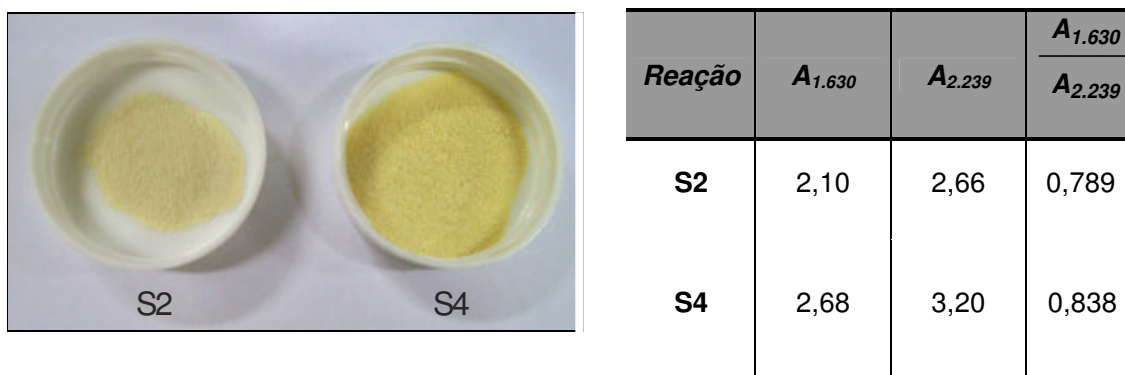


Figura 37 – Aspecto e absorções no FTIR dos copolímeros S2 e S4

As Figuras 38 e 39 mostram os espectros de FTIR dos copolímeros S4 e S5 e os aspectos desses materiais relacionando-os com as absorções nas regiões de  $2.244\text{ cm}^{-1}$  e  $1.630\text{ cm}^{-1}$  após a reação da PAN a  $110^{\circ}\text{C}$  por 25 h em presença de etanolamina. Através desses resultados foi possível verificar a influência da presença de catalisador na extensão das reações de ciclização dos grupos nitrila e na incorporação dos grupos 2-oxazolina.

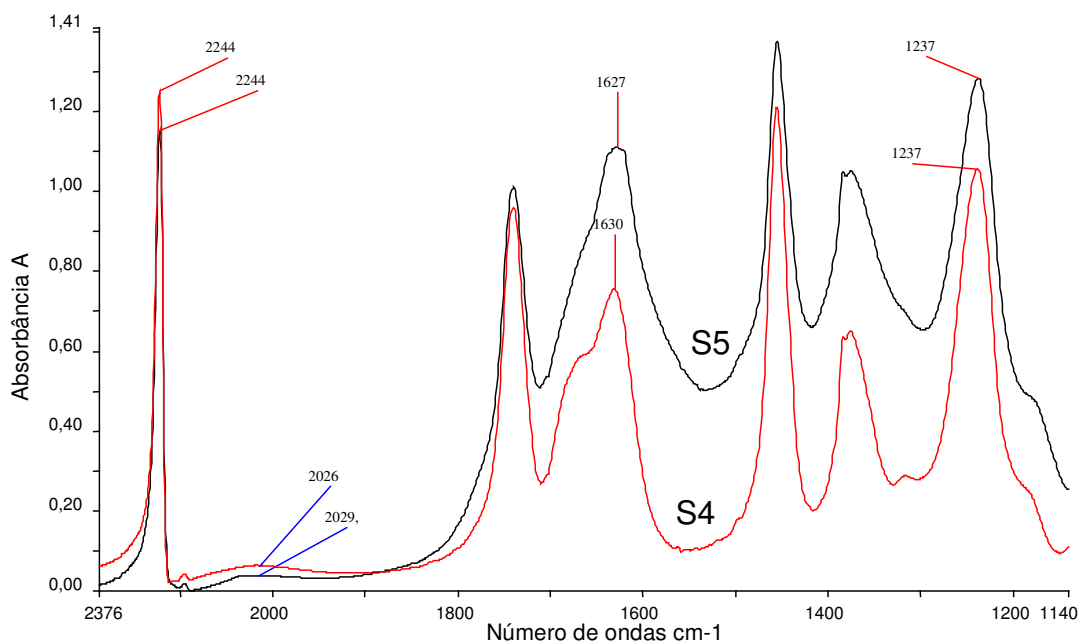


Figura 38 – Espectros de FTIR dos copolímeros S4 e S5

<i>Reação</i>	<i>A<sub>1.630</sub></i>	<i>A<sub>2.239</sub></i>	<i>A</i>
---------------	--------------------------	--------------------------	----------

nesses sistemas podem ser comparados aos resultados obtidos nos sistemas S6 e S1, obtidos em condições semelhantes, entretanto, sem a presença da etanolamina.

Tabela 8 – Influência da temperatura na reação de modificação química da PAN

Reação	$\Delta d(Oac)$	Etanolamina	Temperatura (°C)	Tempo (h)	$A_{1630}$	$A_{2240}$	$A_{1630}/A_{2239}$	Cor
S3	✓	x	ambiente	25	2,12	3,16	0,67	
S6	✓	x	70	25	2,69	2,73	0,98	
S1	✓	x	110	25	2,62	1,53	1,71	
S9	✓	x	160	25	x	x	x	
S7	✓	✓	70	25	1,96	1,47	1,33	
S5	✓	✓	110	25	3,65	2,60	1,40	

Houve uma mudança de coloração do material final nos copolímeros S6 e S7 de amarelo para castanho-avermelhado. A comparação dos resultados para esses copolímeros (Tabela 8) mostrou que o sistema S7 apresentou cor mais escura e um maior valor para a razão entre as absorções centradas em  $1.630\text{ cm}^{-1}$  e  $2.239\text{ cm}^{-1}$ . Como a única diferença entre estes dois sistemas foi a presença de etanolamina em S7, provavelmente a reação de incorporação do anel de 2-oxazolina ocorreu em maior extensão que a reação de ciclização dos grupos nitrila. A conclusão de que no sistema S7 houve um menor grau de ciclização teve como base a coloração e as absorções características dos copolímeros S1 e S6. Uma maior temperatura de reação em S1, na presença de catalisador, levou à obtenção de um polímero castanho-escuro. Como não havia etanolamina neste sistema, essa coloração castanho-escuro deve ser característica dos produtos de ciclização da PAN. O S6 só pode sofrer reação de ciclização, uma vez que não possui etanolamina, e como sua coloração é bem mais clara que S1, pode se supor que esta reação não deve ocorrer em grande extensão nas condições de catálise a  $70^\circ\text{C}$ .

A comparação de S7 e S5, assim como dos copolímeros S6 e S1 permitiu verificar a influência da temperatura na reação de incorporação dos anéis de 2-oxazolina na PAN. Os copolímeros obtidos a  $110^\circ\text{C}$  apresentaram colorações mais intensas e maiores valores para a razão entre as bandas de absorção em  $1.630\text{ cm}^{-1}$  e  $2.239\text{ cm}^{-1}$ , indicando que a reação de ciclização ocorre com maior intensidade a  $110^\circ\text{C}$  do que a  $70^\circ\text{C}$ , tanto na presença como na ausência de catalisador.

Os espectros de FTIR dos copolímeros S1, S3, S6 e S9 (Figura 40) permitiram uma análise mais abrangente da influência da temperatura na ocorrência da reação de ciclização.

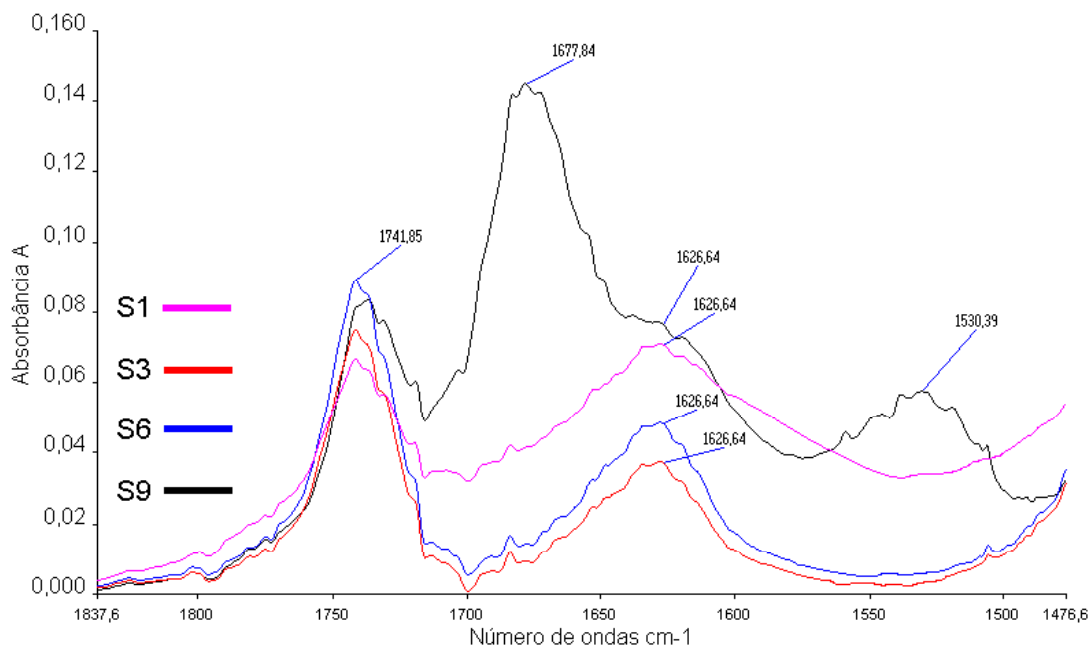


Figura 40 – Espectros de FTIR dos copolímeros S1, S3, S6 e S9

Verificou-se nesses espectros de FTIR um aumento do valor da razão entre as absorbâncias das bandas de  $1.630\text{ cm}^{-1}$  e  $2.239\text{ cm}^{-1}$  para os copolímeros S3, S6 e S1, com valores: 0,67, 0,98 e 1,71 respectivamente. Esse comportamento está em concordância com o aumento na intensidade da coloração conferida aos materiais e com o aumento na absorção em torno de  $1.630\text{ cm}^{-1}$ , observada no espectro da Figura 40. Esses resultados confirmaram a tendência ao aumento na intensidade da reação de ciclização com o aumento de temperatura, discutido anteriormente. Entretanto, o copolímero S9, obtido a  $160^{\circ}\text{C}$ , apresentou resultados que fogem a esta tendência. Este comportamento pode ser explicado ao se observar o espectro de FTIR da Figura 40. Esse espectro mostrou o aparecimento de bandas de absorção em  $1.678\text{ cm}^{-1}$  e  $1.530\text{ cm}^{-1}$ , tornando-o completamente diferente do espectro dos outros polímeros. Essas absorções podem ser atribuídas, respectivamente, à possível formação de grupos amida (Mailhot. & Gardette, 1994) e de formação de ligações  $\text{-C=C-}$  pela desidrogenação da cadeia polimérica (Saufi & Ismail, 2003), ou seja, a  $160^{\circ}\text{C}$  e na presença de catalisador ocorreu a degradação da PAN com a formação de produtos diferentes daqueles encontrados nos outros copolímeros. Este resultado se refletiu na coloração do material,

uma vez que o S9 apresentou um aspecto de pó muito fino e esverdeado, totalmente diferente dos outros copolímeros. O forte grau de degradação da PAN nessa condição também pôde ser percebido pelo cheiro forte e irritante que apresentou a solução polimérica de S9 após a reação.

Uma vez conhecidas as influências da temperatura, da presença de catalisador e da etanolamina na ocorrência da reação de ciclização, uma série de reações agrupadas em um conjunto denominado Condições foram realizadas buscando determinar as melhores condições de reação que favoreçam a incorporação do anel de 2-oxazolina na estrutura da PAN.

Para determinar estas melhores condições de modificação química da PAN, a reação foi realizada em diferentes temperaturas, tempo de reação e grau de modificação teórico. Os copolímeros obtidos foram então caracterizados por FTIR nas mesmas condições de análise, utilizando uma célula selada e soluções poliméricas a 2% em DMSO.

O espectro de FTIR da Figura 41 mostra as principais bandas de absorção da poliacrilonitrila obtidas por FTIR nas condições de análise.

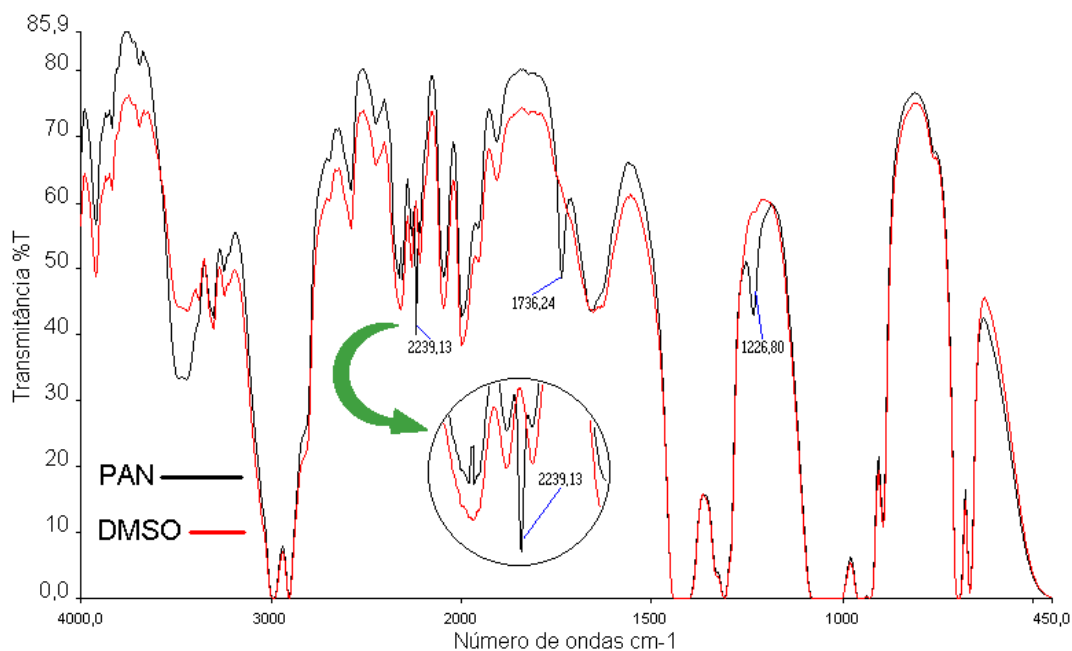


Figura 41 – Espectros de FTIR da PAN e do DMSO

O DMSO apresentou diversas absorções de FTIR de alta intensidade na concentração utilizada nas análises dos copolímeros. Algumas destas absorções se sobrepuseram às absorções da PAN e conseqüentemente não foi possível percebê-las

nos espectros de FTIR da poliacrilonitrila e de seus copolímeros. Entretanto, algumas absorções de interesse como as em  $2.240\text{ cm}^{-1}$ , relacionada aos grupos nitrila, e na região de  $1.736\text{ cm}^{-1}$ , possivelmente devido a presença de grupos carboxila, bem como as absorções nas regiões próximas a  $1.650\text{ cm}^{-1}$  e  $1.230\text{ cm}^{-1}$

1.660  $\text{cm}^{-1}$  e 1.230  $\text{cm}^{-1}$ , referentes respectivamente às ligações  $\text{-C=N-}$  e  $\text{CH}_2\text{-O-}$  do anel oxazolinico. Enquanto que a reação de ciclização pode ser percebida pela presença de absorções em regiões próximas a 1.630  $\text{cm}^{-1}$ . Ambas as reações, de incorporação do anel de 2-oxazolina e de ciclização dos grupos nitrila são acompanhadas de uma redução na absorção referente aos grupos  $\text{-C}\equiv\text{N}$  (Noh & Yu, 1966).

Dessa forma tentou-se obter uma análise semi-quantitativa dos grupos 2-oxazolina incorporados através da variação das intensidades desses grupos.

A banda de absorção na região de 1.230  $\text{cm}^{-1}$  poderia ser utilizada para identificar a incorporação de grupos 2-oxazolina, mas a PAN também apresentou uma absorção nessa região e a espectroscopia por FTIR não se mostrou seletiva o suficiente, neste caso, para apresentar variações significativas e coerentes na intensidade desta banda.

Outra tentativa foi desenvolver uma curva de calibração que relacionasse as variações nas absorções dos espectros de FTIR de diversas misturas de 2-metil-oxazolina e PAN, com diferentes proporções do heterocíclico na mistura (entre 1% e 25%). Essas misturas foram então solubiizadas em DMSO numa concentração de 2% para a análise de FTIR quantitativo utilizando-se o programa QUANT+ versão 4.51, do aplicativo Spectrum, fornecido pela Perkin Elmer.

A curva de calibração apresentou bons resultados para uma amostra desconhecida constituída da mistura de PAN e 2-metil-2-oxazolina. Entretanto, os resultados não foram satisfatórios para os polímeros modificados com mais de 5% de incorporação teórica, pois outras reações ocorrem além da incorporação de grupos 2-oxazolina. Os espectros dos copolímeros foram significativamente diferentes das misturas, e conseqüentemente, a curva de calibração não reconheceu o espectro dos copolímeros como sendo uma variação dos armazenados no banco de dados, e os resultados de incorporação não foram coerentes.

Portanto, a análise por FTIR foi capaz de fornecer informações importantes a respeito da reação de modificação química da PAN, mas para a avaliação mais detalhada dos copolímeros foi necessário utilizar uma técnica mais seletiva, de forma que a incorporação de grupos 2-oxazolina teve que ser avaliada por espectroscopia na região do ultravioleta.

### 5.3.2. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

As discussões propostas a partir dos resultados obtidos por FTIR para os polímeros mostrados anteriormente foram complementadas pelos resultados obtidos na análise por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV). Nesta análise foi

possível identificar transições eletrônicas características de alguns grupamentos específicos varrendo-se a amostra com radiação UV e obtendo-se o máximo de absorção num dado comprimento de onda.

Conforme descrito anteriormente no item 2.2 a poliacrilonitrila apresenta uma absorção característica no UV próximo da região de comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 265 nm. Esta absorção foi atribuída não propriamente ao grupo nitrila da PAN, mas à presença de grupos  $\beta$ -ceto-nitrila formados durante o processo de polimerização. Esta absorção em 265 nm pode ser deslocada para 275 nm pela predominância da estrutura de  $\beta$ -ceto-nitrila ou de seu tautômero na forma enólica, conforme representado na Figura 43 (Brandrup & Peebles, 1968).

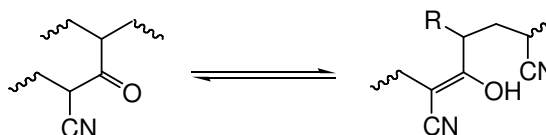


Figura 43 – Equilíbrio ceto-enólico do grupo  $\beta$ -ceto-nitrila

Dessa forma, para caracterização da PAN seu espectro de UV foi obtido a partir de uma solução polimérica a 0,04% em DMSO. Este espectro é mostrado na Figura 44.

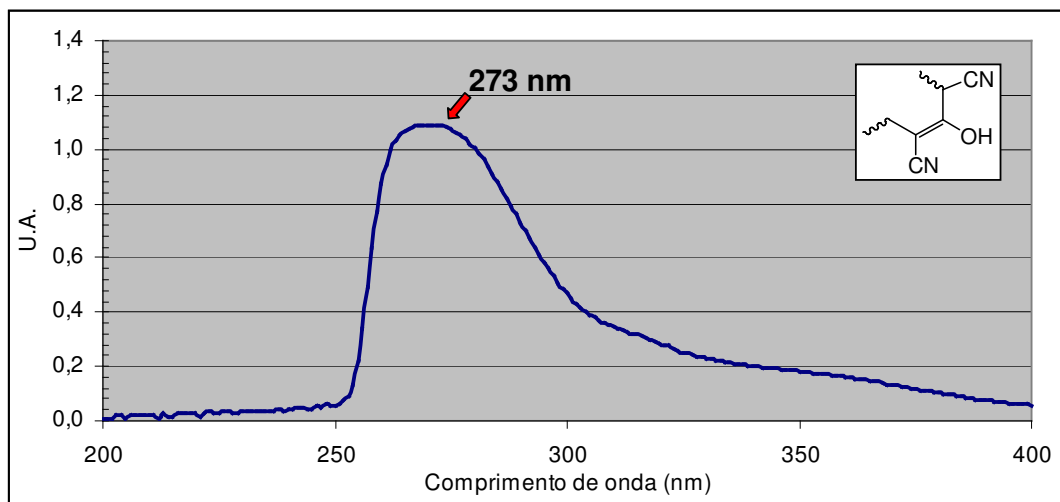


Figura 44 – Espectro de UV da PAN



Os copolímeros obtidos a partir da PAN foram analisados de forma semelhante ao polímero original, a partir de soluções de mesma concentração buscando relacionar as diferentes condições de síntese com as modificações observadas na estrutura da PAN.

Uma das modificações observadas e anteriormente avaliada por FTIR foi a formação da estrutura tipo “*ade*” a partir da reação de ciclização dos grupos nitrila. Os grupos poliimina formados durante a reação de ciclização puderam ser identificados por uma absorção no UV em 365 nm quando aquecidos em atmosfera inerte. Entretanto, quando aquecida em presença de oxigênio, essa estrutura de poliimina é oxidada para formar uma estrutura de polinitrona (Brandrup, 1967), conforme mostrado na Figura 45.

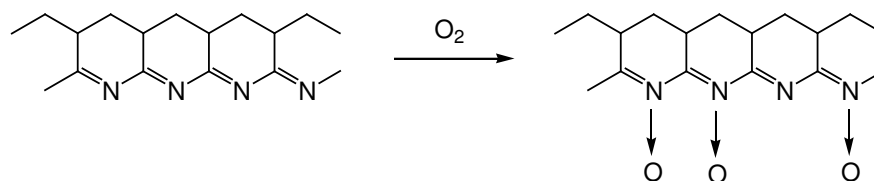


Figura 45 – Oxidação do grupo poliimina à polinitrona

Essa transformação do grupo poliimina em polinitrona gera um deslocamento da banda de 365 nm para um máximo de absorção em 385 nm (Mailhot & Gardette, 1994). A intensidade máxima de absorção dessa banda é proporcional ao número de grupos polinitrona e conseqüentemente de grupos poliimina formados, e a intensidade da coloração do material final é proporcional ao número de grupos formados na estrutura “*ade*”. Portanto, esses três fatores: intensidade da coloração do material, número de grupos cromóforos formados e valor máximo de absorção no UV foram usados para avaliar junto aos resultados de FTIR a influência das condições de síntese na reação de ciclização.

O conjunto de reações realizadas em Sistemas, conforme discutido anteriormente na análise por FTIR, permitiu avaliar a influência da temperatura, da presença de catalisador e de etanolamina na ocorrência da reação de ciclização.

A Figura 46 mostra a comparação dos espectros de UV dos copolímeros S1, S2 e S5.

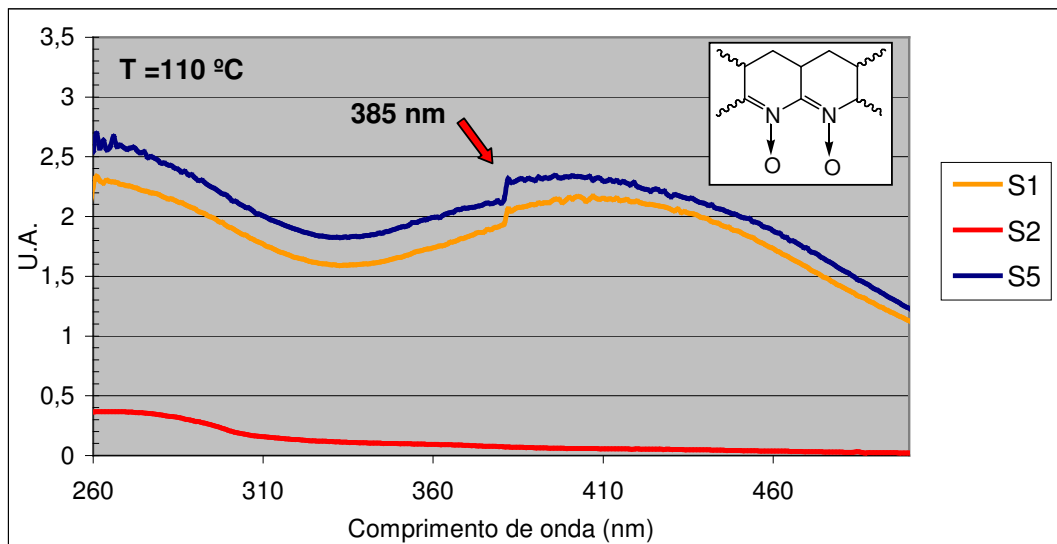


Figura 46 – Espectros de UV dos copolímeros S1, S2 e S5

A comparação dos espectros de UV dos copolímeros S1 e S2 permitiu avaliar a influência da presença de catalisador na existência da reação de ciclização. O copolímero S2 apresentou uma absorção na região de 385 nm próxima de zero. Esse resultado foi coerente com o encontrado na análise por FTIR, e indicou que a reação de ciclização da PAN não ocorreu de forma apreciável em ausência de catalisador, mesmo quando aquecida por 25 h a 110 °C. Entretanto, os espectros de UV dos copolímeros S1 e S5 indicaram que na presença de acetato de cádmio nessa temperatura ocorreu uma elevada ciclização, e que com etanolamina essa reação foi mais intensa. Essa conclusão que não pôde ser tomada apenas pela análise de FTIR, uma vez que houve sobreposição de bandas na região de  $1.650\text{ cm}^{-1}$ , foi possível através da análise por UV já que a banda de 385 nm é característica apenas dos produtos de ciclização.

Logo, pela análise do conjunto de copolímeros S1, S3, S6 e S9 se verificou que há influência da temperatura na ocorrência da reação de ciclização quando o copolímero é aquecido por 25 h na presença de catalisador (Figuras 47 e 48).

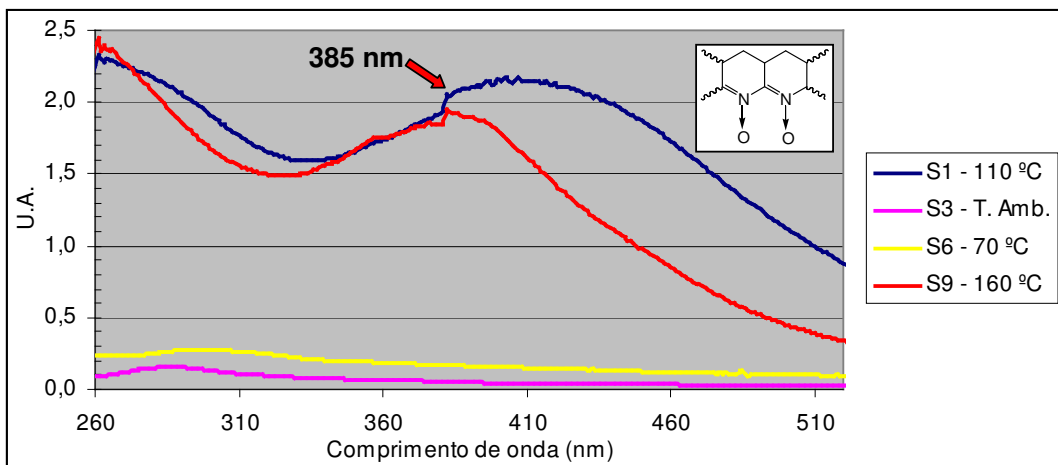


Figura 47 – Análise por UV da influência da temperatura na ocorrência da reação de ciclização na PAN

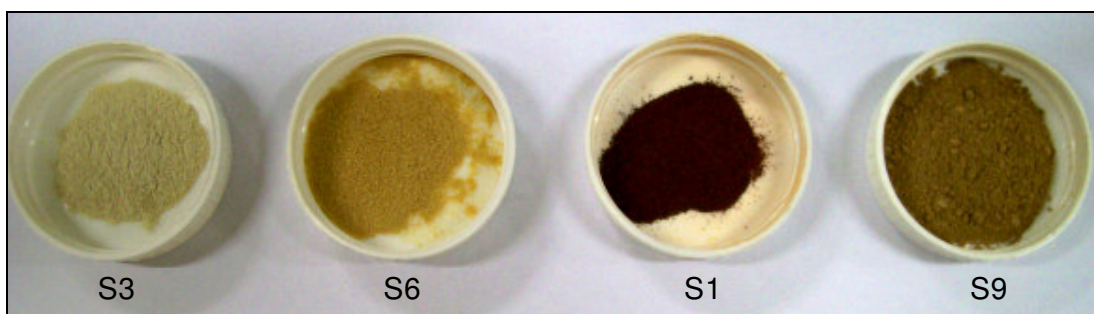


Figura 48 – Aspecto dos copolímeros S3, S6, S1 e S9

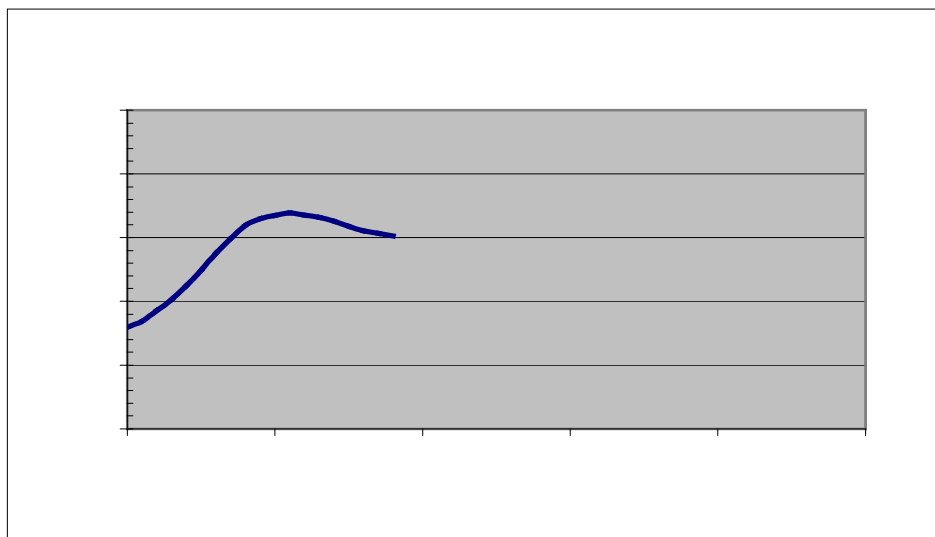
O copolímero S3 não foi submetido a aquecimento e conforme esperado apresentou uma absorção em 385 nm próximo de zero, indicando que não há reação de ciclização a temperatura ambiente, mesmo na presença de catalisador. Dessa forma, a comparação dos espectros de UV de S3, S6 e S1 indicou que há um aumento no grau de ciclização com a elevação da temperatura, havendo também nessa ordem um aumento na intensidade da cor do material. Kirby e colaboradores (1968) determinaram a presença de grupos ácidos fracos na estrutura da PAN. Uma vez os grupos nitrila ativados pela presença de acetato de cádmio, um aumento de temperatura leva ao crescimento do grau de agitação molecular, de forma que mesmo a 70°C esses grupos ácidos são nucleófilos fortes o suficiente para iniciar o processo de ciclização, formando as estruturas oligoméricas de heterocíclicos nitrogenados. Entretanto, o copolímero S9 mesmo sendo submetido a um aquecimento a 160 °C apresentou uma menor absorção na região de 385 nm que o copolímero S1, havendo inclusive uma relativa modificação no

perfil de sua curva no espectro de UV. Esse resultado foi coerente com os obtidos por FTIR para o S9, indicando que a 160°C inicia-se um processo de degradação do material com a formação de estruturas diferentes daquelas esperadas para os produtos de ciclização.

Vale ressaltar que a coloração final do copolímero S9 (Figura 48) tem um tom esverdeado, diferente do observado para os outros copolímeros, e que a dispersão formada após a precipitação apresentou uma coloração castanho-esverdeada e forte odor sulfídrico, indicando haver intensa degradação.

A partir da análise da absorção no UV do conjunto de copolímeros obtidos em Condições foram obtidas informações complementares aos resultados de FTIR discutidos no item 5.3.1.

A confirmação da incorporação dos anéis de 2-oxazolina foi feita pela comparação dos espectros da PAN e dos polímeros modificados com o espectro de UV de uma solução de 2-metil-2-oxazolina em DMSO (Figura 49).



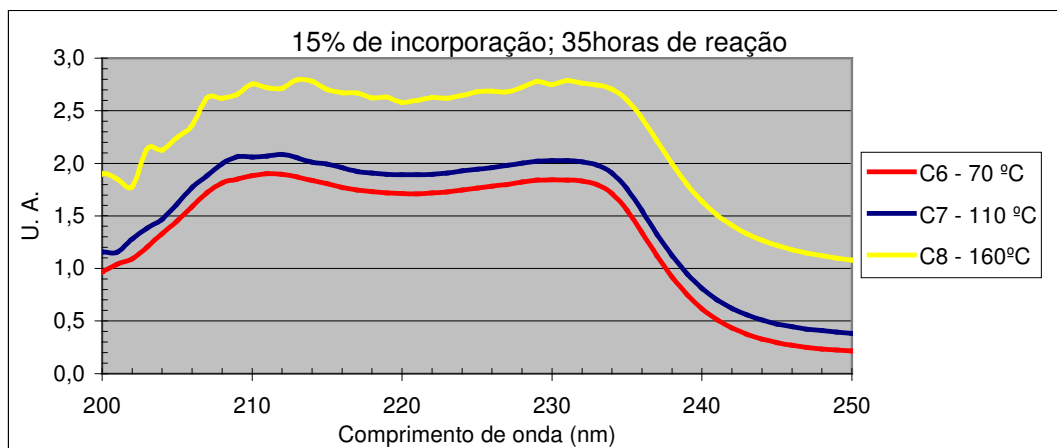


Figura 50 – Influência da temperatura na incorporação de anéis de 2-oxazolina determinada por UV

A análise do espectro de UV da Figura 50 sugeriu que quanto maior a temperatura, maior é a absorção em 230 nm. Esse resultado indicou que a temperatura de 160°C seria a ideal para a incorporação dos grupos 2-oxazolina. Entretanto, o objetivo deste trabalho é a avaliação de um polímero contendo grupos 2-oxazolina como inibidor de corrosão. A condição ideal de reação deve então maximizar a incorporação de grupos 2-oxazolina e minimizar a reação de ciclização dos grupos nitrila, de forma a reduzir a interferência dos produtos de ciclização nos resultados obtidos durante os ensaios de corrosão. Em vista disso, a Figura 51 mostra a relação entre a temperatura de reação e o aparecimento da banda de absorção em 385 nm, relacionada aos produtos de ciclização.

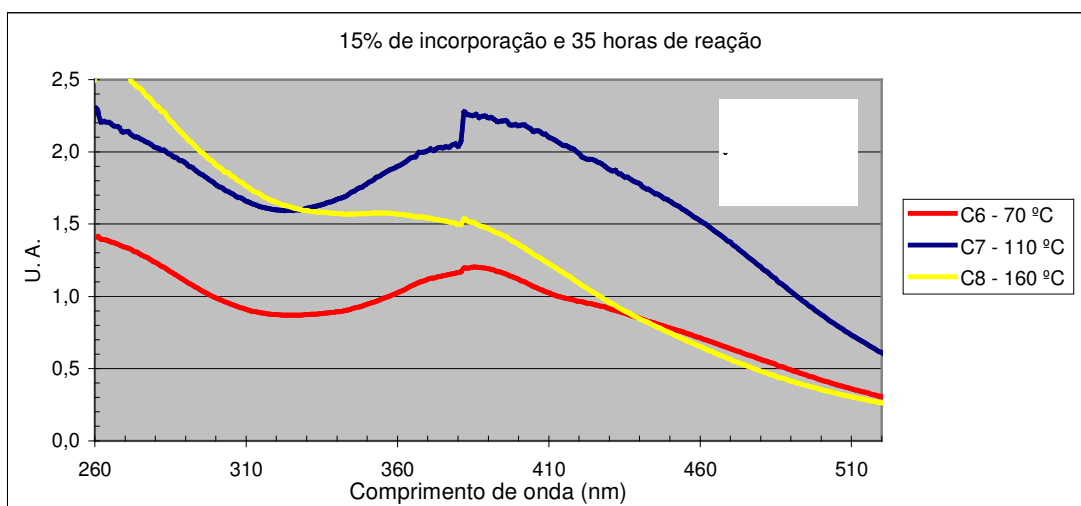


Figura 51 – Influência da temperatura na absorção relacionada aos produtos de ciclização da PAN determinada por UV

A discussão anterior em relação ao polímero S9 pode ser aplicada aos resultados obtidos para o polímero C8. A temperatura de 160°C mostrou-se adequada para a incorporação de grupos 2-oxazolina, havendo, conforme citado anteriormente na revisão bibliográfica diversas sínteses de produtos contendo anéis de 2-oxazolina nessa temperatura. Entretanto, os resultados de FTIR mostraram que nessa temperatura são obtidos produtos de degradação diferentes daqueles obtidos para PAN em temperaturas inferiores. Esse resultado foi refletido no perfil da curva de absorção no UV para o polímero C8, que difere das curvas obtidas para os polímeros C6 e C7.

Entre os copolímeros C6 e C7 observou-se que um aumento da temperatura reacional de 70°C para 110°C levou a um pequeno aumento na absorção em 230 nm, enquanto, a absorção em 385 nm parece sofrer um aumento mais significativo. Esse resultado, con57(s)1.56497(40.393365(05339)-0.393360.196682(783(i)13.3518(c.393281 -17.88 93360.1966

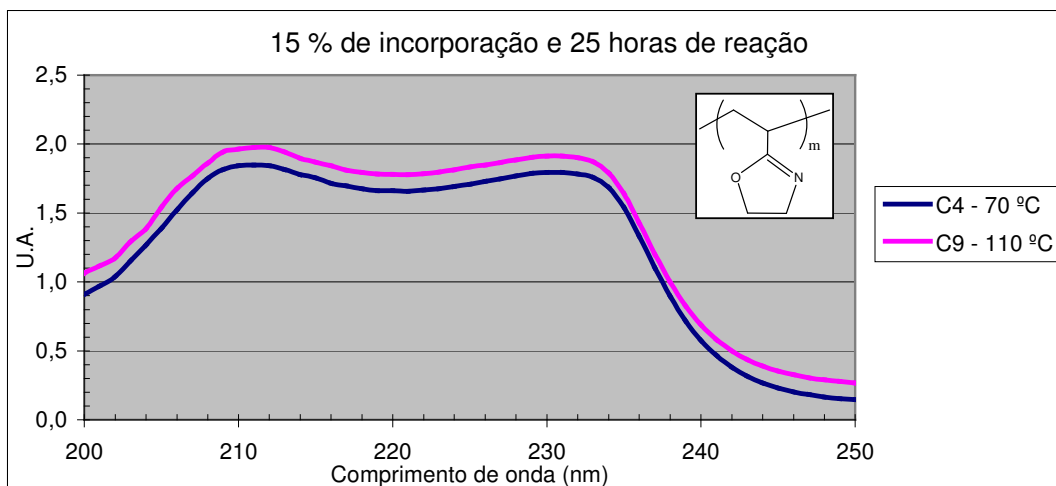


Figura 52 – Influência da temperatura na reação de incorporação de grupos 2-oxazolina na PAN com 25 h de reação determinado por UV

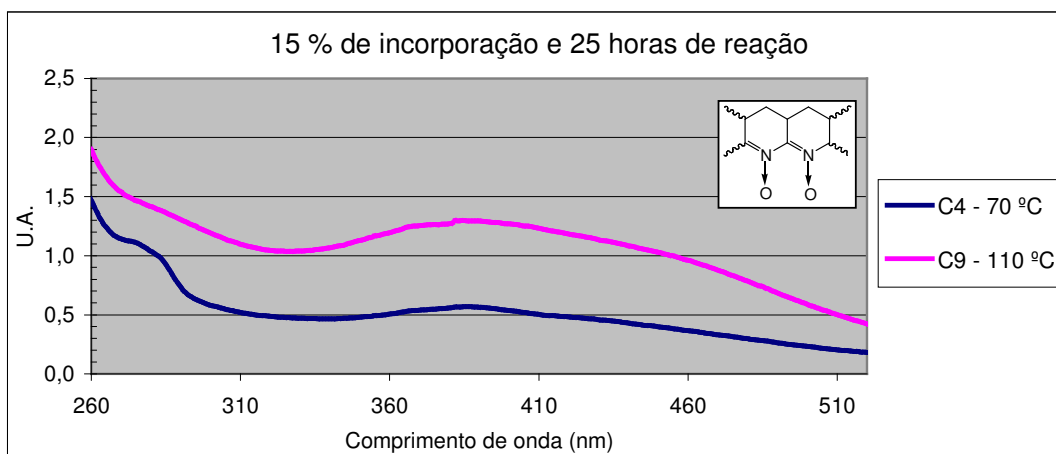


Figura 53 – Influência da temperatura na ocorrência da reação de ciclização da PAN determinado por UV

O tempo de reação, assim como a temperatura, é uma importante condição de reação e sua influência na reação de incorporação do anel de oxazolínico e pode ser avaliada através da Figura 54.

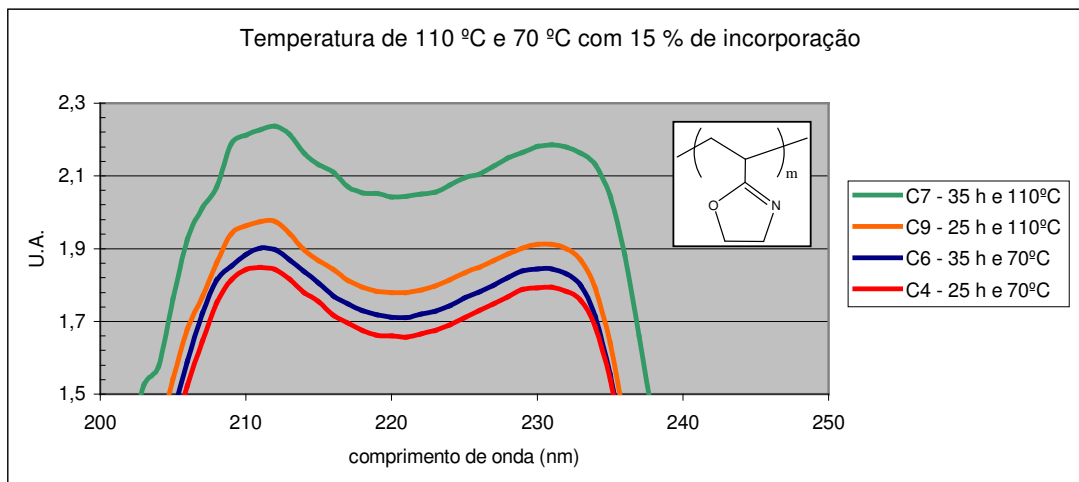


Figura 54 – Influência do tempo de reação na reação de ciclização para copolímeros com 15% de incorporação determinado por UV

A Figura 54 compara dois grupos de polímeros, C7 e C9 obtidos a 110°C e C6 e C4 obtidos a 70°C. Observando-se cada um destes grupos individualmente percebeu-se que um aumento do tempo de reação favoreceu a ocorrência da reação de incorporação para uma incorporação teórica de 15% de grupos 2-oxazolina, uma vez que os copolímeros C7 e C9, obtidos com 35 h de reação, apresentaram maiores valores de absorção em 230 nm. Além disso, observou-se que a variação no tempo de reação exerceu uma maior influência na incorporação para os copolímeros em maiores temperaturas. Para os copolímeros obtidos a 70°C com 15% de incorporação as 10 h de diferença entre C4 e C6 pareceu não exercer grande influência, visto que os valores para a absorção em 230 nm são próximos. Esse resultado sugeriu que a condição ideal de modificação da PAN com a incorporação de grupos oxazolina é um tempo de reação de 35 h e a uma temperatura de 110°C. Entretanto, a influência do tempo de reação na ocorrência da reação de ciclização deve ser também avaliada.

Conforme pode ser observado na Figura 55, a reação de ciclização mostrou-se mais dependente do tempo de reação que a reação de incorporação do grupo 2-oxazolina, tanto para os copolímeros obtidos a 110°C como para os obtidos a 70°C.

O copolímero C7 apresentou uma maior incorporação de grupos 2-oxazolina, entretanto, atribuindo-se valores relativos à intensidade da reação de ciclização, poderia-se inferir que o copolímero C7 apresentou quase o dobro da ciclização dos grupos nitrila que o copolímero C9. Entretanto, este raciocínio não pode ser usado para os copolímeros C7 e C9, pois estes apresentaram valores de absorção altos demais para que a Lei de



Lambert-Beer pudesse ser aplicada, mas ainda assim, pode-se inferir que a reação de ciclização ocorre em quantidade significativa, quando o tempo de reação foi de 35 h e a temperatura de 110°C. Vale ressaltar que para os copolímeros obtidos com 15% de incorporação, quanto maior foi a temperatura e o tempo de reação utilizados, maior foi o grau de ocorrência tanto da reação de ciclização quanto da reação de incorporação. Uma vez constatado na espectroscopia por FTIR que ambas reações foram dependentes da presença de acetato de cádmio para ocorrer em uma extensão apreciável, e que deve haver complexação do metal para tornar os grupos nitrila ativados, pode-se inferir que há acetato de cádmio suficiente no sistema reacional para que estas reações possam ocorrer paralelamente.

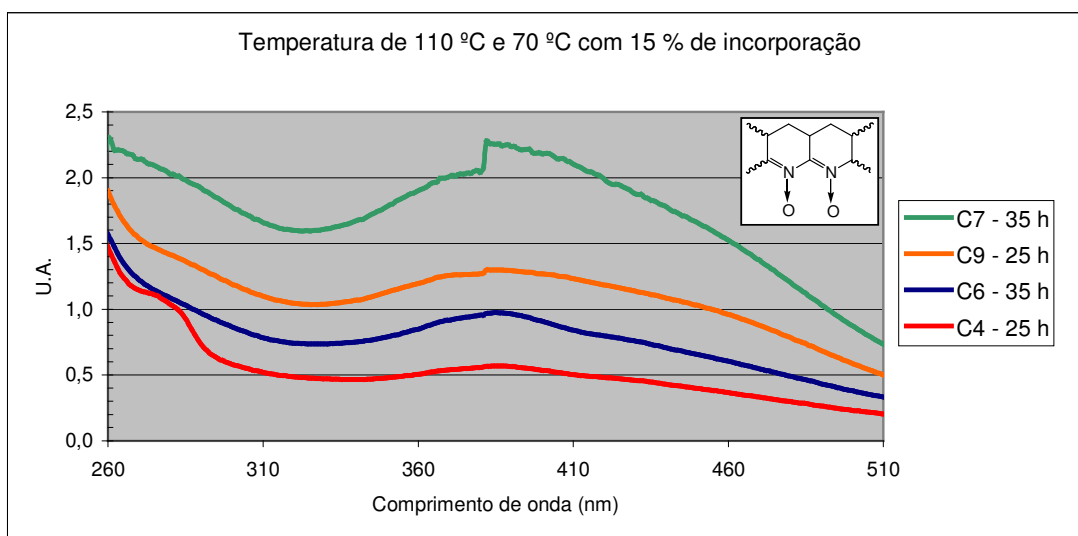


Figura 55 – Influência do tempo de reação na reação de ciclização de copolímeros com 15% de incorporação determinado por UV

Os resultados de FTIR associados aos de UV indicaram que a temperatura considerada ideal para reação de incorporação é de 70°C. Abaixo dessa temperatura não ocorreu reação de incorporação de grupos 2-oxazolina de forma significativa, e acima dessa temperatura, como por exemplo a 110°C, houve uma forte tendência à reação de ciclização. O copolímero C6 apresentou uma absorção em 230 nm próximo do valor encontrado para o copolímero C9, obtido a 110°C, e por outro lado, os polímeros obtidos a 70°C apresentaram um baixo grau de ciclização. Dessa forma, foi escolhido o tempo de 35 h para a obtenção do copolímero modificado que será utilizado nos ensaios de corrosão.

Escolhidas as condições de temperatura e tempo de reação, foram realizadas reações de modificação da PAN a partir de graus de incorporação teóricos.

Os copolímeros C6, C10 e C14, foram obtidos nas condições descritas acima. Os espectros de UV desses materiais em relação à banda de absorção de 2-oxazolina são mostrados na Figuras 56.

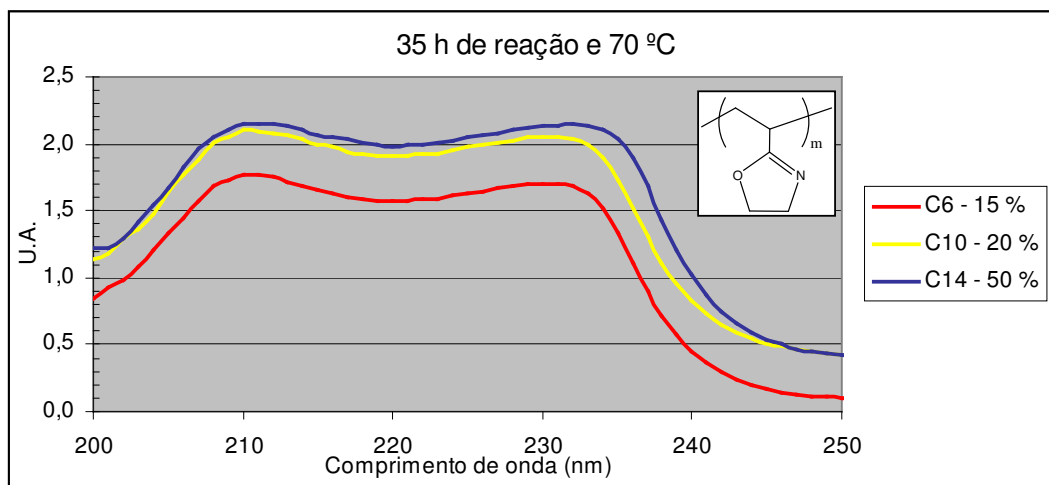


Figura 56 – Influência do grau de incorporação teórico na modificação química da PAN determinado por UV

Um aumento na quantidade de etanolamina adicionada ao sistema teve como resultado um aumento na intensidade de absorção da banda de 230 nm. Porém, o copolímero C14, com um grau de incorporação teórico de 50% apresentou uma intensidade de absorção característica de incorporação de 2-oxazolina inferior ao esperado. Esse resultado pode ser explicado pelo espectro de UV da Figura 57.

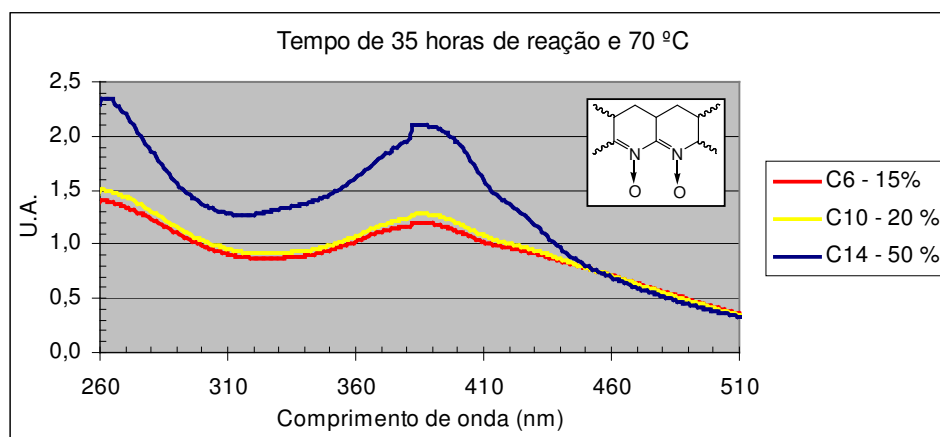


Figura 57 – Influência do grau de incorporação na reação de ciclização

Segundo Beaman (1948), o processo de iniciação da reação de ciclização se dá através do ataque de um nucleófilo formado a partir de um dos reagentes à um único grupo nitrila na cadeia polimérica, e a partir desse momento, a espécie reativa formada continuaria a reação de adição aos grupos nitrila vizinhos, formando produtos de ciclização. Nesse caso, uma vez que esta síntese ocorre em presença de acetato de cádmio, os grupos nitrila foram ativados de forma que a própria molécula de etanolamina fosse suficientemente nucleofílica para atacar um grupo nitrila e iniciar o processo de ciclização. Dessa forma, um excesso de etanolamina favoreceu a ocorrência da reação de ciclização, em detrimento da reação de incorporação de grupos 2-oxazolina, além de haver um consumo do reagente. Esse comportamento justifica a baixa incorporação de 2-oxazolina em relação ao esperado, e se reflete no espectro de absorção na região de 385 nm. Nesse espectro da Figura 57 nota-se que nas mesmas condições de temperatura, tempo de reação e massa de catalisador, um excesso de etanolamina levou o copolímero C14 a apresentar uma banda de ciclização bastante mais intensa que os copolímeros C6 e C10.

Além do consumo de reagentes e somado ao favorecimento da reação de ciclização pelo excesso de etanolamina, pode-se explicar a baixa incorporação do copolímero C14 pela reatividade do anel de 2-oxazolina. Segundo Soares e colaboradores (2004), o anel de 2-oxazolina é reativo frente a amins, portanto, a reação da Figura 58 pode ocorrer, com formação de estruturas de amida mono-substituída, embora sua ocorrência seja mais provável a temperaturas mais elevadas, a não ser que o acetato de cádmio tenha apresentado alguma ação catalítica também para esta reação.

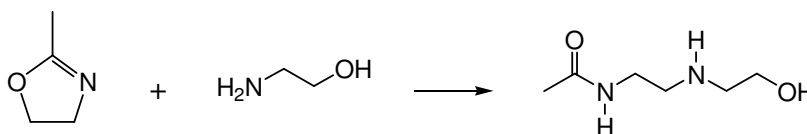


Figura 58 – Ataque nucleofílico da etanolamina ao anel de 2-oxazolina incorporado à PAN

Dessa forma, um excesso de etanolamina leva a uma redução na incorporação de grupos 2-oxazolina não apenas pelo favorecimento da reação de ciclização, como também pela degradação de estruturas de anéis já incorporados, em ambos os casos atuando a partir de um ataque nucleofílico. A reação de incorporação de anéis de 2-oxazolina na PAN tem, por conseguinte, um rendimento de incorporação limitado a menos de 50% de incorporação teórica.

A condição considerada ideal para a modificação química da poliacrilonitrila, que otimiza a reação de incorporação de anéis de 2-oxazolina com o menor grau relativo de ciclização foi a utilizada para síntese do copolímero C10. Portanto, para realização dos ensaios de corrosão uma nova síntese foi realizada a 70°C, com uma incorporação teórica de 20% e um tempo de reação de 35 h, denominado PANOX-20, aumentando-se a escala de obtenção para 10 g do copolímero final.

### 5.3.3. Ressonância magnética nuclear

O copolímero C10, obtido nas melhores condições de síntese consideradas a partir dos resultados de espectroscopia no infravermelho e no ultravioleta, foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de hidrogênio,  $^1\text{H}$ -RMN, buscando identificar os deslocamentos químicos que comprovassem a incorporação dos anéis de oxazolina na PAN. Esta comprovação foi feita a partir da comparação dos resultados de  $^1\text{H}$ -RMN do copolímero C10, tendo como referência os espectros obtidos para a poliacrilonitrila e para um padrão do anel de oxazolina, obtido a partir da 2-metil-2-oxazolina.

A Figura 59 mostra o espectro obtido para a 2-metil-2-oxazolina, onde são indicados seus deslocamentos químicos característicos.

Os quatro prótons do grupo  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  do anel de oxazolina são na verdade diastereotópicos e podem ser interpretados como um sistema de spin ABCD. Entretanto, o ambiente químico para prótons geminados, ligados ao mesmo carbono, não é muito diferente e na verdade formam um sistema de spin  $\text{A}_2\text{B}_2$  que se manifesta como dois tripletes (Piglowski et al., 2000).

A unidade de etileno do anel de oxazolina pode ser identificada pela presença de dois tripletes entre  $\delta$  3,0 ppm e 4,5 ppm (Hseih & Peiffer, 1995). Neste trabalho a unidade de etileno da 2-metil-2-oxazolina apresentou-se como dois tripletes em  $\delta$  3,6 ppm e 4,2 ppm, e os hidrogênios do grupo metila são identificados por um pico afilado em 1,8 ppm (Seagusa et al., 1976). O deslocamento químico encontrado em 3,2 ppm é atribuído, segundo Silverstein e colaboradores (1994) à presença de água dissolvida no DMSO deuterado, utilizado como solvente.

O espectro da poliacrilonitrila é mostrado na Figura 60 e o espectro do copolímero C10 na Figura 61. O espectro da PAN apresentou deslocamentos químicos em 2,5 ppm, correspondente ao DMSO deuterado, 3,1 ppm e 2,0 ppm, correspondentes respectivamente aos hidrogênios dos grupos CH e  $\text{CH}_2$  da cadeia polimérica (Silverstein e colaboradores, 1994), conforme indicado na Figura 60. Comparado ao espectro da 2-metil-2-oxazolina, observa-se a ausência do deslocamento químico em 1,8 ppm, atribuído aos hidrogênios do grupo  $\text{CH}_3$ , ausente na PAN.

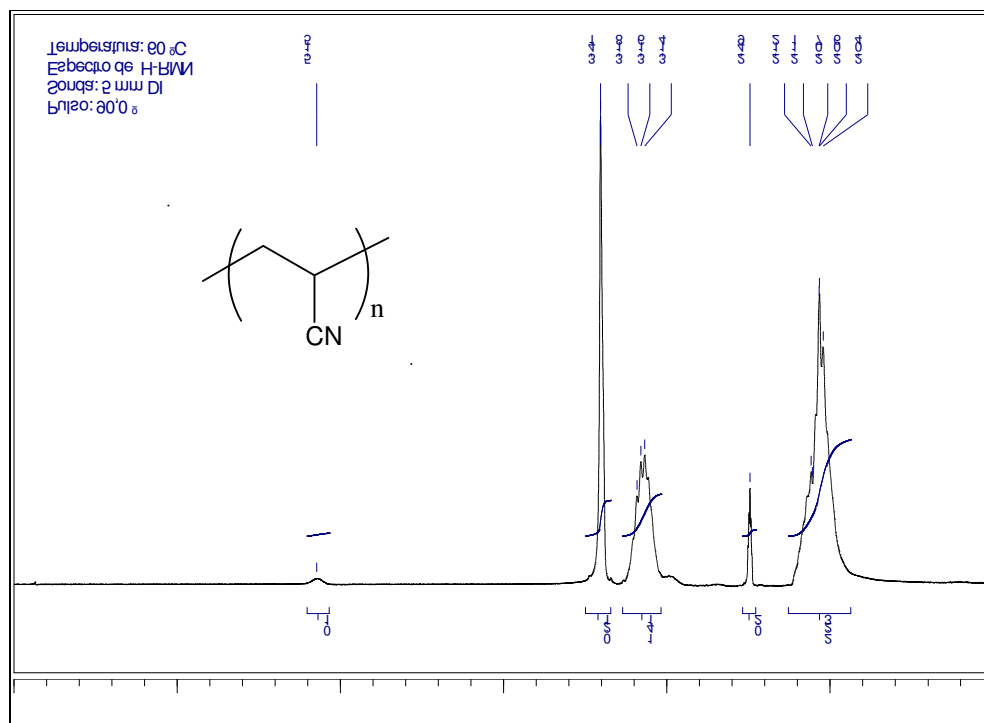
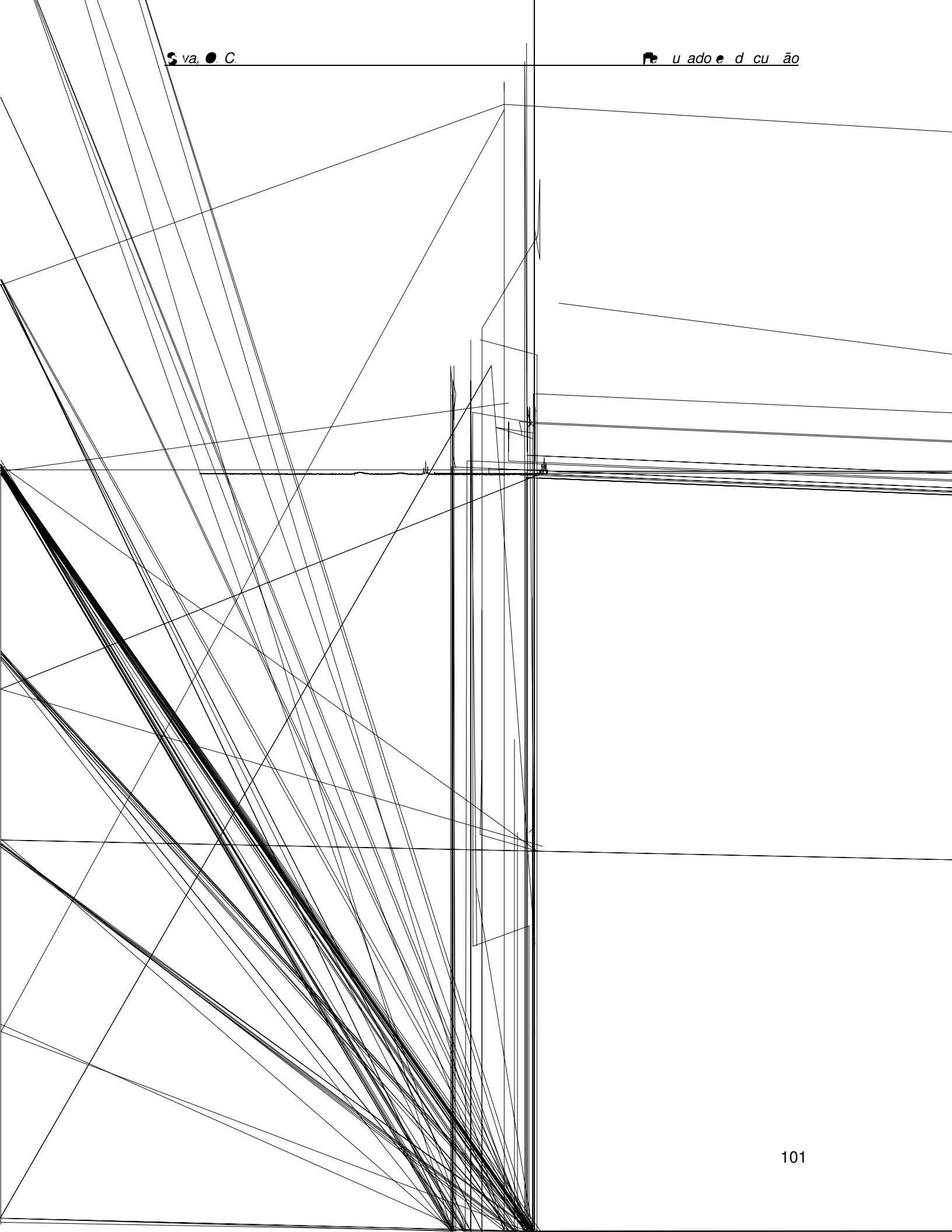


Figura 60 – Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN da poliacrilonitrila



### 5.3.4. Espectroscopia de emissão atômica (ICP-OES)

A análise por espectroscopia de emissão atômica foi utilizada para determinação do teor de cádmio que permaneceu na estrutura do polímero após o processo de precipitação, purificação e secagem. A presença de cádmio poderia influenciar nos resultados encontrados nas análises de  $^1\text{H-RMN}$ , provocando um alargamento ou deslocamento dos picos, e nas análises de DSC e TGA, a presença de cádmio poderia provocar modificações nas temperaturas e entalpias envolvidas nas transições térmicas ou no processo de degradação. Entretanto, os resultados da análise indicaram a presença de 259 ppm de cádmio na amostra analisada. A massa de amostra analisada foi de 0,5 g, o que significa que a havia 0,13 mg de cádmio nesta amostra.

Durante a síntese do copolímero C12, utilizado nesta análise, foram adicionados ao reator 0,2 g de acetato de cádmio, onde estão presentes 97 mg de cádmio. A concentração encontrada na análise, de 259 ppm, indica que nos 2 g de polímero sintetizado existiam 0,52 mg de cádmio. Este resultado mostra que em relação aos 97 mg de cádmio inicialmente adicionados ao sistema apenas 0,53 % do cádmio adicionado permaneceu no produto final. Portanto, existe cádmio retido no polímero modificado, entretanto, numa concentração baixa o suficiente para que seu efeito sobre as demais análises possa ser desconsiderado.

### 5.3.5. Calorimetria diferencial de varredura

Conforme descrito na revisão bibliográfica, existe uma tendência da PAN sofrer degradação térmica através de uma reação exotérmica de ciclização, antes de alcançar a temperatura de fusão (Dunn & Ennis, 1970). Este fato torna difícil visualizar as transições térmicas para PAN à baixas taxas de aquecimento. Em vista disso, a PAN foi submetida a análise por DSC com diferentes taxas de aquecimento ( $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $60^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $80^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), sendo os melhores resultados encontrados para uma taxa de aquecimento de  $60^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , e essa taxa foi usada para visualização das transições térmicas dos copolímeros de PAN analisados neste trabalho.

A poliácilonitrila apresenta um fenômeno de múltiplas transições, apresentando mais de uma transição relacionada à fase amorfa ( $T_g$ ) e mais de um valor relacionado à fusão da fase cristalina (Bajaj & Padmanaban, 1984). Dessa forma, foram observadas para PAN 2 transições endotérmicas, provavelmente relacionadas à fusão das duas fases cristalinas, uma em torno de  $200^\circ\text{C}$  e outra em torno de  $290^\circ\text{C}$ , esta última pouco anterior à transição exotérmica. Entretanto com a taxa de aquecimento empregada de  $60^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

foi impossível identificar a transição vítrea ( $T_g$ ) da PAN e de seus copolímeros, e em alguns casos houve o aparecimento de apenas uma transição endotérmica. Portanto, a fim de comparação dos valores encontrados para a transição relacionada à fusão, foram consideradas, em cada amostra, apenas a transição endotérmica imediatamente anterior à reação exotérmica de ciclização.

Baseado no estudo realizado por Dunn & Ennis (1970) a temperatura de fusão foi considerada como a temperatura de “one” da deflexão endotérmica, a partir da linha base, ao invés de usar o ponto máximo de deflexão.

A Figura 62 e a Tabela 9 apresentam os resultados de DSC obtidos para a PAN e para três copolímeros obtidos a 110°C por 25 h de reação, buscando incorporações teóricas de 1%, 5% e 10%, respectivamente para os copolímeros C20, C21 e C22.

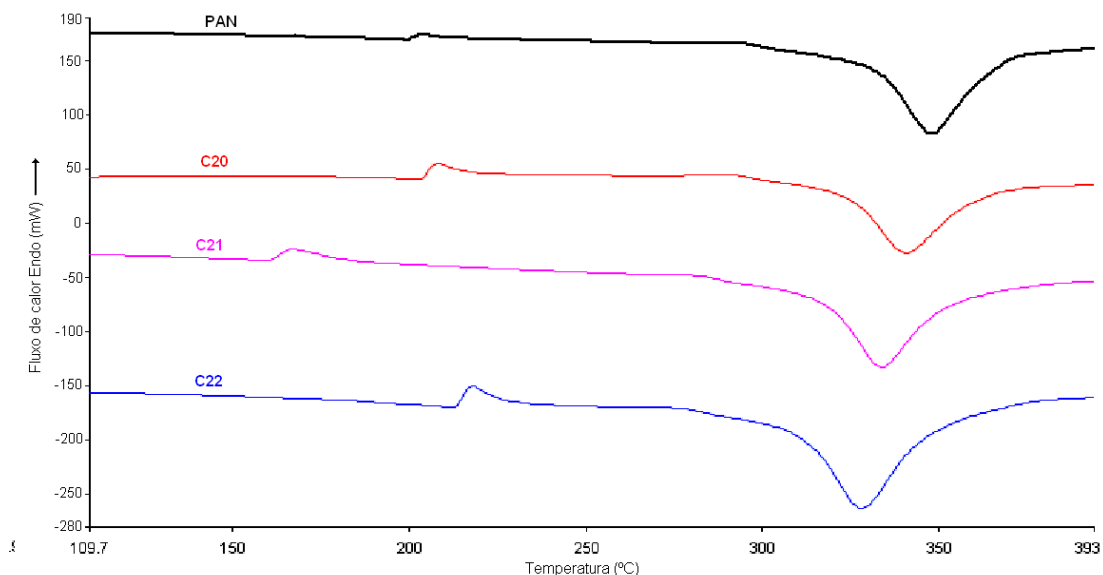


Figura 62 – Curvas de DSC da PAN e dos copolímeros C20, C21 e C22

Tabela 9 – Transições térmicas para PAN e copolímeros de PAN com 1%, 5% e 10% de incorporação teórica de grupos 2-oxazolina

Amostra	Transição endotérmica				Transição exotérmica	
	$T_m$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)	$T_{\text{ciclização}}$	$\Delta H$ (J/g)
<b>PAN</b>	203	12	293	14	348	-369
<b>C20 (1%)</b>	209	35	290	17	340	-326
<b>C21 (5%)</b>	168	29	281	16	333	-370
<b>C22 (10%)</b>	217	26	276	17	328	-332



A comparação dos copolímeros C20, C21 e C22 com a PAN mostrou que com o aumento da incorporação teórica de grupos 2-oxazolina na PAN houve uma tendência a diminuição dos valores encontrados para a temperatura de fusão da fase cristalina e para o início da reação de ciclização. Como os copolímeros de PAN analisados foram obtidos em condições de aquecimento em presença de etanolamina e de catalisador, as alterações encontradas para as transições térmicas devem depender da presença de grupos 2-oxazolina na PAN, dos produtos de ciclização e de alguma quantidade de catalisador residual que podem influenciar na reação de ciclização que ocorre dentro do equipamento de DSC.

A Figura 63 mostra a curva de DSC obtida para PAN e os copolímeros C4, C5 e C16, obtidos a 70°C e 25 h de reação. Nessas curvas de DSC foi novamente avaliada a influência da incorporação teórica de grupos 2-oxazolina, para copolímeros com um maior grau de incorporação.

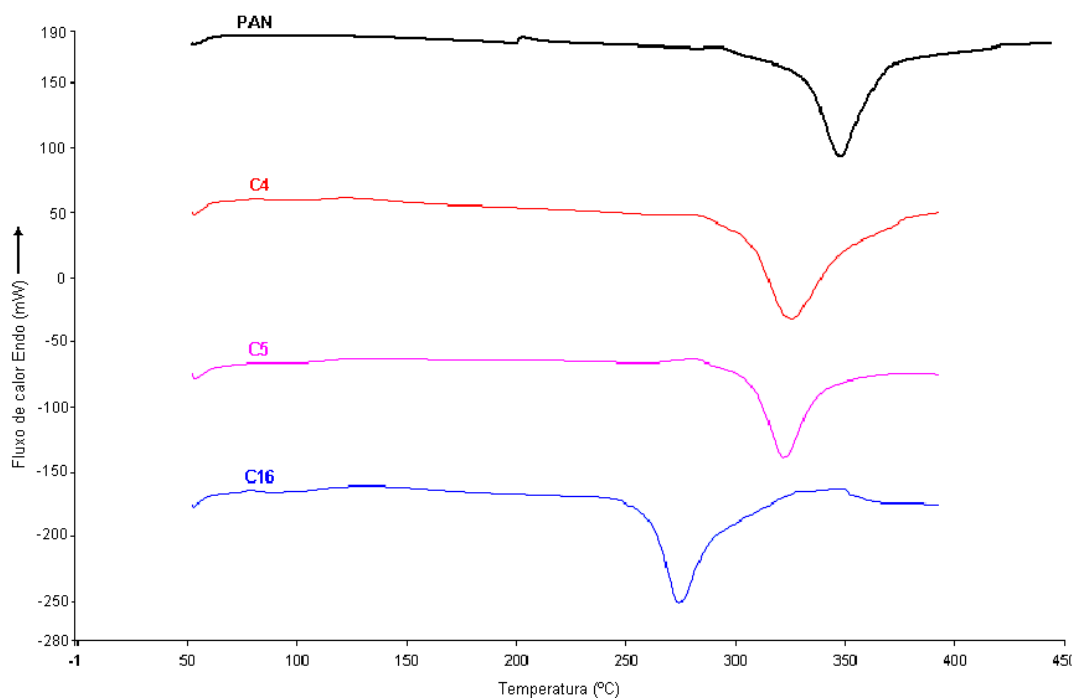


Figura 63 – Curvas de DSC da PAN e dos copolímeros C4, C5 e C16

A mesma tendência descrita anteriormente se manteve para esses copolímeros quando comparados à PAN. Todos os copolímeros apresentaram menores valores para as temperaturas de fusão e de ciclização que a PAN. A influência dos produtos de incorporação de grupos 2-oxazolina e de ciclização são discutidos a partir da Tabela 10,

que mostra também a influência do tempo de reação nos deslocamentos sofridos pela temperatura de fusão e pela temperatura de ciclização, além dos calores envolvidos em cada um destes processos.

Tabela 10 – Influência da incorporação teórica e do tempo de reação nas transições térmicas da PAN

<b><i>Incorporação Teórica (%)</i></b>	<b><i>Tempo</i></b>	<b><i>Amostra</i></b>	<b><i>T<sub>m</sub> (°C)</i></b>	<b><i>ΔH<sub>f</sub> (J.g<sup>-1</sup>)</i></b>	<b><i>T<sub>cicl.</sub> (°C)</i></b>	<b><i>ΔH<sub>cicl.</sub> (J.g<sup>-1</sup>)</i></b>
<b>15</b>	<b>25</b>	<b>C4</b>	<b>283</b>	<b>12</b>	<b>326</b>	<b>360</b>
	35	C6	278	29	313	315
<b>20</b>	<b>25</b>	<b>C5</b>	<b>280</b>	<b>22</b>	<b>322</b>	<b>343</b>
	35	C10	278	23	313	418
<b>50</b>	<b>25</b>	<b>C16</b>	<b>244</b>	<b>12</b>	<b>274</b>	<b>334</b>
	35	C14	211	39	275	249
<b>150</b>	<b>25</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>
	35	C15	207	50	253	44

Todos os copolímeros da Tabela 10 foram obtidos a 70°C. Os valores de temperatura de fusão e de ciclização encontrados para os copolímeros C4 e C5, assim como para os copolímeros C6 e C10 são próximos. Esse resultado é justificado pelos graus de incorporação teóricos relativamente próximos, de 15% e 20%. Vale ressaltar que os resultados de UV para esses copolímeros, ilustrados na Figura 64 e no item 5.3.2 corroboram com os resultados de DSC, onde tanto a reação de incorporação de grupos 2-oxazolina, quanto a reação de ciclização dos grupos nitrila ocorreram em quantidades relativamente próximas.

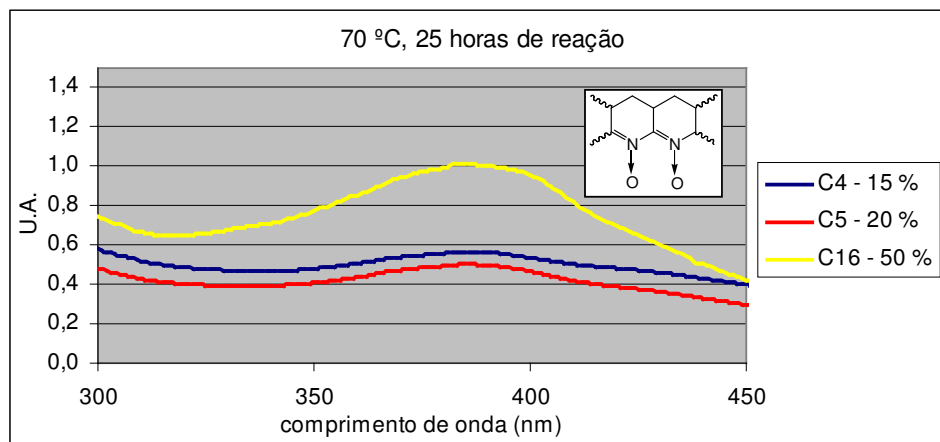


Figura 64 – Espectros de UV dos copolímeros C4, C5 e C16

A comparação da Figura 57 no item 5.3.2, com a Figura 64 mostraram que os copolímeros obtidos com 35 h de reação apresentaram valores superiores para a banda de 385 nm que os copolímeros obtidos com 25 h de reação, indicando um maior grau de ciclização dos grupos nitrila com o aumento de temperatura, acompanhado de um aumento na incorporação de grupos 2-oxazolina, percebido em menor intensidade. Correlacionando esses resultados aos de DSC mostrados na Tabela 10, verificou-se que os copolímeros obtidos com 35 h de reação apresentam menores valores para a temperatura de fusão, para a temperatura de ciclização dos grupos nitrila, e há uma tendência a um aumento no valor de variação de entalpia de fusão e uma redução na variação de entalpia de ciclização. O mesmo comportamento foi observado com o aumento do grau de incorporação teórico de grupos 2-oxazolina, sendo que há uma redução nesses valores mais marcante para os copolímeros com maior grau de incorporação teórico, como 50%. Esse resultado indicou que tanto a reação de incorporação dos grupos 2-oxazolina, como de ciclização dos grupos nitrila exerceram alguma influência nas variações observadas nos resultados de DSC. Entretanto, aparentemente houve a influência mais marcante dos produtos de ciclização nessas variações observadas, uma vez que os resultados de espectroscopia de UV indicaram que os copolímeros obtidos com 50% de incorporação apresentaram um mais alto grau de ciclização, enquanto a incorporação dos grupos 2-oxazolina ocorreu em menor intensidade que o esperado pela estequiometria.

Conforme apresentado na revisão bibliográfica, os grupos formados durante o processo de ciclização apresentaram grupos terminais imina ou amina, e os grupos 2-oxazolina apresentam oxigênio e nitrogênio, que podem atuar como centros nucleofílicos, e a abertura do ciclo ou uma adição de etanolamina que não geraram ciclização efetiva

para formação do anel de 2-oxazolina podem formar grupos amida. Esses grupos formados, além da amônia produzida como subproduto de ciclização (Hu et al., 1998) podem atuar como agentes nucleofílicos e facilitar a ocorrência de uma nova reação de ciclização durante a análise no DSC. Justificando assim a diminuição do valor encontrado para a temperatura de ciclização nos copolímeros obtidos com maiores temperaturas de reação e grau de incorporação teórico. Por outro lado, os valores encontrados para o  $\Delta H$  desta reação mostraram uma tendência de redução com o aumento do grau de incorporação. Três fatores podem estar influenciando esse comportamento. Um primeiro fator é a redução do número de grupos nitrila disponíveis para sofrerem ciclização, pois esta reação observada na análise de DSC ocorre posterior às modificações dos grupos nitrila dentro do reator. Um segundo e importante fator é que essa reação de ciclização ocorre entre grupos nitrila vizinhos, e com a ocorrência da reação de incorporação dos grupos 2-oxazolina e da formação das estruturas de poliimina há uma redução no número de grupos nitrila vizinhos, diminuindo o número de nitrilas disponíveis para ocorrência de uma nova reação de ciclização. Somado a isso como terceiro fator, com a ocorrência da reação de ciclização durante a reação de modificação, há um consumo e portanto uma redução no número de grupos ácidos e de grupos  $\beta$ -ceto-imina, também responsáveis pela iniciação do processo de ciclização. Portanto, os resultados indicaram que a reação de ciclização ocorre mais facilmente com o aumento do grau de modificação ocorrido no polímero, mas, como consequência deste aumento, há uma redução na extensão de ocorrência da reação de ciclização durante a análise de DSC.

Os resultados de DSC indicaram também uma tendência a uma redução na temperatura de fusão e um aumento na variação de entalpia relacionada à fusão. Os valores de  $T_m$  e de entalpia de fusão do polímero se referem à fase cristalina, portanto, esses valores podem variar em função do efeito da presença de novos grupos que modifiquem ou influenciem na estrutura da fase cristalina. Segundo Frushour (1982), quando estão presentes comonômeros não cristalizáveis na estrutura de um polímero, esses comonômeros entram na estrutura dos cristais formados como defeitos ao invés de serem incorporados à fase amorfa. A variação de entalpia de fusão está relacionada à quantidade de energia necessária para desorganização da estrutura cristalina do polímero. Dessa forma, os grupos formados a partir da reação de modificação da PAN são grupos aparentemente cristalizáveis, ou passam a fazer parte da estrutura cristalina do material, uma vez que o aumento observado no valor da variação de entalpia de fusão reflete um aumento no grau de cristalinidade do polímero. Em contrapartida, há uma redução na temperatura de fusão. Esse resultado pode ser interpretado a partir dos grupos incorporados à PAN. A adição de grupos volumosos à cadeia polimérica da PAN, como são os anéis heterocíclicos de 2-oxazolina e poliimina, geram um afastamento

entre as cadeias, dificultando o empacotamento destas e interferindo na estrutura cristalina da PAN, gerando defeitos nos cristalitos e diminuindo o tamanho médio dos cristais, e como conseqüência. Houve uma redução na temperatura de início da fusão dessa fase cristalina (Gupta et al., 1998), ou seja, o aumento na temperatura e no grau de modificação teórico na reação de modificação do polímero aumentam o grau de cristalinidade da PAN, entretanto, gera cristais menos perfeitos e menores, diminuindo a temperatura de fusão dos copolímeros.

Ainda como análise de DSC foi testada a hipótese de que a presença de acetato de cádmio em contato com a PAN diminui a temperatura de ocorrência da reação de ciclização. Nesta análise uma amostra de PAN contendo 10 % (m/m) de acetato de cádmio (PANAC) foi aquecida sob uma taxa de 20 °C/min, e a curva obtida é apresentada na Figura 65.

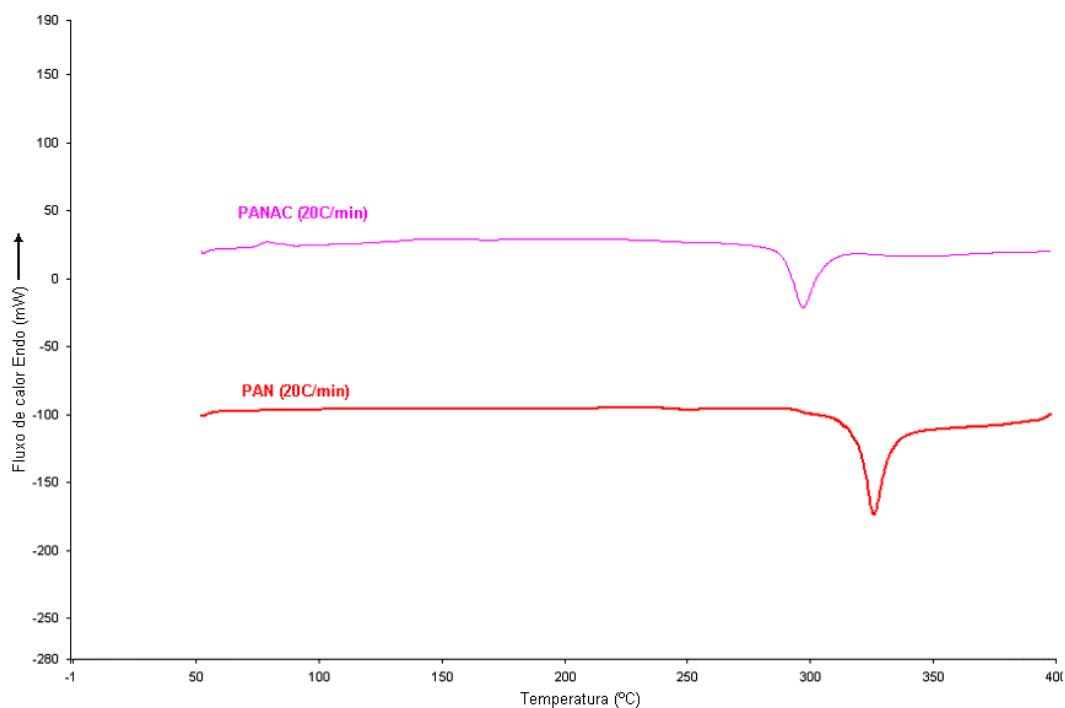


Figura 65 – Curva de DSC da PAN e da mistura de PAN e acetato de cádmio

O resultado de DSC da Figura 65 confirma que a presença de acetato de cádmio reduz a temperatura da reação de ciclização, identificada pelo pico exotérmico, quando comparado com a curva obtida no DSC para a poliacrilonitrila pura.

### 5.3.6. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo constante. Desse modo, a partir do aquecimento controlado de uma amostra obtém-se uma curva termogravimétrica (TG) que apresenta informações sobre a estabilidade térmica do material e a quantidade de resíduo obtido durante o processo de degradação.

Os principais registros verificados em uma curva termogravimétrica correspondem ao intervalo de temperatura em que ocorre o processo de variação de massa. Esses registros são identificados como:  $T_i$  que corresponde a menor temperatura que indica o início do processo e  $T_f$  que indica a maior temperatura em que o processo de variação de massa foi concluído.

A poliácridonitrila e alguns dos copolímeros obtidos neste trabalho foram analisados por termogravimetria buscando relações entre os resultados obtidos no TGA e condições de reação como temperatura, tempo de reação e grau de incorporação teórico.

A Figura 66 mostra a curva termogravimétrica obtida para a poliácridonitrila nas condições de análise descritas na metodologia.

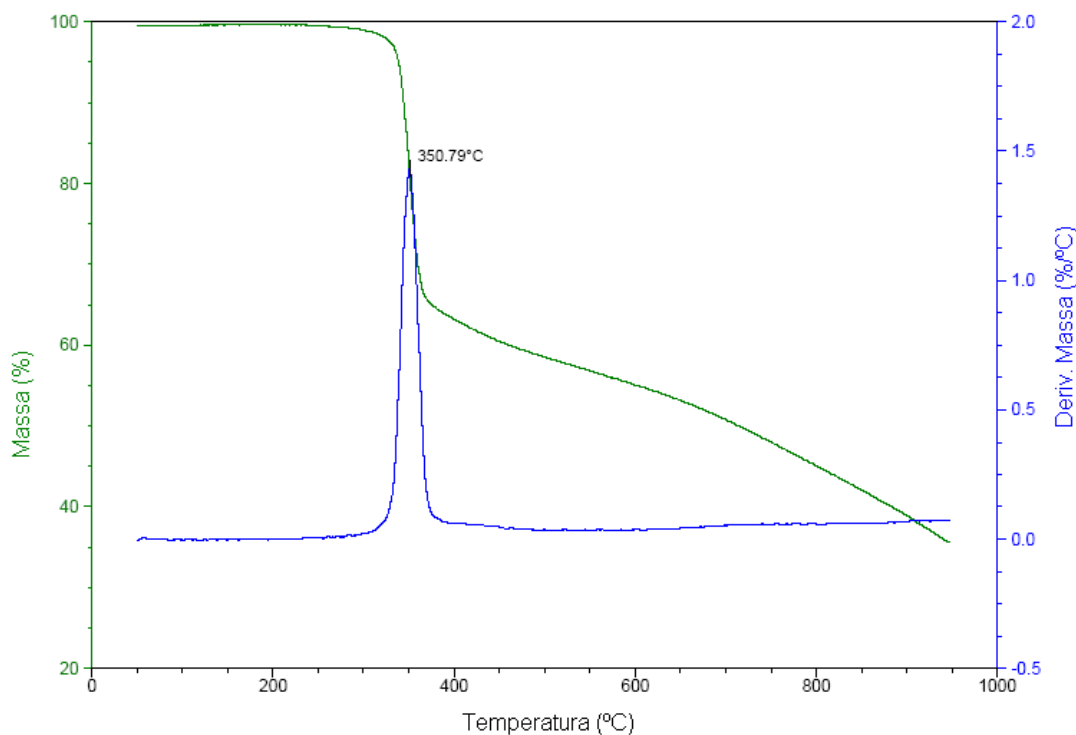


Figura 66 – Curva termogravimétrica da PAN

A curva termogravimétrica da PAN utilizada nesta Dissertação mostrou uma temperatura inicial de degradação, ou “*one*”, de 300°C e uma DTG, que corresponde à temperatura onde a velocidade de degradação é máxima, em torno de 351°C. Esses resultados são coerentes com relatos da literatura que indicam uma temperatura de “*one*” para a PAN em 290°C e uma DTG de 346°C (Bajaj & Padmanaban, 1984; Xue & Wilkie, 1997).

A evolução da degradação térmica da poliacrilonitrila é basicamente dividida em três regiões. Uma primeira entre 250°C e 350°C, caracterizada pela reação intramolecular de ciclização dos grupos nitrila produzindo grupos -C=N- conjugados. A segunda é uma etapa de desidrogenação dos anéis formados na primeira etapa, com conseqüente aromatização dos anéis formados na primeira etapa, entre 350°C e 550°C. A terceira etapa ocorre a partir de 550°C, onde prevalecem as reações de reticulação dos grupos nitrila, numa reação intermolecular que forma produtos de carbonização, com formação de H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, podendo gerar CO e CO<sub>2</sub> dependendo do grau de pré-oxidação, caso exista. Os principais produtos formados na primeira e na segunda etapas são HCN, amônia, nitrogênio e vapor d’água (Reddy & Radhakrishanan, 2003; Saufi & Ismail, 2003).

Os resultados de TGA obtidos pa057(g)-0.348057(a)-0.34805(p)-0.34348059 -17.88632( )-174.046(o)-

modificados têm menor resistência térmica que a PAN, tanto pela observação da temperatura de “one ” como pelos valores de DTG. Notou-se também que quanto maior o teor de incorporação do anel de 2-oxazolina na PAN, menor foi a estabilidade térmica do produto. A curva de DTG do polímero com 10% de modificação teórico apresentou estágios de perda de massa ausentes nos outros copolímeros, com picos de DTG em 430°C e 485°C. Isso possivelmente foi devido à etapa de desidrogenação dos ciclos de poliimina formados na primeira etapa de degradação, e com outra DTG em 720°C, provavelmente devido à etapa de reticulação dos ciclos formados na etapas anteriores de degradação. Vale ressaltar também que as primeiras temperaturas de DTG, em torno de 100 °C, referem-se a perda de água pelos copolímeros.

Comportamento semelhante foi observado pela comparação dos resultados de TGA para copolímeros com maior grau de modificação. A Tabela 12 mostra os resultados de termogravimetria para copolímeros obtidos em diferentes condições reacionais, agrupados em função do grau de incorporação teórico de grupos 2-oxazolina e da temperatura de reação. A Figura 67 mostra, a partir do copolímero C8, as alterações na curva de TGA sofridas em relação à curva apresentada para a poliácrlonitrila.

Tabela 12 – Análises termogravimétricas dos copolímeros C4, C5, C6, C7, C8 e C16

<b>Amostra</b>	<b>1º Onset (°C)</b>	<b>1ª DTG (°C)</b>	<b>2º Onset (°C)</b>	<b>2ª DTG (°C)</b>	<b>3º Onset (°C)</b>	<b>3ª DTG (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
<b>C4</b>	210	319	420	430	—	—	22
<b>C5</b>	180	334	430	440	560	650	17
<b>C16</b>	160	325	430	440	610	680	12
<b>C6</b>	190	318	400	430	570	684	18
<b>C7</b>	175	329	410	433	680	680	15
<b>C8</b>	140	272	330	416	—	—	6

Po e n ã e d p da e a a no p e e a o e e da ão



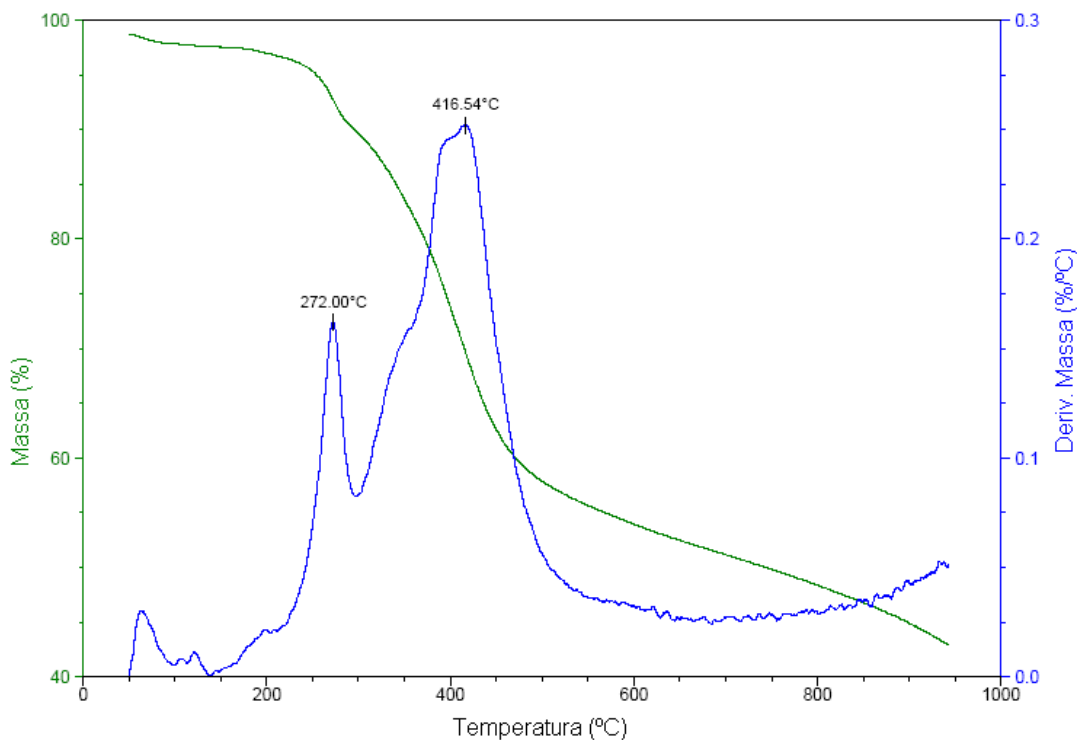


Figura 67 – Curva termogravimétrica para o copolímero C8

O processo de degradação da poliacrilonitrila, quando realizado em atmosfera oxidativa gera diversas estruturas de transição, como grupos ácido carboxílico, cetona e aldeído. Após o processo de carbonização, em temperaturas acima de 600 °C, todas estas estruturas de transição são decompostas e evoluem na forma de voláteis, restando apenas carbono e hidrogênio na estrutura do polímero (Saufi & Ismail, 2003). Entretanto, a análise por TGA neste trabalho foi realizada em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, e nestas condições a primeira etapa de degradação consiste na reação de ciclização dos grupos nitrila. Portanto, os resultados de TGA podem ser relacionados com os resultados de DSC e com os resultados encontrados na espectroscopia por ultravioleta.

Segundo os resultados de espectroscopia no ultravioleta, um maior grau de incorporação teórico de oxazolina gera, além de uma maior incorporação real de grupos oxazolina, um maior grau de ciclização dos grupos nitrila. Conforme os resultados de DSC a presença de grupos oxazolina e de produtos de ciclização na cadeia polimérica facilitam a ocorrência da reação de ciclização e conseqüentemente reduzem a temperatura de início desta reação. Os resultados de DSC também indicaram que apesar de uma redução na temperatura de início do processo de ciclização, há uma redução na extensão desta reação, uma vez que diminui o número de nitrilas adjacentes e

conseqüentemente, há uma redução no número de nitrilas disponíveis para sofrer ciclização. Estes resultados são refletidos na análise de TG por uma redução na temperatura onset da primeira etapa de degradação observados para os copolímeros C4, C5 e C16 com o aumento do grau de incorporação teórico. Os resultados de TGA também mostraram uma redução na porcentagem de perda de massa observada para estes copolímeros durante o primeiro processo de degradação. Resultados semelhantes foram encontrados por DSC, onde ocorre uma redução no calor envolvido na etapa de ciclização com o aumento do grau de incorporação teórico, em função da diminuição no número de nitrilas adjacentes, e conseqüentemente, no número de nitrilas disponíveis para sofrer este processo de ciclização. O copolímero C16, obtido com um grau de incorporação teórico de 50 % mostrou um aspecto da curva de TGA um pouco diferente dos demais polímeros, com o aparecimento um número maior de estágios de degradação, possivelmente em função do maior número de funções químicas presentes, pela reação, durante o processo de modificação, de um excesso de etanolamina que não levaram a formação efetiva de anéis de oxazolina.

Comportamento semelhante pôde ser observado para os copolímeros C6, C7 e C8, obtidos em diferentes condições de temperatura, e pela comparação dos copolímeros C4 e C6, que diferem apenas pelo tempo de reação. Ou seja, uma maior temperatura de reação ou um maior tempo de reação, leva de forma geral a um maior número de grupos oxazolina formados, mas também a um maior número de ciclos gerados durante o processo de degradação. Portanto, uma maior temperatura de reação ou um maior tempo de reação levaram a formação de produtos com uma menor resistência térmica, com uma menor temperatura de início para o processo de ciclização e uma redução na perda de massa relacionada à primeira etapa de degradação. Os outros estágios de degradação aparentemente não mostraram alterações significativas com as diferenças nas condições de modificação dos copolímeros de PAN. O copolímero C8 mostrou uma intensa redução na temperatura de início da degradação quando comparado à PAN e uma forte redução na DTG. Este resultado pode ser explicado pela alta temperatura de reação de 160 °C que leva a formação de diferentes grupos funcionais que promovem uma degradação diferenciada. A presença destes grupos funcionais é confirmada na observação do espectro de FTIR do copolímero S9, também obtido a 160 °C na presença de catalisador, que apresenta absorções que indicam a existência de grupos funcionais diferentes daqueles presentes nos outros copolímeros analisados.

#### 5.4. Ensaio de corrosão

A modificação química realizada nesta Dissertação buscou incorporar grupos 2-oxazolina à cadeia polimérica da PAN. A estrutura do heterocíclico incorporado apresenta dois heteroátomos com pares de elétrons disponíveis que podem interagir quimicamente com orbitais *d* disponíveis de metais, como por exemplo, o ferro. Essa interação pode ocorrer em diferentes pontos da cadeia polimérica que apresentem o anel heterocíclico, levando a formação de uma superfície passivadora que impede o contato do metal com o meio oxidante, como por exemplo, um meio ácido.

Buscando avaliar a potencialidade dos copolímeros de acrilonitrila e 2-oxazolina obtidos, foram realizados ensaios de corrosão, obtendo-se uma relação entre a perda de massa de um corpo-de-prova de aço-carbono (CP) e o tempo de exposição a um meio ácido. Esse ensaio de corrosão foi aplicado para o copolímero obtido a temperatura de 70°C e no tempo de 35 h de reação.

A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos para os ensaios de corrosão realizados em função da variação no tempo de exposição do metal ao meio corrosivo e da concentração do inibidor utilizada. A taxa de corrosão foi determinada conforme descrito na metodologia, item 4.3.5, para uma área do corpo de prova calculada em 6,71 cm<sup>2</sup>.

Tabela 13 – Resultados dos ensaios de corrosão para o copolímero de PAN

<i>Tempo de ensaio (h)</i>	<i>Conc.* do inibidor (ppm)</i>	<i>Massa inicial (g)</i>	<i>Massa final (g)</i>	<i>Varição de massa (mg)</i>	<i>Taxa de corrosão (mg/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Taxa de corrosão por hora (mg/cm<sup>2</sup>.h)</i>	<i>Eficiência (%)</i>
<b>1</b>	0	2,3095	2,2844	25,1	3,73	3,73	-
	100	2,3112	2,2940	17,2	2,56	2,56	31,3
	500	2,3673	2,3560	11,3	1,67	1,67	55,2
	1000	2,3150	2,3024	12,6	1,87	1,87	49,8
<b>3</b>	0	2,3362	2,2770	59,2	8,82	2,94	-
	100	2,3182	2,2918	26,4	3,93	1,31	55,4
	500	2,3734	2,3417	31,7	4,72	1,57	46,5
	1000	2,3439	2,3145	29,4	4,38	1,46	50,3
<b>5</b>	0	2,3005	2,2019	98,6	14,69	2,93	-
	100	2,3324	2,2959	36,5	5,43	1,08	63,0
	500	2,3827	2,3333	49,4	7,36	1,47	49,9
	1000	2,2999	2,2580	41,9	6,24	1,24	57,5

Concentração do inibidor do aço carbono PAN-OX20 e



Conforme esperado, um aumento no tempo de exposição dos corpos de prova gera um aumento na taxa de corrosão, ou seja, com o aumento do tempo de análise há um aumento na massa perdida pelo corpo de prova por cada  $\text{cm}^2$ , para uma mesma concentração de inibidor, e este aumento ocorre de forma linear com o tempo de ensaio, conforme pôde ser observado na Figura 68.

A curva correspondente à análise sem inibidor apresenta o maior aumento na taxa de corrosão, apresentando uma redução de cerca de  $10 \text{ mg/cm}^2$  entre 1 h e 5 h de ensaio. O grau de inflexão das curvas na Figura 68 indica o aumento na taxa de corrosão em função do tempo de análise. As curvas para todas as outras concentrações apresentam menor inflexão, indicando um aumento menos intenso na taxa de corrosão em função do tempo, conseqüentemente comprovando a ação inibidora da corrosão apresentada pelo copolímero modificado com grupos 2-oxazolina.

Pela análise da Figura 69 e da Tabela 13 pode ser constatado que a menor taxa de corrosão por hora foi encontrada para os ensaios realizados com 100 ppm de polímero inibidor. Estes resultados estão provavelmente relacionados à solubilidade do polímero no meio reacional. Para maiores valores de concentração de inibidor, maior é a quantidade de polímero não dissolvido e conseqüentemente maior é o tamanho das partículas na dispersão. O processo de adsorção ocorre com a quelação do polímero na superfície do metal, através da interação entre os pares de elétrons não ligantes dos heteroátomos e os orbitais d disponíveis do metal, formando um filme polimérico na superfície do metal que impede o contato deste com o meio oxidante. Uma redução na taxa de corrosão por hora também é observada com o aumento no tempo de exposição do corpo de prova ao meio corrosivo. Este resultado pode ser explicado em função do tempo de interação entre o polímero e a superfície metálica. Um maior tempo de contato aumenta a probabilidade de haver interação entre os orbitais do polímero e do metal durante o ensaio, aumentando a adsorção do polímero em sua superfície, o que resulta na formação de uma camada passivadora mais eficiente e com um menor número de defeitos, o que justifica o melhor resultado no ensaio de corrosão para o polímero com 100 ppm de inibidor polimérico submetido a 5 h de análise.

De forma geral, a presença do polímero inibidor no meio reacional reduziu à metade a taxa de corrosão observada para o ferro, exposto ao meio ácido clorídrico a 10 %, chegando a 63 % de eficiência para o ensaio realizado com 100 ppm do polímero e com tempo de ensaio de 5 h.

## 6. Conclusões

- A incorporação dos grupos 2-oxazolina na cadeia da PAN a partir da rota reacional proposta foi comprovada através dos resultados de caracterização por  $^1\text{H-RMN}$ , UV e FTIR
- Macroscopicamente os copolímeros sintetizados apresentaram aspecto de um pó fino, sem cheiro e com colorações entre amarelo e marrom que variaram de intensidade conforme o aumento no grau de modificação da PAN.
- A presença de acetato de cádmio como catalisador iniciou o processo de ciclização dos grupos nitrila, mesmo a temperatura inferiores às encontradas na literatura para o início do processo de ciclização na ausência de catalisador.
- A caracterização da estrutura química dos copolímeros indicou que as melhores condições de incorporação do anel 2-oxazolínico na PAN, visando minimizar a reação de ciclização dos grupos nitrila, são 35 h e  $70^\circ\text{C}$  para uma incorporação teórica de 20% de grupos 2-oxazolina.
- A análise térmica mostrou que os copolímeros de acrilonitrila e 2-vinil-2-oxazolina apresentaram menor estabilidade térmica que a PAN, e que a temperatura de início do processo de degradação diminui com o aumento da incorporação teórica de grupos 2-oxazolina.
- Os resultados de DSC também mostraram que o aumento no grau de incorporação teórico de grupos 2-oxazolina gera um aumento no teor de cristalinidade em relação à PAN, embora a presença dos heterociclos ocasione modificações nessa fase cristalina, traduzido por uma redução na  $T_m$ .
- Cádmio residual foi encontrado no polímero após o processo de precipitação e purificação, entretanto, os resultados de espectroscopia por emissão atômica mostraram uma baixa concentração de cádmio no polímero, em torno de 260 ppm.
- Os ensaios de corrosão mostraram bons resultados para o copolímero avaliado como inibidor de corrosão para aço-carbono em meio ácido, com uma eficiência de inibição de corrosão de 63% para uma concentração do inibidor polimérico de 100 ppm.

## 7. Sugestões

- Estudar a influência do catalisador no início do processo de ciclização, empregando-se outros catalisadores, como por exemplo, o estearato de zinco.
- Substituir o solvente empregado, DMSO, na reação de modificação química por uma mistura de carbonato de propileno e carbonato de etileno na proporção 2:1, e determinar a influência do solvente no grau de modificação da PAN, visando maiores teores de incorporação dos anéis de 2-oxazolina.
- Realizar a caracterização morfológica dos copolímeros de acrilonitrila e 2-vinil-2-oxazolina, avaliando as modificações observadas na estrutura cristalina da PAN.
- Realizar o estudo dos copolímeros obtidos como inibidores de corrosão a partir de análises eletroquímicas, como polarimetria e voltametria cíclica, visto que foi comprovada sua influência como inibidor de corrosão para aço-carbono em meio ácido clorídrico.

## 8. Referências bibliográficas

ABDALLAH, M.; EL-NAGGAR, M. M.  $\text{Cu}^{+2}$  cation + 3,5-dimethyl pyrazole mixture as a corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid solution. **Materials Chemistry and Physics**, n. 71, p. 291, 2001.

ALLINGER, N. L. et al. **Química orgânica**. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1978.

ANDREWS, R. D.; KIMMEL, R. M. Birefringence effects in acrylonitrile polymers. I. Effects at different temperatures. **Journal of Applied Physics**, v. 35, n. 11, p. 117, 1964.

ANDREWS, R. D.; KIMMEL, R. M. Solid state structure and glass transitions in polyacrylonitrile: The hetero-bonded solid state. **Journal of Polymer Science, Part B**, n. 13, p. 167, 1965.

ANNAND, R. R.; REDMORE, D.; RUSHTON, B. M. **Process of inhibiting corrosion of ferrous metals and alloys employing a polyvinyl heterocyclic polymer**. U. S. Patent Office n. 3.488.294, 1970.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. a. **NBR 6210**: Preparo, limpeza e avaliação da taxa de corrosão de corpos-de-prova em ensaios de corrosão: Procedimentos. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. b. **NBR 9880**: Inibidores de corrosão para decapagem de aço com ácido clorídrico – determinação da eficiência: Métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 1988.

BADIANG, J. G.; AUBE, J. One-Step Conversion of Aldehydes to Oxazolines and 5,6-Dihydro-4 -1,3-oxazines Using 1,2- and 1,3-Azido Alcohols. **Journal of Organic Chemistry**, n. 61, p. 2484, 1996.

BAJAJ, P.; GUPTA, D. C. Structure and properties of acrylonitrile-[(2-methacryloyloxy)alkoxy]trimethyl silane copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 25, p. 1673, 1980.





**Macromolecules**, v. 1, n 1, p. 59, 1968.

BRANDRUP, J.; PEEBLES JR., L. H. On the chromophore of polyacrylonitrile. IV. Thermal oxidation of polyacrylonitrile and other nitrile-containing compounds.

**Macromolecules**, v. 1, n 1, p. 64, 1968.

BURLANT, W. J.; PARSONS, J. L. Pyrolysis of polyacrylonitrile. **Journal of Polymer Science**, v. 22, p. 249, 1956.

BUTTER, G. N. **Anticorrosion agent**. U. S. Patent Office n. 2.905.644, 1959; Chemical Abstract, 54, 1244, 1960.

CHANG, T. C.; YEH, T. F.; YANG, C. W.; HONG, Y. S.; WU, T. R. Chain dynamics and stability of the poly(3-methacryloxypropyltrimethoxysilane-co-vinylimidazole). **Polymer**, n. 42, p. 8565, 2001.

CHIANG, R. IN BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H., (Eds.) **Polymer handbook**, 1<sup>st</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, 1966.

CHIN, R. J.; NOBE, K. Eletrochemical characteristics of iron in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing benzotriazole. **Journal of the Electrochemical Society**, n. 118, p. 545, 1971.

CHOI, S. H.; CHO, I.; KIM, K. U. Toughening of syndiotactic polystyrene and poly(2,6-dimethyl-1,4-diphenylene oxide) blends I. Influence of mixing protocol and blend conditions. **Polymer Journal**, vol. 31, n. 10, pp. 828, 1999

CIVIL AVIATION CENTER AND AVIATION PHOTOGRAPHY GALLERY, 2005. Apresenta fotos sobre aviões militares e comerciais. Disponível em: <[www.airliners.net](http://www.airliners.net)> Acesso em: 01 jun. 2007.

COOK, G. R. et al. Synthesis and evaluation of novel oxazoline MMP inhibitors. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, n. 14, p. 4935, 2004.

COREY, E. J.; ISHIHARA, K. Highly enantioselective catalytic Diels-Alder addition promoted by a chiral bis(oxazoline)-magnesium complex. **Tetrahedron Letters**, n. 33, p. 6807, 1992.

COTTON, G. R.; SCHNEIDER, W. C. Transition temperatures in copolymers of acrylonitrile. **Colloid & Polymer Science**, n. 192, p. 16, 1963.

DEBENNEVILLE, P. L.; LUSKIN, L. S. **Oxazine and oxazoline polymers**. U. S. Patent Office n. 2.897.182, 1959; Chemical Abstract, 54, 585, 1960.

DEL'ARCO, A. P.; COSTA, A. M. A. R.; RAVAGNANI, S. P. Estudo da estabilização termo-oxidativa de fibras e feixes de fibras de poliacrilonitrila. **Polímeros**, v. 12, n. 3, p. 171, 2002.

DEPARTAMENTO DE DEFESA: Estados Unidos da América. Apresenta informações sobre aplicações industriais da fibra de carbono. Disponível em: <<http://www.acq.osd.mil>> Acesso em: 20 abr. 2007.

DU, Y. H. et al. Inorganic/organic hybrid coating for aircraft aluminum alloy substrates. **Progress in Organic Coatings**, n. 41, p. 226, 2001.

DUNN, P.; ENNIS, B. C. Thermal analysis of polyacrylonitrile. Part. I. The melting of polyacrylonitrile. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 14, p. 1795, 1970.

ESSOUFI, H. et al. 1-Phenyl-5-mercapto-1,2,3,4-tetrazole (PMT) as corrosion inhibitor for nickel in sulphuric acid solution. **Bulletin of Electrochemistry**, v. 16, n. 5, p. 205, 2000.

FETTES, E. M. **Chemical reactions of polymers**. New York: John Wiley & Sons, 1964.

FITZER, E.; MÜLLER, D. J. The influence of oxygen on the chemical reactions during stabilization of PAN as carbon fiber precursor. **Carbon**, v. 13, n. 1, p. 63, 1975.

FRIEDLANDER, H. N. et al. On the chromophore of polyacrylonitrile. VI. Mechanism of color formation in polyacrylonitrile. **Macromolecules**, v. 1, n 1, p. 79, 1968.

FRUMP, J. A. Oxazolines. Their preparations, reactions, and applications. **Chemical Reviews**, v. 71, n. 5, p. 483, 1971.

FRUSHOUR, B. G. A new thermal analytical technique for acrylic polymers. **Polymer Bulletin**, v. 4, n. 5, p. 305, 1981.

FRUSHOUR, B. G. Melting behavior of polyacrylonitrile copolymers. **Polymer Bulletin**, n. 11, p. 4, 1984.

FRUSHOUR, B. G. Water as a melting point depressant for acrylic polymers. **Polymer Bulletin**, n. 7, p. 1, 1982.

GAD ALLAH, A. G.; MOUSTAFA, H. Quantum mechanical calculations of amino pyrazole derivatives as corrosion inhibitors for zinc, copper and  $\alpha$ -brass in acid chloride solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, n. 22, p. 644, 1992.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2003.

GOMMA, G. K. Effect of azole compounds on corrosion of copper in acid medium. **Materials Chemistry and Physics**, n. 56, p. 27, 1998.

GRASSIE, N.; HAY, J. N. Thermal coloration and insolubilization in polyacrylonitrile. **Journal of Polymer Science**, n. 56, p. 189, 1962.

GRASSIE, N.; MCGUCHAN, R. Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers-IV. Thermal analysis of polyacrylonitrile in the presence of additives. **European Polymer Journal**, v. 7, n. 11, p. 1503, 1971.

GRASSIE, N.; MCGUCHAN, R. Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers-V. Thermal analysis of -substituted acrylonitrile polymers. **European Polymer Journal**, v. 8, n. 2, p. 243, 1972.

GRASSIE, N.; MCGUCHAN, R. Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers-VI. Acrylonitrile copolymers containing carboxylic acid and amide structures. **European Polymer Journal**, v. 8, n. 2, p. 257, 1972.

GRASSIE, N.; MCGUCHAN, R. Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers-VIII. Copolymers of acrylonitrile with vinyl acetate, vinyl formate, acrolein and methyl vinyl ketone. **European Polymer Journal**, v. 9, n. 2, p. 113, 1973.

GRASSIE, N.; MCNEILL, I. C. Thermal degradation of polymethacrylonitrile. Part II. The

coloration reaction. **Journal of Polymer Science**, n. 27, p. 207, 1958.

GRCHEV, T.; CVETKOVSKA, M.; SCHULTZE, J. W. The electrochemical testing of polyacrylic acid and its derivatives as inhibitors of corrosion. **Corrosion Science**, n. 32, p. 103, 1991.

GREGORY, R. C.; MANIVANNAN, E.; UNDERLAHL, T.; LUKACOVA, V.; ZHANG, Y, BALAZ, S. Synthesis and evaluation of novel oxazoline MMP inhibitors. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, n. 14, p. 4935, 2004.

GUIMARÃES, P. I. C. **Curso básico e intensivo de plásticos**. Niterói: Jornal de Plásticos, 1996.

GUIMARÃES, P. I. C. Síntese e caracterização de polímeros obtidos a partir da 2-fenil-2-oxazolina, 1995. 168f. **Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros)** – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

GUIMARÃES, P. I. C.; MONTEIRO, A. P.; MAINIER, F. B. a Síntese e aplicação de poli(etileno-2-oxazolina). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. 2., 1993. São Paulo. **Anais...** São Carlos: Associação Brasileira de Polímeros, 1993. p. 908.

\_\_\_\_\_. b Desempenho de inibidor de corrosão (estado sólido) à base de poli(etileno-2-oxazolina). In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO**, 17., 1993. Rio de Janeiro. **Anais...** p. Rio de Janeiro: [s.n.] p. 715.

GUIMARÃES, P. I. C.; SOARES, B. G.; ALMEIDA, M. S. M. Compatibilização de Misturas NBR/EVA usando grupos 2-oxazolina. In:

HAASE, V.; BECK, F. Electrodeposition of *N*-substituted polypyrroles on iron and the CIPL strategy. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 8, p. 1195, 1994.

HACKERMAN, N.; COOK, E. Z. Adsorption of polar organic compounds on steel. **Journal of Physical Chemistry**, n. 55, p. 549, 1951.

HARKER, R. J. **Non-corrosive lubricating compositions**. U. S. Patent Office n. 3.039.961, 1962; Chemical Abstract, 57, 10111, 1962.

HINRICHSEN, G. Structural changes of drawn polyacrylonitrile during annealing. **Journal of Polymer Science Part C**, n. 38, p. 303, 1972.

HIRAI, T. et al. Inhibiting effects on Al corrosion by polymer ammonium chlorides in alkaline electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 30, n. 1 p. 61, 1985.

HOWARD, W. H. The glass temperatures of polyacrylonitrile and acrylonitrile-vinyl acetate copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 5, p. 303, 1961.

HSEIH, D. T.; PEIFFER, D. G. Chemical transformation of nitrile to reactive oxazoline functionality on a preformed polymer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 56, p. 1667, 1995.

HSEIH, D. T.; SCHULZ, D. N.; PEIFFER, D. G. Synthesis of reactive oxazolil styrene-acrylonitrile copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 56, p. 1673, 1995.

HU, GUO-HUA; SCAFFARO, R.; LA MANTIA, F. Chemical modification of nitrile to oxazoline functionality on a styrene-acrylonitrile copolymer in the melt. **Journal of Macromolecular Science: Pure And Applied Chemistry**, p. 457, 1998.

HUGHES, W. B. **Method of inhibiting corrosion of metals**. U. S. Patent Office n. 2.924.571, 1960; Chemical Abstract, 54, 13623, 1960.

HUNTER, T. C. Microstructural characterization of polyacrylonitrile by NMR and FTIR. **Macromolecular Reports**, A31, n. 6 & 7, p. 1061, 1994.

IMAI, Y. et al. Preparation and characterization of amorphous polyacrylonitrile. **Journal of**

**Polymer Science, Polymer Letters Edition**, n. 8, p. 281, 1970.

INSTITUTO DE QUÍMICA. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2000. Apresenta informações sobre espectroscopia de emissão atômica. Disponível em: <http://ca.iq.usp.br/conteudo2.php?itemid=31&alt=ICP-AES&c=&paiid=16> Acesso em: 10 mai. 2007.

JOH, Y. Amorphous Polyacrylonitrile: Synthesis and Characterization. **Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition**, v. 17, n. 12, p. 4051, 1979.

JONES, G. D.; ASPERGER, R. G. Ethylene sulfide graft on polyamine as a nonfouling anticorrosion agent. **Journal of Macromolecular Science-Chemistry**, n. A 13, p. 835, 1979.

KATRITZKY, A. R.; REES, C. W. b **Comprehensive heterocyclic chemistry: the structure, reactions, synthesis and uses of heterocyclic compounds**. V. 1. Oxford: Pergamon, 1984.

KATZ, J. **Fatty oxazoline surfactants and a process for their preparation**. U. S. Patent Office n. 3.389.145, 1968; Chemical Abstract, 69, 60211, 1968.

KEIGO, A.; OKADA, M. Polymerizations of oxazolines. **Progress in Polymer Science**, v. 21, p. 151, 1996.

KENION, A. S.; RAYFORD, McC. J. Mechanical relaxation processes in polyacrylonitrile polymers and copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 23, p. 717, 1979.

KERTIT, S. et al. 1-Phenyl-5-mercapto-1,2-3-4-tetrazole (PMT): a new corrosion inhibitor for Cu-Zn alloy. **Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique**, v. 95, n. 9, p. 2070, 1998.

KIMMEL, R. M.; ANDREWS, R. D. Birefringence effects in acrylonitrile polymers. II. The nature of the 140°C transition. **Journal of Applied Physics**, v. 36, n. 10, p. 3063, 1965.

KIRBY, J. R.; BRANDRUP, J.; PEEBLES JR., L. H. On the chromophore of polyacrylonitrile. II. The presence of ketonic groups in polyacrylonitrile. **Macromolecules**, v. 1, n 1, p. 53, 1968.

KO, T. H.; HUALIN, C.; TING, H. Y. Structure changes and molecular motion of

polyacrylonitrile fibers during pyrolysis. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 37, p. 553, 1989.

KRIGBAUM, W. R.; TOKIDA, N. Melting point depression study of polyacrylonitrile. **Journal of Polymer Science**, v. 43, p. 467, 1960.

KULICH, D. M.; KELLEY, P. D.; PACE, J. E. Acrylonitrile polymers. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, Interscience, New York, vol.1, p. 426, 1985

LA COMBE, E. M. Color formation in polyacrylonitrile. **Journal of Polymer Science**, v. 24, n. 5, p. 152, 1957.

LAMBERT, R. F.; KRISTOFFERSON, C. E. Reaction of Butyramidine with Epoxides. Preparation of 2-Propyl-2-oxazolines. **Journal of Organic Chemistry**, n. 30, p.3938, 1965.

LE, H. N. T. Corrosion protection and conducting polymers: Polypyrrole films on iron. **Electrochimica Acta**, n. 46, p. 4259, 2001.

LEE, A. et al. Heterogeneous asymmetric nitro-Mannich reaction using a bis(oxazoline) ligand grafted on mesoporous sílica. **Tetrahedrom: Asymmetry**, n. 15, p. 2595, 2004.

LIU, N. C.; XIE, H. Q.; BAKER, W. E. Comparison of the effectiveness of different basic functional groups for the reactive compatibilization of polymer blends. **Polymer**, n. 34, p. 22, 1993.

LIU, X. F.; HUANG, S. J.; GU, H. C. Crack growth behaviour of high strength aluminium alloy in 3,5 % NaCl solution with corrosion inhibiting pigments. **International Journal of Fatigue**, n. 24, p. 803, 2002.

LODER, D. J. **Preparation of oxazolines**. U. S. Patent Office n. 2.402.198, 1946; Chem. Abstracts n. 40, p.5457, 1946.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**, Ed. E-papers, Rio de Janeiro, Brasil, 2001.



MAILHOT, B., GARDETTE, J. Mechanism of poly(styrene-co-acrylonitrile) photooxidation. **Polymer Degradation and Stability**, n. 44, p. 241, 1994.

MAILHOT, B.; GARDETTE, J. Mechanism of thermolysis, thermooxidation and photooxidation of polyacrylonitrile. **Polymer Degradation and Stability**, n. 44, p. 223, 1994.

MANICKAVASAGAM, R. et al. Poly(styrene sulphonic acid)-doped polyaniline as an inhibitor for the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. **Anti-corrosion Methods and Materials**, v. 49, n. 1, p. 19, 2002.

MARTIN, S. C.; LIGGAT, J. J.; SNAPE, C. E. In situ NMR investigation into thermal degradation and stabilization of PAN. **Polymer Degradation and Stability**, n. 74, p. 407, 2001.

MATSUZAKI, K. et al. The stereoregularity of polyacrylonitrile and its dependence on polymerization temperature. **Journal of Polymer Science part A-1: Polymer Chemistry**, n. 6, p. 1475, 1968.

MEYERS, A. I.; MIHELICH, E. D. The synthetic utility of 2-oxazolines. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v.15, n.5, 1976.

MINAKATA, S. et al. Direct asymmetric synthesis of oxazolines from olefins using a chiral nitridomanganese complex: a novel three-component coupling leading to chiral oxazolines. **Tetrahedron Letters**, n. 42, p. 9019, 2001.

MOHAMMADPOOR-BALTORK, I.; KHOSROPOUR, A. R.; HOJATI, S. F.  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  as an environmentally friendly and recyclable catalyst for the chemoselective synthesis of 2-aryloxazolines and bis-oxazolines under thermal conditions and microwave irradiation. **Catalysis Communications**, vol.8, n. 2, p. 200, 2005.

MORALES, G.; SILVA, N. G.; ROMO, R. M. Corrosion inhibition of pipeline steel grade API 5L X52 immersed in a 1 M  $H_2SO_4$  aqueous solution using heterocyclic organic molecules. **Electrochimica Acta**, n. 49, p. 4733, 2004.

MORITA, K.; MIYACHI, H.; HIRAMATSU, T. Stabilization of acrylic fibers by sulfur atoms

mechanism of stabilization. **Carbon**, v. 19, n. 1, p. 11, 1981.

MUDD, D. G. **Phosphated oxazolines**. U. S. Patent Office n. 3.956.305, 1976.

MURALIDHARAN, S. et al. Polyamino-benzoquinone polymers: A new class of corrosion inhibitors for mild steel. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 5, p. 1478, 1995.

MURALIDHARAN, S.; IYER, V. S. Influence of *N*-heterocyclics on the corrosion inhibition and hydrogen permeation through mild steel in acidic solutions. **Anticorrosion Methods and Materials**, n.44, p. 100, 1997.

NOH, J.; YU, H. IR spectroscopic study of thermal conversion of polyacrylonitrile. **Polymer Letters**, n. 4, p. 721, 1966.

NOOR, E. A. The inhibition of mild steel corrosion in phosphoric acid solutions by some *N*-heterocyclic compounds in the salt form. **Corrosion Science**, n. 47, p. 33, 2005.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1970.

OGURA, K.; KAWAMURA, S.; SOBUE, H. infrared spectroscopic approaches to the polymer transitions. I. The multiple transitions in poly(acrylonitrile) (PAN), **Macromolecules**, n. 4, p. 79, 1971.

OKAJIMA, S.; IKEDA, M.; TAKEUCHI, A. A new transition point of polyacrylonitrile, **Journal of Polymer Science, A-1: Polymer Chemistry**, n. 6, p. 1925, 1968.

OLIVEIRA, A. R. M. et al. 2-Oxazolinas quirais: algumas aplicações como indutores de assimetria em reações orgânicas. **Química Nova**, v. 22, n. 6, p. 854, 1999.

PEEBLES Jr., L. H. Acrylonitrile polymers degradation. **Encyclopedia of polymer science and technology**, 1st. ed. v. 1, New York: Wiley-Interscience, p. 1, 1976.

PIGLOWSKI, J.; GANCARZ, I.; WLAZLAK, M. Oxazoline-functionalized hydrogenated nitrile rubber as impact modifier for polyamide-6. **Polymer**, v. 41, p. 3671, 2000.

POOS, G. I. U. S. Method of decongesting the nose without adverse stimulant effects. **U. S. Patent Office n. 3,161,650**, 1964; *Chemical Abstract*, 62, 10439, 1965.

REDDY, G. V.; RADHAKRISHNAN, G. Temperature dependence of processes during initial stages of oxidation of poly(acrylonitrile-co-acrylic acid) films. **Angewandte Makromolekulare Chemie**, vol. 121, n<sup>o</sup> 1, p. 41, 2003.

RIGGS, O. L.; MORRISON, K.; BRUNSELL, D. A. Inhibiting effects of imidazole on copper corrosion in 1 M HNO<sub>3</sub> solution. **Corrosion**, n. 35, p. 356, 1979.

ROUX, S. et al. Design of a new bilayer polypyrrole-xerogel hybrid coating for corrosion protection. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 12, p. 3360, 2001.

SAUFI, S. M.; ISMAIL, A. F. Development and characterization of polyacrylonitrile (PAN) based carbon hollow fiber membrane. **Songklanakarín Journal of Science and Technology**, n<sup>o</sup> 24, p. 843, 2003.

SCHÄFER, R.; HÖLDERLE, M.; MÜLHAUPT, R. Fti.r. studies on reactions of oxazolína functionalized polymer particles. **Polymer**, v. 39, n. 6-7, p. 1259, 1998.

SCHATZKI, T. F. Glass transitions in polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 5, p. 51, 1961.

SCHURZ, J. Discoloration effects in Acrylonitrile polymers. **Journal of Polymer Science** n. 28, p. 438, 1958.

SEAGUSA, T.; KOBAYASHI, S.; YAMADA, A. Kinetics and mechanism of the isomerization polymerization of 2-methyl-2-oxazolines by benzyl chloride and bromide initiators. Effect of halogen counteranions. **Makromolekulare Chemie**, 177, p. 2271, 1976.

SEIJAS, J. A. et al. Oxazoline as a useful tool in organic synthesis: preparation of 4-aryl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline alkaloid skeleton. **Tetrahedron Letters**, n. 46, p. 5827, 2005.

SHRINER, L. R.; FUSON, R. C.; CURTIN, D. Y. **The systematic identification of organic compounds**. New York: John Wiley and Sons, 1964.

SHUKLA, J.; PITRE, K. S.; JAIN, P. Inhibitive effect of PEG on the corrosion of aluminium in acidic medium. **Indian Journal of Chemistry Section A-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry**, v. 42, n. 11, p. 2784, 2003.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1994.

SOARES, B. G.; ALMEIDA, M. S. M.; GUIMARÃES, P. I. C. The reactive compatibilization of NBR/EVA blends with oxazoline-modified nitrile rubber. **European Polymer Journal**, n. 40, p. 2185, 2004.

SPECTRUM, VERSION 3.02.00: software de gerenciamento do equipamento de FTIR.

TRIACCA, V. J.; ZIAEE, S.; BARLOW, J. W.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Reactive compatibilization of blends of nylon 6 and ABS materials. **Polymer**, vol. 32, n. 8, p. 1401, 1991.

TSUCHIYA, Y.; SUMI, K. Thermal decomposition products of polyacrylonitrile. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 21, n. 4, p. 975, 1977.

Van BEEK, L. K. H. Dielectric behavior and resistivities of polyacrylonitrile and some pyrolyzates. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 9, p. 553, 1965.

WILEY, R. H.; BENNETT, L. The chemistry of the oxazolines. **Chemical Reviews**, n. 44, p. 447, 1949.

WITTE, H.; SEELIGER, W.. Cyclische Imidsäureester aus Nitrilen und Aminoalkoholen. **Liebigs Annalen der Chemie**, n. 1974, p.996, 1974.

WITTE, H.; SEELIGER, W. Simple synthesis of 2-substituted 2-oxazolines na 5,6-dihydro-4H-1,3-oxazines. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, n. 11, p. 287, 1972.

XUE, T. J.; WILKIE, C. A. Thermal degradation of poly(styrene-g-acrylonitrile). **Polymer Degradation and Stability**, n. 56, p. 109, 1997.

YE, X. R. et al. Coordination compound films of 1-phenyl-5-mercaptotetrazole on copper surface. **Applied Surface Science**, v. 135, n. 1-4, p. 307, 1998.

ZHOU, P. et al. The Direct Synthesis of 2-Oxazolines from Carboxylic Esters Using Lanthanide Chloride as Catalyst. **Tetrahedron Letters**, n. 38, p. 7019, 1997.

## Anexo I – Espectros de FTIR

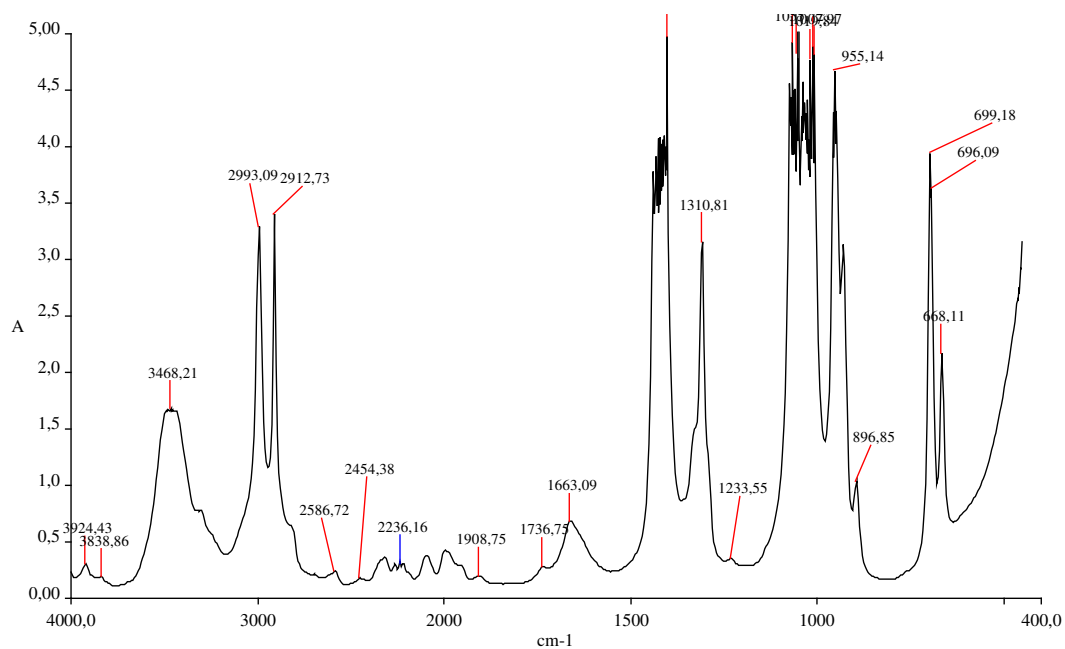


Figura 1A - Espectro do copolímero C1 em célula selada – Solução a 2 % em DMSO

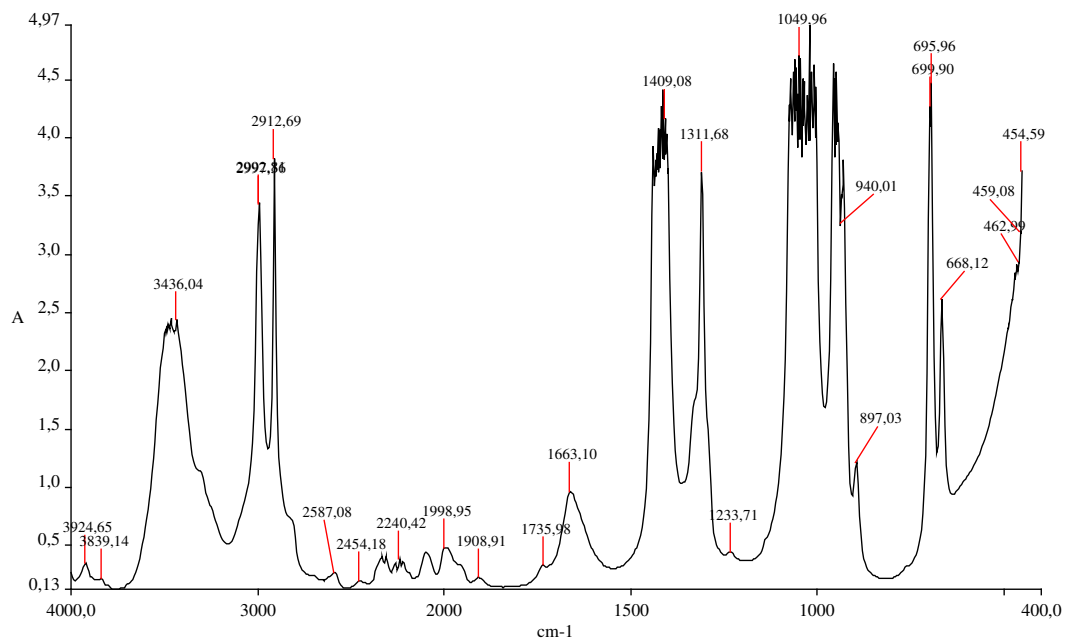


Figura 1B - Espectro do copolímero C2 em célula selada – Solução a 2 % em DMSO

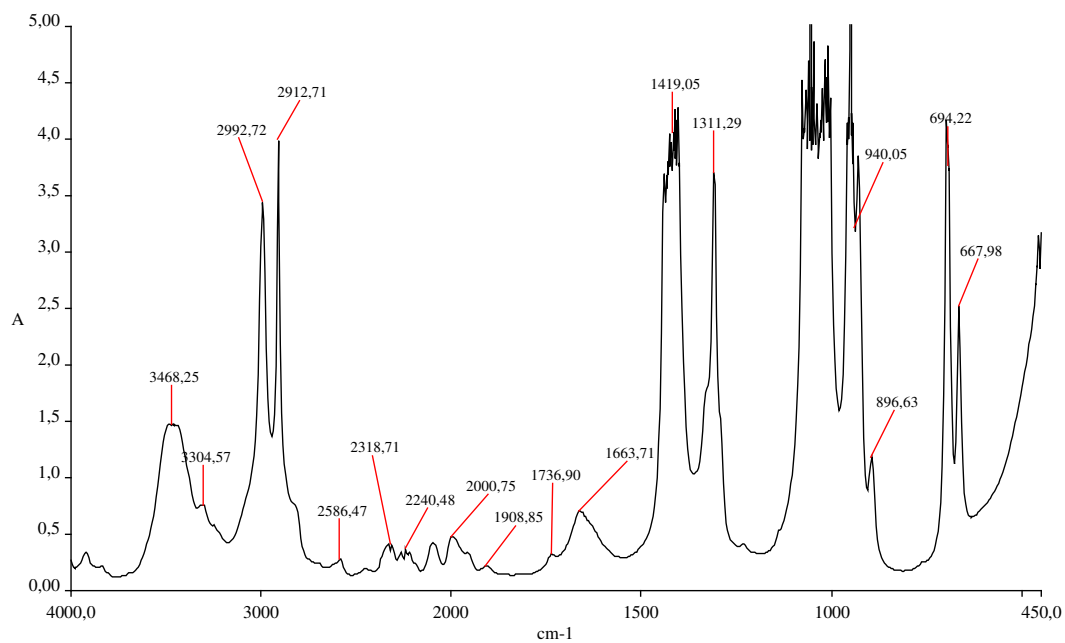


Figura 1C - Espectro do copolímero C3 em célula selada – Solução a 2 % em DMSO

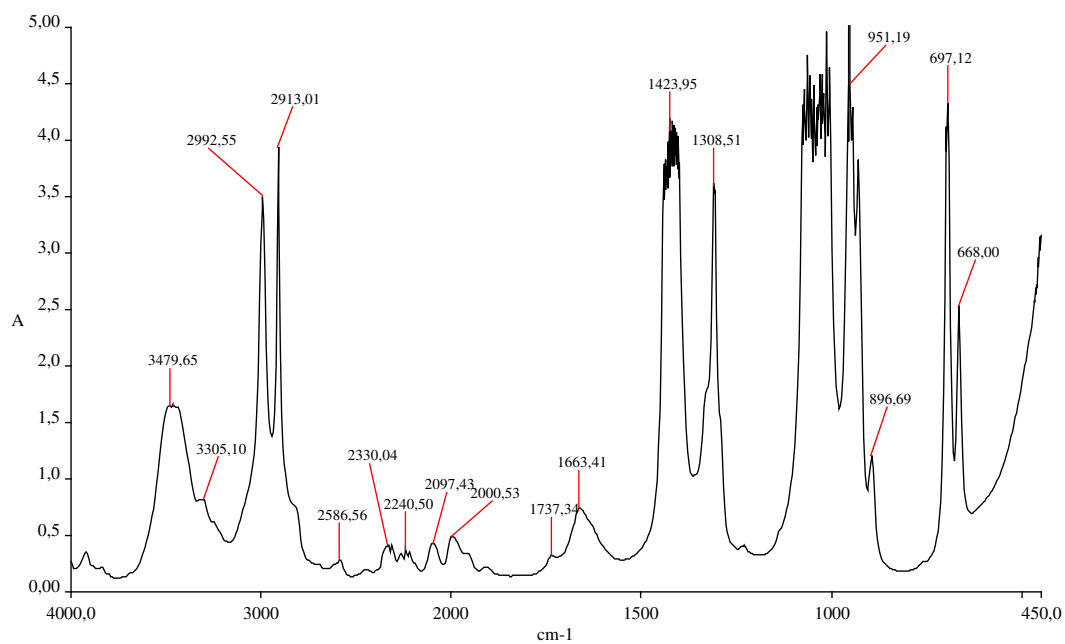


Figura 1D - Espectro do copolímero C4 em célula selada – Solução a 2 % em DMSO

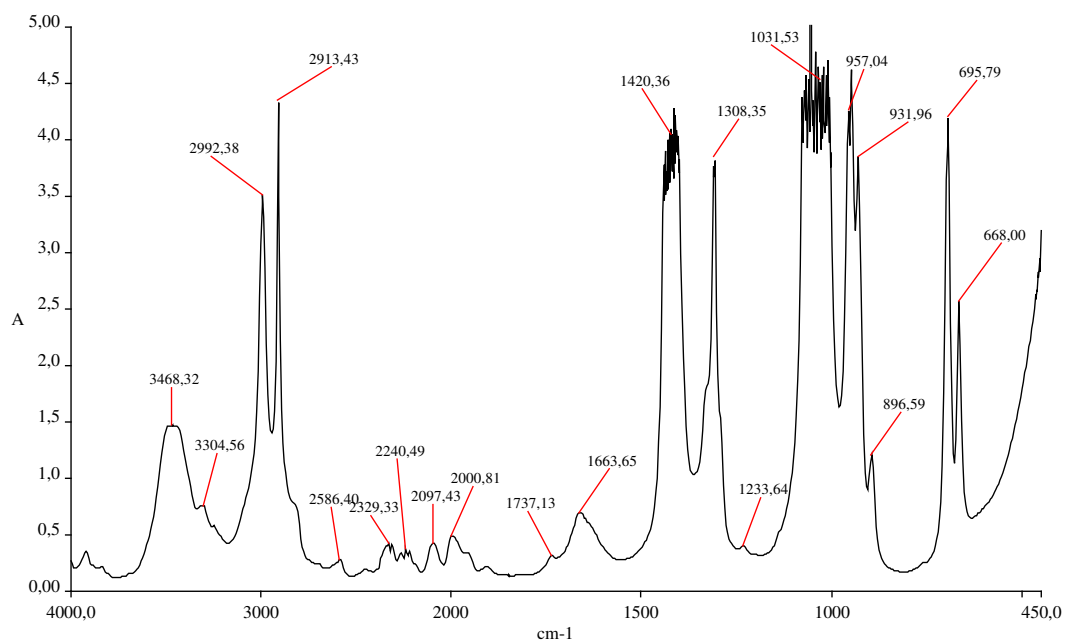


Figura 1E - Espectro do copolímero C5 em célula selada – Solução a 2 % em DMSO

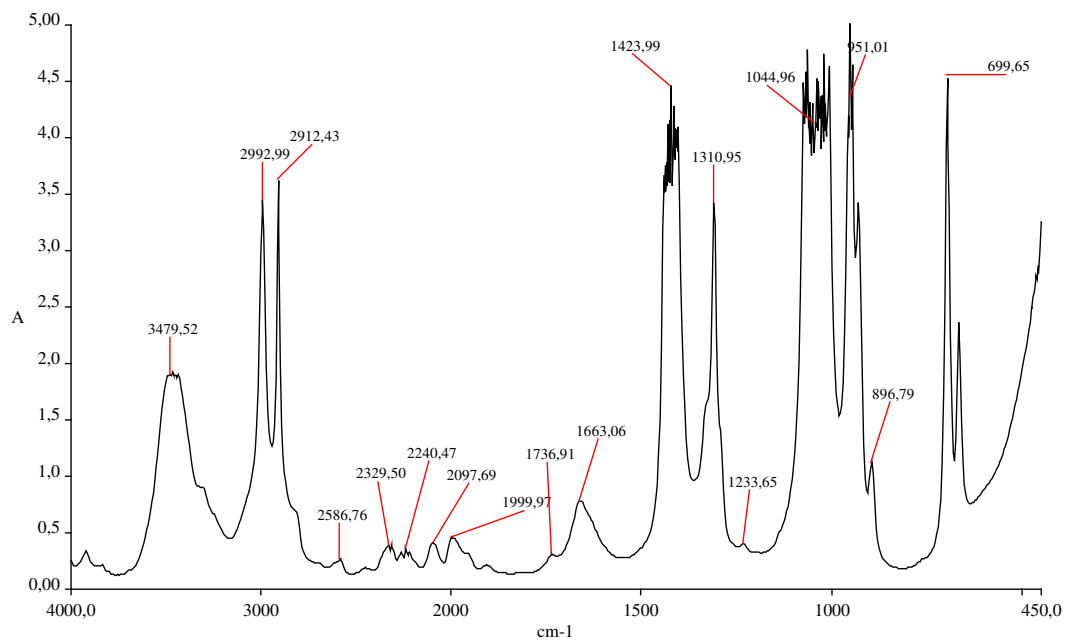


Figura 1F - Espectro do copolímero C6 em célula selada – Solução a 2 % em DMSO



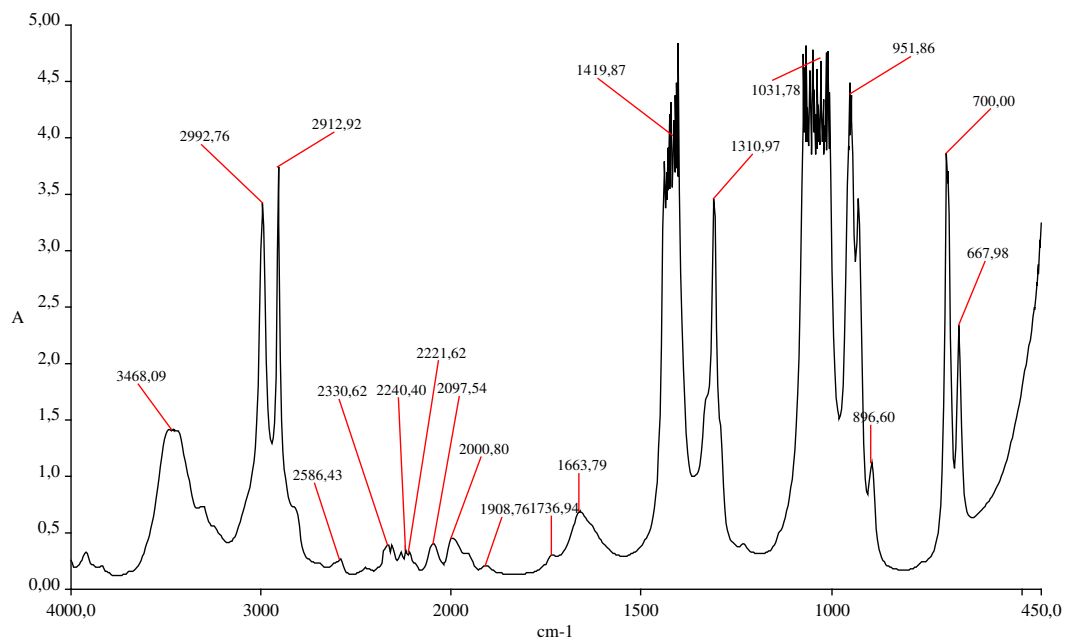


Figura 1G - Espectro do copolímero C7 em célula selada – Solução a 2 % em DMSO

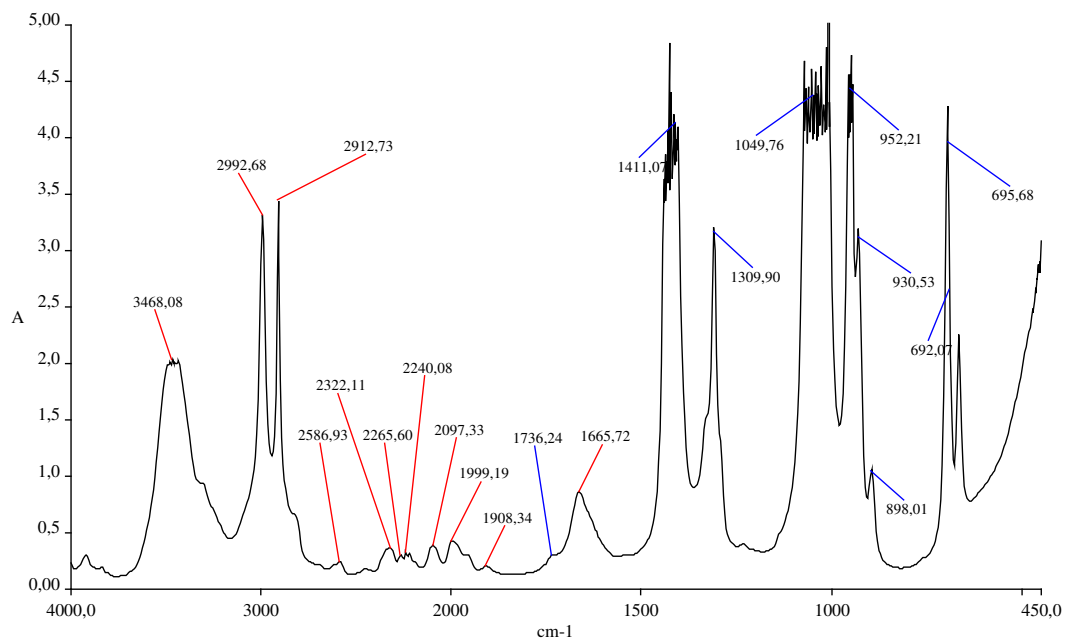


Figura 1H - Espectro do copolímero C8 em célula selada – Solução a 2 % em DMSO

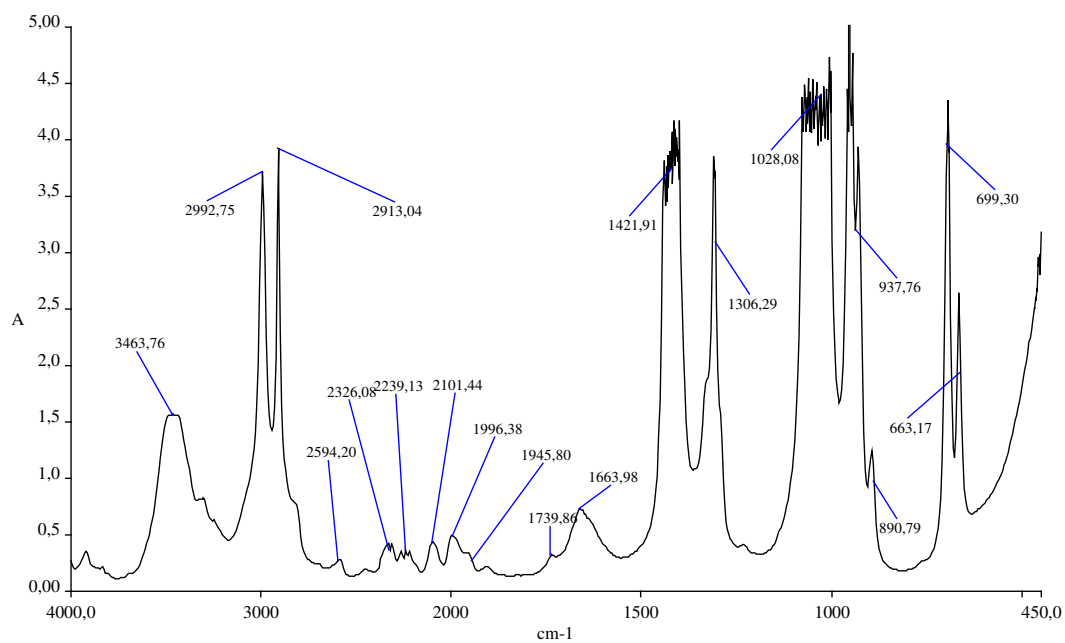


Figura 1I - Espectro do copolímero C9 em célula selada – Solução a 2 % em DMSO

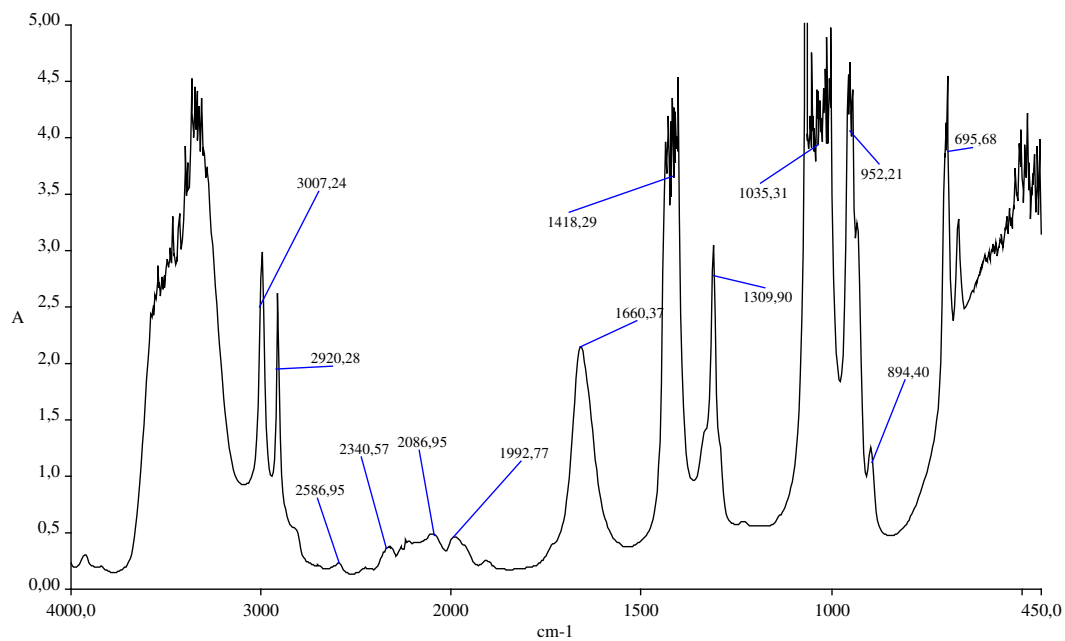


Figura 1J - Espectro do copolímero C10 em célula selada – Solução a 2 % em DMSO

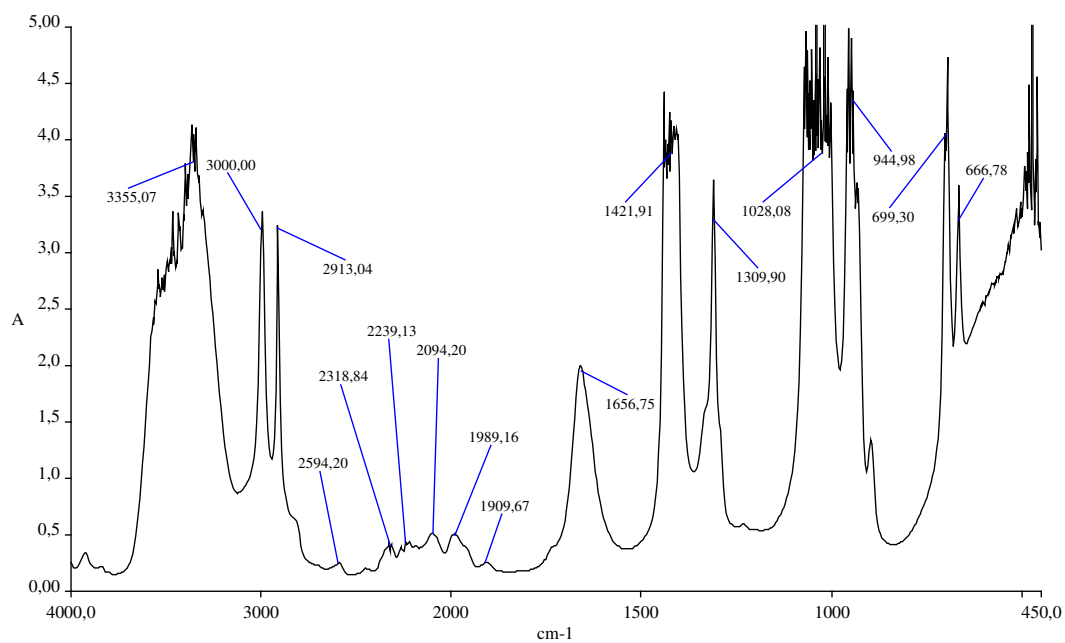


Figura 1L - Espectro do copolímero C11 em célula selada – Solução a 2 % em DMSO

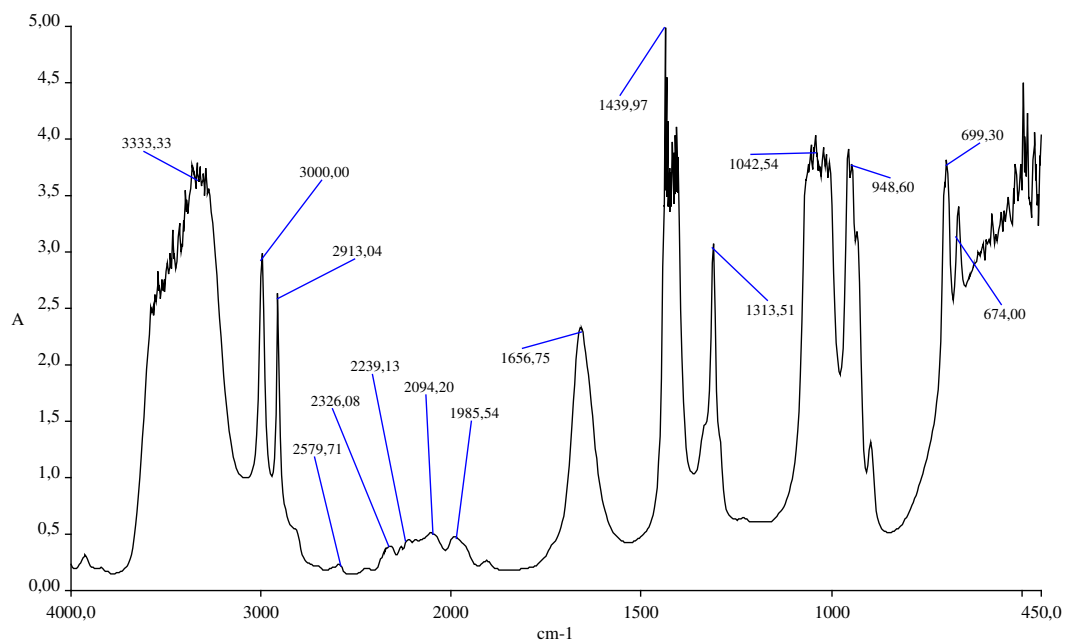


Figura 1M - Espectro do copolímero C13 em célula selada – Solução a 2 % em DMSO

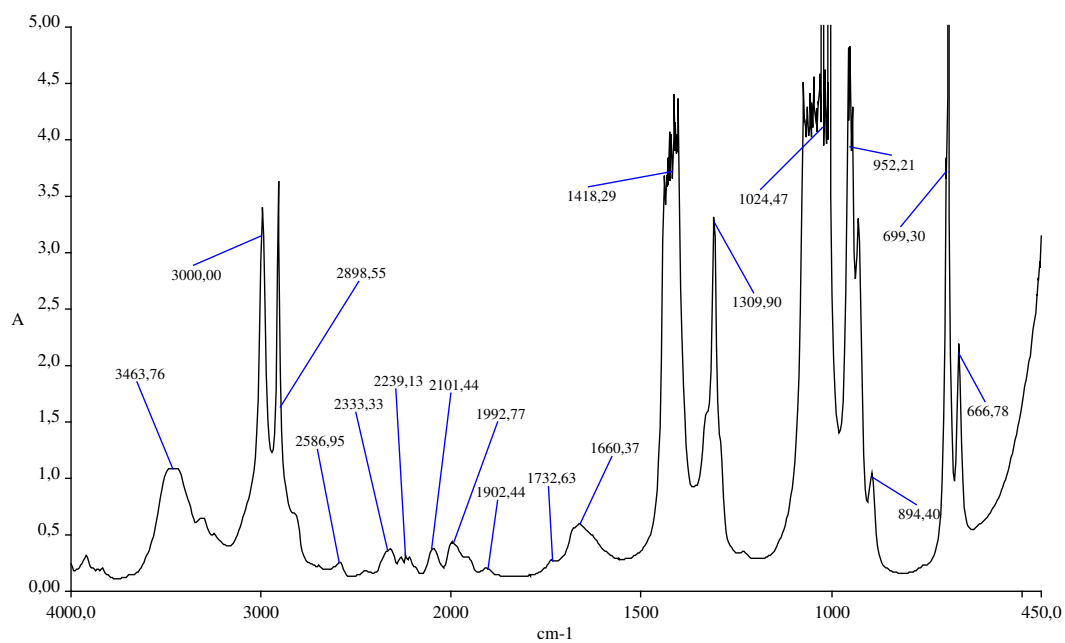


Figura 1N - Espectro do copolímero C14 em célula selada – Solução a 2 % em DMSO

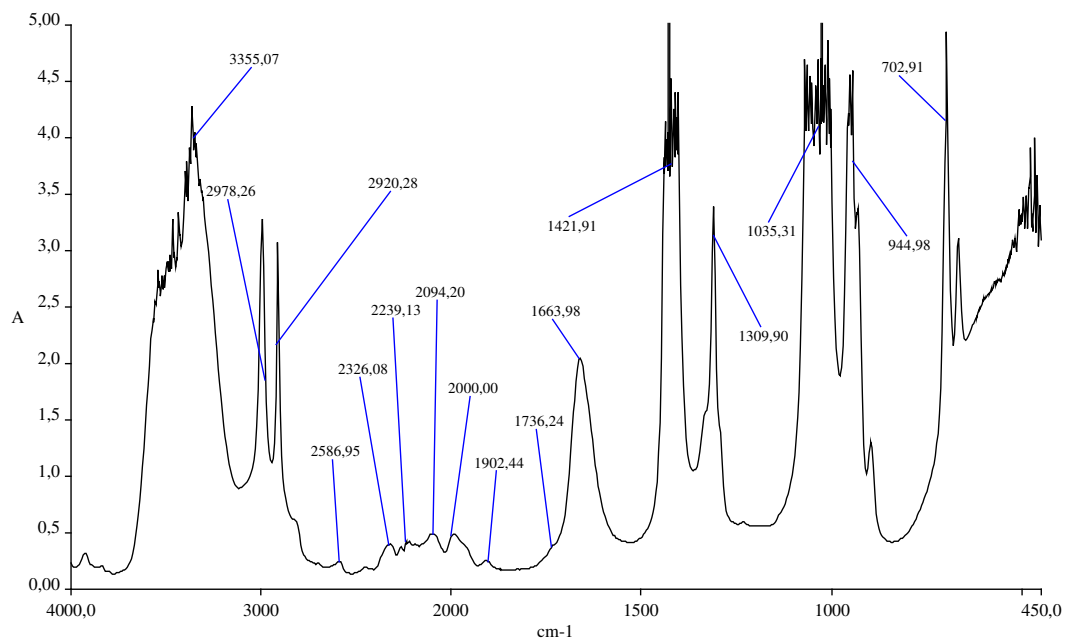


Figura 1O - Espectro do copolímero C15 em célula selada – Solução a 2 % em DMSO

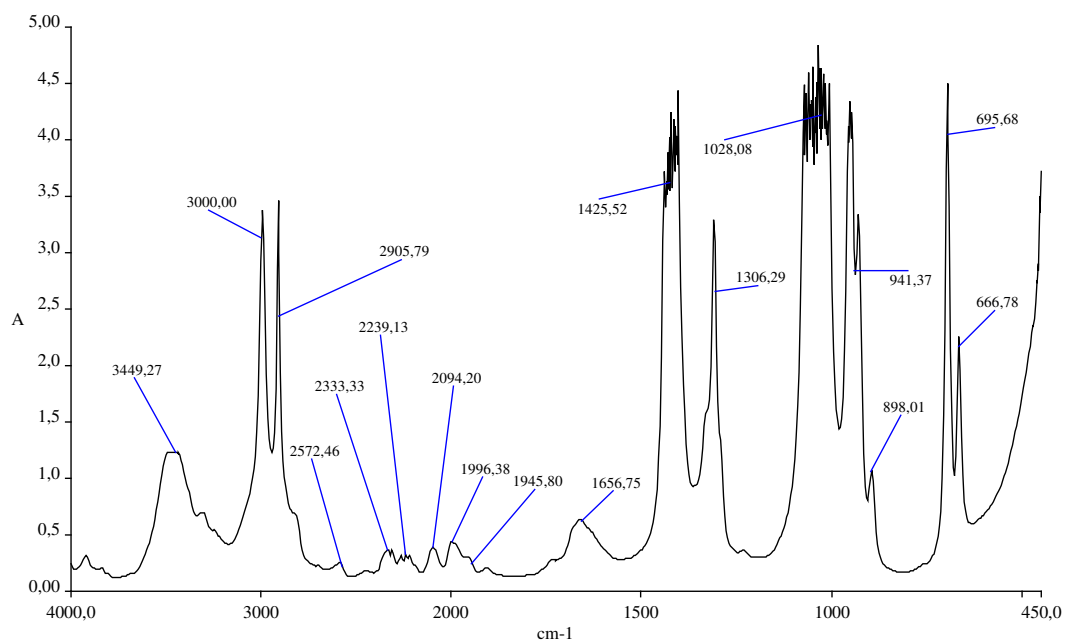


Figura 1P - Espectro do copolímero C16 em célula selada – Solução a 2 % em DMSO

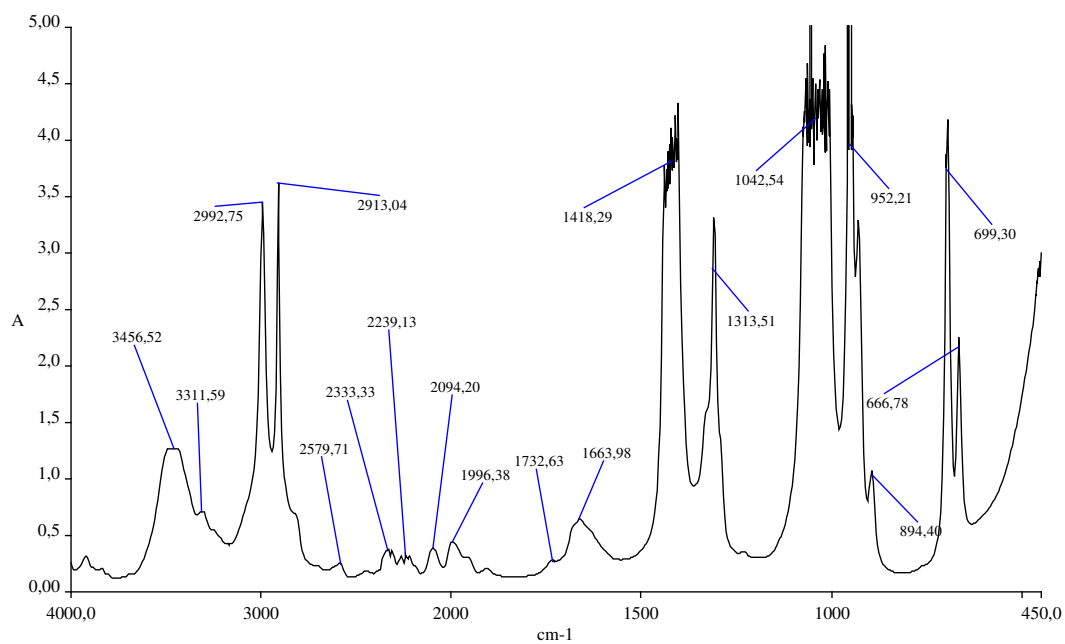


Figura 1P - Espectro do copolímero C17 em célula selada – Solução a 2 % em DMSO

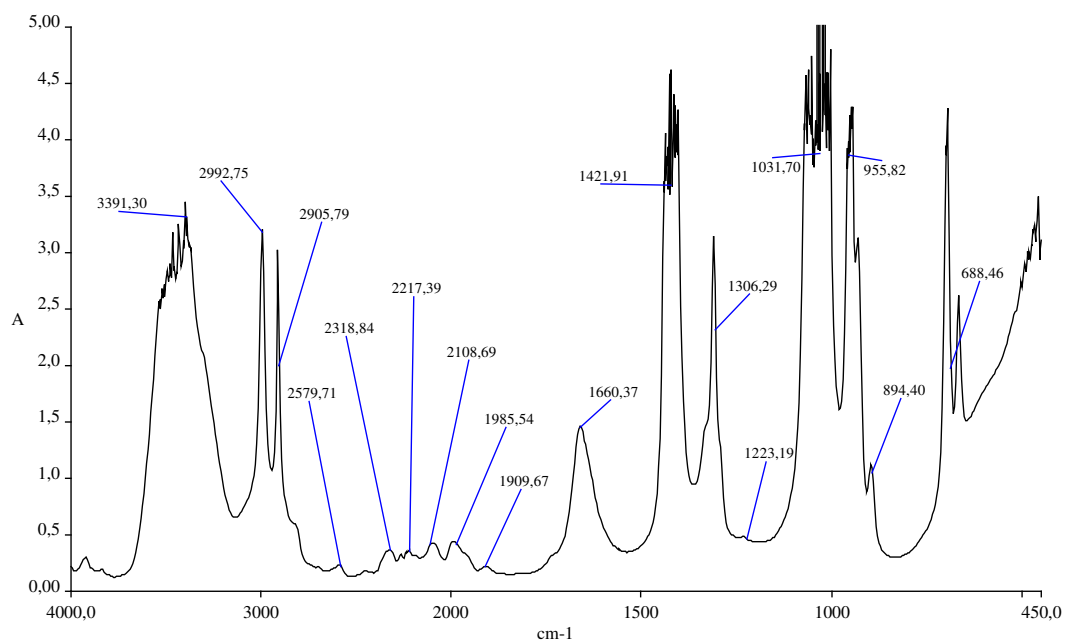


Figura 1Q - Espectro do copolímero C18 em célula selada – Solução a 2 % em DMSO

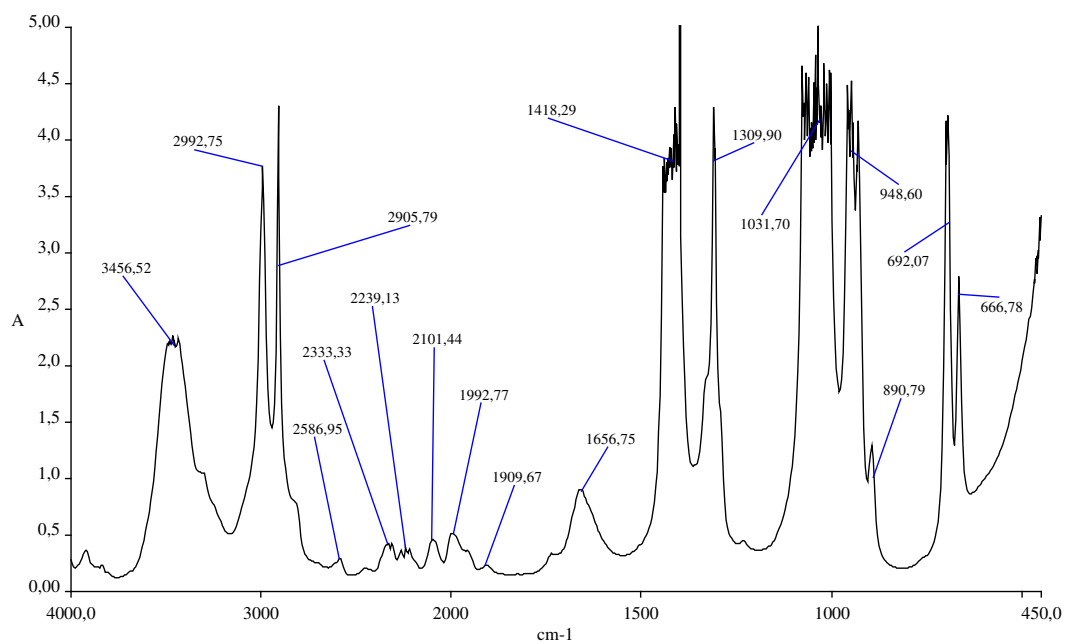


Figura 1R - Espectro do copolímero C19 em célula selada – Solução a 2 % em DMSO

## Anexo II – Curvas termogravimétricas

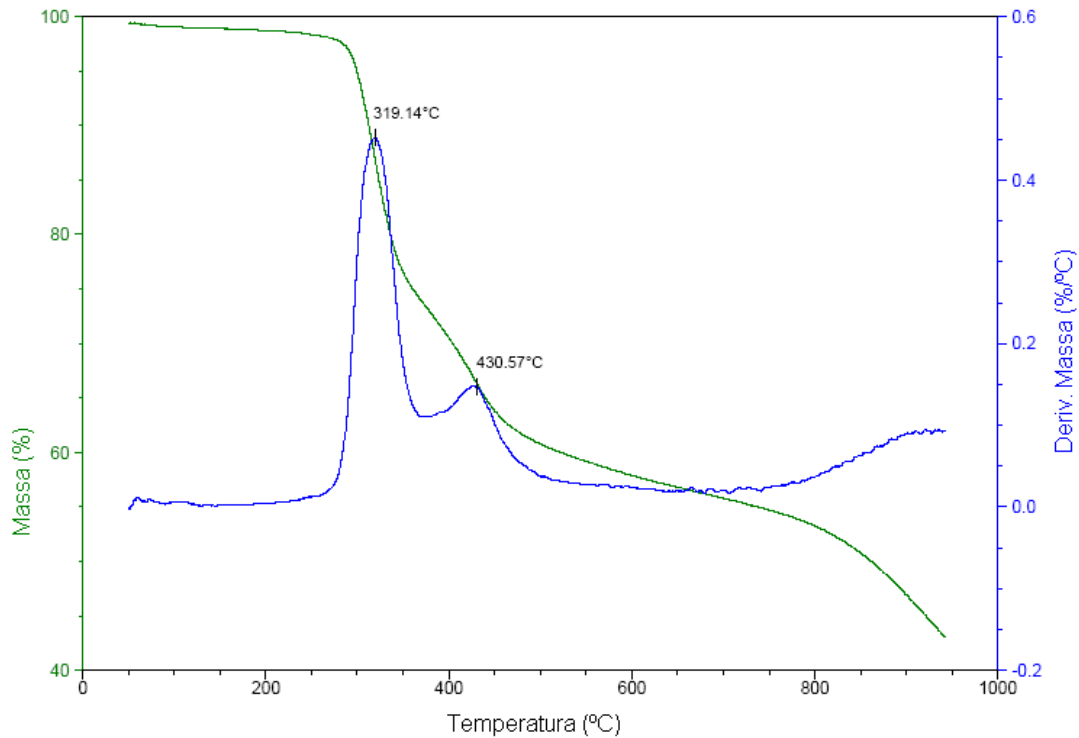


Figura 2A - Curva de TGA do copolímero C4

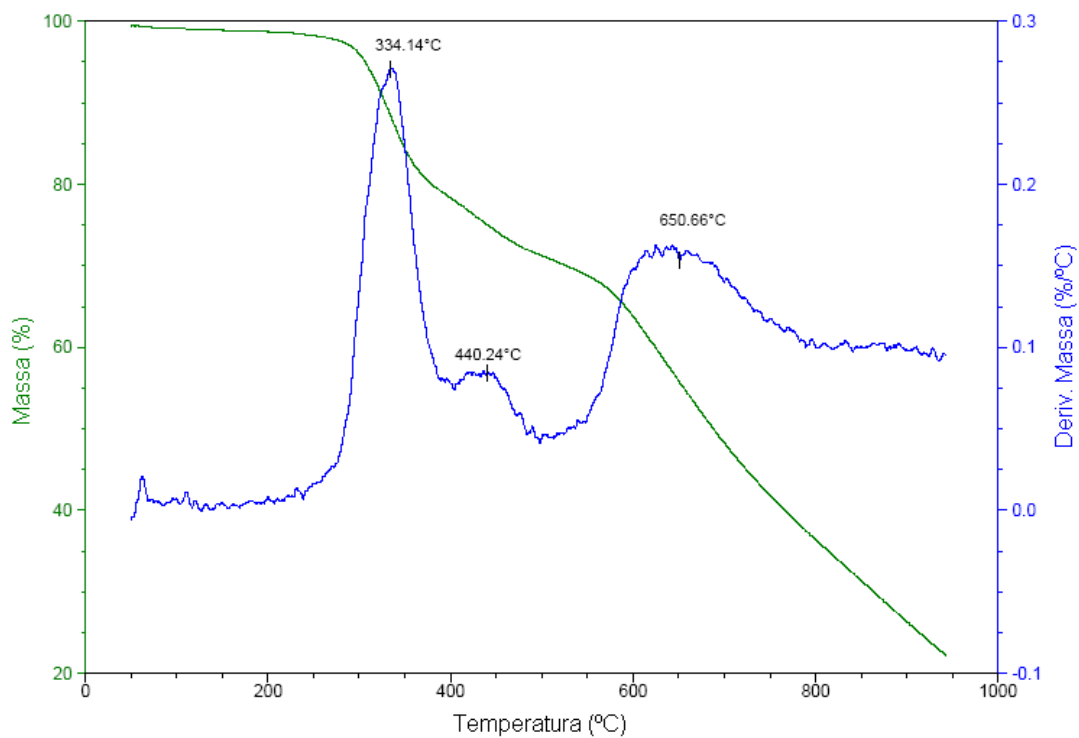


Figura 2B - Curva de TGA do copolímero C5



Figura 2C - Curva de TGA do copolímero C6

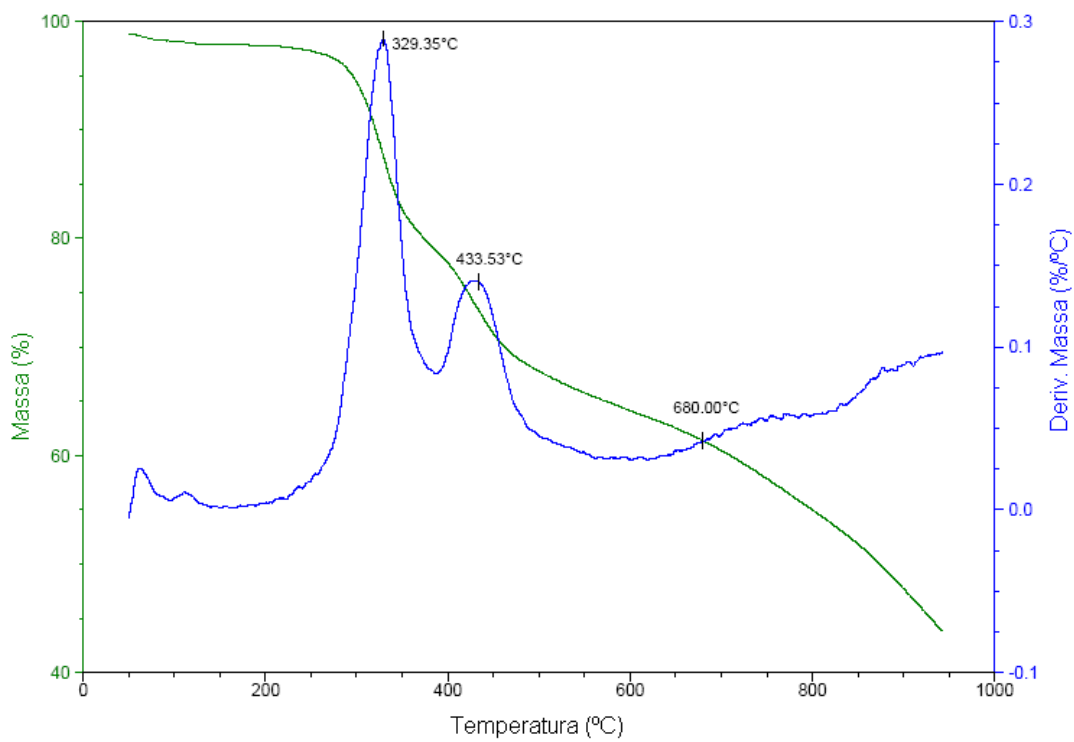


Figura 2D - Curva de TGA do copolímero C7



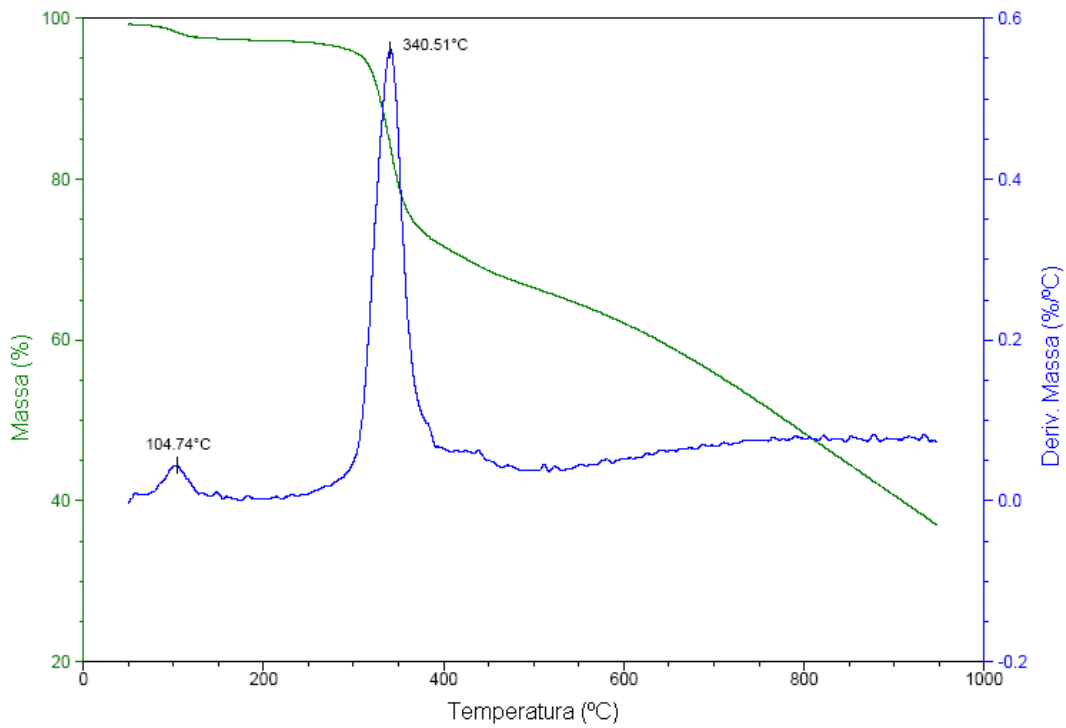


Figura 2E - Curva de TGA do copolímero S1

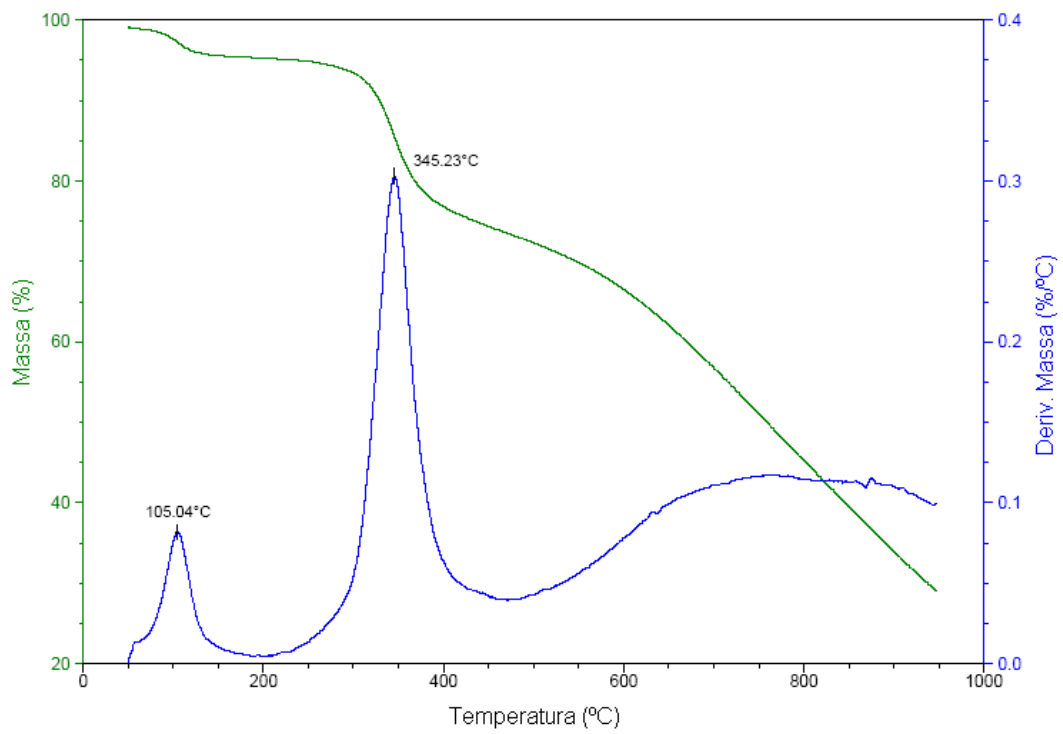


Figura 2F - Curva de TGA do copolímero S2

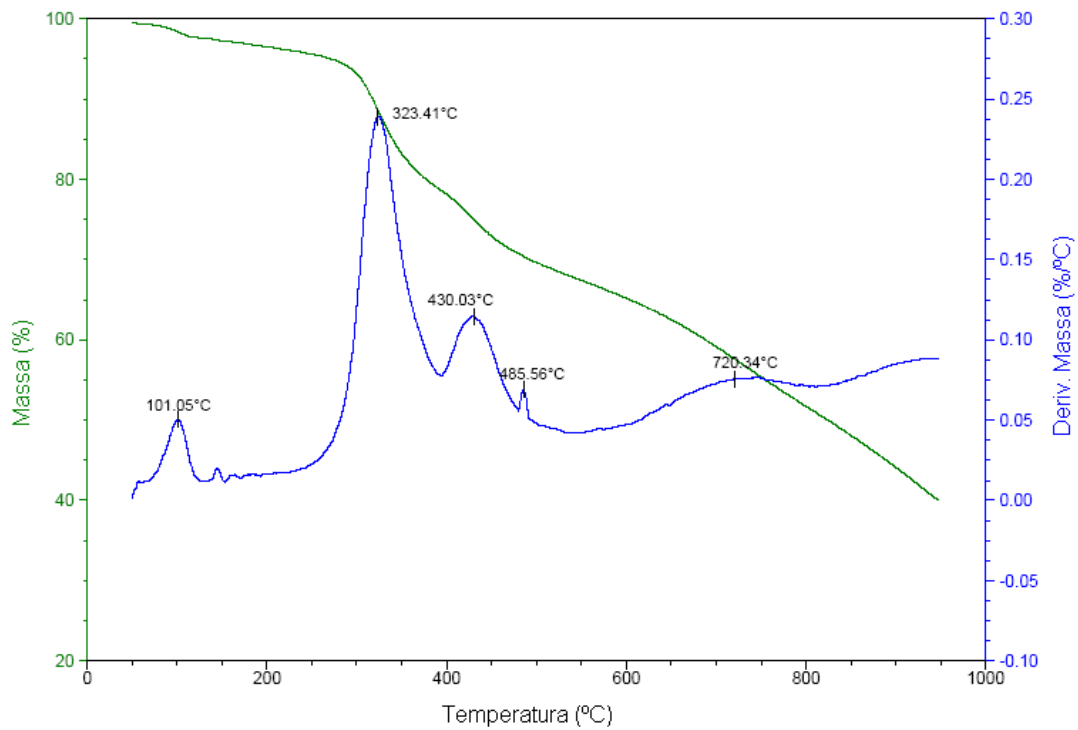


Figura 2G - Curva de TGA do copolímero S3

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)