



PEDRO MARTINS DE ALMEIDA ROLLO

**ESTUDO DA HIDRÓLISE ALCALINA DE POLIACRILONITRILA E SEU
EMPREGO NA PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS**

**CAMPINAS
2012**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

PEDRO MARTINS DE ALMEIDA ROLLO

**ESTUDO DA HIDRÓLISE ALCALINA DE POLIACRILONITRILA E SEU
EMPREGO NA PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS**

ORIENTADOR: PROF. DR. ANDRÉ LUIZ BARBOZA FORMIGA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA NA
ÁREA DE QUÍMICA INORGÂNICA.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA
POR PEDRO MARTINS DE ALMEIDA ROLLO, E ORIENTADA PELO PROF.DR. ANDRÉ LUIZ
BARBOZA FORMIGA.**

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS
2012**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

R659e Rollo, Pedro Martins de Almeida (1986-).
Estudo da hidrólise alcalina de poliacrilonitrila e seu
emprego na preparação de membranas / Pedro Martins
de Almeida Rollo. – Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: André Luiz Barboza Formiga.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química.

1. Poliacrilonitrila. 2. Funcionalização de polímeros.
3. Membranas. I. Formiga, André Luiz Barboza.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Study of the alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile and its use in the preparation of membranes

Palavras-chave em inglês:

Polyacrylonitrile
Polymer modification
Membranes

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

André Luiz Barboza Formiga [Orientador]
Luiz Claudio de Santa-Maria
Maria do Carmo Gonçalves

Data de defesa: 25/09/2012

Programa de pós-graduação: Química

“A sorrir, eu pretendo levar a vida”

Cartola / Elton Medeiros

Aos meus pais Adail de Almeida Rollo e Teresa de Jesus Martins,
que sempre apoiaram e incentivaram a realização dos meus sonhos.
A todos os meus avós, por terem sido o marco da priorização do estudo e da
formação na família, mesmo quando eles não tiveram tal oportunidade.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos professores Dr. André Luiz Barboza Formiga e Dra. Maria Isabel Felisberti, pelo incentivo ao trabalho, pelas ideias e por compartilharem ideias e conhecimentos que foram essenciais no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço à todo grupo do LQC, por colaborar diariamente com o desenvolvimento do projeto, engrandecendo o trabalho com a pluralidade de idéias e competências de todos os membros do grupo. Um agradecimento especial ao Sergio Augusto Venturinelli por todas as discussões relevantes ao trabalho e pela amizade inspiradora. Agradeço também à Suelen Sucena, ao Ricardo Ferreira e à Stella Gon-sales, por estarem presentes como colaboradores e amigos nos momentos mais necessários.

Agradeço aos integrantes do grupo GPPol, por me ajudarem a entender a intrigante natureza dos polímeros. Um agradecimento especial à Patrícia, por me instruir na preparação de membranas e por sempre estar disponível para me ajudar e discutir resultados do meu trabalho.

Por último, agradeço o corpo docente, técnico e administrativo do Instituto de Química da Unicamp, pela esforço de preservar a grandeza da instituição.

Curriculum Vitae

Formação acadêmica

01/2005 - 07/2010 Bacharel em Química com habilitação em Química Tecnológica. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas-SP, Brasil.

Formação complementar

10/2007 - 07/2008 Análise de Superfícies e suas Aplicações. Rede nBioNet, São Carlos-SP, Brasil.

Modalidade Minicurso.

Duração 40h.

10/2007 - 07/2008 Estágio em desenvolvimento de sensores cerâmicos. Robert Bosch GmbH, Corporate Research, Advanced Chemistry Research, Gerlingen-BW, Alemanha.

Modalidade Estágio no exterior.

Duração 10 meses (35 horas por semana).

Projetos de Científicos

12/2009 - 03/2010	Intercâmbio científico. Max Planck Institute, Klaus Kern - Physics Department, Stuttgart, Alemanha.
Modalidade	Estágio em pesquisa no exterior.
Duração	10 semanas.
Supervisor	Prof. Dr. Klaus Kern e Dr. Stephan Rauschenbach.
Projeto	Self assembly of non-volatile surfactants on solid surfaces.

Artigos publicados

1. S. Rauschenbach, G. Rinke, N. Malinowski, R. T. Weitz, R. Dinnerbier, N. Thontasen, Z. Deng, T. Lutz, P. M. A. Rollo, G. Costantini, L. Harnau, K. Kern. Crystalline Inverted Membranes Grown on Surfaces by Electrospray Ion Beam Deposition in Vacuum. Advanced Materials, 24:2761-2767,2012.

Recentes trabalhos em congressos

1. P. M. A. Rollo, M. I. Felisberti, A. L. B. Formiga, *Estudo da complexação do cloreto de cobre (II) diidratado ao ligante polimérico poli(acrilonitrila-co-butadieno)*, 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis, 23-26 de Maio de 2011.
2. P. M. A. Rollo, M. I. Felisberti, A. L. B. Formiga, *Funcionalização de poli(acrilonitrila) e emprego na síntese de membranas.*, 35^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 28-31 de Maio de 2012.

Resumo

Este trabalho apresenta o estudo da funcionalização do polímero poliacrilonitrila a partir da hidrólise alcalina do material em meio homogêneo e os fatores que controlam essa reação. Uma investigação sistemática foi realizada para compreender o mecanismo reacional e a dependência da concentração de base e de H_2O com a composição final do polímero modificado. Estudos espectroscópicos assistidos por cálculos teóricos permitiram concluir que ambos os fatores possuem influência na reação e que o produto formado depende do procedimento de modificação empregado. Aborda-se também como a funcionalização das cadeias poliméricas altera as propriedades físico-químicas e mecânicas do material. É evidenciado que há uma mudança na cristalinidade do material, que por sua vez altera propriedades mecânicas do mesmo. O comportamento das cadeias poliméricas em solução também sofre modificações relevantes, sendo evidenciadas por viscosimetria de soluções diluídas. Por último, utiliza-se a poliacrilonitrila hidrolisada na preparação de membranas assimétricas por inversão de fase, com o intuito de comparar as propriedades das membranas de materiais modificados com membranas de material não modificado.

Abstract

The work here reported deals with the alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile in homogeneous medium and the experimental conditions that influence the reaction. A systematic investigation of the reaction mechanism was conducted, allowing to understand the influence of the concentration of base and H₂O on the hydrolyzed product composition. Spectroscopic studies combined with theoretical calculations led to conclude that both factors have a noteworthy influence on the modified product. It is also reported an investigation on how the chemical functionalization alters the physico-chemical and mechanical properties of the material. It is noticed a significant change in the crystallinity of the material, that leads to changes on the mechanical properties for itself. The hydrodynamic properties of the polymer in solution also underwent significant changes with hydrolysis, this being evidenced by a rheological study. Lastly, hydrolyzed polyacrylonitrile was applied to membrane preparation by the method of non-solvent induced phase separation, with the intention to compare membranes of hydrolyzed materials with non-hydrolyzed ones.

Sumário

Abreviaturas, Acrônimos e Símbolos	xiv
Lista de Tabelas	xvi
Lista de Figuras	xix
1 Introdução	1
1.1 Polímeros	1
1.2 Membranas poliméricas por inversão de fases	2
1.2.1 Mecanismos de separação de fases	3
1.2.2 Influências morfológicas no emprego de membranas	6
1.3 Poliacrilonitrila	8
1.3.1 Aplicações de poliacrilonitrila	8
1.3.2 Hidrólise alcalina de poliacrilonitrila	9
1.4 Foco do trabalho	15
2 Objetivos	17
3 Parte experimental	19
3.1 Hidrólise alcalina da PAN	19

3.2	Cálculos teóricos	21
3.3	Espectroscopia no ultravioleta-visível	22
3.4	Espectroscopia no infravermelho	22
3.5	Viscosimetria de soluções diluídas	22
3.6	Difração de raios X	23
3.7	Análise dinâmico-mecânica	23
3.8	Preparação de membranas	23
3.9	Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura	24
4	Resultados e discussões	25
4.1	Mecanismo reacional	25
4.1.1	Espectroscopia no ultravioleta-visível	26
4.1.2	Espectroscopia no infravermelho	31
4.1.3	Cálculos teóricos	33
4.2	Propriedades físico-químicas e mecânicas	38
4.2.1	Propriedades de soluções de PAN/HPAN	40
4.2.2	Propriedades mecânicas	43
4.2.3	Membranas de HPAN	45
5	Conclusão	49
	Referências Bibliográficas	51

Abreviaturas, Acrônimos e Símbolos

DFT	Teoria do funcional da densidade
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difratometria de raios-x
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
η_{rel}	Viscosidade relativa
η_{sp}	Viscosidade específica
HPAN	Poliacrilonitrila hidrolisada
IV	Infravermelho
MeOH	Metanol
MF	Microfiltração
Mn	Massa molar média ponderada por número
NF	Nanofiltração
NIPS	Separação de fase induzida por não solvente
PAN	Poliacrilonitrila

RO	Osmose reversa
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
TBAOH	Hidróxido de tetrabutilamônio
TD-DFT	Teoria do funcional da densidade dependente do tempo
UF	Ultrafiltração
UV-Vis	Ultravioleta-visível

Lista de Tabelas

3.1	Razões das concentrações molares dos reagentes empregados na síntese de HPAN do primeiro conjunto de experimentos	20
3.2	Bases e solventes utilizados na funcionalização do segundo conjunto de experimentos	21
3.3	Razões das concentrações molares dos reagentes empregados na síntese de HPAN do terceiro conjunto de experimentos	21
4.1	Bandas vibracionais esperadas para a PAN e para a HPAN	31

Lista de Figuras

1.1	Diagramas ternários para separação de fase: a) rápida e b) lenta. Diagramas correspondem ao comportamento da mistura no instante que o filme de solução polimérica é submergido ($t < 1$ s). Figura adaptada da literatura ⁶	4
1.2	Morfologia de membranas preparadas por inversão de fase, a) “ <i>sponge-like</i> ” de uma membrana de poli(acetato de celulose) (Imagem do grupo da Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves, reproduzida com autorização), b) “ <i>finger-like</i> ” de uma membrana de poliacrilonitrila. .	5
1.3	Classificação de membranas frente a rejeitos de diferentes tamanhos.	7
1.4	Estrutura molecular da poliacrilonitrila (PAN)	8
1.5	Reação generalizada para hidrólise da PAN	10
1.6	Representação simplificada da hidrólise de nitrilas de baixa massa molecular. Figura adaptada da referência ²²	11
1.7	Representação simplificada da hidrólise de polinitrilas. Figura adaptada da literatura ²²	12
1.8	Complexação de segmentos polinitrílicos hidrolisados para remoção de metais pesados em solução. Figura adaptada da literatura ²⁷	15

4.1	Exemplificação da coloração de soluções de poliacrilonitrila em função do avanço da hidrólise alcalina. Estas amostras correspondem ao terceiro conjunto de experimentos apresentado na Tabela 3.3	27
4.2	Estudo cinético da hidrólise alcalina da poliacrilonitrila: (superior) Espectros obtidos a cada 45 segundos; (inferior) variação do máximo da banda observada com o tempo de reação. A reação foi realizada diretamente no equipamento e mimetizou as condições experimentais descritas na seção 3.1	29
4.3	Espectros UV-vis para soluções de PAN submetidas a hidrólise em diferentes pares base/solvente.	30
4.4	Espectros no infravermelho para a) PAN não modificada e HPAN obtidas sob diferentes razões $[CN]:[OH^-]$: b) 50:1, c) 25:1, d) 10:1, e) 1:1.	33
4.5	Espectros no infravermelho para a) PAN não modificada e HPAN obtidas sob diferentes razões $[CN]:[H_2O]$: b) 1:9, c) 1:6, d) 1:3. . .	34
4.6	Segmentos modelados para cálculo do tautômero mais estável. . . .	34
4.7	Geometria otimizada para o segmento modelo de imina conjugada, de dimensões “ n ” = 2.	35
4.8	Geometria otimizada para o segmento modelo de imina conjugada, de dimensões “ n ” = 7.	36

4.9	Espectros eletrônicos calculados por TD-DFT para segmentos idealizados de HPAN, no qual o número de anéis condensados “ n ” varia entre 2 e 10: (superior) representação da transição de maior intensidade dos seguimentos idealizados; (inferior) representação da energia da transição com o aumento da cadeia condensada.	37
4.10	Comparação de a) espectro simulado para segmento de “ n ” = 4; b) espectro experimental da amostra de [CN]:[OH ⁻] 10:1 e [CN]:[H ₂ O] 1:6	39
4.11	Experimento de viscosimetria mostrando a variação da viscosidade intrínseca $[\eta]$ com a a concentração de base utilizada. A concentração do polímero no meio manteve-se constante e portanto a evolução da esquerda para a direita está relacionada ao aumento da concentração de base.	42
4.12	Análise dinâmico mecânica (DMA) para as amostras (a) PAN e (b) HPAN [CN]:[OH ⁻] 200:1	44
4.13	Análise de difração de raios-X (DRX) para a PAN e para amostras HPAN sintetizadas em diferentes condições experimentais	45
4.14	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de membranas de PAN (a-c) e HPAN [CN]:[OH ⁻] 200:1 (d-f). a)PAN, superfície vidro; b)PAN, superfície do solvente; c)PAN, fratura; d)HPAN, superfície do vidro; e)HPAN, superfície do solvente; f)HPAN, fratura	46

Capítulo 1

Introdução

1.1 Polímeros

O surgimento de polímeros no início do século XX revolucionou a indústria de produção de bens comerciais, apresentando-se como uma alternativa a produtos naturais de alto custo de extração e processamento, como a madeira e alguns metais. O primeiro polímero sintético apresentado à comunidade científica foi a baquelite em 1909, sendo este o marco do começo do desenvolvimento de polímeros sintéticos. Durante a primeira metade do século XX, a alta demanda da indústria bélica fez com que diversos polímeros fossem descobertos e produzidos em larga escala, tais como o PVC [poli(cloreto de vinila)], PS (poliestireno) e Nylon (poliamida 6,6).¹

Foi apenas na segunda metade do século que os polímeros começaram a ser explorados com funcionalidades mais elaboradas. O avanço na compreensão das propriedades macromoleculares e nos métodos de síntese permitiu a criação de polímeros funcionais cujas aplicações se estendessem não apenas à fabricação de peças, mas também a muitas outras aplicações como revestimentos, polímeros condutores, membranas poliméricas, entre outros. Houve também um grande avanço no desenvolvi-

mento de aditivos para polímeros, tornando aplicável polímeros que apresentam um difícil processamento e/ou baixa estabilidade. Nos dias atuais, polímeros são encontrados não apenas como matéria-prima de baixo custo, mas também como especialidades, pois estes podem vir a ser produzidos com propriedades únicas e específicas para determinadas aplicações.¹

1.2 Membranas poliméricas por inversão de fases

Membranas poliméricas são estruturas finas que atuam como barreiras seletivas em fluxos de líquidos ou gases. As membranas poliméricas por inversão de fases são preparadas a partir da precipitação de um filme de solução polimérica quando este é imerso em um não solvente. Dessa maneira, obtém-se filmes poliméricos que apresentam singularidade nas características morfológicas e dimensionais.

O método de preparação de membranas por separação de fases induzida por não solvente produz membranas cuja morfologia é característica deste método empregado. Tais membranas são comumente classificadas como membranas assimétricas, pois estas apresentam morfologia não simétrica em relação à seção transversal do material. A implicação disto é que esta apresenta um comportamento anisotrópico de sua permeabilidade, ou seja, o fluxo de permeação é variável com o sentido no qual este é aplicado. Por essas razões, estas membranas são frequentemente denominadas membranas assimétricas anisotrópicas. Em geral, membranas preparadas por este método apresentam duas faces distintas, sendo uma delas densa e outra microscopicamente porosa. A face densa é responsável pela seletividade da filtração enquanto a face porosa apresenta grande impacto nas propriedades mecânicas e de

autossustentação da membrana. Algumas condições experimentais podem afetar o mecanismo de separação de fase, o que por sua vez leva a alterações na espessura dos domínios denso e poroso, levando assim a variações na performance de acordo com as condições experimentais.²

A aplicação de membranas na separação molecular apresenta diversas vantagens em relação a outros métodos de purificação. Na filtração seletiva com membranas, não é necessária mudança de fase do soluto ou do solvente, necessitando assim menos energia como em processos clássicos de destilação e fusão. Também não há a necessidade de se regenerarem partes do sistema, como é necessário na extração em fase sólida, permitindo que membranas sejam utilizadas em processos contínuos. Em suma, membranas combinam baixo custo de produção, altas seletividade e produtividade, fazendo com que sejam empregadas em muitos processos comerciais.

1.2.1 Mecanismos de separação de fases

Os aspectos termodinâmicos do processo de precipitação de uma membrana podem ser abordados com diagramas de fase ternários, conforme descrito por Strahtmann et al.³ A Figura 1.1 apresenta diagramas de fase típicos de uma coagulação de membrana. Os vértices destes diagramas representam os três componentes (polímero, solvente e não solvente) puros, enquanto qualquer outro ponto no interior do diagrama representa misturas dos componentes. Duas regiões são observadas no diagrama, uma para sistema unifásico, onde os componentes são miscíveis, e outra para sistema bifásico. O limite entre as duas regiões é denominado curva binodal, e todos os pontos no interior da curva binodal representam duas fases líquidas em equilíbrio.⁴ A linha pontilhada descreve a composição do filme na seção transversal,

no qual T é a composição do topo e B é a composição do fundo.

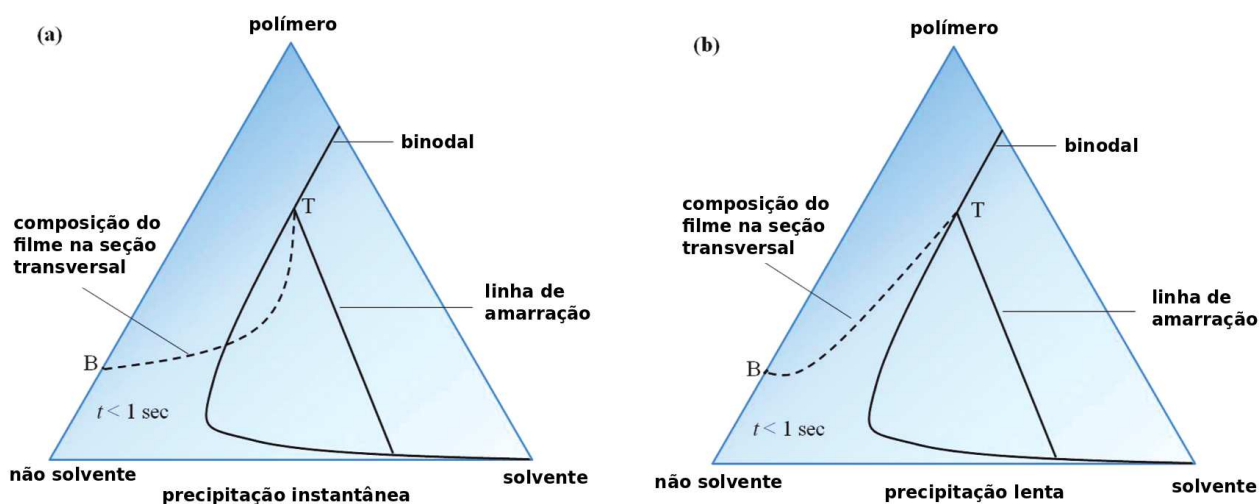


Figura 1.1: Diagramas ternários para separação de fase: a) rápida e b) lenta. Diagramas correspondem ao comportamento da mistura no instante que o filme de solução polimérica é submerso ($t < 1$ s). Figura adaptada da literatura⁶.

A Figura 1.1a representa uma típica condição experimental na qual a separação de fase é instantânea, ou seja, logo após a imersão do filme no banho de coagulação existem pontos do filme que se encontram dentro da curva binodal. A Figura 1.1b apresenta uma condição experimental na qual não há separação de fase no instante em que se dá a imersão, pois todos os pontos de composição do filme estão na região monofásica do diagrama. Com o tempo, a composição das camadas abaixo do topo do filme atravessam a curva binodal e então há a formação da membrana. Observa-se portanto que a velocidade de precipitação pode levar a dois processos de precipitação. Cada um destes processos leva a uma morfologia específica e, conseqüentemente, membranas derivadas de cada um destes processos irão se diferenciar nas propriedades mecânicas e de permeação.

A Figura 1.2 apresenta as duas morfologias esperadas para membranas preparadas por inversão de fase. A representação da Figura 1.2a é denominada morfologia

de esponja (do inglês “*sponge-like morphology*”) e é característica de preparações com baixa taxa de precipitação. A morfologia esperada para sistemas com alta taxa de precipitação apresenta vazios ocos alongados na forma de “dedos” em sua fase microporosa (Figura 1.2b), e, por esta razão, a nomenclatura em inglês desta morfologia é “*finger-like morphology*”.

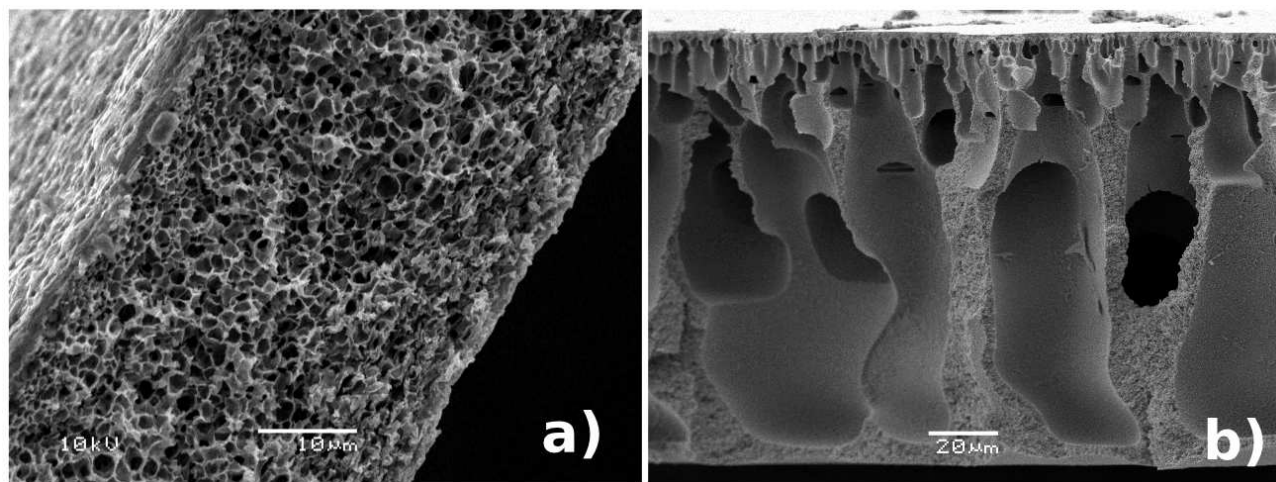


Figura 1.2: Morfologia de membranas preparadas por inversão de fase, a) “*sponge-like*” de uma membrana de poli(acetato de celulose) (Imagem do grupo da Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves, reproduzida com autorização), b) “*finger-like*” de uma membrana de poliacrilonitrila.

Diversos parâmetros experimentais afetam a taxa de coagulação, como por exemplo a escolha do polímero, do par solvente e não solvente, da temperatura do banho de coagulação, da concentração do polímero na solução polimérica, entre outros.^{2,5,6} A abordagem de Strahtmann et al.³ permitiu o desenvolvimento de modelos matemáticos para descrever a termodinâmica e a cinética de separação de fase. Estes modelos levam em conta diversos fatores como a velocidade de difusão dos componentes, o efeito da viscosidade do meio, parâmetros de interação entre os componentes e outros fatores.^{7–10} Tais modelos conseguem descrever satisfatoriamente a influência de parâmetros experimentais no mecanismo de separação de fase, permi-

tindo o planejamento de membranas com propriedades específicas.

1.2.2 Influências morfológicas no emprego de membranas

Membranas poliméricas são versáteis quanto à modulação das propriedades de permeação, permitindo seu emprego na retenção de rejeitos de diversos tamanhos, estando estes na escala entre ângstroms a micrômetros. A morfologia das membranas apresenta grande influência na performance da membrana e é, em grande parte, determinante na faixa de tamanho de retenção do material. De modo prático, quanto maior e mais densa a porção não porosa da membrana, menor o rejeito que esta é capaz de reter. Entretanto, tais características também levam a uma redução do fluxo máximo de solvente pela membrana, elevando o custo da separação. Uma separação eficaz é aquela cujo rejeito está no limiar de tamanho de retenção da membrana, pois assim esta maximiza o fluxo de solvente sem comprometer a retenção do rejeito.^{2,11}

Comparando membranas de um mesmo material, sendo uma delas obtida com processo de precipitação rápido e outro de precipitação lento, observa-se que, em geral, membranas do tipo “*sponge-like*” apresentam menores fluxos de solvente e maior taxa de rejeição do que as membranas do tipo “*finger-like*”. A explicação reside no fato de que membranas esponjosas apresentam, na maior parte das vezes, a porção não porosa mais densa e espessa, sendo isto advindo de uma precipitação lenta.^{2,11}

O processo de purificação com membranas recebe uma denominação de acordo com o tamanho e classe de seu rejeito. As designações mais frequentes são: filtração de partículas macroscópicas, para rejeitos superiores a 1 μm ; microfiltração (MF) para rejeitos micrométricos e submicrométricos; ultrafiltração (UF) para rejeitos en-

tre 5 e 500 nm; nanofiltração (NF) para rejeitos de até poucos nanômetros; osmose reversa (RO) para rejeitos subnanométricos; pervaporação para separação de solventes. É importante destacar que na separação de partículas acima de 1 nm, a separação se dá majoritariamente pela exclusão de tamanho do rejeito, ou seja, partículas são retidas por serem maiores que os poros da face densa da membrana. Entretanto, na osmose reversa e na pervaporação, a natureza das interações químicas entre a membrana, o filtrado e o retido serão determinantes no desempenho da mesma, ou seja, a membrana apresentará bom desempenho se tiver alta afinidade pelo solvente e baixa afinidade pelo rejeito.^{2,11} A Figura 1.3 ilustra os diversos tipos de filtração e associa a eles rejeitos clássicos da indústria química.

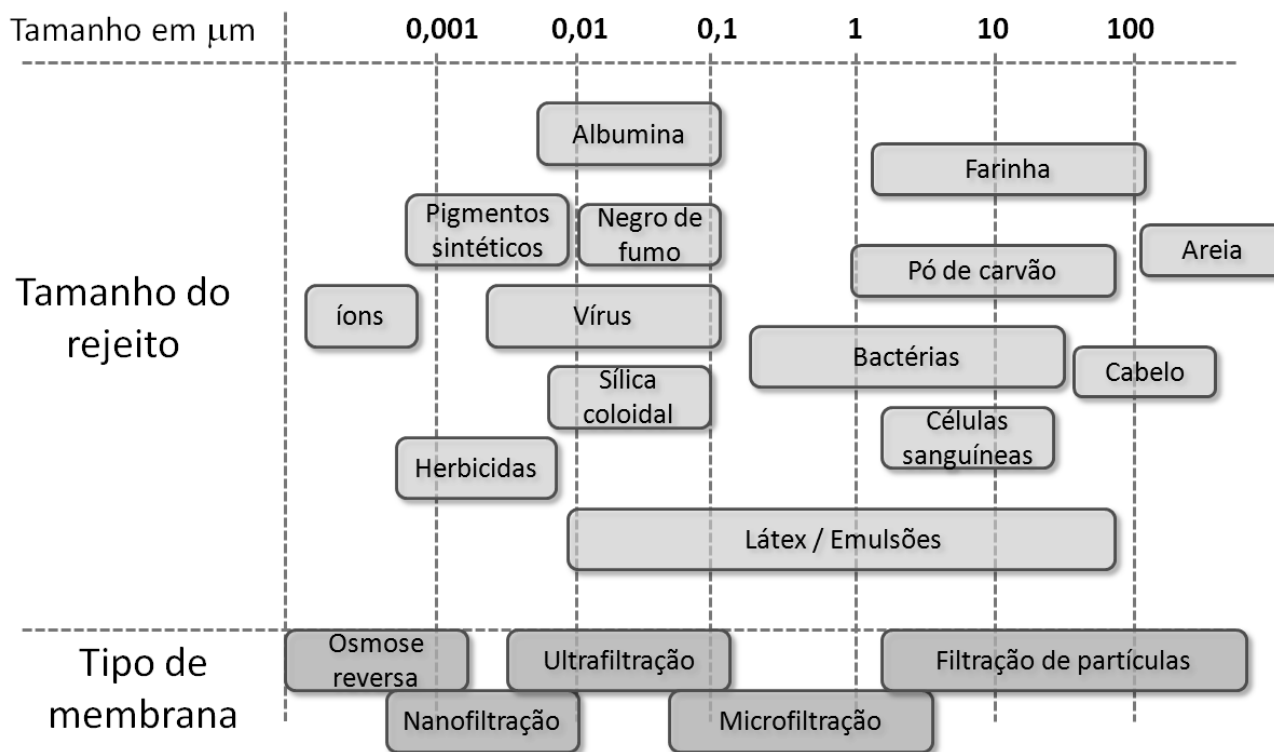


Figura 1.3: Classificação de membranas frente a rejeitos de diferentes tamanhos.

1.3 Poliacrilonitrila

O homopolímero poliacrilonitrila (PAN) é um polímero sintético de fórmula mínima $(C_3H_3N)_n$, cujo método mais usual de preparação é a polimerização radicalar. Apesar de ser considerada um termoplástico, a poliacrilonitrila não é usualmente termoprocessada, pois esta é semicristalina e apresenta ponto de fusão ($\sim 315\text{ }^\circ\text{C}$) acima da temperatura de degradação térmica do material ($\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$). Portanto, o método mais comum de processamento da poliacrilonitrila é através de soluções em solventes orgânicos polares como N,N-dimetilformamida (DMF) e dimetilsulfóxido (DMSO).¹²

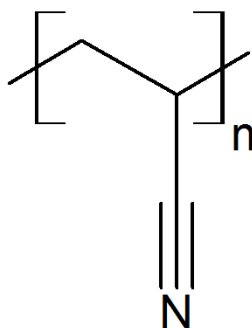


Figura 1.4: Estrutura molecular da poliacrilonitrila (PAN)

1.3.1 Aplicações de poliacrilonitrila

A poliacrilonitrila é um polímero frágil que, em decorrência da baixa estabilidade dimensional, é utilizado muitas vezes na forma de fibras, sendo estas denominadas fibras acrílicas. Tais fibras são preparadas a partir de soluções de PAN que são submetidas a fiação seca (“*dry-spinning*”) ou fiação úmida (“*wet-spinning*”). As fibras acrílicas são amplamente empregadas na produção de tecidos para meias, luvas, aga-

salhos e estofados, pois são hipoalergênicas, apresentam toque agradável e apresentam elevada afinidade por pigmentos.¹³ As fibras de PAN também são precursoras na síntese de fibras de carbono, processo no qual a fibra de PAN é aquecida a aproximadamente 250 °C em atmosfera oxidante e posteriormente submetida a 1000 °C em atmosfera inerte, dando origem a fibras de carbono de alta qualidade que são por sua vez aplicadas como carga de reforço em diversos setores de produção.¹⁴

O homopolímero poliacrilonitrila é também vastamente empregado na síntese de membranas para aplicações industriais. Membranas de poliacrilonitrila apresentam alta permeabilidade a soluções aquosas devido à alta polaridade da interface, permitindo a utilização deste material em sistemas de tratamento de água e dessalinização.^{15–18} Ao mesmo tempo, este material é resistente a quase todos os solventes orgânicos, sendo empregado assim na pervaporação de diversos sistemas binários, como por exemplo a separação etanol/água.^{16,19}

Membranas de PAN são versáteis frente à modulação de suas propriedades como tamanho de poro e permeabilidade, fazendo com que a aplicação de membranas de PAN contemple microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e pervaporação.⁶ O método mais comum de preparação de membranas de PAN é a separação de fase induzida por não solvente, estando estas na forma de filmes ou de membranas tubulares.

1.3.2 Hidrólise alcalina de poliacrilonitrila

A funcionalidade nitrila apresenta reatividade frente a diversos reagentes, o que torna o polímero poliacrilonitrila passível de funcionalização química. Diversas modificações químicas de PAN estão relatadas na literatura, como por exemplo a

hidrólise alcalina, hidratação ácida, cicloadição,²⁰ pirólise,¹⁴ adição nucleofílica, etc.^{21,22} Dessa maneira, diversas funcionalidades podem ser inseridas na poliacrilonitrila, alterando e agregando novas propriedades ao material.

A hidrólise alcalina de poliacrilonitrila consiste em converter as nitrilas em outras funcionalidades a partir do emprego de uma base. De maneira simplificada, a poliacrilonitrila hidrolisada (HPAN) apresenta nitrilas, amidas, carboxilatos e iminas conjugadas, sendo que a razão entre as unidades de repetição está associada ao procedimento de hidrólise. A Figura 1.5 apresenta a reação global simplificada de hidrólise alcalina.

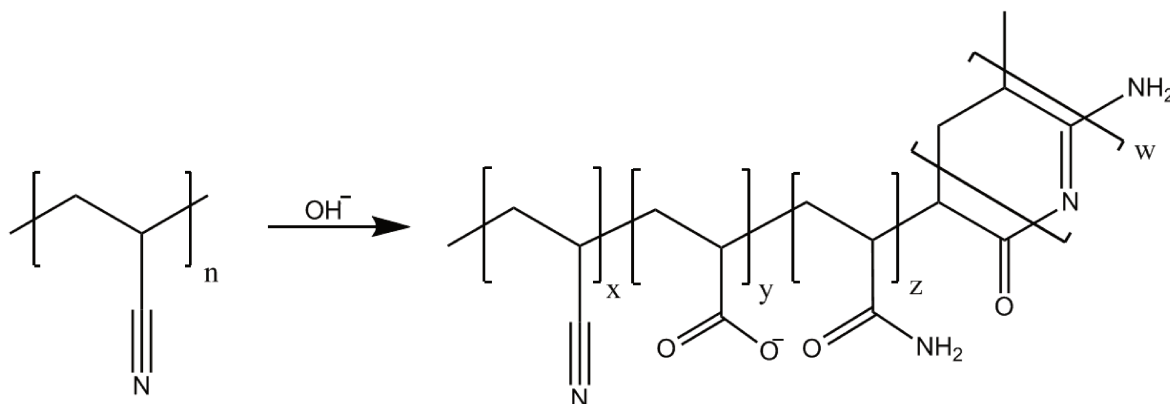


Figura 1.5: Reação generalizada para hidrólise da PAN

Para compreender o mecanismo reacional e as influências do procedimento de hidrólise na composição do produto, é necessário entender primeiramente a hidrólise alcalina de mononitrilas de baixa massa molar, pois esta se assemelha à hidrólise da PAN. Ambos os mecanismos podem ser interpretados como uma reação sequencial em duas etapas, no qual a primeira etapa de hidrólise consiste na formação de um grupo amida pela catálise por hidroxilas no meio reacional, e a segunda referente à

conversão da amida em um grupo carboxílico, mas desta vez pela reação com uma hidroxila e não apenas catálise.^{23–28} O mecanismo para nitrilas de baixa massa molar pode ser visualizado na Figura 1.6.

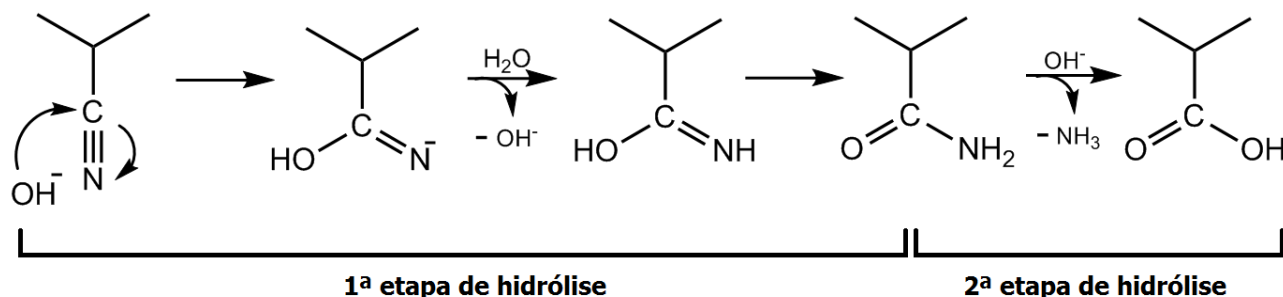


Figura 1.6: Representação simplificada da hidrólise de nitrilas de baixa massa molecular. Figura adaptada da referência²².

Para a poliacrilonitrila, o mecanismo é mais complexo devido à presença de grupos ciano em posições relativas 1,3, conforme observado na Figura 1.7. Durante a primeira etapa de hidrólise, o nitrogênio está carregado negativamente e pode iniciar a polimerização de uma cadeia paralela (etapa 1 → 2 da Figura 1.7), dando origem a segmentos conjugados de configuração $(-N=C-)_n$ e extensão “ n ”.^{23–25} Esta polimerização lateral é terminada, segundo o mecanismo proposto (etapa 2 → 3), pelo ataque nucleofílico do nitrogênio negativamente carregado ao hidrogênio do solvente, sendo neste caso H_2O . O produto desta etapa então sofre tautomerização (etapa 3 → 4), terminando assim a primeira etapa de hidrólise.

A segunda metade do mecanismo apresentado diz respeito à hidrólise alcalina do produto formado na primeira etapa. As iminas conjugadas são passíveis de hidrólise e portanto haverá conversão destas iminas em outros grupos funcionais se o meio estiver ainda básico. As etapas 4 → 10 mostram como as iminas formadas no início da reação dão origem a diversos grupos funcionais como carboxilatos, amidas e ami-

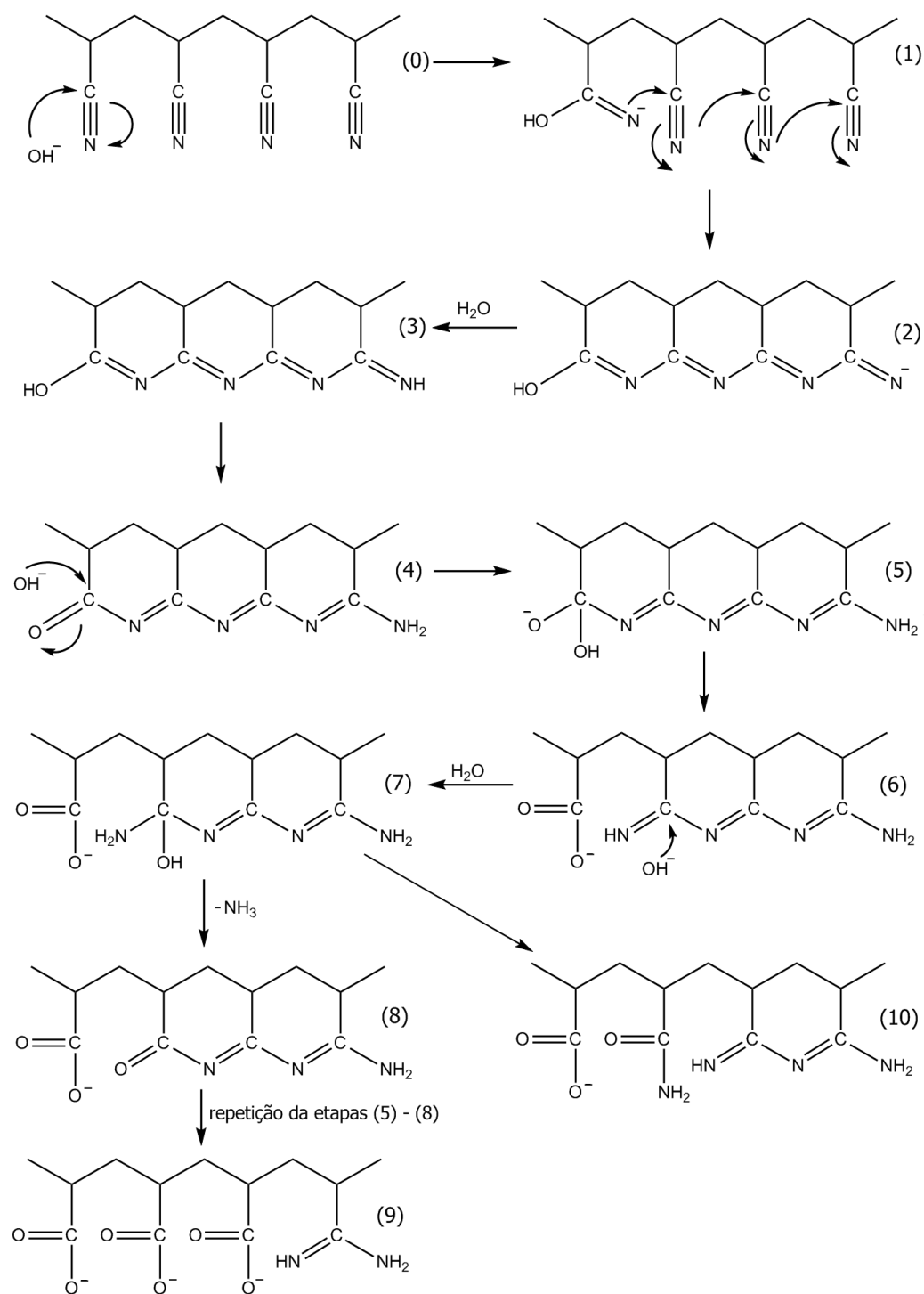


Figura 1.7: Representação simplificada da hidrólise de polinitrilas. Figura adaptada da literatura ²².

dinas.^{23–25}

Com a hidrólise alcalina da PAN, há alterações em todas as propriedades da macromolécula, sendo estas alterações tão mais intensas quanto maior o grau de modificação do polímero. Isto significa que condições experimentais que levem a um baixo grau de hidrólise resultarão em um polímero com baixa conversão de nitrilas em outros grupos funcionais, gerando macromoléculas cujas propriedades se assemelham às propriedades da PAN e, portanto, podem ser aplicados de maneira semelhante. Por outro lado, altos graus de modificação levarão a um material com baixa incidência de nitrilas e alta incidência de outros grupos funcionais, fazendo com que este apresente características diferentes e, assim, aplicações distintas da PAN.

O grau de hidrólise e a composição do polímero estão diretamente relacionados com as condições experimentais sobre as quais a hidrólise é conduzida. Considerando que a hidrólise consiste em diversas etapas de reação subsequentes e que cada etapa apresenta características cinéticas e termodinâmicas específicas, parâmetros experimentais como temperatura, tempo de reação e concentração dos reagentes apresentarão influência na composição do produto.^{21,23–25,29,30}

A reação de hidrólise alcalina pode ser realizada em meio heterogêneo ou em meio homogêneo. A reação em meio heterogêneo consiste na suspensão de poli-acrilonitrila em solução alcalina, o que resulta em uma funcionalização majoritariamente superficial, pois os reagentes estão em fases distintas. A reação em meio homogêneo, por sua vez, consiste na solubilização da PAN em solvente orgânico e posterior adição de solução básica, levando a um produto hidrolisado por igual. Existem ainda diferenças no produto formado de acordo com o método de hidrólise

devido às diferenças na liberdade conformacional que as cadeias podem assumir em cada um dos métodos. Hidrólise em meio homogêneo tende a formar iminas conjugadas em maior concentração e maior extensão de conjugação, enquanto a hidrólise em meio heterogêneo leva a uma incidência mais pronunciada de amidas e carboxilatos.

A preparação de membranas de poliacrilonitrila hidrolisada (HPAN) está descrita em trabalhos da literatura,^{15,26,31-33} sendo estas em sua totalidade preparadas por hidrólise em meio heterogêneo de membranas de PAN. Consta na literatura que a hidrólise da membrana leva a um aumento significativo na resistência a solventes orgânicos e diminui o intumescimento do polímero, permitindo, assim, a preparação de membranas com poros reduzidos e/ou seletivos.^{15,26,31-33} Este efeito está associado à presença de diferentes grupos funcionais com distintas afinidades por solvente, o que por sua vez abaixa a afinidade da cadeia polimérica como um todo por diversos solventes. Dessa maneira, as membranas de HPAN podem ser aplicadas também a purificação de meios que contêm solventes clássicos para PAN.

Deng et al²⁹ exploraram as propriedades coordenantes das iminas conjugadas formadas na hidrólise alcalina de um copolímero de acrilonitrila (93%) e álcool vinílico (7%). As membranas sintetizadas a partir deste material foram capazes de remover metais pesados de águas contaminadas através de coordenação dos metais na estrutura polimérica. A Figura 1.8 ilustra o princípio explorado para a aplicação deste material como agente descontaminante.

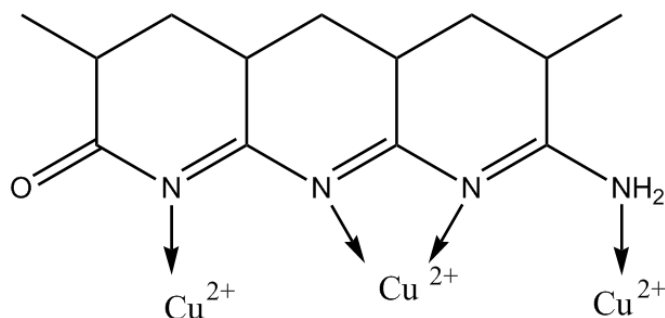


Figura 1.8: Complexação de segmentos polinitrídicos hidrolisados para remoção de metais pesados em solução. Figura adaptada da literatura²⁷.

1.4 Foco do trabalho

A literatura científica acerca da hidrólise alcalina da poliacrilonitrila apresenta lacunas na compreensão de produtos gerados com baixo grau de hidrólise. Os trabalhos com hidrólise em meio homogêneo abordam apenas altos graus de hidrólise e não descrevem como a hidrólise alcalina altera propriedades físico-químicas e mecânicas do polímero. Estes trabalhos abordaram apenas a compreensão do mecanismo reacional e não exploraram a aplicação da HPAN na preparação de fibras e membranas. Os trabalhos com hidrólise em meio heterogêneo, por sua vez, abordaram apenas a questão prática de melhoria de propriedades, sem que uma discussão profunda acerca da composição fosse feita. Muitas das melhorias observadas foram atribuídas à presença de iminas conjugadas, entretanto o método de preparação utilizado não necessariamente é o mais adequado para se obter cadeias com alta incidência de iminas e/ou iminas com grandes extensões de conjugação.

Este trabalho abordou a hidrólise alcalina de poliacrilonitrila em meio homogêneo e estudou sistematicamente os fatores experimentais que determinam a composição química do material modificado. Focaram-se reações que levassem a uma

pequena extensão de modificação, pois se desejava obter produtos passíveis das mesmas aplicações da PAN não modificada. Investigou-se também como a hidrólise alcalina altera o comportamento mecânico e a cristalinidade de filmes do material. Por último, membranas de HPAN foram preparadas por inversão de fase e investigadas comparativamente com membranas de material não modificado.

Capítulo 2

Objetivos

Este trabalho tem como objetivo abordar sistematicamente a funcionalização da poliacrilonitrila (PAN) através da hidrólise alcalina em meio homogêneo. Para tal finalidade, investiga-se como os parâmetros experimentais afetam a composição do material funcionalizado através da caracterização por técnicas de espectroscopia vibracional e eletrônica assistidas por estudos teóricos por TD-DFT (*teoria da funcional da densidade dependente do tempo*) de amostras sintetizadas em diferentes condições.

Outro objetivo deste projeto é estudar como a funcionalização da PAN altera suas propriedades macroscópicas e/ou macromoleculares. Mudanças significativas na cristalinidade do material, no comportamento mecânico de filmes do polímero e da viscosidade de soluções diluídas foram investigadas através de técnicas como difração de raios-X (DRX), análise dinâmico mecânica (DMA) e viscosimetria de soluções diluídas.

Por fim, este trabalho tem como foco sintetizar membranas assimétricas de poliacrilonitrila hidrolisada (HPAN) a partir do método de inversão de fase induzida por

não solvente (NIPS). Tais membranas serão caracterizadas quanto à morfologia por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e comparadas com membranas de PAN já reportadas na literatura.

Capítulo 3

Parte experimental

3.1 Hidrólise alcalina da PAN

O procedimento para a hidrólise alcalina da PAN foi conduzido em meio homogêneo, conforme retratado por Sanli et al.³⁰ Este procedimento consiste em solubilizar o polímero em um solvente orgânico e realizar a hidrólise alcalina a quente pela adição de uma solução aquosa de base. Com o intuito de compreender e otimizar o método de obtenção de polímeros com alto grau de sequências conjugadas, foram realizados doze experimentos nos quais foram variadas apenas as quantidades de água e hidróxido de sódio, mantendo constante a massa de polímero, o solvente utilizado, o tempo de reação e a temperatura. Estes experimentos compõem o primeiro conjunto de reações.

Para a síntese foram solubilizados 0,1 g de PAN ($M_n = 150000$ Aldrich) em 25 mL de N,N-dimetilformamida (99,8% Synth) em um balão de fundo redondo de 100 mL em banho de silicone a 90 °C. Uma vez que o polímero foi totalmente solubilizado e o meio se encontrava homogêneo, foram adicionados gota-a-gota a solução aquosa de NaOH (99% Merck) e a reação prosseguiu por um período de uma hora.

Tabela 3.1: Razões das concentrações molares dos reagentes empregados na síntese de HPAN do primeiro conjunto de experimentos

Nº experimento	[CN]:[OH ⁻]	m _{NaOH} / mg	[CN]:[H ₂ O]	V _{H₂O} / mL
1	1:1	0,0766	1:3	0,100
2	1:1	0,0766	1:6	0,200
3	1:1	0,0766	1:9	0,300
4	10:1	0,0076	1:3	0,100
5	10:1	0,0076	1:6	0,200
6	10:1	0,0076	1:9	0,300
7	25:1	0,0030	1:3	0,100
8	25:1	0,0030	1:6	0,200
9	25:1	0,0030	1:9	0,300
10	50:1	0,0015	1:3	0,100
11	50:1	0,0015	1:6	0,200
12	50:1	0,0015	1:9	0,300

Após este período, o sistema foi retirado do aquecimento e o polímero foi precipitado pelo gotejamento lento de isopropanol no meio. Por fim, o polímero foi filtrado a vácuo e seguido de secagem por 48 horas a 50 °C em estufa a vácuo. As razões de concentração de água e de base utilizadas nos doze experimentos podem ser observadas na Tabela 3.1.

Um segundo conjunto de experimentos foi realizado com a finalidade de observar o efeito do solvente e da base no produto final. Foram realizados também quatro experimentos na mesma condição, variando-se apenas o par base e solvente. Os pares utilizados foram NaOH/H₂O, NaOH/metanol, hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH)/H₂O e hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH)/metanol, conforme apresentado na Tabela 3.2. Neste estudo manteve-se o tempo de reação de uma hora, 90 °C e a relação entre unidades monoméricas e base [CN]:[OH⁻] de 25:1.

Por último, um terceiro conjunto com cinco experimentos foi realizado para estudar mudanças nas propriedades físico-químicas do material. Neste conjunto de experimentos, foi variado apenas o volume adicionado de uma solução de NaOH 1

Tabela 3.2: Bases e solventes utilizados na funcionalização do segundo conjunto de experimentos

Nº experimento	Base	Solvente
1	NaOH	H ₂ O
2	TBAOH	H ₂ O
3	NaOH	Metanol
4	TBAOH	Metanol

Tabela 3.3: Razões das concentrações molares dos reagentes empregados na síntese de HPAN do terceiro conjunto de experimentos

Nº experimento	[CN]:[OH ⁻]
1	25:1
2	50:1
3	100:1
4	200:1
5	400:1

mol.L⁻¹. As razões molares entre nitrilas e hidroxilas utilizadas nestes experimentos ([CN]:[OH⁻]) foram: 400:1, 200:1, 100:1, 50:1 e 25:1. Outra modificação no procedimento foi o aumento para 1 g de PAN empregada na síntese e do uso de 50 mL de solvente N,N-dimetilformamida. Estes últimos produtos obtidos foram utilizados na caracterização por difração de raios X, viscosimetria de soluções diluídas, análise dinâmico mecânica (DMA) e na síntese de membranas.

3.2 Cálculos teóricos

Os cálculos teóricos utilizados neste trabalho foram realizados por DFT (*Density Functional Theory*) para a otimização da geometria de segmentos conjugados formados pela hidrólise alcalina da PAN. As otimizações de geometria foram realizadas com o software GAMESS³⁴ com um critério de convergência de 10⁻⁴ a.u. em um algoritmo de gradiente conjugado. O conjunto de funções de base utilizado foi 6-31G e o funcional empregado foi B3LYP. Os espectros teóricos foram obtidos por

TD-DFT (*Time Dependent Density Functional Theory*) no mesmo nível de cálculo e com o emprego de trinta estados.^{35–37}

3.3 Espectroscopia no ultravioleta-visível

Com a finalidade de acompanhar a reação por espectroscopia no ultravioleta-visível, a reação foi conduzida sob agitação e aquecimento (90 °C) dentro de uma cubeta de quartzo de caminho ótico de 1cm (modo cinético). Dessa maneira, foram obtidos espectros eletrônicos na faixa de 200 até 1100 nm a cada 45 segundos de reação, permitindo assim acompanhar as mudanças no espectro eletrônico com o tempo de reação. Este estudo foi realizado no espectrofotômetro Agilent HP 8453 que conta com detector de arranjo de diodos e resolução de 1 nm.

3.4 Espectroscopia no infravermelho

As análises por espectroscopia no infravermelho foram realizadas através da técnica de pastilhas de KBr, com a razão mássica entre amostra e KBr de 1:100, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução espectral de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 espectros. O equipamento utilizado foi Bomen MB102.

3.5 Viscosimetria de soluções diluídas

Medidas viscosimétricas de soluções diluídas de PAN e HPAN foram realizadas em viscosímetro de Cannon-Fensk de nº100 em banho termostatzado a $25,0 \pm 0,1$ °C. As soluções poliméricas de PAN e HPAN foram preparadas com o auxílio de

micropipetas em balão volumétrico de 10,00 mL e em concentração $0,40 \text{ g.dL}^{-1}$ em DMF. O tempo de escoamento das soluções foi determinado com o emprego de um cronômetro manual, em triplicata.

3.6 Difração de raios X

As análises de difração de raios X de amostras poliméricas na forma de filme foram realizadas no equipamento XRD-7000, varrendo-se de 10° à 40° com velocidade de varredura de $0,5^\circ \text{s}^{-1}$. O comprimento de onda da radiação utilizada foi $1,5406 \text{ \AA}$.

3.7 Análise dinâmico-mecânica

Análises dinâmico-mecânicas (DMA) de filmes poliméricos foram realizadas no equipamento Rheometric Scientific DMTA V. As análises foram realizadas no intervalo de temperatura entre -100 e 250°C , taxa de aquecimento de $2^\circ \text{C min}^{-1}$, com frequência de oscilação de 1 Hz e amplitude de deformação de $0,02\%$.

3.8 Preparação de membranas

As membranas foram preparadas pelo método de separação de fases induzida por não solvente (NIPS, do inglês “*non-solvent induced phase separation*”). Primeiramente dissolveu-se o polímero que constituirá a membrana em N,N-dimetilformamida, e obteve-se assim uma solução polimérica cuja concentração mássica era 12% . Em seguida, com ajuda de uma bagueta, aplicou-se o polímero sobre uma placa lisa de vidro, formando um filme cuja espessura foi controlada por um fio de níquel-

cromo de espessura nominal de 200 μm preso à placa de vidro. Logo em seguida, a placa de vidro foi submergida rapidamente em um banho de água desionizada, precipitando o polímero na forma de uma membrana. Esta, por sua vez, foi mantida no banho de não solvente por 24 horas para que a troca de solvente e não solvente na matriz polimérica fosse total. Por último, as membranas foram armazenadas em banho de água desionizada, para que se evitasse a secagem do material.^{6,38}

3.9 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura

As micrografias apresentadas neste trabalho foram feitas a partir das membranas metalizadas com liga ouro/paládio por 250 segundos. O equipamento utilizado foi JEOL JSM 6360 LV, e as análises foram feitas com energia do feixe de 5 kV com detector de elétrons secundários.

Capítulo 4

Resultados e discussões

4.1 Mecanismo reacional

Analizando o mecanismo proposto na seção 1.3.2, pode-se afirmar que a composição química da cadeia, i.e. a razão entre unidades de repetição varia com a extensão da modificação. Isto se dá ao fato de que a hidrólise acontece em duas etapas sequenciais, na qual a hidroxila é o reagente iniciador. Sendo assim, o emprego de baixas concentrações de base favorece a formação de iminas conjugadas, pois estas são o produto da primeira etapa de reação e apresentam menor probabilidade de sofrer hidrólise devido às baixas concentrações de hidroxilas e ao consumo das mesmas nesta etapa. Portanto, segundo o mecanismo proposto na literatura, espera-se que o produto apresente maior incidência de iminas do que de grupos carboxilatos.

Pode-se afirmar ainda, baseado no mecanismo da Figura 1.7, que a escolha da base e dos solventes presentes no meio alterariam a extensão da conjugação lateral, ou seja, mudando a base e os solventes, seriam obtidas sequências conjugadas de maior ou menor “ n ”. Esta afirmação se baseia na etapa de terminação (etapa 2 $\rightarrow$ 3), pois a estabilização da carga no nitrogênio é dependente do contra íon da base e

o ataque nucleofílico deste nitrogênio no hidrogênio do solvente prótico depende da acidez e da concentração do mesmo. Sendo assim, espera-se que a natureza dos reagentes interfira na probabilidade de terminação da conjugação lateral, influenciando a extensão da conjugação. A extensão de sistemas conjugados é facilmente estudada por espectroscopia eletrônica devido à relação entre a energia da transição $\pi - \pi^*$ e o tamanho da conjugação.

O interesse maior deste projeto reside na obtenção de HPAN com baixo grau de modificação, pois é interessante manter as características do material de partida que possibilitam o seu emprego como membranas. Deseja-se também que se formem preferencialmente iminas conjugadas na funcionalização, pois estas são responsáveis pelo aumento da seletividade da membrana devido à diminuição do tamanho de poro devido à mudanças na polaridade da superfície do material. As iminas ainda apresentam propriedades coordenantes que podem ser exploradas como sequestrantes de metais pesados em soluções aquosas.

Para se obter um grau de modificação adequado para a síntese de membranas, foi realizado um estudo espectroscópico dos experimentos retratados na Tabela 3.1, na seção 3.1. Estes experimentos permitiram avaliar o efeito de concentração de base e de H_2O na estrutura química dos produtos formados. As conclusões deste estudo estão descritas adiante nesta seção.

4.1.1 Espectroscopia no ultravioleta-visível

A espectroscopia no ultravioleta-visível permite a avaliação do sistema em estudo, pois o grupo imina conjugada é um grupo cromóforo devido à transição $\pi - \pi^*$ característica de sistemas conjugados. Sendo assim, a absorbância total do sistema está

relacionada ao número de incidências deste grupo funcional na cadeia, enquanto os valores de energia desta transição estão associados ao tamanho da sequência conjugada (“ n ”). A Figura 4.1 exemplifica a coloração de soluções de PAN com a hidrólise devido a inserção de grupos cromóforos.

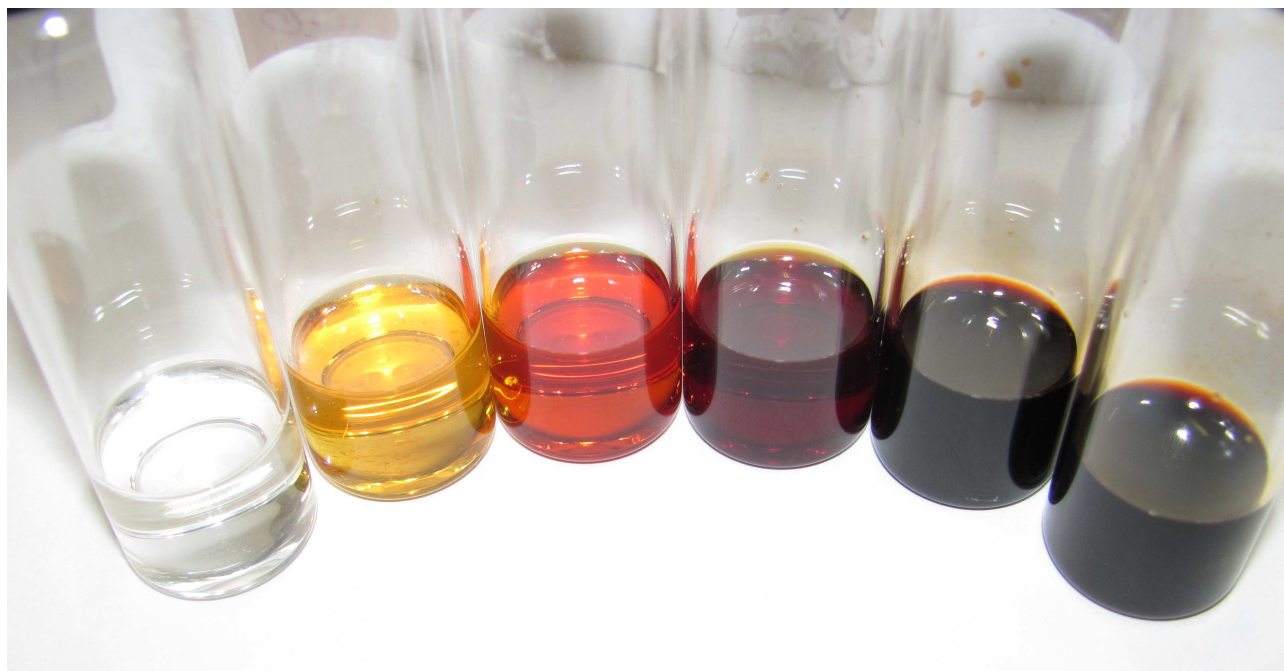


Figura 4.1: Exemplificação da coloração de soluções de poliacrilonitrila em função do avanço da hidrólise alcalina. Estas amostras correspondem ao terceiro conjunto de experimentos apresentado na Tabela 3.3

Um estudo cinético da hidrólise da PAN foi realizado por espectroscopia no UV-Vis, no qual acompanharam-se variações no espectro eletrônico com o tempo. Pode-se observar na Figura 4.2a que a intensidade da banda aumenta consideravelmente com o tempo de reação, o que está relacionado com um aumento na incidência de segmentos conjugados. É importante observar que a banda não sofre uma diminuição de intensidade esperada pela quebra dos segmentos conjugados pela segunda etapa de hidrólise, o que significa que, mesmo que haja a quebra, a formação de novas sequências conjugadas é mais acentuada.

Outra observação pertinente é o deslocamento do máximo de absorção de 375 nm para 400 nm com tempo de reação, como pode ser observado na Figura 4.2a. A Figura 4.2b apresenta o valor do máximo da transição expresso em elétron-volt em função do tempo de reação. Estes gráficos indicam que o valor de “ n ” ponderado varia durante o período de análise.

Foram avaliados também os produtos de hidrólise alcalina para bases em diferentes solventes, com a finalidade de verificar se a natureza dos reagentes poderia interferir significativamente na composição do produto formado. Duas bases foram escolhidas para este estudo, hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH). Hidróxido de sódio se apresenta como uma base inorgânica forte e preferencialmente solúvel em H₂O, enquanto hidróxido de tetrabutilamônio também é uma base forte, entretanto é preferencialmente solúvel em solventes orgânicos polares devido à natureza do cátion. Dessa maneira, a basicidade destes compostos em um meio majoritariamente composto por N,N-dimetilformamida (DMF) deveria ser diferente, podendo esta influenciar a funcionalização do material. O efeito de estabilização da carga negativa situada no nitrogênio pelo cátion durante a propagação da imina lateral (etapa 2 da Figura 1.7) também pode influenciar na funcionalização, sendo este mais um efeito associado à escolha da base utilizada.

O solvente no qual a base é diluída também poderia influenciar a reação, uma vez que o próprio mecanismo representado na Figura 1.7 atribui a terminação da polimerização lateral (etapa 2 $\rightarrow$ 3) ao solvente prótico presente no meio. Considerando que diferentes solventes apresentariam diferentes constantes de equilíbrio $\text{ROH} \rightleftharpoons \text{RO}^- + \text{H}^+$, pode-se presumir que o solvente tenha uma influência na probabilidade de terminação e, portanto, apresente um papel importante na extensão das

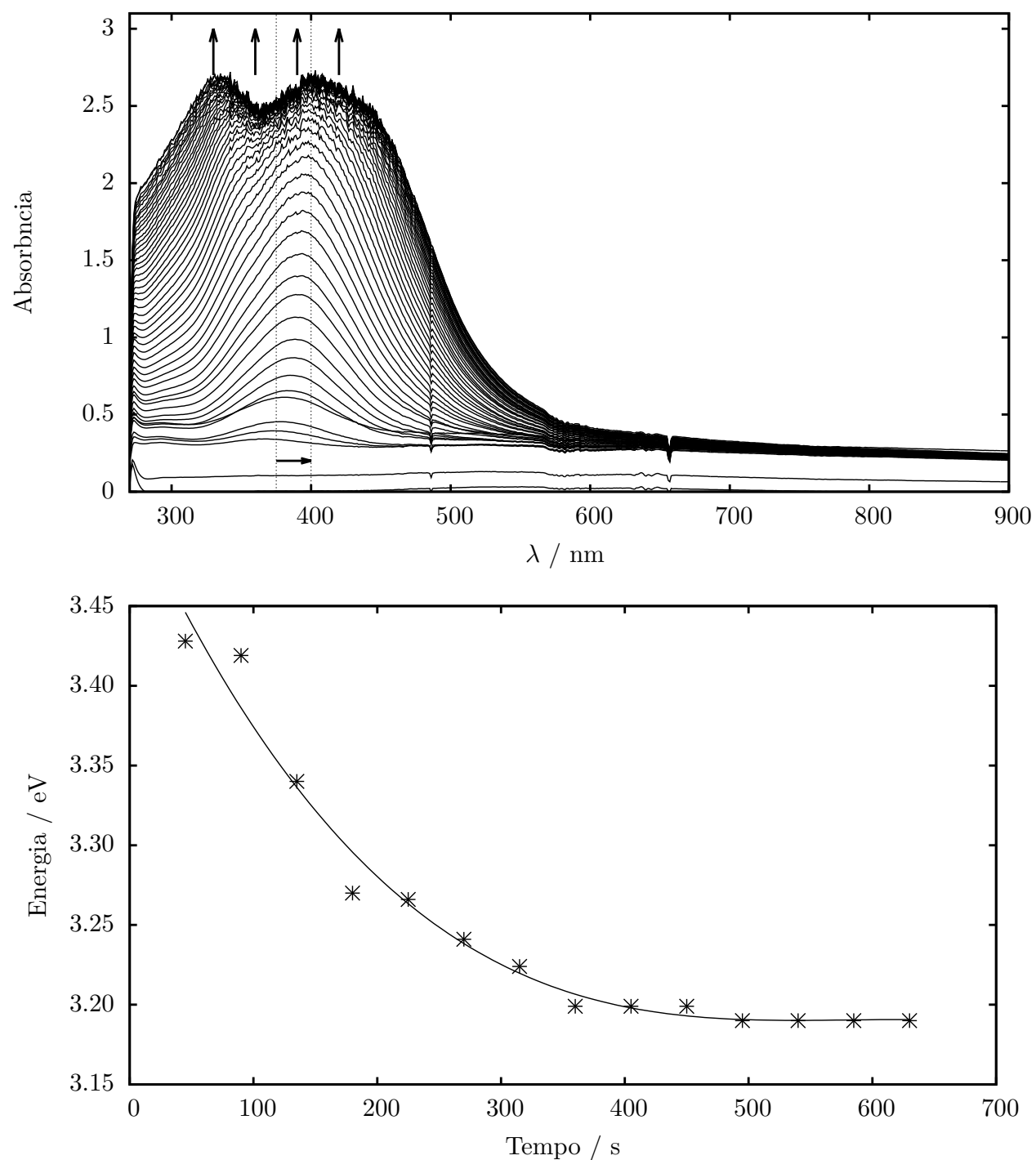


Figura 4.2: Estudo cinético da hidrólise alcalina da poliacrilonitrila: (superior) Espectros obtidos a cada 45 segundos; (inferior) variação do máximo da banda observada com o tempo de reação. A reação foi realizada diretamente no equipamento e mimetizou as condições experimentais descritas na seção 3.1

iminas conjugadas e em sua concentração na matriz polimérica.

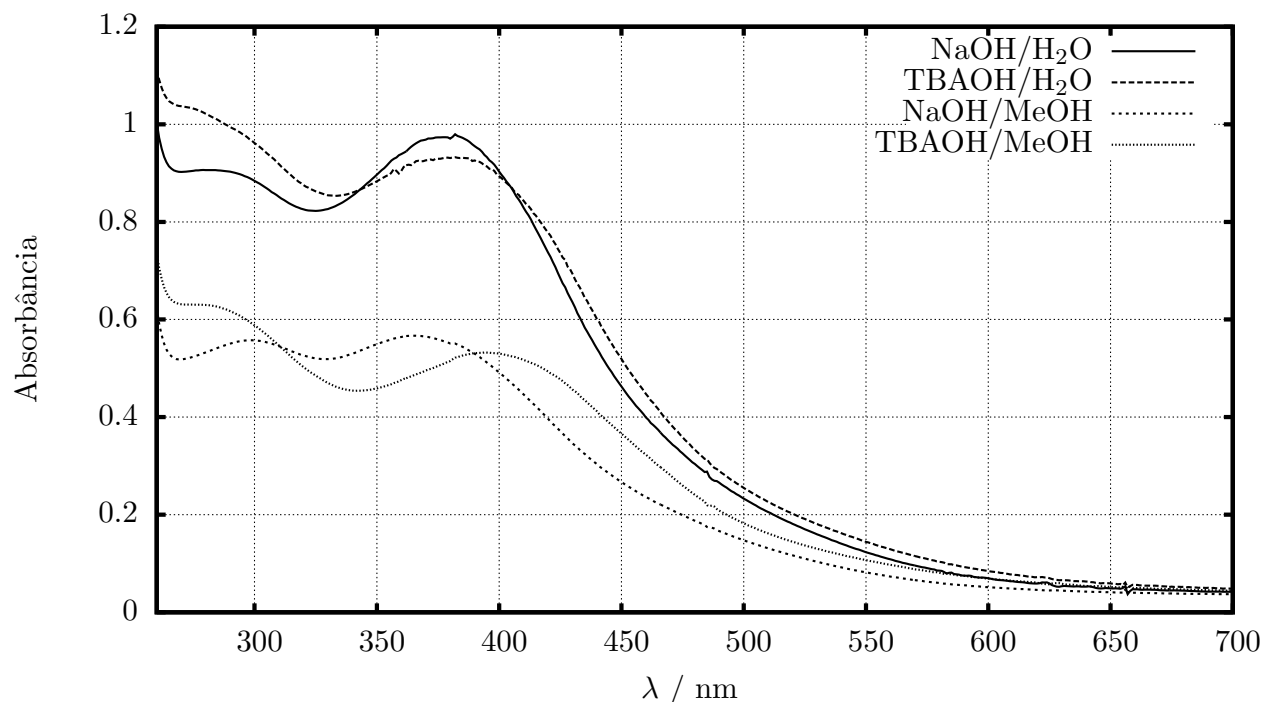


Figura 4.3: Espectros UV-vis para soluções de PAN submetidas a hidrólise em diferentes pares base/solvente.

Observando os espectros UV-vis apresentados na Figura 4.3, constata-se que as soluções de PAN hidrolisada em diferentes meios (diferentes pares base/solvente) apresentam bandas na mesma faixa de comprimento de onda, porém com intensidades e máximos característicos. Observa-se que o emprego de H_2O como solvente da base leva a produtos com bandas mais intensas no espectro ultravioleta-visível, o que significa uma maior concentração de grupos cromóforos nas cadeias poliméricas.

Quanto à base utilizada, em H_2O ambos os produtos apresentaram espectros eletrônicos semelhantes, enquanto em metanol houve uma diferença no valor do máximo da banda menos energética, sendo isto um indicativo de que as iminas conjugadas apresentam uma maior extensão com o emprego do par TBAOH/metanol. Isso pode estar relacionado a um efeito cooperativo da natureza da base e da acidez

intrínseca do metanol.

4.1.2 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho permite estudar este sistema frente ao aparecimento de novas bandas relacionadas às novas funções inseridas na HPAN, tais como amida, imina conjugada e carboxilato. A Tabela 4.1 apresenta os modos vibracionais esperados nos espectros obtidos por FTIR.

Tabela 4.1: Bandas vibracionais esperadas para a PAN e para a HPAN

Modo vibracional	PAN / cm^{-1}	HPAN / cm^{-1}
$\nu\text{C-H}$	2900	2900
$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2250	2250
$\nu\text{C=O}$ (carboxilato COO^-)	-	1580
$\nu\text{C=O}$ (amida)	-	1658
$\nu\text{C=N}$ (imina conjugada)	-	1540-1660

Pode-se observar na Tabela 4.1 que as bandas referentes aos estiramento $\nu\text{C=O}$ e $\nu\text{C=N}$ estão em números de onda muito próximos, tornando difícil a desconvolução dos picos e cálculo de intensidade relativa para as bandas individuais. Espectros teóricos de iminas conjugadas mostram diversas bandas na região de 1500-1680 cm^{-1} relativas aos estiramentos $\nu\text{C=N}$. Existem ainda dois picos não atribuídos ao polímero em 1670 e 1627 cm^{-1} referentes ao estiramento $\nu\text{C=O}$ do solvente N,N-dimetilformamida residual e da deformação δHOH da água, respectivamente. Os espectros no infravermelho apresentam uma sobreposição de bandas e, portanto, permitem apenas uma interpretação qualitativa do sistema, indicando apenas presença ou ausência de grupos funcionais.

Para avaliar os efeitos de H_2O e OH^- no grau de modificação e na composição do produto final, foram escolhidos dois conjuntos de experimentos, um variando a

concentração de H_2O e mantendo a concentração OH^- fixa, e vice-versa.

A Figura 4.4 apresenta os espectros de FTIR para PAN e HPAN obtidos em meios reacionais com a razão $[\text{CN}]:[\text{H}_2\text{O}]$ de 1:6 e razão $[\text{CN}]:[\text{OH}^-]$ variável. Pode-se observar que para altas concentrações de base no meio há quase a conversão total das nitrilas em outros grupos funcionais, evidenciada pela acentuada diminuição da banda $\nu\text{C}\equiv\text{N}$. Outra observação é o aparecimento de diversas bandas na região 1400 até 1700 cm^{-1} , conforme esperado pela formação de grupos amida, imina e carboxilato. É possível observar que a banda de carboxilato em 1580 cm^{-1} é tão mais intensa quanto maior a concentração de base no meio reacional, o que é esperado segundo o mecanismo proposto na Figura 1.7: altas concentrações de base levam às etapas finais de hidrólise, e portanto à alta incidência de grupos carboxilato. É importante observar a ausência da banda de carboxilato no espectro b), indicando não formação ou baixa concentração de amidas e iminas conjugadas. Isto é condizente com o mecanismo proposto, pois a base atua nos estágios inicial e final da hidrólise, e, uma vez que esta está em baixas concentrações, observa-se apenas produtos da primeira etapa.

Um conjunto de espectros referentes às HPANs obtidas em experimentos nos quais a concentração de base foi mantida constante e a concentração de H_2O variou encontra-se na Figura 4.5. É possível observar uma mudança no perfil das bandas distribuídas na região $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, indicando uma mudança entre as novas unidades de repetição inseridas no sistema pela hidrólise alcalina do material. Este efeito observado confirma a hipótese de que a concentração do solvente prótico utilizado na solução básica tem influência sobre a funcionalização da PAN. Entretanto, ao comparar os espectros das as Figuras 4.4 e 4.5 torna-se evidente que a concentração

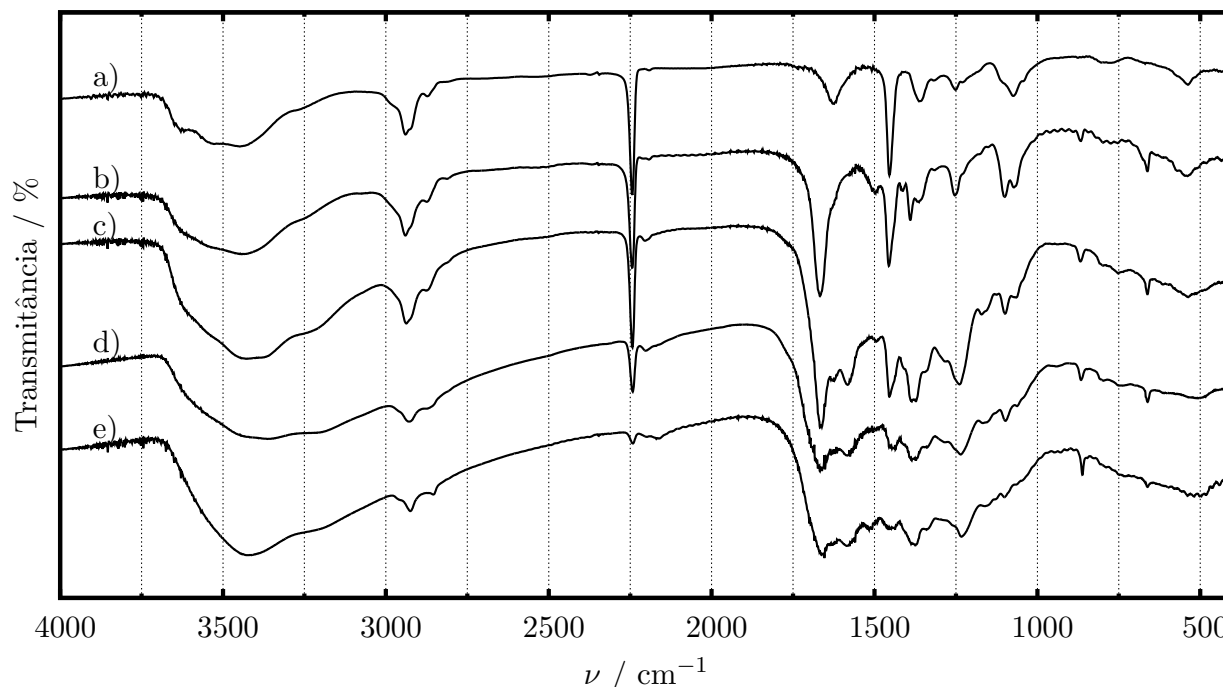


Figura 4.4: Espectros no infravermelho para a) PAN não modificada e HPAN obtidas sob diferentes razões $[\text{CN}]:[\text{OH}^-]$: b) 50:1, c) 25:1, d) 10:1, e) 1:1.

de base tem maior influência sobre a funcionalização, como seria esperado.

4.1.3 Cálculos teóricos

Com o intuito de melhor analisar e compreender os espectros de absorção no UV-vis e no infravermelho, lançou-se mão de cálculos teóricos (DFT) para estimar espectros utilizando moléculas modelo. O estudo teórico é uma ferramenta útil para estimar e comparar dados obtidos experimentalmente de sistemas cuja composição exata não é conhecida. No caso do sistema em estudo, problemas de difícil evidênciação experimental relacionados com a estrutura do polímero emergem, sendo eles a extensão da cadeia conjugada formada (“ n ”), a determinação do tautômero mais estável (etapas n°3 e n°4 do mecanismo de reação da Figura 1.7) e a influência da taticidade

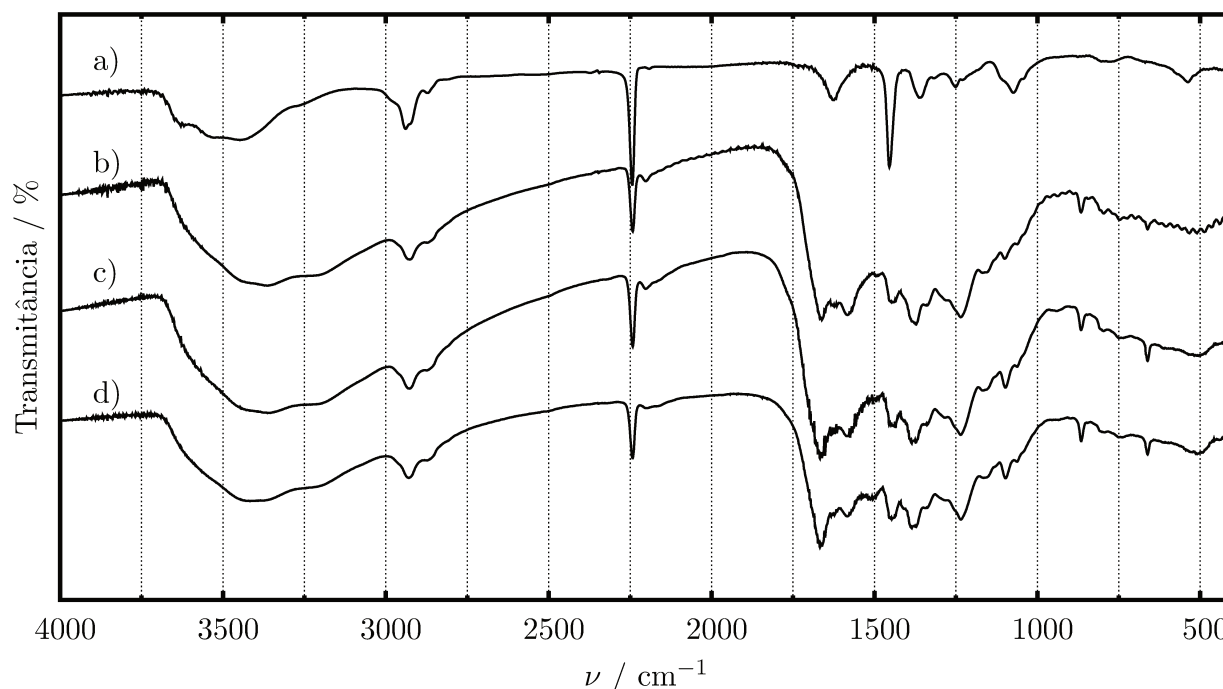


Figura 4.5: Espectros no infravermelho para a) PAN não modificada e HPAN obtidas sob diferentes razões $[CN]:[H_2O]$: b) 1:9, c) 1:6, d) 1:3.

do polímero na hidrólise alcalina.

O cálculo do tautômero mais estável foi realizado para o segmento modelo de “ n ”= 2 originado de uma estrutura isotática, conforme representado na Figura 4.6. Este cálculo se fez necessário devido à impossibilidade de atribuir a banda de amida no espectro vibracional a apenas uma unidade de repetição, ou seja, duas ou mais unidades de repetição apresentam função amida, sendo uma delas o segmento conjugado.

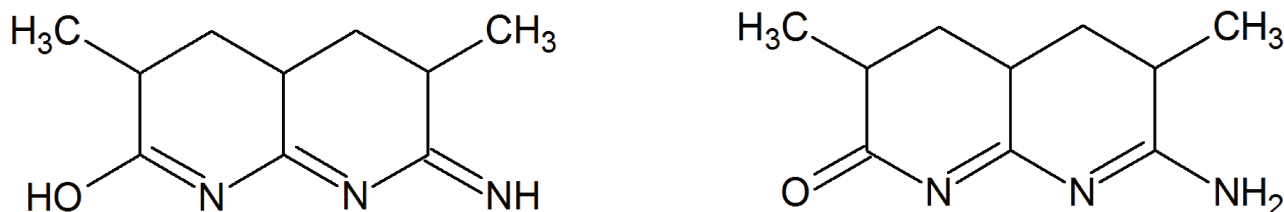


Figura 4.6: Segmentos modelados para cálculo do tautômero mais estável.

A diferença de energia entre os tautômeros foi de aproximadamente 14 kcal mol^{-1} a favor do tautômero terminado em amina ($n^{\circ}4$ na Figura 1.7). Como a diferença de energia é muito grande, foi considerado apenas o tautômero terminado em amina nos outros cálculos. A geometria deste segmento também foi otimizada por DFT e pode ser visualizada na Figura 4.7. Pode-se observar que a molécula não é planar, apresentando um carbono fora do plano e uma leve rotação da molécula. Diferentes geometrias são esperadas para segmentos idealizados a partir de cadeias sindiotáticas e atáticas.

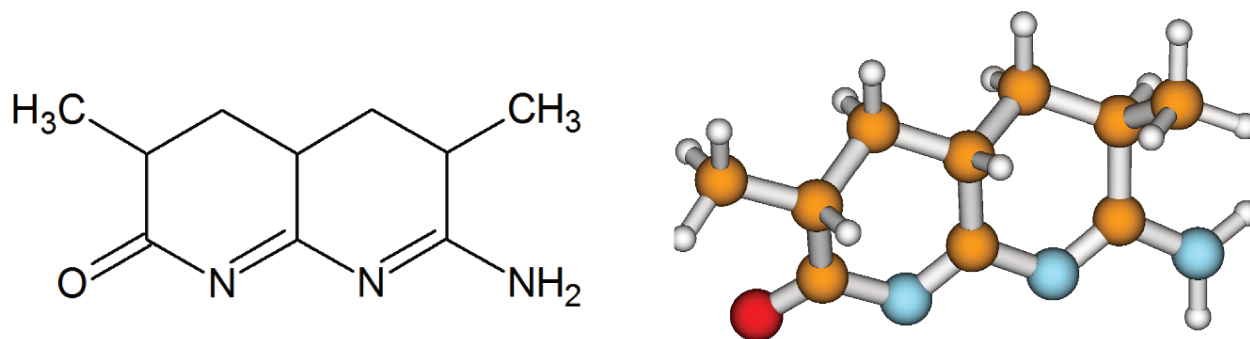


Figura 4.7: Geometria otimizada para o segmento modelo de imina conjugada, de dimensões “ n ” = 2.

Para estimar espectros de absorção no infravermelho e no ultravioleta-visível é necessário obter modelos com geometria otimizada, pois a disposição dos átomos no espaço interfere na sobreposição de orbitais e, conseqüentemente, nas energias de transição vibracional/eletrônica. Portanto, foi realizada a otimização da geometria de diversos modelos do segmento de imina conjugada com dimensões de “ n ” = 2 até “ n ” = 10. O segmento de 7 anéis conjugados pode ser observado como exemplo na Figura 4.8.

Pode-se perceber que a molécula modelo mostrada na Figura 4.8 apresenta um

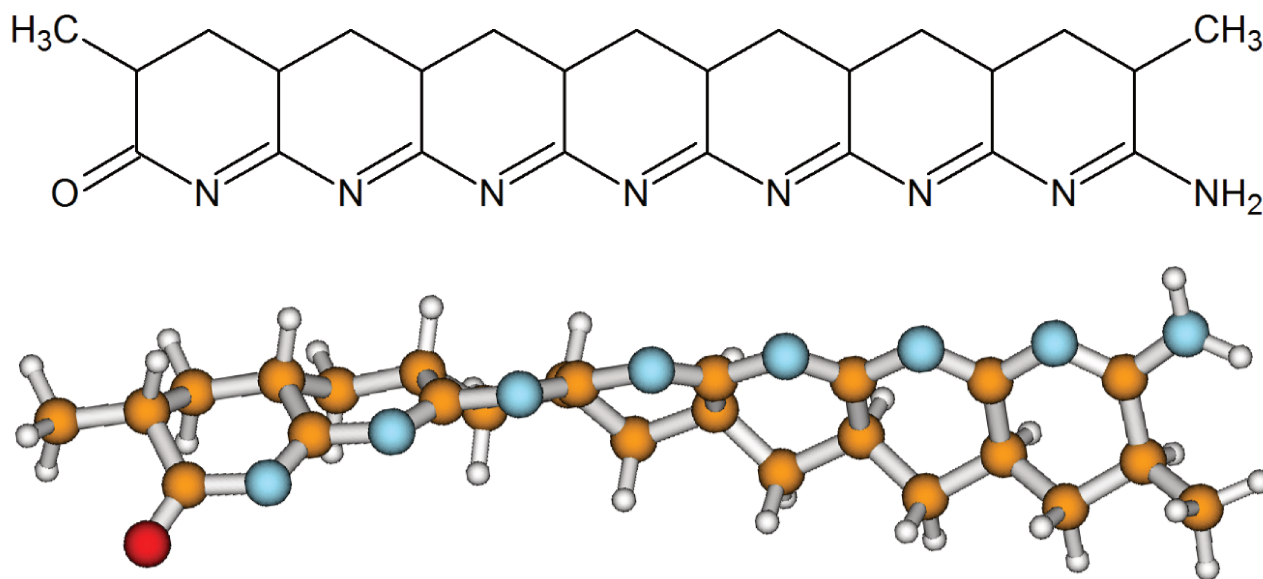


Figura 4.8: Geometria otimizada para o segmento modelo de imina conjugada, de dimensões “ n ” = 7.

desvio da planaridade devido a uma torção na cadeia. Esta torção foi calculada através do ângulo de diedro (i.e. ângulo entre dois planos), sendo escolhidos os planos que contêm as ligações do primeiro e último carbonos da sequência conjugada. O valor deste ângulo foi de 126° , indicando uma forte rotação na cadeia.

O espectro eletrônico teórico foi calculado por TD-DFT para sistema onde $2 \leq n \leq 10$. Estes cálculos mostraram que a transição mais intensa é de fato a transição π - π^* , portanto a transição responsável pela coloração da HPAN. Estes cálculos também indicaram que esta transição não é uma transição HOMO $\rightarrow$ LUMO, mas sim (HOMO - 1) $\rightarrow$ LUMO, pois o HOMO é o orbital que descreve o par de elétrons dos nitrogênios da sequência conjugada. A Figura 4.9 apresenta os espectros calculados e ajustados por curvas gaussianas. O cálculo está de acordo com o esperado, indicando que, quanto maior a sequência, menor a energia da transição. Os valores calculados de energia podem apresentar desvio quando comparados com valores

reais, pois esta técnica realiza muitas aproximações, e seus cálculos são para uma única molécula e no vácuo, o que desconsidera efeitos intermoleculares relevantes à estrutura eletrônica.

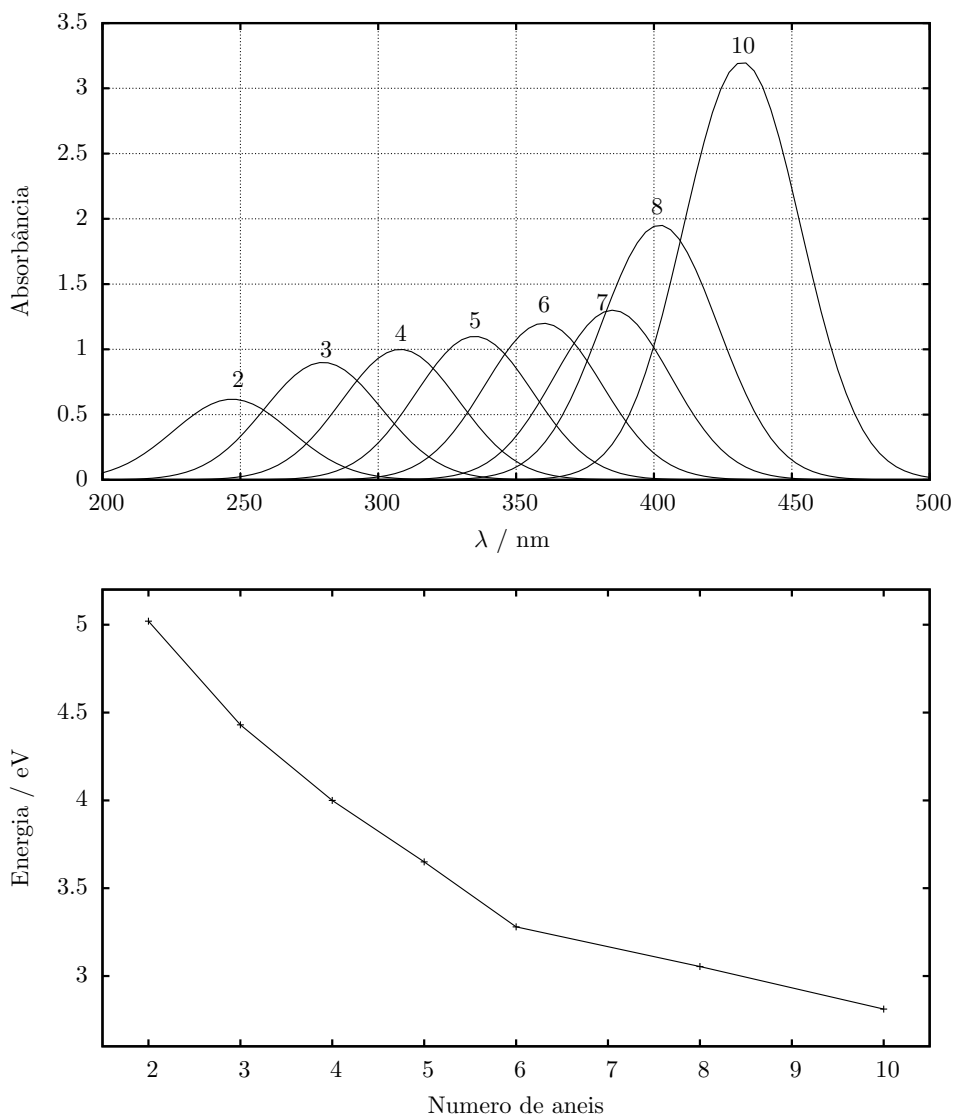


Figura 4.9: Espectros eletrônicos calculados por TD-DFT para segmentos idealizados de HPAN, no qual o número de anéis condensados “ n ” varia entre 2 e 10: (superior) representação da transição de maior intensidade dos seguimentos idealizados; (inferior) representação da energia da transição com o aumento da cadeia condensada.

Comparando os resultados dos cálculos com o espectro eletrônico experimental (Figura 4.3), pode-se observar que as bandas observadas estão na mesma faixa de

energia das bandas calculadas, levando à conclusão de que o produto formado apresenta uma dispersão de extensões de conjugação que varia provavelmente entre 2 e 10 anéis condensados. A quantificação exata desta dispersão não é possível de ser realizada por espectroscopia no ultravioleta-visível e os cálculos por TD-DFT apenas auxiliam qualitativamente na elucidação do problema.

O espectro vibracional no infravermelho teórico de um segmento de “ n ” = 4 foi calculado e comparado com uma amostra experimental. O cálculo apresenta modos vibracionais de estiramento $\nu\text{C}=\text{N}$ acoplados com $\nu\text{C}=\text{O}$ e δCH_2 em 1698, 1607, 1591, 1559 e 1550 cm^{-1} . Estes modos acoplados são esperados devido à rigidez do segmento. Espera-se também que segmentos de extensões diferentes apresentem variações pequenas nos valores da transição, uma vez que estes são modos acoplados. Dessa maneira, a dispersidade de extensões e o grande número de bandas na região fazem com que o sistema apresente um espectro de baixa definição e com bandas sobrepostas, impedindo retirar informações quantitativas do mesmo. A Figura 4.10 apresenta o espectro teórico em comparação com um espectro experimental, sendo que as linhas tracejadas no gráfico representam os máximos do espectro teórico. Percebe-se pela banda de $\nu\text{C}=\text{H}$ em aproximadamente 2900 cm^{-1} que o cálculo apresenta um desvio sistemático dos valores observados.

4.2 Propriedades físico-químicas e mecânicas

As propriedades macroscópicas de materiais estão associadas à composição química do material, e, portanto, espera-se que a funcionalização de um polímero altere seu comportamento mecânico e outras propriedades como solubilidade e estabilidade

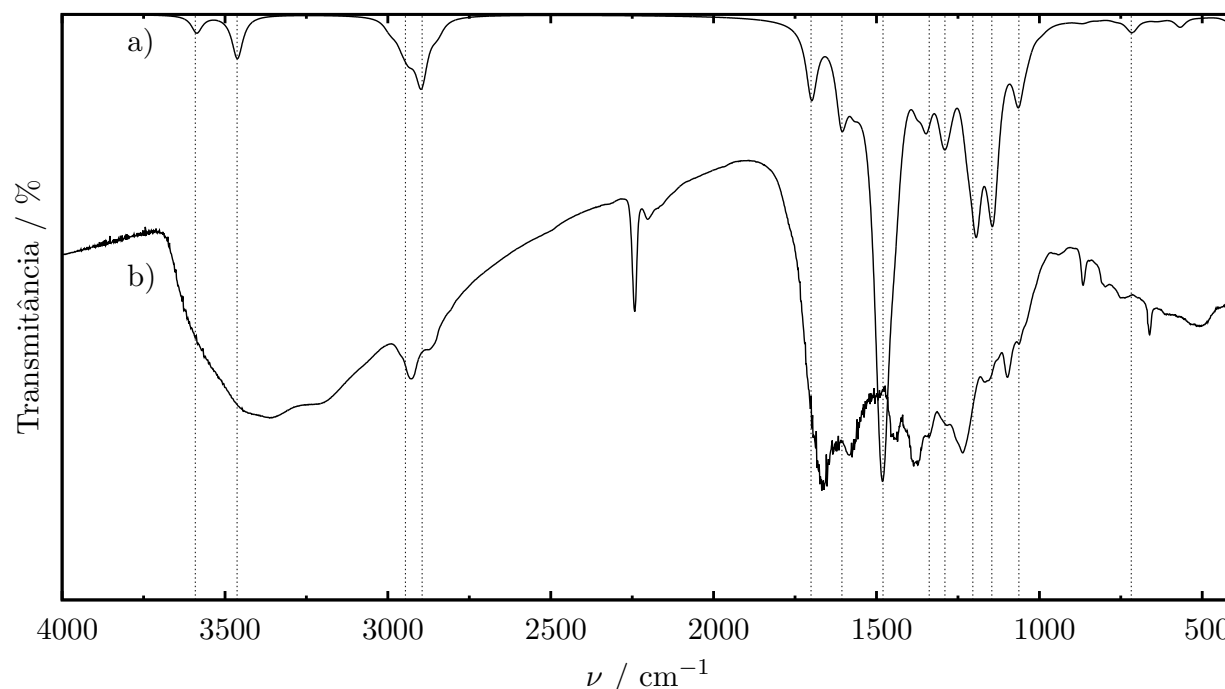


Figura 4.10: Comparação de a) espectro simulado para segmento de “ n ” = 4; b) espectro experimental da amostra de $[\text{CN}]:[\text{OH}^-]$ 10:1 e $[\text{CN}]:[\text{H}_2\text{O}]$ 1:6

térmica. A hidrólise alcalina da PAN resulta na inserção de novos grupos funcionais na cadeia, e, portanto esperam-se desvios das propriedades macroscópicas do material.

Para avaliar mudanças nas propriedades do polímero advindas da hidrólise do material, foi realizada uma série de experimentos de hidrólise alcalina na qual variou-se simultaneamente as quantidades de H_2O e NaOH adicionadas no meio, conforme apresentado na Tabela 3.3 da seção 3.1. Estes experimentos se estenderam a empregos de baixas quantidades de base na reação, com o objetivo de se obterem graus de modificação menores, cujas propriedades físico-químicas e mecânicas não sejam extremamente diferentes das propriedades do polímero de partida.

4.2.1 Propriedades de soluções de PAN/HPAN

A funcionalização de cadeias de poliacrilonitrila pela hidrólise alcalina insere no material novos grupos funcionais que podem alterar a solubilidade, assim como o comportamento das soluções. Sabe-se da literatura, que materiais constituídos por HPAN apresentam uma maior resistência a solventes do que a PAN,¹⁵ o que pode indicar uma diminuição da solubilidade com a modificação. Baixa solubilidade é uma característica comum de materiais que apresentam pluralidade nas funções químicas e faltam com organização molecular (e.g. copolímeros aleatórios).

A técnica de viscosimetria consiste em determinar a viscosidade de soluções, o que pode ser utilizada para avaliar a interação entre o polímero e o solvente. Considerando que a viscosidade está relacionada à disposição espacial de novos poliméricos que, por sua vez, está relacionada com o parâmetro de interação polímero-solvente, um estudo viscosimétrico de soluções de HPAN com diferentes graus de modificação pode reforçar a hipótese de que a hidrólise alcalina altera a interação dos pares polímero-solvente.

Ensaio viscosimétrico foram realizados com o emprego de viscosímetros de Cannon-Fenski, e as viscosidades intrínsecas de soluções de PAN e HPAN foram determinadas pelo método do ponto único, originalmente proposto por Ciuta e Solomon.^{39,40} Segundo este método, a viscosidade intrínseca $[\eta]$ é definida em função da viscosidade relativa (η_{rel}) e da viscosidade específica (η_{sp}).

A viscosidade intrínseca está relacionada a dimensões hidrodinâmicas do novo polimérico e pode ser definida como o volume específico de novos poliméricos isolados em equilíbrio na ausência de solvente e de cisalhamento. Uma boa interação

entre polímero e solvente leva a uma expansão do novelo polimérico para que se maximize a área interfacial entre os dois componentes, enquanto uma interação ruim leva a uma contração do novelo para maximizar interações do polímero com o próprio polímero, diminuindo a interface entre polímero e solvente. O método do ponto único empregado define a viscosidade intrínseca $[\eta]$ como

$$[\eta] = \frac{1}{C} [2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})]^{1/2} \quad (4.1)$$

onde C é a concentração do polímero no meio. A viscosidade relativa denota a viscosidade da solução polimérica em relação ao solvente puro, sendo esta definida por

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (4.2)$$

no qual t é o tempo de escoamento da solução de polímero pelo capilar e t_0 é o tempo de escoamento do solvente puro. Por último, a viscosidade específica expressa incrementos na viscosidade referentes ao solvente puro, sendo esta definida como

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (4.3)$$

A Figura 4.11 apresenta a dependência da viscosidade intrínseca com o grau de modificação do polímero. A abscissa do gráfico é definida pela razão entre as concentrações $[\text{OH}^-]/[\text{CN}]$, representando a quantidade de base utilizada na modificação. Pode-se observar que a viscosidade diminui com o aumento da concentração de base adicionada no meio, indicando que quanto maior a extensão da funcionalização, menor é o raio hidrodinâmico do polímero.

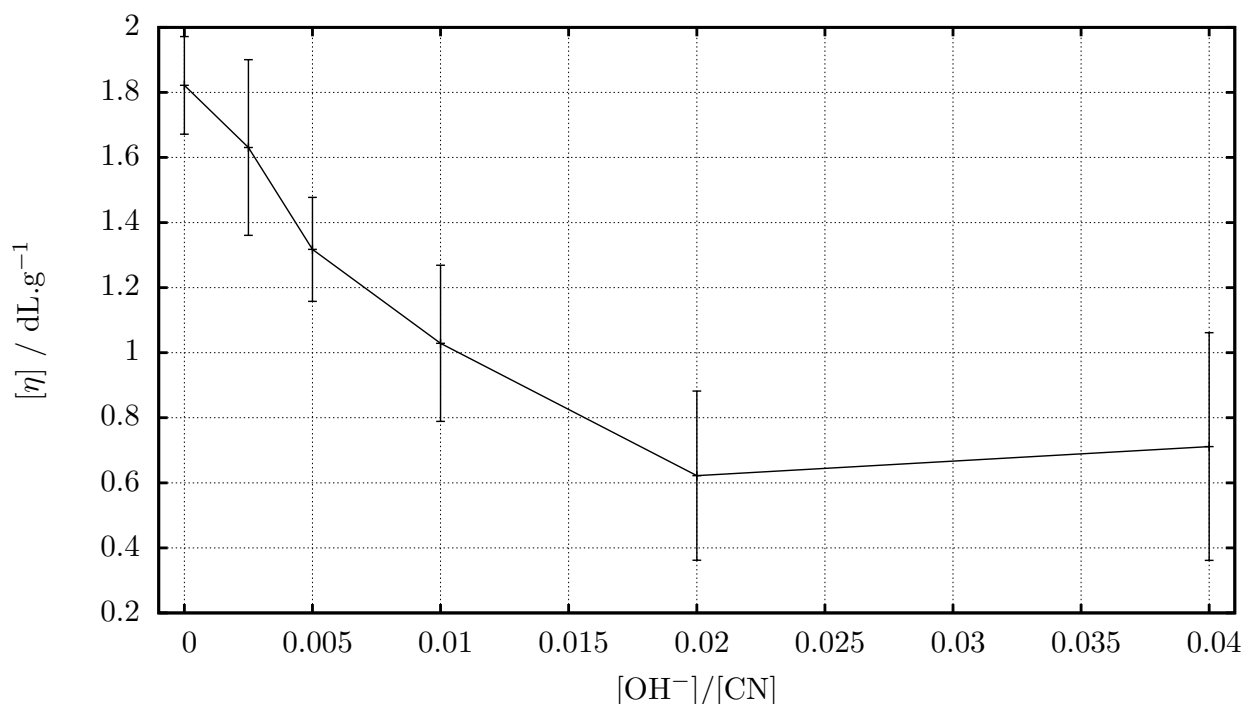


Figura 4.11: Experimento de viscosimetria mostrando a variação da viscosidade intrínseca $[\eta]$ com a concentração de base utilizada. A concentração do polímero no meio manteve-se constante e portanto a evolução da esquerda para a direita está relacionada ao aumento da concentração de base.

Conforme mencionado anteriormente, as mudanças no raio hidrodinâmico do novelo podem estar associadas à diminuição da afinidade polímero-solvente, estando assim de acordo com o observado em ensaios de intumescimento de amostras de HPAN já reportados na literatura.¹⁵ É provável que a interação do polímero com o DMF piore devido às interações desfavoráveis entre grupos polares formados na funcionalização, sendo estes mais especificamente os carboxilatos.

A mudança na viscosidade pode também ser explicada pela inserção de grupos rígidos (iminas conjugadas) na cadeia polimérica, e isto levaria a mudanças nas dimensões do novelo por si só, sem necessariamente influência da interação com o solvente. Estes segmentos rígidos limitariam a liberdade conformacional da cadeia, podendo assim levar a mudanças na viscosidade do material. Tal hipótese não pode

ser descartada, e a resposta do material pode ser interpretada como a soma dos dois efeitos discutidos.

4.2.2 Propriedades mecânicas

Foi evidenciado que filmes de HPAN são tão mais quebradiços, quanto maior a quantidade de base utilizada na modificação. Ensaio de resistência à tração não foram realizados com os materiais, pois se sabe que mesmo a PAN não apresenta desempenho mecânico adequado para a produção de grandes objetos, pois esta é muito quebradiça devido à alta cristalinidade do material. Entretanto, o material deve apresentar certa resistência mecânica nos filmes poliméricos, uma vez que estes são utilizados como membranas e, portanto, estarão sujeitos a altas pressões.

A análise dinâmico mecânica (DMA) foi realizada para a HPAN cujos filmes apresentaram estabilidade dimensional frente às condições impostas nos experimentos. A Figura 4.12 apresenta os resultados, expressos em termos de módulo de armazenamento E' , de perda E'' e fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura, para a poliacrilonitrila e para uma amostra de poliacrilonitrila hidrolisada em baixa extensão (emprego de $[\text{CN}]:[\text{OH}^-]$ 200:1).

Na curva do módulo de perda pela temperatura para a PAN, observam-se dois picos parcialmente sobrepostos com máximos a 75 °C e 105°C e sendo ambos atribuídos à transição vítrea (T_g).⁴¹⁻⁴⁵ Minami et al⁴⁴ denominam a primeira transição observada de α_{11} e atribuem esta relaxação a movimentos moleculares em regiões paracristalinas, ou seja, regiões que apresentam ordem molecular apenas a pequenas distâncias. A segunda transição foi denominada α_1 , estando relacionada a movimentos moleculares de fases essencialmente amorfas. Estas atribuições foram realizadas

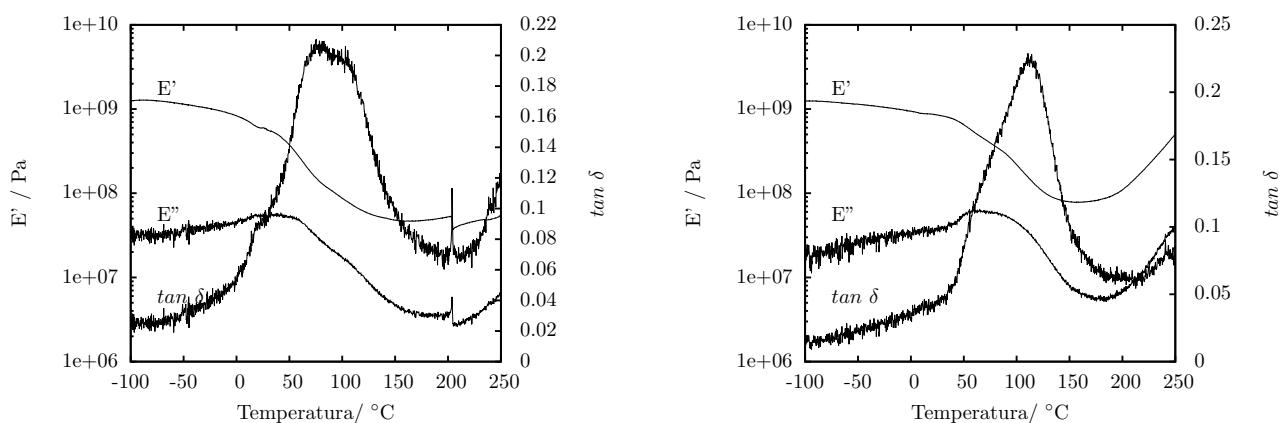


Figura 4.12: Análise dinâmico mecânica (DMA) para as amostras (a) PAN e (b) HPAN [CN]:[OH⁻] 200:1

com estudos de análise dinâmico-mecânica de PAN essencialmente amorfa⁴⁴ e com estudos de análise dinâmico mecânica e difração de raios-X de amostras recozidas a diferentes temperaturas.^{42,43,45}

Observa-se na Figura 4.12 que a transição α_{11} é suprimida na amostra de HPAN analisada. A supressão desta relaxação é uma indicação de que o material apresenta menor organização molecular, pois esta transição está relacionada à segmentos organizados. Isto é esperado uma vez que a inserção de novos grupos funcionais levaria a dificultar o empacotamento de cadeias em retículos organizados. Para confirmar esta hipótese, foram realizadas análises de difração de raios-X (DRX) com o intuito de evidenciar uma diminuição da cristalinidade do material com a modificação. Os difratogramas apresentados na Figura 4.13 revelam que a amostra de PAN apresenta maior cristalinidade do que as amostras de HPAN. Considerando que todas as amostras para DRX foram preparadas da mesma forma, pode-se afirmar, de fato, que a funcionalização das cadeias altera a disposição das mesmas, levando a alterações no comportamento mecânico conforme evidenciado pela análise dinâmico-mecânica (DMA).

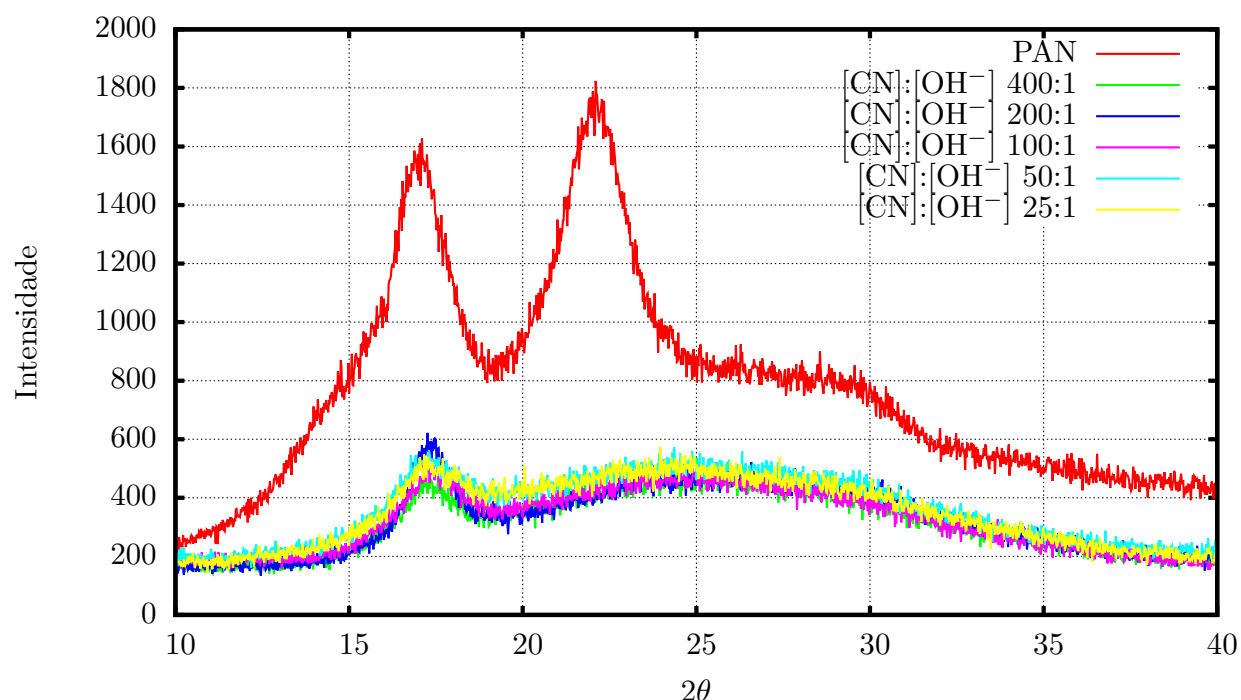


Figura 4.13: Análise de difração de raios-X (DRX) para a PAN e para amostras HPAN sintetizadas em diferentes condições experimentais

4.2.3 Membranas de HPAN

A poliacrilonitrila é um polímero rígido e quebradiço, sendo estas propriedades atribuídas à alta cristalinidade do polímero. No preparo de membranas de PAN, é preciso manter e armazenar as membranas no banho de não solvente utilizado, pois o intumescimento da matriz impede que o polímero atinja altos graus de cristalinidade. Caso as membranas venham a secar, estas sofrem contração, se tornam rígidas e quebradiças e não apresentam mais propriedades de permeação características de membranas.¹⁷ Sendo assim, qualquer análise morfológica por microscopia eletrônica não representa de fato a membrana, pois esta necessariamente foi seca para a preparação da amostra de microscopia. Entretanto, análises de microscopia permitem identificar a morfologia do material e extrapolar propriedades

para o material úmido.

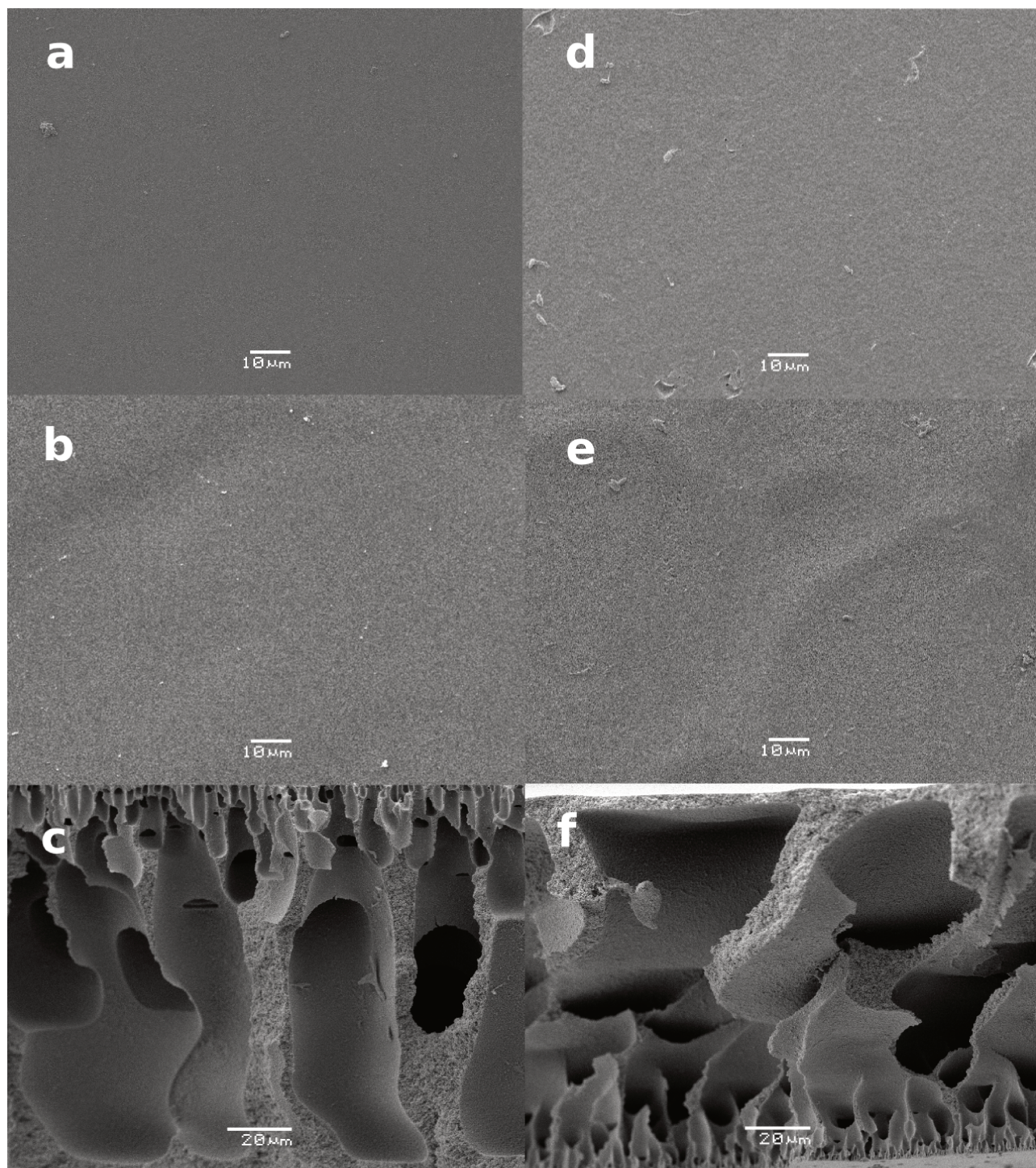


Figura 4.14: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de membranas de PAN (a-c) e HPAN [CN]:[OH⁻] 200:1 (d-f). a)PAN, superfície vidro; b)PAN, superfície do solvente; c)PAN, fratura; d)HPAN, superfície do vidro; e)HPAN, superfície do solvente; f)HPAN, fratura

A Figura 4.14 apresenta micrografias de membranas realizadas segundo o procedimento descrito na seção 3.8. Observadas as condições experimentais da preparação das membranas, espera-se que o sistema apresente alta taxa de precipitação, uma vez que o não solvente utilizado foi H_2O , sendo este um solvente com alta polaridade e, portanto, baixa afinidade por polímeros hidrofóbicos. Outro fator importante na taxa de precipitação é a temperatura do banho de coagulação, que foi 25 °C para as membranas aqui reportadas. Usualmente, para se obter membranas densas do tipo “*sponge-like*”, abaixa-se a temperatura do banho de coagulação até próximo da temperatura de congelamento do não solvente, o que eleva a viscosidade do meio, interferindo em processos difusionais importantes na coagulação da membrana. Dessa maneira, obtiveram-se membranas com morfologia “*finger-like*” cujas permeabilidades não foram caracterizadas. Entretanto, baseado na literatura acerca de membranas de PAN, espera-se que estas membranas apresentem tamanho de poro adequado para microfiltração ou ultrafiltração de soluções aquosas.

Pode-se observar nestas imagens que a morfologia de ambas não diferem entre si, apresentando a morfologia “*finger like*” de membranas assimétricas anisotrópicas. Ambas as membranas apresentam similaridades como a espessura uniforme de aproximadamente 120 μm , uma superfície mais lisa e outra mais rugosa. Devido as semelhanças morfológicas entre as membranas, espera-se que membranas de HPAN possam ser aplicadas para as mesmas classes de filtração. Consta na literatura^{15,31} que a hidrólise alcalina da PAN em meio heterogêneo leva a uma diminuição da permeabilidade de membranas densas devido às mudanças na polaridade da interface. Três fatores decorrentes da modificação química podem alterar a permeabilidade das membranas, sendo estes: 1. a diminuição do tamanho de poro da fase densa do ma-

terial devido às mudanças na natureza química das cadeias poliméricas; 2. redução do intumescimento da matriz devido às mudanças nas interações com o não solvente, conforme discutido na seção 4.2.1; 3. mudanças na polaridade da superfície, alterando processos de difusão pela membrana. Sendo assim, espera-se que haja mudanças significativas no desempenho de membranas de HPAN, uma vez que estas diferem em muitas propriedades conforme observado em outras análises reportadas neste trabalho.

Capítulo 5

Conclusão

A partir dos experimentos de hidrólise alcalina foi concluído que a base apresenta a maior influência na composição química dos produtos, como era esperado. Variando sua concentração foi possível obter polímeros com alto grau de funcionalização que não apresentavam mais características do polímero de partida, assim como polímeros com baixo grau de funcionalização nos quais apenas uma fração de nitrilas foi transformada na hidrólise alcalina. Foi observado no espectro eletrônico uma dependência da composição do polímero modificado com a natureza do contra-íon da base utilizada, sendo esta atribuída à estabilização de intermediário negativamente carregados durante a primeira etapa de hidrólise. O solvente prótico utilizado na base também apresentou influência, sendo esta atribuída à etapa de terminação da propagação da imina conjugada.

Os cálculos teóricos por DFT e TD-DFT permitiram uma compreensão da disposição espacial dos segmentos conjugados e de sua estrutura eletrônica. Foi indicado por este estudo que o tautômero do segmento conjugado terminado em amina é o mais estável dentre as duas configurações possíveis. O cálculo do espectro eletrônico

permitiu ainda, dentro de suas limitações, inferir sobre a extensão das iminas conjugadas.

Foi observado também que a funcionalização do material levou à uma diminuição significativa da viscosidade de soluções do polímero, indicando aumento da contração do novelo polimérico com o aumento do grau de modificação. Este efeito pode ser atribuído à uma pior interação entre o polímero e o solvente, o que levaria à contração do novelo para minimizar a interface com o solvente. Uma pior interação com solventes orgânicos polares está de acordo com outros experimentos relatados na literatura.

Outra mudança em propriedades macromoleculares foi evidenciada na análise dinâmico mecânica (DMA), mostrando que a funcionalização leva à uma mudança no espectro de relaxação do material. Esta mudança na resposta mecânica está atribuída à diminuição de segmentos organizados a curtas distâncias, ou seja, a hidrólise alcalina leva a uma redução dos segmentos paracristalinos do material. Análises de difração de raios-X corroboraram com esta hipótese, uma vez que a funcionalização do material diminuiu a cristalinidade do polímero. Este efeito evidenciado pode ser atribuído à dificuldade de se obter segmentos cristalinos/organizados devido a inserção de grupos rígidos na amostra, que levam por sua vez a dificultar a formação de retículos organizados compostos unicamente por unidades de repetição acrilonitrila.

A PAN com pequeno grau de modificação foi utilizada na preparação de membranas e a membrana obtida apresentou morfologia semelhante à membrana de PAN não modificada, indicando que é possível preparar membranas deste material por inversão de fase induzida por não solvente. As membranas apresentaram similari-

dades morfológicas com membranas de PAN não modificada, permitindo extrapolar que estas podem ser aplicadas a finalidades semelhantes às membranas de PAN.

De uma maneira geral, a hidrólise alcalina da PAN levou a mudanças relevantes nas propriedades interfaciais, óticas, físico-químicas e mecânicas, sendo estas mudanças tão mais intensas quanto maior o grau de hidrólise. Este trabalho se preocupou, pela primeira vez na literatura científica, em abordar tanto a modificação do ponto de vista molecular quanto do ponto de vista de ciência de materiais. Um estudo espectroscópico assistido por um estudo teórico permitiu compreender alterações nas unidades de repetição e sua disposição geométrica, enquanto análises de DRX, DMA e viscosimetria possibilitaram o entendimento de como as alterações na escala molecular levam a mudanças de propriedades de macromoléculas. A continuidade deste trabalho reside em explorar a preparação e caracterização de membranas em diferentes condições experimentais, evidenciando vantagens e desvantagens de membranas hidrolisadas por este método.

Referências Bibliográficas

- [1] R. W. Cahn. The Coming of Materials Science. Elsevier, 1 edição, 2001.
- [2] M. Mulder. Basic Principles of Membrane Technology. Dordrecht, 1 edição, 2003.
- [3] H. Strathmann, K. Kock. Formation mechanism of phase inversion membranes. Desalination, 21(3):241–255, 1977.
- [4] J. G. Wijman, J. Kant, M. H. V. Mulder, C. A. Smolders. Phase-separation phenomena in solutions of polysulfone in mixtures of a solvent and a nonsolvent - relationship with membrane formation. Polymer, 26(10):1539–1545, 1985.
- [5] A. K. Ghosh, B. Jeong, X. Huang, E. M. V. Hoek. Impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties. Journal of Membrane Science, 311(1-2):34–45, 2008.
- [6] G. R. Guillen, Y. J. Pan, M. H. L, E. M. V. Hoek. Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review. Industrial & Engineering Chemistry Research, 50(7):3798–3817, 2011.
- [7] A. J. Reuvers, J. W. A. Vandenberg, C. A. Smolders. Formation of membranes by means of immersion precipitation .1. a model to describe mass-transfer during immersion precipitation. Journal of Membrane Science, 34(1):45–65, 1987.
- [8] C. S. Tsay, A. J. McHugh. Mass-transfer modeling of asymmetric membrane formation by phase inversion. Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics, 28(8):1327–1365, 1990.

- [9] P. Radonovic, S. W. Thiel, S. T. Hwang. Formation of asymmetric polysulfone membranes by immersion precipitation .1. modeling mass-transport during gelation. Journal of Membrane Science, 65(3):213–229, 1992.
- [10] P. Radonovic, S. W. Thiel, S. T. Hwang. Formation of asymmetric polysulfone membranes by immersion precipitation .2. the effects of casting solution and gelation bath compositions on membrane-structure and skin formation. Journal of Membrane Science, 65(3):231–246, 1992.
- [11] R. E. Kesting. Synthetic Polymeric Membranes: A Structural Perspective. John Wiley, 2 edição, 1985.
- [12] M. M. Iovleva, V. N. Smirnova, G. A. Budnitskii. The solubility of polyacrylonitrile. Fibre Chemistry, 33(4):262–264, 2001.
- [13] G. J. Capone, J. C. Masson. Acrylic Fibers. Encyclopedia Of Polymer Science and Technology. John Wiley & Sons, 1 edição, 2004.
- [14] M. S. A. Rahaman, F. A. Ismail, A. Mustafa. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. Polymer Degradation and Stability, 92(8):1421–1432, 2007.
- [15] J. Wang, Z. Yue, J. Economy. Solvent Resistant Hydrolyzed Polyacrylonitrile Membranes. Separation Science and Technology, 44(12):2827–2839, 2009.
- [16] S. Azari, M. Karimi, M. H. Kish. Structural Properties of the Poly(acrylonitrile) Membrane Prepared with Different Cast Thicknesses. Industrial & Engineering Chemistry Research, 49(5):2442–2448, 2010.
- [17] B. S. Jung, J. K. Yoon, B. Kim, H. W. Rhee. Effect of crystallization and annealing on polyacrylonitrile membranes for ultrafiltration. Journal of Membrane Science, 246(1):67–76, 2005.
- [18] N. Scharnagl, H. Buschatz. Polyacrylonitrile (PAN) membranes for ultra- and microfiltration. Desalination, 139(1-3):191–198, 2001.
- [19] R. C. Lavall, M. E. F. Garcia, R. Nobrega. Preparação, caracterização e aplicação de membranas anisotrópicas de poliacrilonitrila. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 9(4):52–58, 1999.

- [20] S. Yan, M. Zhao, G. Lei, Y. Wei. Novel tetrazole-functionalized absorbent from polyacrylonitrile fiber for heavy-metal ion adsorption. Journal of Applied Polymer Science, 125(1):382–389, 2012.
- [21] E. N. Zilberman. The reactions of nitrile-containing polymers. Russian Chemical Reviews, 55(1):39–48, 1986.
- [22] A. Che, F. Nie, X. Huang, Z. Xu, K. Yao. Acrylonitrile-based copolymer membranes containing reactive groups: Surface modification by the immobilization of biomacromolecules. Polymer, 46(24):11060–11065, 2005. Cited By (since 1996): 25.
- [23] A. D. Litmanovich, N. A. Plate. Alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile. On the reaction mechanism. Macromolecular Chemistry and Physics, 201(16):2176–2180, 2000.
- [24] I. V. Ermakov, A. I. Rebrov, A. D. Litmanovich, N. A. Plate. Alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile, 1 - Structure of the reaction products. Macromolecular Chemistry and Physics, 201(13):1415–1418, 2000.
- [25] G. P. Karpacheva, L. M. Zemtsov, G. N. Bondarenko, A. D. Litmanovich, N.A. Plate. Formation of conjugated C=N bonds and their transformation in the alkaline hydrolysis of poly(acrylonitrile). Polymer Science Series A, 42(6):620–625, 2000.
- [26] Y. Choi, C. M. Choi, D. H. Choi, Y. Paik, B. J. Park, Y. K. Joo, N. J. Kim. Time dependent solid-state (13)C NMR study on alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile hollow fiber ultrafiltration membranes. Journal of Membrane Science, 371(1-2):84–89, 2011.
- [27] Z. Chen, W. Xu. Properties of partially hydrolyzed pan fiber. Beijing Ligong Daxue Xuebao/Transaction of Beijing Institute of Technology, 28(2):177–180, 2008.
- [28] P. Bajaj, M. Surya Kumari. Structural investigations on hydrolyzed acrylonitrile terpolymers. European Polymer Journal, 24(3):275–279, 1988. Cited By (since 1996): 6.

- [29] S. B. Deng, R. B. Bai, J. P. Chen. Behaviors and mechanisms of copper adsorption on hydrolyzed polyacrylonitrile fibers. Journal of Colloid and Interface Science, 260(2):265–272, 2003.
- [30] O. Sanli Homogeneous hydrolysis of polyacrylonitrile by potassium hydroxide. European Polymer Journal, 26(1):9–13, 1990.
- [31] G. Zhang, H. Meng, S. Ji. Hydrolysis differences of polyacrylonitrile support membrane and its influences on polyacrylonitrile-based membrane performance. Desalination, 242(1-3):313–324, 2009.
- [32] J. Wang, Z. Yue, J. S. Ince, J. Economy. Preparation of nanofiltration membranes from polyacrylonitrile ultrafiltration membranes. Journal of Membrane Science, 286(1-2):333–341, 2006.
- [33] Z. Wang, L. Wan, Z. Xu. Surface engineerings of polyacrylonitrile-based asymmetric membranes towards biomedical applications: An overview. Journal of Membrane Science, 304(1-2):8–23, 2007.
- [34] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis and J. A. Montgomery. General atomic and molecular electronic-structure system. Journal of Computational Chemistry, 14(11):1347–1363, 1993.
- [35] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. Defrees, J. A. Pople. Self-consistent molecular-orbital methods .23. a polarization-type basis set for 2nd-row elements. Journal of Chemical Physics, 77(7):3654–3665, 1982.
- [36] P. C. Harihara, J. A. Pople. Influence of polarization functions on molecular-orbital hydrogenation energies. Theoretica Chimica Acta, 28(3):213–222, 1973.
- [37] W. J. Hehre, Ditchfie.R, J. A. Pople. Self-consistent molecular-orbital methods .12. further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular-orbital studies of organic-molecules. Journal of Chemical Physics, 56(5):2257, 1972.
- [38] I. C. Kim, H. G. Yun, K. H. Lee. Preparation of asymmetric polyacrylonitrile membrane with small pore size by phase inversion and post-treatment process. Journal of Membrane Science, 199(1-2):75–84, 2002.

- [39] O. F. Solomon, I. Z. Ciuta. Détermination de la Viscosité Intrinsèque de Solutions de Polymères par une Simple Détermination de la Viscosité. Journal of Applied Polymer Science, 6(24):683–686, 1962.
- [40] R. N. Shroff. Single-point determination of intrinsic viscosity. Journal of Applied Polymer Science, 9(4):1547–&, 1965.
- [41] B. M. Tarakanov, O. A. Andreeva. Temperature transitions and structural-changes in polyacrylonitrile. Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A, 32(10):2105–2111, 1990.
- [42] P. Rizzo, G. Guerra, F. Auriemma. Thermal transitions of polyacrylonitrile fibers. Macromolecules, 29(5):1830–1832, 1996.
- [43] A. T. Kalashnik, T. N. Smirnova, O. P. Chernova, V. V. Kozlov. Properties and structure of polyacrylonitrile fibers. Polymer Science Series A, 52(11):1233–1238, 2010.
- [44] Y. Imai, S. Minami, Yoshihar.T, Y. Joh, H. Sato. Preparation and characterization of amorphous polyacrylonitrile. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters, 8(4):281–&, 1970.
- [45] A. K. Gupta, A. K. Maiti. Effect of heat-treatment on the structure and mechanical-properties of polyacrylonitrile fibers. Journal of Applied Polymer Science, 27(7):2409–2416, 1982.