



**DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS  
VISCOSIMÉTRICOS DE  
POLIACRILONITRILA EM DIFERENTES  
SOLVENTES**

**Antonio Lima Alves**

**Projeto de Final de Curso**

**Orientadores**

**Profa. Veronica Maria de Araújo Calado, D.Sc.**

**Felipe Souto da Silva, D.Sc.**

**Fevereiro de 2022**

# DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS VISCOSIMÉTRICOS DE POLIACRILONITRILA EM DIFERENTES SOLVENTES

*Antonio Lima Alves*

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

Profa. Adriana dos Anjos Silva, D.Sc.

---

Gustavo Dias Azevedo, D.Sc.

---

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Orientado por:

---

Veronica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

---

Felipe Souto da Silva, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2022

Lima Alves, Antonio.

Determinação de parâmetros viscosimétricos de poliacrilonitrila em diferentes solventes.

Antonio Lima Alves – Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2022.

xxi, 146 p.; il

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2022.

Orientadores: Veronica Maria de Araújo Calado e Felipe Souto da Silva.

1. Viscosimetria. 2. Poliacrilonitrila. 3. Cloreto de Zinco. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Veronica Maria de Araújo Calado e Felipe Souto da Silva. I. Viscosimetria de dois tipos de poliacrilonitrila em dimetilsulfóxido e soluções de cloreto de zinco.

A meu avô Valdemar, falecido em 2020, o qual tenho certeza de que estaria muito feliz.  
A minha família e meus amigos, que tornaram o percurso tão prazeroso quanto possível.

“Um cientista em seu laboratório não é apenas um técnico: é uma criança a confrontar fenômenos naturais que a impressionam tanto quanto contos de fadas.”

Marie Salomea Curie

## AGRADECIMENTOS

Há muitos a quem devo um agradecimento por terem tornado a experiência de fazer este trabalho tão agradável e prazerosa quanto foi.

A minha família, a qual serviu de apoio emocional, afetivo e intelectual por todo o processo de escrita e experimentação. A minha irmã, Beth, com quem sempre pude contar para me distrair em momentos de ansiedade e apreensão, sempre disposta a conversar comigo nos momentos mais afligentes, fosse para desabafos ou para distrações com os assuntos mais diferentes possíveis. A meus pais, Antonio e Cláudia, que sempre nutriram a minha vontade pelo conhecimento e me encorajaram por toda minha trajetória desde o início da faculdade. A todos, ainda, por terem lido algumas passagens deste trabalho somente para me assegurarem sobre a qualidade da escrita, mesmo que não possuíssem conhecimento na área.

A meus orientadores, Veronica e Felipe, que me receberam de braços abertos no laboratório em 2018. Por terem me estimulado, sempre, a seguir toda e qualquer ideia que tivesse, dando-me a liberdade para experimentar e desenvolver-me como cientista. Por terem sempre sido francos em relação à qualidade da minha pesquisa, censurando os momentos de maiores devaneios e atijando as discussões mais importantes. Por terem sido, também, grandes amigos, gerando momentos de descontração fundamentais, criando um ambiente de trabalho que, com certeza, não acharei igual.

A meus amigos do colégio, da faculdade, do laboratório e de tantos outros lugares por terem sempre estado ao meu lado. Por terem me acompanhado em festas, quando uma festa era mais que essencial para minha descontração. Por terem me acompanhado em bares, quando o que mais precisava era falar sobre a vida e ouvir, contar e relembrar histórias. Por terem deixado todos os ambientes em que estive tão mais leves pela simples presença de vocês.

Todas essas pessoas contribuíram, em muito, na formação de quem sou hoje e no processo de escrita do TCC. Beth, Antonio, Claudia, Veronica, Felipe, João, Bernardo, Gustavo, Luiz, Tatiana, Ana Vitória, Vitor, Gisela... (a lista é grande!) muito obrigado a todos por sempre estarem presentes quando precisei!

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

## **DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS VISCOSIMÉTRICOS DE POLIACRILONITRILA EM DIFERENTES SOLVENTES**

Antonio Lima Alves

Fevereiro, 2022

Orientadores: Profa. Veronica Maria de A. Calado, D.Sc.

Felipe Souto da Silva, D.Sc.

A poliacrilonitrila (PAN) é indispensável para a produção de fibras de carbono (CF). Sua produção deve crescer alavancada pelo mercado de CFs, mesmo com a diminuição de sua demanda na indústria têxtil. Seus solventes, porém, causam danos hepáticos e problemas congênitos, sofrendo restrições e ameaças de banimento ao redor do mundo. Solventes salinos e o dimetilsulfóxido (DMSO) são alternativas que não apresentam os mesmos riscos e podem ser utilizados para solubilizar a PAN. Duas diferentes formulações de PAN foram utilizadas neste trabalho: PAN-co-MA-co-IA (171 kDa) e PAN-co-MMA-co-IA (174 kDa), sendo elas copolímeros de acrilonitrila, acrilato ou metacrilato de metila, respectivamente, e ácido itacônico. As soluções de PAN nos solventes alternativos apresentados foram analisadas viscosimetricamente para a determinação da viscosidade intrínseca, das concentrações de sobreposição e emaranhamento e do parâmetro de interação polímero-solvente. Tais parâmetros ajudam a definir a aptidão de um sistema para processar a PAN por fiação a úmido, um dos principais métodos de processamento. Observou-se que o solvente Zn47,5 (solução aquosa com 47,5 % de  $ZnCl_2$  e 12,5 % de  $CaCl_2$ ) possui interação fraca com a PAN-co-MMA-co-IA. Os demais solventes salinos, para esse mesmo polímero, também se mostraram desaconselháveis por causa do elevado valor de viscosidade que possuem, inviabilizando o processamento com as concentrações de polímero necessárias. O mesmo ocorreu para a PAN-co-MA-co-IA em Zn60 (solução aquosa de  $ZnCl_2$  60 %) e Zn35 (solução aquosa com 35 % de  $ZnCl_2$  e 25 % de  $CaCl_2$ ). Já em Zn47,5, essa macromolécula apresentou baixa viscosidade, podendo ser utilizada no processamento. Além disso, o DMSO resultou em soluções pouco viscosas, com boa interação e alta concentração de emaranhamento. Observou-se que o modelo de Fédors era aplicável à PAN em solvente salino, apesar de se observar que não se adequava aos modelos de Huggins e Kraemer. Um modelo foi proposto para a previsão da concentração de sobreposição a partir da viscosidade intrínseca da PAN em solvente salino, evidenciando a inadequação dos modelos existentes. Por fim, um modelo simples, aplicável a qualquer solvente, foi desenvolvido e proposto para a determinação rápida da concentração de emaranhamento, compatível com o método gráfico de Graessley.

# ÍNDICE

<b>Capítulo I – Introdução</b> .....	<b>1</b>
I.1 – Objetivos.....	3
I.1.1 – Objetivos Específicos .....	3
<b>Capítulo II – Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>4</b>
II.1 – Poliacrilonitrila.....	4
II.1.1 – História .....	4
II.1.1.1 – Acrilonitrila.....	4
II.1.1.2 – Poliacrilonitrila .....	5
II.1.2 – Síntese .....	7
II.1.2.1 – Mecanismo de Polimerização .....	7
II.1.2.2 – Polimerização em Solução.....	10
II.1.2.3 – Polimerização em Emulsão.....	12
II.1.2.4 – Polimerização em Massa.....	13
II.1.2.5 – Polimerização em Suspensão Aquosa .....	14
II.1.2.6 – Copolimerização .....	15
II.1.3 – Solubilidade em Soluções Salinas .....	18
II.1.4 – Processamento .....	20
II.1.2.5 – Fiação a Seco: “Dry-Spinning” .....	20
II.1.2.5 – Fiação a Úmido: “Wet-Spinning” .....	21
II.2 – Viscosimetria.....	22
II.2.1 – Conceitos Fundamentais.....	22
II.2.1.1 – Viscosidade .....	22
II.2.1.2 – Viscosidade Relativa.....	24
II.2.1.3 – Viscosidade Inerente .....	25



II.2.1.4 – Viscosidade Específica .....	25
II.2.1.5 – Viscosidade Reduzida .....	25
II.2.1.6 – Viscosidade Intrínseca .....	25
II.2.1.7 – Fração Volumétrica de Esferas Suspensas.....	28
II.2.1.8 – Concentração de Sobreposição Diluída/Semidiluída.....	29
II.2.1.9 – Raio de Giração.....	31
II.2.1.10 – Concentração de Sobreposição Semidiluída/Concentrada.....	31
II.2.2 – Relações com o Processamento de Polímeros.....	33
<b>Capítulo III – Metodologia .....</b>	<b>35</b>
III.1 – Preparo dos Solventes .....	35
III.2 – Determinação da Massa Específica dos Solventes .....	35
III.2.1 – Calibração do Picnômetro .....	36
III.2.2 – Aferição da Massa e Cálculos para a Massa Específica.....	36
III.3 – Determinação da Viscosidade no Reômetro .....	36
III.4 – Determinação da Viscosidade das Soluções de Poliacrilonitrila .....	36
III.4.1 – Estimativa da Viscosidade Intrínseca .....	36
III.4.2 – Determinação da Viscosidade Intrínseca e dos Parâmetros de Interação Polímero-Solvente.....	37
III.4.3 – Determinação da Concentração de Sobreposição Diluído/Semidiluído ....	39
III.4.4 – Determinação da Concentração de Emaranhamento .....	39
<b>Capítulo IV – Resultados e Discussão.....</b>	<b>41</b>
IV.1 – Massa Específica dos Solventes .....	41
IV.2 – Viscosidade dos Solventes.....	43
IV.3 – Estimativa da Viscosidade Intrínseca e Determinação da Concentração Máxima .....	45

IV.4 – Determinação da Viscosidade Intrínseca e do Parâmetro de Interação Polímero-Solvente.....	49
IV.5 – Determinação da Concentração de Sobreposição dos Regimes Diluído e Semidiluído .....	61
IV.6 - Determinação do Raio de Giração e da Concentração de Emaranhamento .....	66
<b>Capítulo V – Conclusão.....</b>	<b>71</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>73</b>
<b>Apêndice A1 – Curvas de Escoamento das Soluções de PAN .....</b>	<b>83</b>
<b>Apêndice A2 – Tabelas para Determinação da Viscosidade Intrínseca .....</b>	<b>125</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reações de Moureu para Obtenção de Acrilonitrila .....	4
Figura 2. Obtenção da Acrilonitrila pelo Método de SOHIO (Reação Principal).....	5
Figura 3. Etapas Principais da Síntese da PAN .....	8
Figura 4. Processo Contínuo de Produção de PAN por Polimerização em Dispersão Aquosa. ....	15
Figura 5. Reações de Propagação do Polímero PAN-co-MA .....	16
Figura 6. Série Liotrópica para a Poliacrilonitrila. ....	19
Figura 7. Aparato para Fiação a Seco da Poliacrilonitrila. ....	21
Figura 8. Possíveis posicionamentos da fieira para a fiação a úmido da PAN.....	21
Figura 9. "Wet-Spinning" de Fibras Acrílicas .....	22
Figura 10. Modelo de Placas Paralelas. ....	23
Figura 11. Dedução Teórica da Equação Empírica II.21 .....	27

## ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Produção de Fibras de Carbono no Período 2016-25.....	2
Gráfico 2. Produção Mundial de PAN no Período de 1960-78.....	7
Gráfico 3. Relação entre Fração Molar de AN no Polímero e na Alimentação. ....	17
Gráfico 4. Variação da Tensão Cisalhante com a Taxa de Cisalhamento do Mel .....	24
Gráfico 5. Dependência da Viscosidade com a Concentração de Polímero.....	30
Gráfico 6. Curvas de fluxo e de viscosidade para o DMSO.....	43
Gráfico 7. Regressão linear das curvas de escoamento de cada solvente.....	44
Gráfico 8. PAN-co-MA-co-IA em DMSO - regressões de Huggins e Kraemer. ....	50
Gráfico 9. PAN-co-MMA-co-IA em DMSO - regressões de Huggins e Kraemer. ....	51
Gráfico 10. PAN-co-MA-co-IA em Zn60 - regressões de Huggins e Kraemer. ....	51
Gráfico 11. PAN-co-MMA-co-IA em Zn60 - regressões de Huggins e Kraemer. ....	52
Gráfico 12. PAN-co-MA-co-IA em Zn47,5 - regressões de Huggins e Kraemer. ....	52
Gráfico 13. PAN-co-MMA-co-IA em Zn47,5 - regressões de Huggins e Kraemer. ....	53
Gráfico 14. PAN-co-MA-co-IA em Zn35 - regressões de Huggins e Kraemer. ....	53
Gráfico 15. PAN-co-MMA-co-IA em Zn35 - regressões de Huggins e Kraemer. ....	54
Gráfico 16. PAN-co-MA-co-IA em Zn60 - regressão de Fedors. ....	56
Gráfico 17. PAN-co-MMA-co-IA em Zn60 - regressão de Fedors. ....	56
Gráfico 18. PAN-co-MA-co-IA em Zn47,5 - regressão de Fedors. ....	57
Gráfico 19. PAN-co-MMA-co-IA em Zn47,5 - regressão de Fedors. ....	57
Gráfico 20. PAN-co-MA-co-IA em Zn35 - regressão de Fedors. ....	58
Gráfico 21. PAN-co-MMA-co-IA em Zn35 - regressão de Fedors. ....	58
Gráfico 22. Erro relativo da viscosidade prevista para PAN em solventes salinos.....	61
Gráfico 23. Concentração de sobreposição para PAN-co-MA-co-IA. ....	62
Gráfico 24. Concentração de sobreposição para PAN-co-MMA-co-IA. ....	62
Gráfico 25. Relação entre concentração de sobreposição e viscosidade intrínseca da PAN em solventes a base de ZnCl <sub>2</sub> . ....	65
Gráfico 26. Médias e desvios padrão da viscosidade intrínseca na condição teta para os dois polímeros. ....	67
Gráfico 27. Determinação gráfica da concentração de emaranhamento para a PAN-co-MA-co-IA. ....	68
Gráfico 28. Determinação gráfica da concentração de emaranhamento para a PAN-co-MMA-co-IA. ....	68

Gráfico 29. Curva de Escoamento de PAN-co-MA-co-IA 0,2 % em DMSO.....	84
Gráfico 30. Curva de Escoamento de PAN-co-MA-co-IA 0,2 % em Zn60.....	84
Gráfico 31. Curva de Escoamento de PAN-co-MA-co-IA 0,2 % em Zn47,5.....	85
Gráfico 32. Curva de Escoamento de PAN-co-MA-co-IA 0,2 % em Zn35.....	85
Gráfico 33. Curva de Escoamento de PAN-co-MA-co-IA 0,2 % em DMSO.....	86
Gráfico 34. Curva de Escoamento de PAN-co-MA-co-IA 0,2 % em Zn60.....	86
Gráfico 35. Curva de Escoamento de PAN-co-MA-co-IA 0,2 % em Zn47,5.....	87
Gráfico 36. Curva de Escoamento de PAN-co-MA-co-IA 0,2 % em Zn35.....	87
Gráfico 37. PAN-co-MA-co-IA 0,4 g/dL em DMSO. ....	88
Gráfico 38. PAN-co-MA-co-IA 0,35 g/dL em DMSO. ....	88
Gráfico 39. PAN-co-MA-co-IA 0,3 g/dL em DMSO. ....	89
Gráfico 40. PAN-co-MA-co-IA 0,25 g/dL em DMSO. ....	89
Gráfico 41. PAN-co-MA-co-IA 0,2 g/dL em DMSO. ....	90
Gráfico 42. PAN-co-MA-co-IA 0,35 g/dL em Zn60. ....	90
Gráfico 43. PAN-co-MA-co-IA 0,3 g/dL em Zn60. ....	91
Gráfico 44. PAN-co-MA-co-IA 0,25 g/dL em Zn60. ....	91
Gráfico 45. PAN-co-MA-co-IA 0,2 g/dL em Zn60. ....	92
Gráfico 46. PAN-co-MA-co-IA 0,15 g/dL em Zn60. ....	92
Gráfico 47. PAN-co-MA-co-IA 0,4 g/dL em Zn47,5. ....	93
Gráfico 48. PAN-co-MA-co-IA 0,35 g/dL em Zn47,5. ....	93
Gráfico 49. PAN-co-MA-co-IA 0,3 g/dL em Zn47,5. ....	94
Gráfico 50. PAN-co-MA-co-IA 0,25 g/dL em Zn47,5. ....	94
Gráfico 51. PAN-co-MA-co-IA 0,2 g/dL em Zn47,5. ....	95
Gráfico 52. PAN-co-MA-co-IA 0,4 g/dL em Zn35. ....	95
Gráfico 53. PAN-co-MA-co-IA 0,35 g/dL em Zn35. ....	96
Gráfico 54. PAN-co-MA-co-IA 0,3 g/dL em Zn35. ....	96
Gráfico 55. PAN-co-MA-co-IA 0,25 g/dL em Zn35. ....	97
Gráfico 56. PAN-co-MA-co-IA 0,2 g/dL em Zn35. ....	97
Gráfico 57. PAN-co-MMA-co-IA 0,4 g/dL em DMSO.....	98
Gráfico 58. PAN-co-MMA-co-IA 0,35 g/dL em DMSO.....	98
Gráfico 59. PAN-co-MMA-co-IA 0,3 g/dL em DMSO.....	99
Gráfico 60. PAN-co-MMA-co-IA 0,25 g/dL em DMSO.....	99
Gráfico 61. PAN-co-MMA-co-IA 0,2 g/dL em DMSO.....	100
Gráfico 62. PAN-co-MMA-co-IA 0,4 g/dL em Zn60.....	100

Gráfico 63. PAN-co-MMA-co-IA 0,35 g/dL em Zn60.....	101
Gráfico 64. PAN-co-MMA-co-IA 0,3 g/dL em Zn60.....	101
Gráfico 65. PAN-co-MMA-co-IA 0,25 g/dL em Zn60.....	102
Gráfico 66. PAN-co-MMA-co-IA 0,2 g/dL em Zn60.....	102
Gráfico 67. PAN-co-MMA-co-IA 0,35 g/dL em Zn47,5.....	103
Gráfico 68. PAN-co-MMA-co-IA 0,3 g/dL em Zn47,5.....	103
Gráfico 69. PAN-co-MMA-co-IA 0,25 g/dL em Zn47,5.....	104
Gráfico 70. PAN-co-MMA-co-IA 0,2 g/dL em Zn47,5.....	104
Gráfico 71. PAN-co-MMA-co-IA 0,15 g/dL em Zn47,5.....	105
Gráfico 72. PAN-co-MMA-co-IA 0,4 g/dL em Zn35.....	105
Gráfico 73. PAN-co-MMA-co-IA 0,35 g/dL em Zn35.....	106
Gráfico 74. PAN-co-MMA-co-IA 0,3 g/dL em Zn35.....	106
Gráfico 75. PAN-co-MMA-co-IA 0,25 g/dL em Zn35.....	107
Gráfico 76. PAN-co-MMA-co-IA 0,2 g/dL em Zn35.....	107
Gráfico 77. PAN-co-MA-co-IA 1,1 g/dL em DMSO.....	108
Gráfico 78. PAN-co-MA-co-IA 0,88 g/dL em DMSO.....	108
Gráfico 79. PAN-co-MA-co-IA 0,66 g/dL em DMSO.....	109
Gráfico 80. PAN-co-MA-co-IA 0,44 g/dL em DMSO.....	109
Gráfico 81. PAN-co-MMA-co-IA 1,1 g/dL em DMSO.....	110
Gráfico 82. PAN-co-MMA-co-IA 0,88 g/dL em DMSO.....	110
Gráfico 83. PAN-co-MMA-co-IA 0,66 g/dL em DMSO.....	111
Gráfico 84. PAN-co-MMA-co-IA 0,44 g/dL em DMSO.....	111
Gráfico 85. PAN-co-MA-co-IA 1,68 g/dL em Zn60.....	112
Gráfico 86. PAN-co-MA-co-IA 1,34 g/dL em Zn60.....	112
Gráfico 87. PAN-co-MA-co-IA 1,01 g/dL em Zn60.....	113
Gráfico 88. PAN-co-MA-co-IA 0,67 g/dL em Zn60.....	113
Gráfico 89. PAN-co-MMA-co-IA 1,68 g/dL em Zn60.....	114
Gráfico 90. PAN-co-MMA-co-IA 1,34 g/dL em Zn60.....	114
Gráfico 91. PAN-co-MMA-co-IA 1,01 g/dL em Zn60.....	115
Gráfico 92. PAN-co-MMA-co-IA 0,67 g/dL em Zn60.....	115
Gráfico 93. PAN-co-MA-co-IA 1,63 g/dL em Zn47,5.....	116
Gráfico 94. PAN-co-MA-co-IA 1,31 g/dL em Zn47,5.....	116
Gráfico 95. PAN-co-MA-co-IA 0,98 g/dL em Zn47,5.....	117
Gráfico 96. PAN-co-MA-co-IA 0,65 g/dL em Zn47,5.....	117

Gráfico 97. PAN-co-MA-co-IA 1,62 g/dL em Zn35. ....	118
Gráfico 98. PAN-co-MA-co-IA 1,30 g/dL em Zn35. ....	118
Gráfico 99. PAN-co-MA-co-IA 0,97 g/dL em Zn35. ....	119
Gráfico 100. PAN-co-MA-co-IA 0,65 g/dL em Zn35.....	119
Gráfico 101. PAN-co-MMA-co-IA 1,62 g/dL em Zn35.....	120
Gráfico 102. PAN-co-MMA-co-IA 1,30 g/dL em Zn35.....	120
Gráfico 103. PAN-co-MMA-co-IA 0,97 g/dL em Zn35.....	121
Gráfico 104. PAN-co-MMA-co-IA 0,65 g/dL em Zn35.....	121

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Características Principais dos Métodos de Síntese da PAN. ....	10
Tabela 2. Parâmetros de Interação Polímero-Solvente.....	26
Tabela 3. Propriedades dos polímeros fornecidas pelo fabricante .....	35
Tabela 4. Frações mássicas e quantidade de cada componente dos solventes salinos... 35	
Tabela 5. Parâmetros dos testes no reômetro. ....	37
Tabela 6. Dados de calibração dos picnômetros.....	41
Tabela 7. Massa, volume e desvio padrão de cada picnômetro.....	41
Tabela 8. Dados de cada replicada na picnometria dos solventes. ....	42
Tabela 9. Densidade e incerteza dos solventes.....	43
Tabela 10. Parâmetros físico-químicos dos solventes. ....	45
Tabela 11. Viscosidade e incerteza das soluções de PAN 0,2 %. ....	45
Tabela 12. Concentração e viscosidades relativa, intrínseca e específica de cada solução de PAN. ....	46
Tabela 13. Viscosidade intrínseca calculada pelos modelos de SC, SG e DC.....	47
Tabela 14. Viscosidade intrínseca calculada pelos modelos de RY, Ku e PK.....	48
Tabela 15. Faixa de concentração para os sistemas polímero-solvente. ....	49
Tabela 16. Viscosidade intrínseca e parâmetro de interação polímero-solvente.....	59
Tabela 17. Análise de diferença da viscosidade intrínseca. ....	60
Tabela 18. Determinação da concentração de sobreposição. ....	63
Tabela 19. Comparação do produto $[\eta]c^*$ dos modelos e da PAN em DMSO.....	64
Tabela 20. Concentração de emaranhamento calculada pelos três métodos. ....	69
Tabela 21. Viscosidade das soluções de PAN na faixa diluída. ....	122
Tabela 22. Viscosidade reduzida para os sistemas polímero-solvente no regime diluído. ....	123
Tabela 23. Viscosidade inerente para os sistemas polímero-solvente no regime diluído. ....	124
Tabela 24. Viscosidade de Fedors para os sistemas polímero-solvente no regime diluído. ....	125



# NOMENCLATURA

## LETRAS LATINAS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Dimensão</b>
A	Número de Avogrado	$N^{-1}$
a	Constante de Berry, Nakayasu e Fox	Adimensional
$\alpha$	Fator de expansão	Adimensional
b	Interseção com o eixo y	Não esp.
c	Concentração	$ML^{-3}$
$c^F$	Concentração de Fedors	$ML^{-3}$
$c_{pol}$	Concentração de polímero	$ML^{-3}$
$c_{pol,ant}$	Concentração de polímero antes	$ML^{-3}$
$c_{pol,des}$	Concentração de polímero desejada	$ML^{-3}$
$c^*$	Concentração de sobreposição	$ML^{-3}$
$c^{*G}$	Concentração de sobreposição de Graessley	$ML^{-3}$
$c^{*CN}$	Concentração de sobreposição de Cotton e Nierlich	$ML^{-3}$
$c^{*BNF}$	Concentração de sobreposição de Berry, Nakayasu e Fox	$ML^{-3}$
$c^\#$	Concentração de emaranhamento	$ML^{-3}$
D	Função diferença	Não esp.
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento	$T^{-1}$
$\epsilon_0$	Fator de inchamento	Adimensional
F	Força	$MLT^{-2}$
f	Fração molar na alimentação	Adimensional
$\Phi$	Constante de Flory	$N^{-1}$
$\phi$	Fração molar no polímero	Adimensional
$\varphi$	Fração volumétrica de esferas suspensas	Adimensional
$G_{est}$	Ganho estático	Não esp.
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca	$L^3M^{-1}$
$[\eta^H]$	Viscosidade intrínseca de Huggins	$L^3M^{-1}$
$[\eta^K]$	Viscosidade intrínseca de Kraemer	$L^3M^{-1}$

$[\eta]^{SC}$	Viscosidade intrínseca de Solomon e Ciuta	$L^3M^{-1}$
$[\eta]^{SG}$	Viscosidade intrínseca de Solomon e Gottesman	$L^3M^{-1}$
$[\eta]^{DC}$	Viscosidade intrínseca de Deb e Chatterjee	$L^3M^{-1}$
$[\eta]^{RY}$	Viscosidade intrínseca de Ram e Yaseen	$L^3M^{-1}$
$[\eta]^{Ku}$	Viscosidade intrínseca de Kuwahara	$L^3M^{-1}$
$[\eta]^{PK}$	Viscosidade intrínseca de Palit e Kar	$L^3M^{-1}$
$[\eta]^F$	Viscosidade intrínseca de Fedors	$L^3M^{-1}$
$[\eta]_\theta$	Viscosidade intrínseca na condição teta	$L^3M^{-1}$
$\eta_{rel}$	Viscosidade relativa	Adimensional
$\eta_{in}$	Viscosidade inerente	$L^3M^{-1}$
$\eta_{esp}$	Viscosidade específica	Adimensional
$\eta_{red}$	Viscosidade reduzida	$L^3M^{-1}$
$J_v$	Função de Staudinger	$L^3M^{-1}$
$K^H$	Parâmetro de Huggins	Adimensional
$K^K$	Parâmetro de Kraemer	Adimensional
$k$	Constante de reação	Não esp.
$M_w$	Massa molar ponderal média	$MN^{-1}$
$m_Z$	Fração mássica de cloreto de zinco	Adimensional
$m_C$	Fração mássica de cloreto de cálcio	Adimensional
$m_{pic,a}$	Massa do picnômetro com água	M
$m_{pic,vazio}$	Massa do picnômetro vazio	M
$m_{pic,s}$	Massa do picnômetro com solvente	M
$m_{pol}$	Massa de polímero	M
$m_s$	Massa de solvente	M
$\mu$	Viscosidade	$ML^{-1}T^{-1}$
$\mu_s$	Viscosidade do solvente	$ML^{-1}T^{-1}$
$[N]$	Concentração molar	$NL^{-3}$
NR	Número de reações	Adimensional
n	Número de comonômero	Adimensional
$R_g$	Raio de Giração	L
$R_{g,\theta}$	Raio de Giração na condição teta	L
r	Razão de reatividade	Adimensional

$\rho_a$	Densidade da água	$ML^{-3}$
$\rho_{mol}$	Densidade de uma molécula de polímero	$ML^{-3}$
$\rho_{pol}$	Densidade do polímero	$ML^{-3}$
$\rho_s$	Densidade do solvente	$ML^{-3}$
S	Área	$L^2$
$\sigma$	Incerteza	Não esp.
$T_a$	Temperatura da água	$\Theta$
$\tau$	Tensão de cisalhamento	$ML^{-1}T^{-2}$
$\tau$	Constante de tempo	T
$V_x$	Velocidade no eixo x	$LT^{-1}$
$V_{pic}$	Volume do picnômetro	$L^3$
$\omega^F$	Parâmetro de interação de Fedors	Adimensional
Y	Variável aleatória	Não esp.
$Y_0$	Valor inicial da variável aleatória	Não esp.
z	Coefficiente angular	Não esp.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AN	Acrilonitrila
BNF	Berry, Nakayasu e Fox
°C	Graus Célsius
CaCl <sub>2</sub>	Cloreto de Cálcio
cm	Centímetro
cP	Centipoise
CSTR	“Continuous stirred tank reactor”
Desc.	Desconhecido
Disp.	Dispersão
DMAc	Dimetilacetamida
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
esp.	Especificado
EUA	Estados Unidos da América
FC	Fibra de carbono
FCs	Fibras de carbono
Fe <sup>2+</sup>	Íon ferroso
Fe <sup>3+</sup>	Íon férrico
Fe(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido ferroso
Fe(OH) <sub>3</sub>	Hidróxido férrico
g	Gramas
H <sub>2</sub> O	Água
K <sup>+</sup> [CN] <sup>-</sup>	Cianeto de potássio
KCl	Cloreto de potássio
kg	Quilograma
kPa	Quilopascal
m	massa
mg	miligrama
mL	mililitro
NaSCN	Tiocianato de sódio
NH <sub>3</sub>	Amônia

O <sub>2</sub>	Oxigênio (molecular)
OH <sup>-</sup>	Íon hidróxido
OH·	Radical hidroxila
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de fósforo
PA	Pureza analítica
Pa	Pascal
PAN	Poliacrilonitrila
PAN-co-MA	Copolímero de acrilonitrila e acrilato de metila
PAN-co-MA-co-IA	Copolímero de acrilonitrila, acrilato de metila e ácido itacônico
PAN-co-MMA-co-IA	Copolímero de acrilonitrila, metacrilato de metila e ácido itacônico
REACH	Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Químicos
RMR	Ram Mohan Rao
s	segundo
ton	Tonelada
UV	Luz ultravioleta
ZnCl <sub>2</sub>	Cloreto de Zinco

## Capítulo I – Introdução

A poliacrilonitrila é uma classe de polímero composto principalmente por acrilonitrila e utilizado na produção de fibras acrílicas<sup>1</sup> (BRITO JÚNIOR, FLEMING, *et al.*, 2015). É classificada como um polímero linear, sintetizado por métodos de adição. Além disso, costuma ser produzida a partir de um, dois ou três monômeros diferentes (RIBEIRO, 2016). Em aplicações voltadas para a indústria têxtil, os dois monômeros adicionais cumprem com o propósito de modificar a tingibilidade e a processabilidade da macromolécula. Essa versatilidade gera um polímero que pode ter propriedades bastante diferentes entre si (YAN, 2016).

Seus filamentos são utilizados, também, na fabricação de fibras de carbono, além de serem empregados em processos de filtração de gás quente e em compósitos na área da construção civil (Polyacrylnitrilfasern, 2019; Kohlenstoffasern, 2019). Seu processamento, no entanto, costuma empregar solventes danosos ao meio ambiente e ao trabalhador, como a dimetilformamida e a dimetilacetamida – as quais sofrem, ainda, com restrições crescentes e ameaças de proibições. Isso faz surgir a necessidade de suas substituições por outros solventes que não representem igual ameaça ou que tenham suas emissões mais facilmente mitigadas, como os solventes salinos e o dimetilsulfóxido (KÖHLER, PETEREK e GRIES, 2017). Para um processo ideal dessa macromolécula, melhor compreensão do comportamento da PAN solubilizada nos solventes alternativos faz-se fundamental, já que os dados existentes na literatura são limitados.

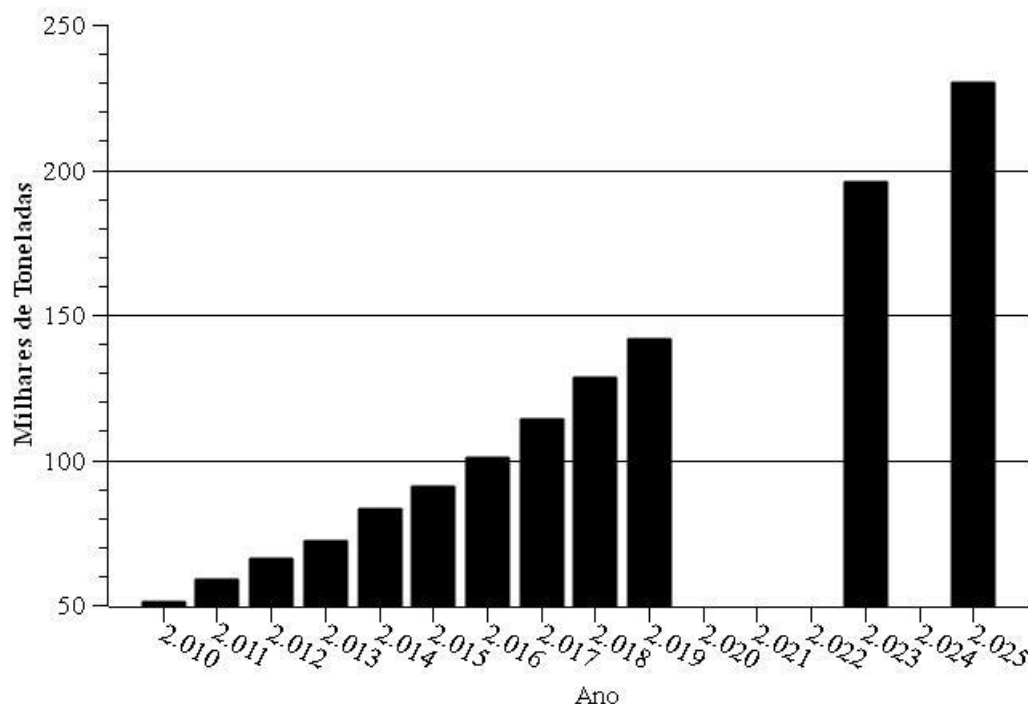
Apesar de sua gradual substituição por poliésteres – sobretudo na indústria têxtil –, a produção de PAN deve aumentar levemente até 2025 quando comparada a valores de 2020 (IHS MARKIT, 2020). Esse pequeno crescimento se deve, em parte, às previsões para o mercado de FCs para os próximos anos, mostrado no Gráfico 1 (IGTPAN, 2020a). Ademais, como cerca de 90 % das fibras de carbono são produzidas a partir da poliacrilonitrila (na proporção de 2 ton de PAN consumidas para cada 1 ton de FC produzida) – o que não deve mudar em um cenário breve –, pode-se estimar o consumo dessa macromolécula em 2025 para esse fim em 230 mil ton (BHATT e GOE, 2017; JOHNSON, 2020). Em relação à produção de 2019 de 1,78 milhão de toneladas, isso representaria um aumento de 8,95 %, o qual deve ser amenizado pela queda em outros setores (FERNÁNDEZ, 2021). É importante ressaltar que a insubstituibilidade das fibras

---

<sup>1</sup> Neste trabalho, aborda-se somente a poliacrilonitrila com teor de acrilonitrila maior ou igual a 85 %.

acrílicas em tal setor dá-se pela inexistência, até a data da conclusão deste trabalho, da obtenção de fibras de carbono de qualidade igual ou superior por meio do uso de quaisquer outras matérias-primas.

Gráfico 1. Produção de Fibras de Carbono no Período 2016-25



Fonte: Elaborado pelo autor.

Por mais que a PAN seja essencial em diversos setores industriais, seu uso está atrelado ao do DMF e da DMAc, necessitando a modificação de seu processo atual. Esses solventes possuem níveis de toxicidade elevados, sendo capazes de causar problemas congênitos ou deformidades nos fetos e danos hepáticos para pessoas que sofram exposição crônica (a baixos níveis) por meio da derme ou de inalação (KENNEDY JR., 1986; KENNEDY JR., 2012). Por causa de suas características nocivas, um movimento contra seu uso foi iniciado no parlamento europeu. Atualmente, a DMAc possui uma proposta de intenção de restrição pela REACH (legislação europeia que significa: “Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Químicos”), equivalente a aprovada para o DMF, a qual entra em vigência em dezembro de 2023 (ECHA, 2022; ECHA - EUROPEAN CHEMICALS AGENCY, 2021). Além disso, considera-se o banimento completo de ambas as substâncias uma questão somente de tempo, o que torna inevitável o uso de solventes alternativos como o DMSO (o qual, além de não ser tóxico, pode ser obtido como coproduto da indústria de papel e celulose) e soluções de  $ZnCl_2$  e  $CaCl_2$  (CAPRIOTTI e CAPRIOTTI, 2012; DROHMANN, 2021).

O processamento da poliacrilonitrila em fibras utilizando DMSO e os solventes a base de cloreto de zinco já é encontrado na literatura e feito industrialmente (MATZKE JR., 1995; GUPTA e AFSHARI, 2018). A disponibilidade de pesquisas que investiguem suas características viscosimétricas – sobretudo para as soluções salinas a serem utilizadas – é, contudo, pequena. Portanto, faz-se indispensável, uma vez que essas propriedades estão intimamente ligadas à processabilidade do polímero, um estudo do comportamento da PAN dissolvida ou dispersa nos líquidos escolhidos (HUMMEL, MICHUD, *et al.*, 2015; ROSIC, PELIPENKO, *et al.*, 2012). Apesar de muitos outros parâmetros serem fundamentais, este estudo limitou-se ao estudo viscosimétrico das soluções, assim como de algumas propriedades que podem ser determinadas a partir dele.

## **I.1 – Objetivos**

Este trabalho visa a obtenção de dados viscosimétricos de duas formulações diferentes de poliacrilonitrila (PAN-co-MA-co-IA e PAN-co-MMA-co-IA) em 4 solventes distintos (DMSO, ZnCl<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 60/0/40, ZnCl<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 47,5/12,5/40 e ZnCl<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 35/25/40).

### **I.1.1 – Objetivos Específicos**

- a) Estimar a viscosidade intrínseca de cada uma das 8 combinações entre polímero e solvente pelos modelos de ponto único;
- b) Avaliar a aplicabilidade das equações de Huggins e Krämer para a PAN nos solventes selecionados;
- c) Propor novo método para determinar o índice de Staudinger;
- d) Determinar graficamente a concentração de sobreposição de cada combinação possível;
- e) Propor uma relação da concentração de sobreposição com a viscosidade intrínseca;
- f) Determinar a concentração de emaranhamento de cada combinação possível;
- g) Propor um método simplificado para a determinação da concentração de emaranhamento;
- h) Comparar os 8 sistemas polímero-solvente e inferir sobre quais permitiriam melhor processamento.



## Capítulo II – Revisão Bibliográfica

### II.1 – Poliacrilonitrila

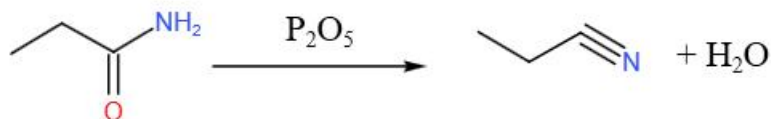
#### II.1.1 – História

##### II.1.1.1 – Acrilonitrila

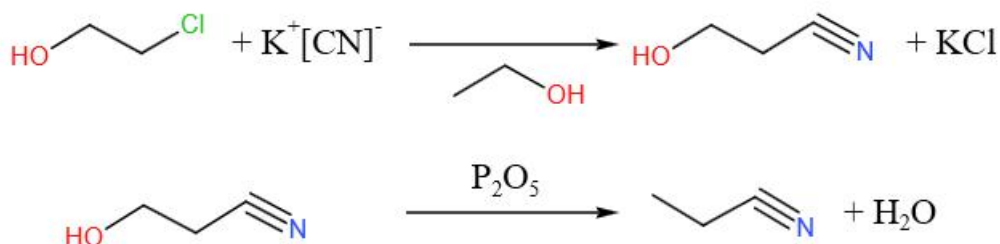
O desenvolvimento da acrilonitrila ocorreu nos anos de 1893-94 pelo cientista francês Charles Moureu (FRUSHOUR e KNORR, 2007; GUPTA e AFSHARI, 2018; GADECKI, 1995). A descoberta dessa molécula se deu por duas rotas distintas: por desidratação da acrilamida com anidrido fosfórico (Figura 1a); pela reação de 2-cloroetanol com cianeto de potássio, seguido da desidratação do intermediário (hidracrilonitrila) com anidrido fosfórico (Figura 1b). A propenonitrila foi descrita como um líquido incolor, volátil (com ponto de ebulição de 78 °C), com um leve odor similar ao do ácido prússico e solúvel em água (MOUREU, 1894).

Figura 1. Reações de Moureu para Obtenção de Acrilonitrila<sup>2</sup>

a)



b)



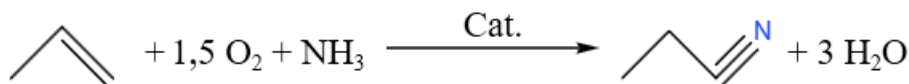
Fonte: Elaborado pelo autor.

Atualmente, o processo principal utilizado para a fabricação da acrilonitrila é o processo SOHIO (RIBEIRO, 2016). A reação desse método (Figura 2) consiste em aquecer uma mistura de propeno, oxigênio e amônia entre 400 °C e 500 °C sob baixa pressão (50 kPa e 300 kPa) e com catalisadores de bismuto, magnésio, tungstênio, entre

<sup>2</sup> Somente os produtos principais foram demonstrados na imagem. A representação em bastão não representa o ângulo das ligações químicas entre átomos (sobretudo dos carbonos sp).

outros (IDOL e HEIGHTS, 1959). O produto consiste em uma corrente de nitrila acrílica e água, conseguindo-se a separação por, principalmente, absorção (SPEIGHT, 2002).

Figura 2. Reação Principal de Obtenção da Acrilonitrila pelo Processo SOHIO<sup>3</sup>



Fonte: Elaborado pelo autor. Adaptado de RIBEIRO, 2016.

### II.1.1.2 - Poliacrilonitrila

Há muitas divergências sobre qual teria sido o primeiro cientista a sintetizar a PAN. Enquanto alguns (GUPTA e AFSHARI, 2018; FRUSHOUR e KNORR, 2007) associam esse evento a Moureu em 1894, outros associam a Herbert Reina em 1920 (FRYCKZKOWSKA, PIPREK, *et al.*, 2017; WYPYCH, 2016). Além disso, existem os que consideram sua descoberta como feito dos doutores Hans Fickentscher e Claus Heuck em 1930 (IGTPAN, 2020b).

A pesquisa realizada por este trabalho não encontrou, na publicação original de Moureu, nenhuma informação associável a uma possível síntese de material polimérico (MOUREU, 1894). Tampouco conseguiu-se achar qualquer artigo ou patente associado a Herbert Reina para o período mencionado (não há citações a seus trabalhos). O registro mais antigo encontrado é a patente de Herman Mark e Hans Fickentscher, depositada em 1929 na Alemanha (cerca de 1 ano antes da patente de 1930). Em suas reivindicações, no entanto, não consta a polimerização da acrilonitrila (apesar de a descreverem e realizarem), somente seu uso para produzir “massas artificiais” (MARK e FICKENTSCHER, 1934). O primeiro método encontrado de produção de PAN a ser reivindicado por meio de patentes é aquele desenvolvido por Fickentscher e Heck, com depósito em 1930 na França, na Grã-Bretanha e na Alemanha, sendo idêntica à rota de síntese utilizada na patente do ano anterior (MARK e FICKENTSCHER, 1934; FICKENTSCHER e HEUCK, 1931)<sup>4</sup>. O texto da invenção, entretanto, não sugere a descoberta do polímero; somente afirma ter um método para fazê-lo por emulsão<sup>5</sup> (FICKENTSCHER e HEUCK, 1931). Assim, apesar de poder se afirmar que Moureu não

<sup>3</sup> A representação em bastão não representa o ângulo das ligações químicas entre átomos (sobretudo dos carbonos sp).

<sup>4</sup> Os métodos de Marck e Fickentscher e Fickentscher e Heuck estão descritos no subitem II.1.4.3

<sup>5</sup> Ver subitem II.1.2.2.

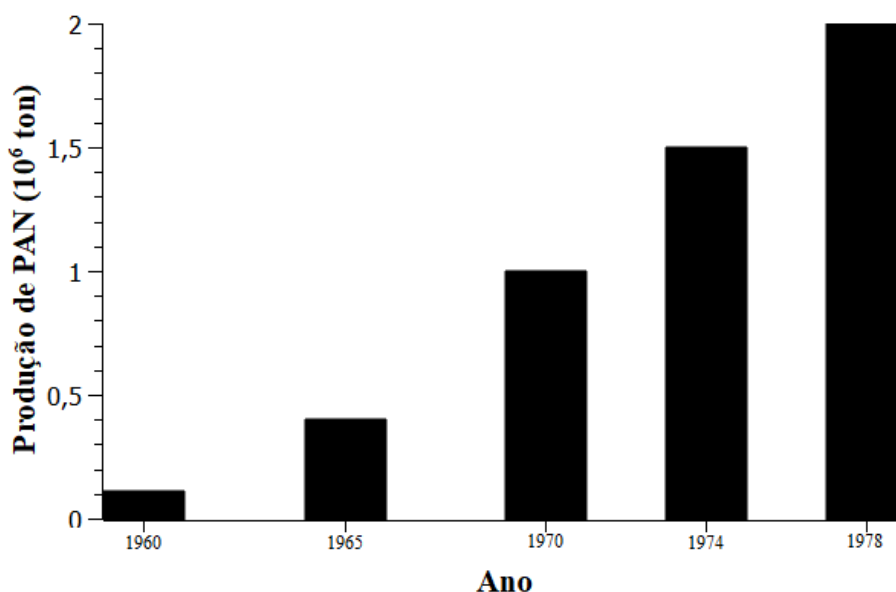
teve envolvimento na descoberta dessa macromolécula, não é possível se determinar – com as informações disponíveis na literatura – seu real inventor.

Após as patentes de Fickentscher (o qual era cientista empregado da Farbenindustrie I. G.), somente em 1938 um avanço significativo foi feito em relação ao uso da PAN (GUPTA e AFSHARI, 2018). Herbert Rein, trabalhador da mesma empresa, descobriu que esse polímero é solúvel em soluções aquosas de quaternários de amônio, tiocianato de sódio, brometo de lítio, cloreto de zinco e perclorato de alumínio (REIN, 1938a; REIN, 1938b). Em 1946, diversas patentes foram publicadas pela du Pont de Nemours & Company descrevendo a dissolução da PAN em solventes orgânicos como DMF, DMSO, DMAc, aminas aromáticas, ácidos sulfônicos, compostos cianetados, entre outros (LATHAM, 1946; ROGERS, 1946; HANSLEY, 1946; HOUTZ, 1946g; HOUTZ, 1946c; HOUTZ, 1946b; HOUTZ, 1946e; HOUTZ, 1946f; HOUTZ, 1946a; MERNER, 1946).

Uma vez descobertos diversos solventes capazes de solubilizar a PAN, sua produção pelas tecnologias de fiação a úmido e a seco – nas quais uma solução polimérica é extrusada em um banho de um não-solvente ou em ar quente – passou a ser uma possibilidade (GADECKI, 1995). Em 1950, a Du Pont introduziu no mercado uma fibra obtida pela fiação a seco (“dry-spinning”) de soluções de PAN em dimetilformamida, a Orlon (MORGAN, 2005; HOUTZ, 1950). Pouco tempo depois, surgem a Acrilan, a Dolan e a Dralon, pelas empresas Chemstrand, Süddeutsche Chemiefasern e Bayer (FRUSHOUR e KNORR, 2007). Depois do desenvolvimento dessas fibras, diversas outras empresas passaram a produzi-las também (preferencialmente pelo método de fiação a úmido), uma vez que o processo não era patenteável, já que a poliácridonitrila já era considerada um polímero bem conhecido (GUPTA e AFSHARI, 2018; GADECKI, 1995).

As fibras acrílicas foram amplamente aceitas pelos consumidores por causa de suas propriedades físicas (WEINROTTER, 1979). Isso gerou um aumento acelerado da produção, levando a produção anual de PAN a crescer de 110.000 ton em 1960 para 2.000.000 ton em 1978, representando um aumento de 1718 %, ou um aumento anual médio de 90,4 %. O Gráfico 2 demonstra a evolução na produção de PAN para o período mencionado.

Gráfico 2. Produção Mundial de PAN no Período de 1960-78



Fonte: Elaborado pelo autor. Adaptado de: WEINROTTER, 1979.

Nas décadas de 1980 e 1990, a produção das fibras acrílicas caiu vertiginosamente por causa das preocupações com seu impacto ao meio ambiente (GUPTA e AFSHARI, 2018). Sua substituição se deu principalmente pela mudança de preferência do consumidor de fibras sintéticas para o algodão. No início da década de 1990, a DuPont retira-se do mercado de fibras acrílicas, encerrando sua produção de Orlon no mundo e deixando os EUA com somente duas grandes empresas produtoras – Monsanto e Citec (FRUSHOUR e KNORR, 2007; GUPTA e AFSHARI, 2018). Esse período ficou marcado, ainda, por representar uma mudança no cenário de produção de PAN no mundo: enquanto os seus 50 anos iniciais representaram um domínio dos Estados Unidos e da Europa Ocidental no mercado, a partir do final do século XX, foi a Ásia – sobretudo China, Japão, Índia e Coreia do Sul – que passou a ser a principal produtora e consumidora das fibras acrílicas (FRUSHOUR e KNORR, 2007; IHS MARKIT, 2020).

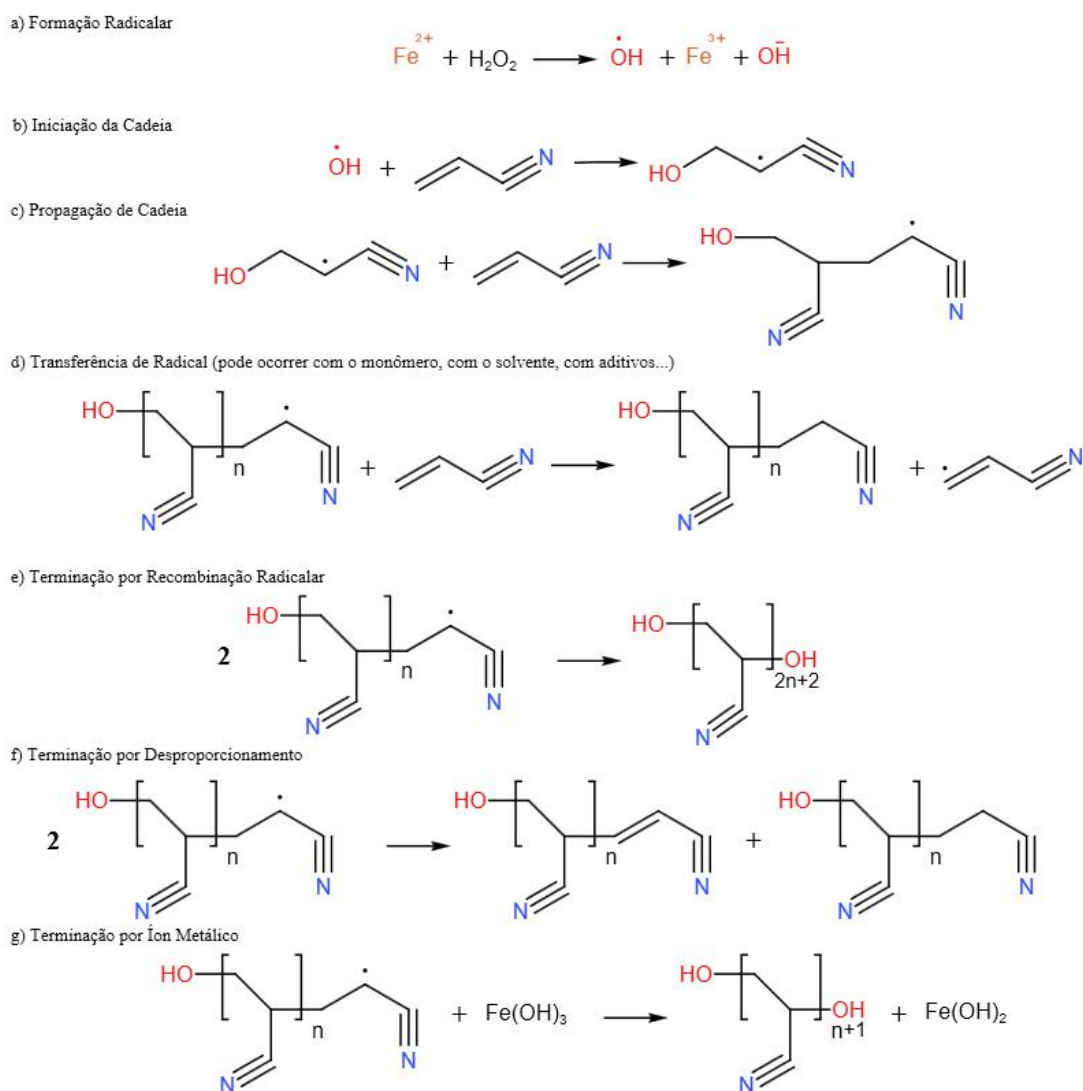
## II.1.2 – Síntese

### II.1.2.1 – Mecanismo de Polimerização

A poliácrlonitrila é um polímero sintetizado por reações de adição. Apesar de ser possível sua síntese por iniciação aniônica, todas as rotas industriais utilizam iniciação radicalar para sua produção (RIBEIRO, 2016; WADE e KNORR, 1995). O mecanismo de polimerização é mostrado na Figura 3 para a síntese do homopolímero de acrlonitrila.

O reagente de Fenton foi escolhido como iniciador modelo para a representação, apesar de inúmeros outros iniciadores radicalares poderem ser utilizados. A imagem não tem como objetivo representar todos os produtos possíveis para cada reação, nem ser fiel quanto aos ângulos de ligação de cada átomo. A presença de outros monômeros, para o caso de síntese de copolímeros, permite diferentes reações de propagação de cadeia que não serão abordadas neste subitem<sup>6</sup>.

Figura 3. Etapas Principais da Síntese da PAN<sup>7</sup>



Fonte: Elaborado pelo autor. Adaptado de GUPTA e AFSHARI, 2018 e WADE e KNORR, 1995.

A produção de PAN ocorre pela formação de um radical seguido pela reação desse radical com uma molécula de acrilonitrila. Essa etapa gera um derivado reativo do

<sup>6</sup> Suas reações serão abordadas no subitem II.1.2.6 por causa de suas particularidades.

<sup>7</sup> A representação em bastão não representa o ângulo das ligações químicas entre átomos (sobretudo dos carbonos sp).

monômero – o radical cianoetil –, o qual é capaz de formar ligações químicas com outros monômeros, formando dímeros (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2022). Os dímeros, por sua vez, continuam reativos, podendo crescer até a ocorrência de uma reação que os interrompa: de transferência ou terminação de radicais (CANEVAROLO JR., 2010).

Uma cadeia interrompe seu crescimento em caso de reações de transferência ou de terminação (RUDIN e CHOI, 2015a). Apesar de ambas acarretarem o fim da reação para uma molécula específica, somente a de terminação afeta a conversão final. Como as reações de transferência criam uma espécie radicalar diferente, é possível se iniciar uma nova cadeia a partir dela – desde que se tenha monômero disponível. Assim, as reações que não eliminam radicais conseguem somente reduzir a massa molar ao final do processo (MORGAN, 2005).

As reações de transferência acontecem sem a eliminação do radical, ou seja, uma cadeia polimérica radicalada, ao reagir, transfere seu elétron extra a uma outra molécula (que pode ser de solvente, de monômeros, de impurezas, de cadeias poliméricas inativadas etc.), atingindo, então, a neutralidade de cargas e perdendo sua reatividade. Já as reações de terminação ocorrem ao se combinarem dois radicais ou reagir um radical a uma espécie oxidada (RUDIN e CHOI, 2015a; CANEVAROLO JR., 2010). Para o caso da PAN, a reação entre duas cadeias em crescimento pode levar à fusão das cadeias e consequente finalização de seu aumento, gerando uma cadeia com um número de unidades repetitivas igual à soma de resíduos de cada macromolécula que reagiu. Outra reação possível está na doação do elétron extra de uma cadeia para outra, gerando um terminal propenonitrílico e outro propanonitrílico, mantendo, assim, as cadeias separadas. Por fim, a reação de uma PAN em crescimento com um íon metálico oxidado provoca a redução do íon com a formação de um carbocátion na macromolécula, o qual instantaneamente reage com o ânion (no caso da figura 3, uma hidroxila) para neutralizar sua carga (KROSCWITZ, 2004; GUPTA e AFSHARI, 2018; WADE e KNORR, 1995).

Cada método discutido nos itens II.1.2.2 a II.1.2.5 possui suas particularidades quanto ao tipo de iniciador que pode ser utilizado e às características do produto gerado. Além disso, eles apresentam vantagens e desvantagens inerentes a cada processo. A Tabela 1 sintetiza os principais aspectos dos quatro processos.

Tabela 1. Características Principais dos Métodos de Síntese da PAN

Características	Solução	Emulsão	Massa	Disp. Aquosa
Iniciador	Peróxidos Azo Compostos Redox UV	Peróxidos Azo Compostos	Peróxidos Azo Compostos	Peróxidos Azo Compostos Redox
Vantagens	Controle de temperatura facilitado Polímero pronto para ser processado em fibras	-	Alta pureza ao final da reação	Alta pureza no final da reação Controle de temperatura facilitado Reação rápida e previsível Fácil obtenção de polímeros com alta massa molar e baixa polidispersividade
Desvantagens	Produto com baixa massa molar Uso de pigmentos catiônicos dificultado Necessidade de controlar a pureza do solvente	Longo tempo reacional Baixas conversões em copolimerizações Produto muito polidisperso Produto impuro	Difícil controle da temperatura Aprisionamento de radicais livres Imprevisibilidade do perfil cinético Elevada distribuição de tamanho de partícula	Secagem do polímero é mais longa e necessária

Fonte: Elaborado pelo Autor. Dados de MORGAN (2005), WADE e KNORR (1995), GUPTA e AFSHARI (2018), FRUSHOUR e KNORR (2007) e BRITO JR. *et al.* (2015).

### II.1.2.2 – Polimerização em Solução

Além da polimerização em dispersão aquosa<sup>8</sup>, principal método utilizado para síntese de PAN na indústria, a polimerização em solução é a única outra forma comercial de se produzir o polímero em larga escala (WADE e KNORR, 1995; MORGAN, 2005). O método em solução é caracterizado pela presença de uma única fase durante toda a síntese, ou seja, os monômeros, o iniciador e a macromolécula precisam ser solúveis na

<sup>8</sup> Ver subitem II.1.2.5.

fase contínua escolhida<sup>9</sup> (GOOCH, 2011). A presença de um solvente acarreta, por um lado, uma transferência de calor eficiente, facilitando o controle de temperatura. Por outro lado, possibilita reações de transferência com ele, dificultando a obtenção de polímeros de alta massa molar e aumentando a polidispersão (ODIAN, 2004).

A fim de se evitarem tais reações indesejadas, um solvente adequado precisa ser escolhido. Para a PAN, os três principais que são utilizados são: dimetilformamida; dimetilsulfóxido; solução concentrada de tiocianato de sódio; solução concentrada de cloreto de zinco (GUPTA e AFSHARI, 2018). Apesar de ser o mais utilizado, o DMF é o mais permissivo quanto a sofrer reações de transferência, além de favorecer a cinética das reações de terminação. Destarte, os polímeros de acrilonitrila feitos em solução costumam ter massa molar menor e polidispersão maior do que os feitos por dispersão aquosa (WADE e KNORR, 1995).

Entretanto, a maior vantagem de se utilizar esse processo se vale das etapas subsequentes de produção. Como o principal destino da macromolécula é o processamento em solução para a formação de fibras e é esse o estado do polímero ao fim da reação, não há necessidade de se separar, secar e dissolver o polímero. Só é preciso, então, controlar a pureza do solvente para que não se tenha uma corrente com monômeros no momento da extrusão (MORGAN, 2005; WADE e KNORR, 1995; GUPTA e AFSHARI, 2018).

Apesar de não ser o principal método empregado na indústria têxtil por causa da dificuldade de se incorporar pigmentos catiônicos e alguns comonômeros (por não serem solúveis nos solventes possíveis de se utilizarem), é o método preferido para aplicações em fibras de carbono (WADE e KNORR, 1995; MORGAN, 2005). Essa predileção vem do fato de as empresas produtoras de fibras de carbono sintetizarem a PAN a ser utilizada. As empresas desse setor que utilizam o método da fiação a seco<sup>10</sup> usam somente o DMF por causa de sua baixa temperatura de ebulição (153 °C). Não obstante as evidências das vantagens do uso do DMSO e dos solventes salinos para fiação a úmido<sup>11</sup> – o DMSO e o ZnCl<sub>2</sub> são de fácil recuperação, além do sal facilitar a etapa de oxidação da PAN,

---

<sup>9</sup> Nessa definição considera-se que polimerização em lama é um método diferente de polimerização em solução em vez de uma variação.

<sup>10</sup> Para uma breve descrição, ver subitem II.1.1.2. Descrição detalhada em II.1.4.1

<sup>11</sup> Mesmo que fiação a úmido (ver subitem II.1.1.2). Descrição detalhada em II.1.4.2



subsequente à etapa de fiação –, esse setor ainda utiliza o DMF como solvente preferencial.

### **II.1.2.3 – Polimerização em Emulsão**

Rudin e Choi (2015b) definem emulsão como “uma fase líquida descontínua dispersada por toda uma fase líquida contínua diferente”. Esse método, então, consiste na criação de uma fase descontínua de monômeros em um solvente (fase contínua) por meio do uso de emulsificantes e agitação (CANEVAROLO JR., 2010). Apesar de muito usada para a síntese de outros polímeros, não se encontra mais aplicação industrial para a PAN por gerar baixas conversões em copolimerizações, possuir longo tempo reacional e gerar um produto polidisperso (WADE e KNORR, 1995).

A polimerização em emulsão foi o primeiro método registrado em patente para a síntese de poliacrilonitrila. O método original para o homopolímero consistia em misturar acrilonitrila a uma solução aquosa de um emulsificante – sabão de Marselha, óleo de castor sulfatado, oleato de amônio, entre outros – ou de um agente molhante – sais de ácido sulfônico, por exemplo – e deixar reagir nas condições de temperatura e tempo pré-determinadas. A adição do iniciador dependia de sua natureza, podendo ser solubilizado nas fases contínua ou descontínua. Em casos de copolimerização, o comonômero era disperso na acrilonitrila, a qual agia como fase contínua (FICKENTSCHER e HEUCK, 1931; MARK e FICKENTSCHER, 1934).

A principal diferença de tal processo para os que chegaram a ser aplicados industrialmente reside na forma de adição do monômero (ou comonômero). Enquanto o método de Fickentscher e Heuck previa a adição completa do monômero ao início da reação, os processos industriais – muitas vezes projetados em semibatelada – adicionavam-os lentamente para evitar a formação de gotas grandes o suficiente para servir não só de reservatório para formação de micelas como também para solubilização na fase contínua, o que, por sua vez, prejudica a estabilidade da micela. A necessidade de se controlar a adição de monômeros a um nível tão baixo gerou processos cuja etapa de síntese durava até 80 horas, como para a produção de Dynel, um copolímero acrílico da Union Carbide Corporation. Seu uso, no entanto, possibilitava um controle preciso do teor de cada resíduo monomérico na macromolécula final (WADE e KNORR, 1995).

O polímero pode, ainda, desassociar-se das micelas formadas no processo de emulsão. Essa desassociação ocorre por causa da baixa afinidade dos monômeros com a PAN,

da solubilidade deles com a fase contínua e da elevada taxa reacional de transferência de cadeia que a macromolécula possui com alguns emulsificantes e agentes molhantes. Com tantos fatores contribuintes para a dessorção, a massa molar média do produto acaba sendo menor, e, a polidispersão, maior (WADE e KNORR, 1995). Então, apesar de o processo em emulsão gerar polímeros com elevada massa molar em pequenos intervalos de tempo, o mesmo não ocorre na síntese da PAN (CANEVAROLO JR., 2010; RUDIN e CHOI, 2015b).

#### **II.1.2.4 – Polimerização em Massa**

A polimerização em massa é o método mais simples para a formação de macromoléculas. É baseada na adição do iniciador ao monômero seguida de aquecimento (a temperatura depende do iniciador utilizado) e tem como indicativo de que está ocorrendo o aumento da viscosidade do meio. Apresenta como principal vantagem a alta pureza do produto de interesse. Gera, no entanto, um produto com elevada polidispersão por causa da exotermicidade da etapa de propagação, o que, por sua vez, serve de estímulo para reações de terminação (CANEVAROLO JR., 2010).

Apesar de existirem métodos para a síntese da PAN por esse mecanismo, nenhum apresentou viabilidade industrial por causa de diversos problemas que surgem com as reações que envolvem a acrilonitrila (GUPTA e AFSHARI, 2018). Devido à insolubilidade do polímero na propenonitrila, pouco após o início da síntese, particulados começam a se formar (WADE e KNORR, 1995). A heterogeneidade do meio provoca um desvio na cinética reacional, levando a um comportamento que ainda não é completamente compreendido (FRUSHOUR e KNORR, 2007; GUPTA e AFSHARI, 2018). Com o crescimento dos particulados, pode ocorrer o aprisionamento de radicais na matriz do polímero, sendo a reação terminada sem a eliminação das espécies reativas e, conseqüentemente, obtendo-se um polímero com menor massa do que o planejado e menor conversão (GUPTA e AFSHARI, 2018; FRUSHOUR e KNORR, 2007; WADE e KNORR, 1995).

As reações de propagação das cadeias de polipropenonitrila são extremamente exotérmicas (GUPTA e AFSHARI, 2018). Por liberarem muito mais energia do que outras reações de polímeros vinílicos, conseguem ser autocatalíticas. Como a capacidade de catalisar-se é devida a três reações – a) reação de propagação do polímero solúvel; b) reação de propagação na superfície do polímero precipitado; c) reação de propagação no

interior do polímero –, o perfil cinético da velocidade reacional é imprevisível, desviando-se do comportamento clássico em que a velocidade diminui monotonamente com o tempo (GUPTA e AFSHARI, 2018; FRUSHOUR e KNORR, 2007; BAMFORD, JENKINS, *et al.*, 1959).

### **II.1.2.5 – Polimerização em Dispersão Aquosa**

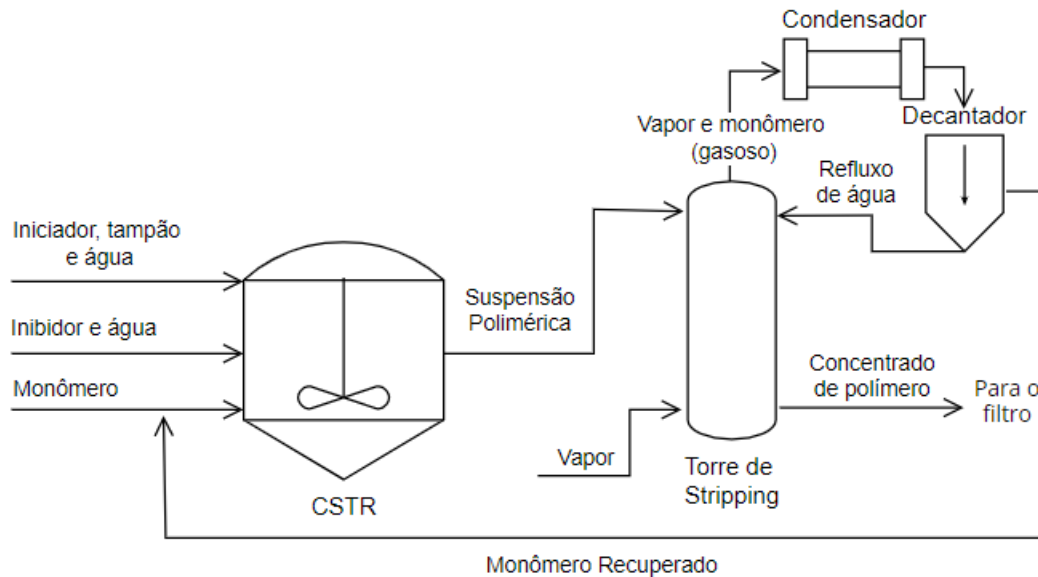
A polimerização em dispersão aquosa é o método mais utilizado na indústria têxtil para a produção da poliacrilonitrila (BRITO JÚNIOR, FLEMING, *et al.*, 2015; GUPTA e AFSHARI, 2018; MORGAN, 2005). Consiste na dissolução do iniciador no monômero, seguido de sua mistura à fase aquosa com vigorosa agitação. No processo em suspensão, é a agitação a única responsável por criar a suspensão, ou seja, não se utilizam quaisquer agentes estabilizantes (para a PAN) (CANEVAROLO JR., 2010; RUDIN e CHOI, 2015b; MACHADO, LIMA e PINTO, 2007).

Pode ser visto, ainda, como uma tentativa de se eliminar as desvantagens individuais de cada outra forma de síntese existente, enquanto se apropria de suas vantagens (MACHADO, LIMA e PINTO, 2007). A velocidade de reação chega a níveis maiores do que em reações em solução porque as gotas formadas agem como reatores isolados, nos quais há somente acrilonitrila, comonômeros (ambos em elevada concentração) e iniciador (BECK e NARAIN, 2020). Por não necessitar do uso de agentes estabilizantes, a pureza do produto é elevada e similar à obtida por polimerização em massa. O uso da fase aquosa também elimina as dificuldades encontradas quanto ao aumento de viscosidade, transferência de calor e transferência de radical para solvente (ODIAN, 2004). Como as gotas formadas são muito maiores do que as gotículas e micelas presentes na polimerização em emulsão, assim será o tamanho de partícula obtida. Dessa forma, sua separação (por filtração ou sedimentação) é facilitada. Entretanto, a etapa de secagem necessita de uma duração maior no processo (MACHADO, LIMA e PINTO, 2007; RUDIN e CHOI, 2015b).

A Figura 4 mostra um fluxograma simplificado para a produção de poliacrilonitrila por um processo contínuo utilizando persulfato de potássio como iniciador (CHEAPE e EBERHARDT, 1969). Uma particularidade importante observada no processo a seguir (em relação ao processo clássico de síntese em suspensão aquosa) é a entrada de iniciador no sistema já solubilizado em água, o que ocorre por causa da baixa afinidade da macromolécula com a fase orgânica. Assim, uma camada de polímero

precipita de forma a englobar a gotícula de monômero, permitindo que a propagação continue de fora para dentro até a terminação da cadeia (CHEAPE e EBERHARDT, 1969; KROSCWITZ, 2004).

Figura 4. Processo Contínuo de Produção de PAN por Polimerização em Dispersão Aquosa



Fonte: Elaborado pelo autor. Adaptado de CHEAPE e EBERHARDT, 1969.

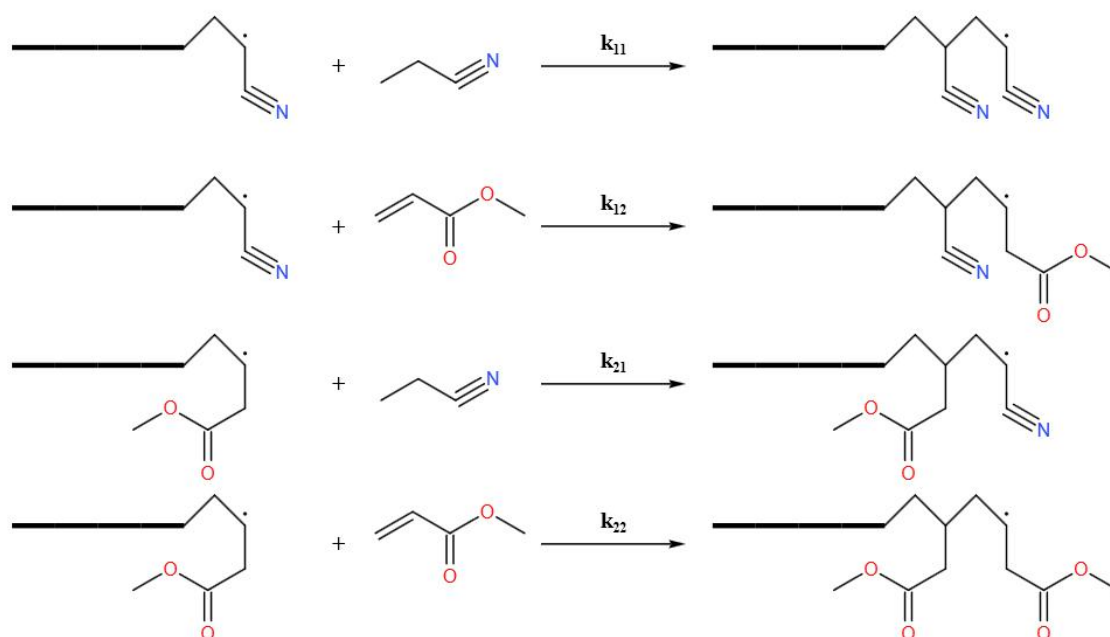
### II.1.2.6 – Copolimerização

Em uma reação de polimerização com dois ou mais monômeros, múltiplas reações de propagação são possíveis (CANEVAROLO JR., 2010). A quantidade de reações é definida na Equação II.1. Cada uma das reações terá sua própria constante de reação, mas a mesma ordem de reação – adota-se o modelo de copolímero simples (RUDIN e CHOI, 2015c).

$$NR = 2^n \quad (\text{II.1})$$

A Figura 5 mostra as quatro possíveis reações de propagação para uma polimerização com dois monômeros – sendo eles a acrilonitrila e o acrilato de metila. Nela, é possível observar que uma cadeia em propagação com um resíduo monomérico consegue reagir com qualquer um dos monômeros. Com qual deles a cadeia reagirá depende das constantes de taxa de propagação ( $k_{ij}$ ).

Figura 5. Reações de Propagação do Polímero PAN-co-MA<sup>12</sup>



Fonte: Elaborado pelo autor.

Medir diretamente as constantes desse sistema reacional não é possível, logo, medem-se as razões de reatividade ( $r_{ij}$ ) (WADE e KNORR, 1995). Se a razão é próxima de 0, a reação representada no numerador praticamente não ocorre. Se tender a infinito, a reação do denominador quase não ocorre (GUPTA e AFSHARI, 2018; NARAIN, 2020). As Equações II.2 a II.4 demonstram as razões de reatividade do sistema binário acima e a fórmula geral para um caso com mais de dois comonômeros.

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad (\text{II.2})$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21} \quad (\text{II.3})$$

$$r_{ij} = k_{ii}/k_{ij} \text{ com } j \neq i \quad (\text{II.4})$$

Com o conceito de razão de reatividade, consegue-se determinar a equação de copolímero simples. Ela é deduzida a partir de um balanço de massa para os monômeros com algumas simplificações (total de 7 premissas), sendo a mais importante a de se assumir estado estacionário para o balanço dos radicais (RUDIN e CHOI, 2015c). As

<sup>12</sup> A representação em bastão não representa o ângulo das ligações químicas entre átomos (sobretudo dos carbonos sp). Estão representadas somente as reações do tipo cabeça-cauda, as razões de reatividade, no entanto, consideram todas as formas de reação (cabeça-cauda, cabeça-cabeça e cauda-cabeça).

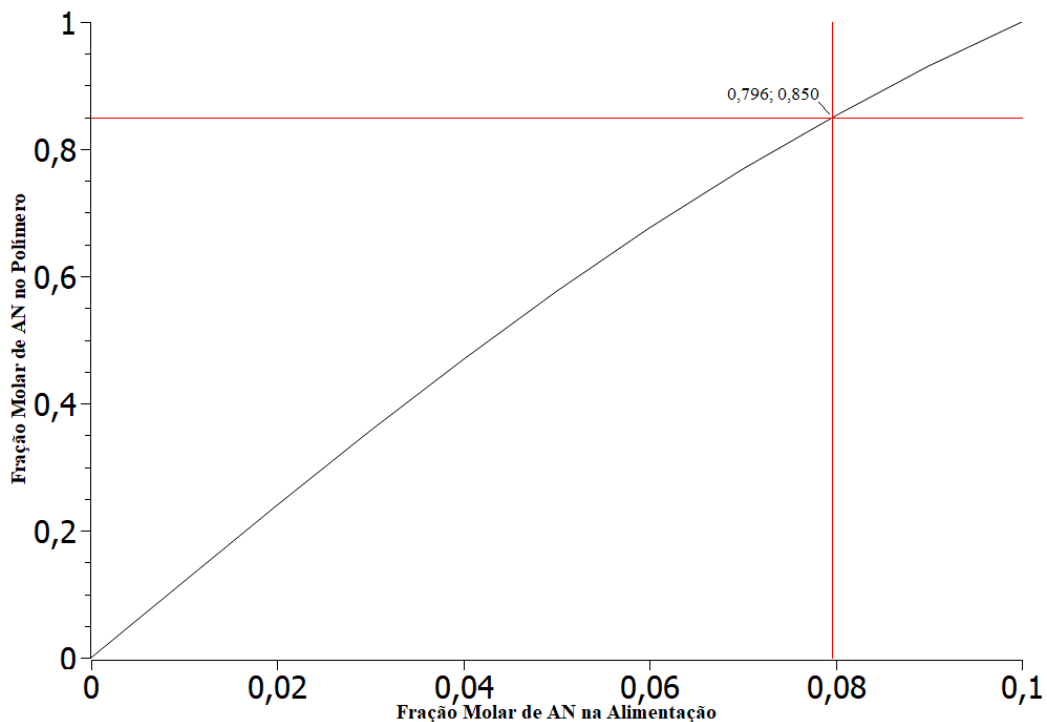
equações II.5 e II.6 demonstram as duas formas mais comuns de serem utilizadas para um polímero com dois resíduos. A II.5 costuma ser resolvida numericamente com passo menor ou igual ao equivalente em concentração de 0,001 mols. A equação II.6 permite descobrir a fração molar de um monômero a partir da composição inicial do sistema. O uso dos colchetes indica concentração.

$$\frac{d[N_1]}{d[N_2]} = \frac{[N_1](r_1[N_1]+[N_2])}{[N_2](r_2[N_2]+[N_1])} \quad (\text{II.5})$$

$$\phi_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (\text{II.6})$$

Os valores de  $r_1$  e  $r_2$  para o sistema especificado na Figura 5 são de 1,5 e 0,84 (BRANDRUP, H., *et al.*, 1999). Com esses valores, um polímero de composição diferente da alimentação será gerado. O Gráfico 3 demonstra a relação entre a fração molar de acrilonitrila na alimentação e no polímero final para uma fração molar de solvente fixa em 0,9 (assumindo polimerização em solução), valor ordinário de concentração monomérica para síntese de polímeros. Para formar um polímero apto para uma fibra acrílica, uma fração molar de pelo menos 0,795 de acrilonitrila na alimentação é necessária.

Gráfico 3. Relação entre Fração Molar de AN no Polímero e na Alimentação



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o caso dos terpolímeros – os polímeros analisados neste trabalho –, o desenvolvimento inicial é similar, com algumas mudanças no desenvolvimento algébrico (WALLING e BRIGGS, 1945). As Equações II.7 e II.8 representam as equações do terpolímero simples e podem ser resolvidas numericamente com passo menor ou igual ao equivalente em concentração de 0,001 mols (RUDIN e CHOI, 2015c). A composição final do terpolímero é definida, assim, pelas Equações II.9 e II.10 (RUDIN e CHOI, 2015c; WALLING e BRIGGS, 1945).

$$\frac{d[N_1]}{d[N_3]} = \frac{[N_1]([N_1]r_{23}r_{32} + [N_2]r_{23}r_{31} + [N_3]r_{21}r_{32})([N_1]r_{12}r_{13} + [N_2]r_{13} + [N_3]r_{12})}{[N_3]([N_1]r_{12}r_{23} + [N_2]r_{13}r_{21} + [N_3]r_{12}r_{21})([N_3]r_{31}r_{32} + [N_1]r_{32} + [N_2]r_{31})} \quad (\text{II.7})$$

$$\frac{d[N_2]}{d[N_3]} = \frac{[N_2]([N_1]r_{32}r_{13} + [N_2]r_{13}r_{31} + [N_3]r_{12}r_{31})([N_2]r_{21}r_{23} + [N_1]r_{23} + [N_3]r_{21})}{[N_3]([N_1]r_{12}r_{23} + [N_2]r_{13}r_{21} + [N_3]r_{12}r_{21})([N_3]r_{31}r_{32} + [N_1]r_{32} + [N_2]r_{31})} \quad (\text{II.8})$$

$$\phi_1 = \frac{[N_{1,I}]}{[N_{1,I}] + [N_{2,I}] + [N_{3,I}]} \quad (\text{II.9})$$

$$\phi_2 = \frac{[N_{2,I}]}{[N_{1,I}] + [N_{2,I}] + [N_{3,I}]} \quad (\text{II.10})$$

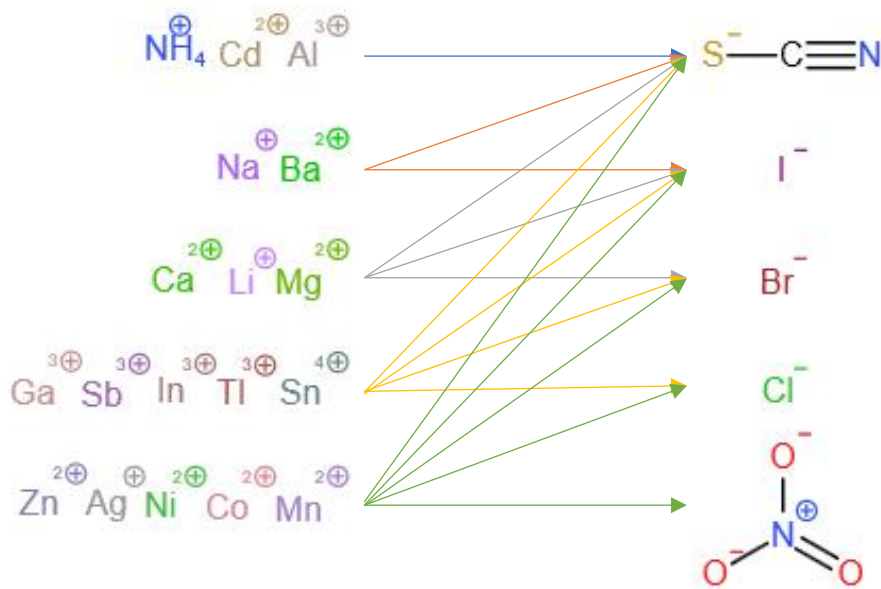
O modelo cinético apresentado é o mais simples, sendo válido para polimerização em solução em batelada. Para polimerização contínua, as vazões de entrada e saída precisam ser consideradas. Para polimerização em emulsão e em massa, a cinética desvia-se da idealidade por causa das diferentes fases em que podem ocorrer a reação. Para a polimerização em suspensão aquosa, o modelo de copolímero simples apresenta uma boa estimativa, mas necessita contabilizar a solubilização da acrilonitrila na água (GUPTA e AFSHARI, 2018; WADE e KNORR, 1995).

### II.1.3 – Solubilidade em Solventes Salinos

A solubilização da PAN ocorre ao misturá-la a um fluido capaz de romper as ligações de hidrogênio e as interações dipolo permanente existentes entre as macromoléculas (GUPTA e AFSHARI, 2018). O processo de dissolução em solventes salinos depende da concentração de sal (KÖHLER, PETEREK e GRIES, 2017). Além disso, pode-se substituir parcialmente o sal por um outro – o qual não é capaz de dissolver a PAN (STANTON, CREEK, *et al.*, 1953a; STANTON, CREEK, *et al.*, 1953b). Cada sal possível de se utilizar age de uma forma específica para possibilitar a solubilização, seja por mudanças na estrutura molecular da água (NaSCN), seja por formação de complexos com a PAN (ZnCl<sub>2</sub>) (EDWARDS, HOSKINS, *et al.*, 1993; VALIEV, DENG e WANG, 2016).

A Figura 6 mostra a série liotrópica para a poliacrilonitrila com teor de AN maior ou igual a 85 %. A série mostra os cátions que formam solventes salinos em ordem crescente de efetividade, enquanto mostra os ânions em ordem decrescente. As setas indicam as combinações possíveis dos íons para a formação do solvente.

Figura 6. Série Liotrópica para a Poliacrilonitrila



Fonte: Elaborado pelo autor. Adaptado de STANTON, CREEK *et al.* (1953a, 1953b).

Alguns empecilhos surgiram no desenvolvimento de soluções de PAN por meio do uso desses solventes. Um obstáculo são as elevadas viscosidades obtidas em baixas concentrações de polímero, impedindo a obtenção de soluções com elevado teor de PAN que possibilitassem fibras com boas propriedades mecânicas (STANTON, CREEK, *et al.*, 1953a). As fibras formadas a partir dessas soluções apresentavam, também, elevado teor de sal, o que também prejudicava seu desempenho mecânico (DICKY, STANIN e COOVER, 1949).

Em 1953, propôs-se o uso de soluções concentradas, com fração mássica de sais maior ou igual a 0,55. Além disso, propôs-se a substituição parcial de um sal solvente por um sal não-solvente: por exemplo, o uso de soluções de  $ZnCl_2$  (solvente) com  $CaCl_2$  (não-solvente). Junto com mudanças no banho de coagulação das fibras e nas etapas de lavagem subsequentes, conseguiram-se eliminar os problemas relacionados ao uso de solventes salinos (STANTON, CREEK, *et al.*, 1953a).



## **II.1.4 – Processamento**

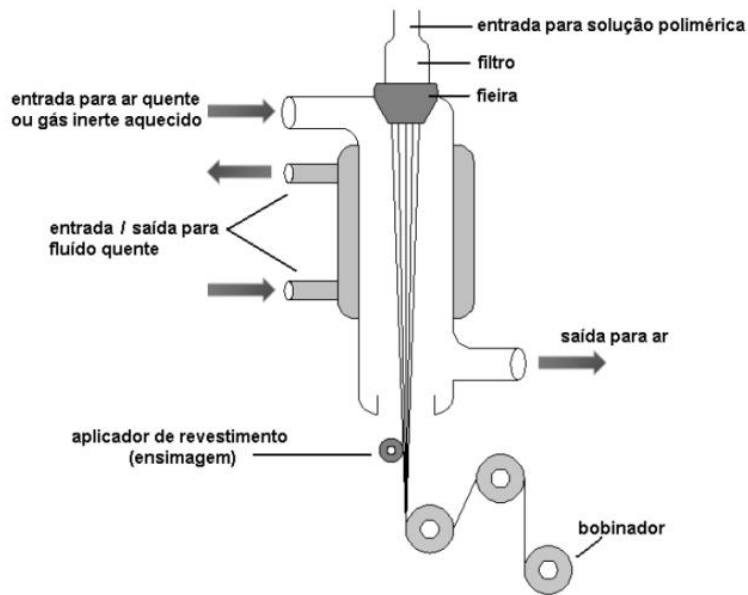
A poliacrilonitrila pode ser processada em fibras por meio de: fiação por fusão; fiação a seco; fiação a úmido (BRITO JÚNIOR, FLEMING, *et al.*, 2015). Como este trabalho preocupa-se somente com o comportamento da PAN em solução, a fiação por fusão não foi abordada na revisão. O subitem II.1.4.1 discorre sobre o método de fiação a seco, e o subitem II.1.4.2 versa sobre a fiação a úmido.

### **II.1.4.1 – Fiação a Seco**

A fiação a seco permite a formação de fibras a partir de uma solução polimérica concentrada por meio da evaporação do solvente, comumente pelo uso de ar quente (TSURUMI, 2009). Ela foi o primeiro método desenvolvido para as fibras acrílicas, sendo usada comercialmente pela DuPont (até a descontinuação em 1991) e pela Bayer (GUPTA e AFSHARI, 2018). O método é proibitivo ao uso de solventes com componentes não voláteis (como os solventes salinos), sendo exclusivo ao uso de DMF (o qual enfrenta ameaça de proibições). O DMSO possui temperatura de ebulição alta demais para permitir evaporação eficaz (ECHA - EUROPEAN CHEMICALS AGENCY, 2021).

A Figura 7 demonstra um aparato para a fiação a seco da PAN. Nele, a solução passa por uma fieira, da qual sai em formato de filetes que entram em uma câmara de ar quente (podendo ser aquecida). Ao longo de seu comprimento, o solvente é evaporado e a fibra é formada (BRITO JÚNIOR, FLEMING, *et al.*, 2015; RIBEIRO, 2016). Apesar de as fibras, a princípio, serem morfologicamente diferentes das produzidas por fiação a úmido, a continuação do processamento – etapas de orientação polimérica – leva a filamentos fundamentalmente similares (MORGAN, 2005).

Figura 7. Aparato para Fiação a Seco da Poliacrilonitrila

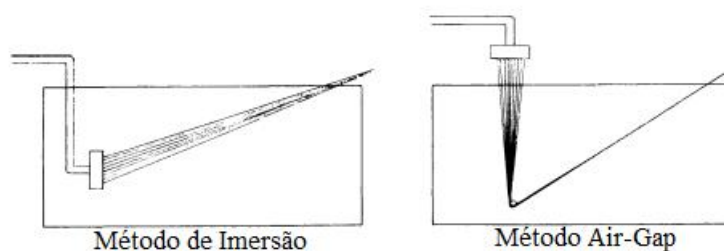


Fonte: Retirado de BRITO JÚNIOR *et al.* (2015).

#### II.1.4.2 – Fiação a Úmido

A fiação a úmido é o método mais utilizado na produção de fibras acrílicas (CAPONE, 1995). É o processamento que permite maior versatilidade na escolha de solventes, podendo-se levar em conta diversas características como disponibilidade e custo do solvente, toxicidade, interação com o polímero, propriedades viscosimétricas e tratamentos subsequentes (CAPONE, 1995; GUPTA e AFSHARI, 2018). A fieira pode produzir os filetes a serem coagulados dentro do banho de coagulação (método de imersão) ou acima (método “air-gap”) (TSURUMI, 2009). A Figura 8 mostra a diferença entre as posições da fieira nos dois métodos mencionados. A principal diferença causada pelo posicionamento da fieira está na morfologia da fibra formada: com o “air-gap”, a fibra formada possui um exterior com menos ranhuras e defeitos do que com a imersão (MORGAN, 2005).

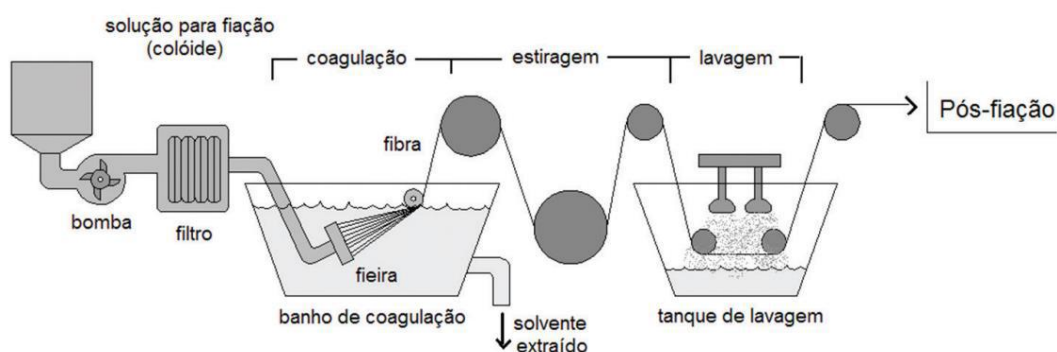
Figura 8. Possíveis Posicionamentos da Fieira para a Fiação a Úmido da PAN



Fonte: Elaborado pelo autor. Adaptado de TSURUMI (2009).

A principal desvantagem da fiação úmida em relação ao outro processo apresentado está nas etapas subsequentes, que são mais demoradas e onerosas (BRITO JÚNIOR, FLEMING, *et al.*, 2015). A Figura 9 apresenta um esquema simplificado para a produção de fibras acrílicas com o método de imersão. Nele, a diferença do processo utilizando solventes orgânicos e salinos não é evidenciada. O uso dos solventes orgânicos cria a necessidade de se ter banhos de coagulação seriados – compostos por misturas de solvente e água –, apresentando um gradiente decrescente de concentração de orgânicos de um banho para outro até um final de água pura. Já os solventes salinos somente requerem um banho, como o mostrado na Figura 9 (KÖHLER, PETEREK e GRIES, 2017).

Figura 9. Fiação a Úmido de Fibras Acrílicas



Fonte: Retirado de BRITO JÚNIOR *et al.* (2015).

## II.2 – Viscosimetria

Soluções diluídas e semidiluídas de polímeros podem comportar-se como fluidos newtonianos por estarem abaixo da concentração crítica de emaranhamento da macromolécula (GEDDE e HEDENQVIST, 2020). Como este trabalho analisa somente soluções que se comportam como o descrito – ao menos para a faixa de cisalhamento estudada –, unicamente são revistos conceitos aplicáveis a fluidos newtonianos. Os conceitos fundamentais para a compreensão da discussão do trabalho são apresentados no subitem II.2.1.

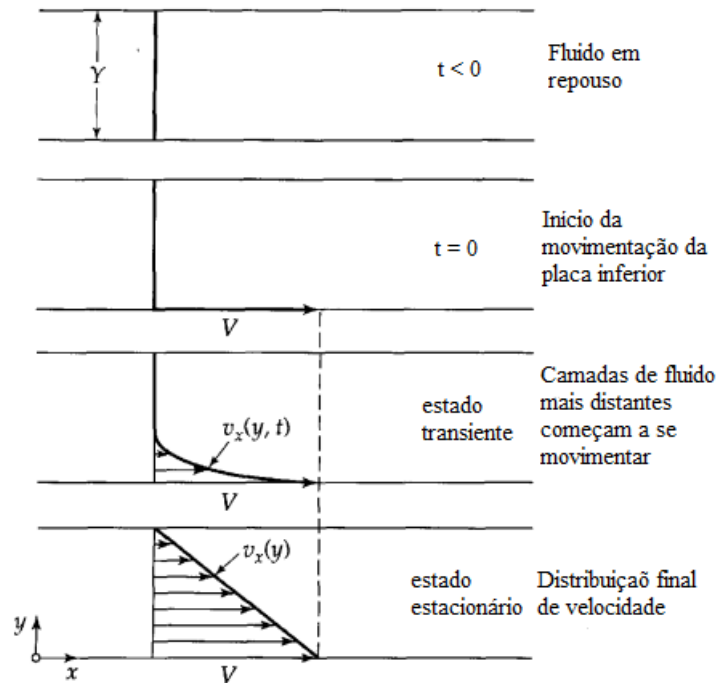
### II.2.1 – Conceitos Fundamentais

#### II.2.1.1 – Viscosidade

Para se compreender o conceito de viscosidade, é necessário entender o significado de tensão e taxa de cisalhamento. Muitas vezes, utiliza-se o modelo de placas

paralelas para se auxiliar na ilustração do papel de cada grandeza mencionada. A Figura 10 demonstra o modelo mencionado.

Figura 10. Modelo de Placas Paralelas



Fonte: Elaborado pelo autor. Adaptado de BIRD *et al.* (2002).

Na imagem, é possível observar que, no instante em que o tempo é definido como 0, inicia-se a movimentação da placa inferior. Essa movimentação gera uma força entre a placa e o fluido que o puxa no mesmo sentido da placa. Como a força age no plano entre os dois corpos, é possível definir um tensor, chamado de tensão de cisalhamento, pela Equação II.11 (BIRD, STEWART e LIGHTFOOT, 2002; SCHRAMM, 2006).

$$\tau = F/S \quad (\text{II.11})$$

Além disso, percebe-se um gradiente de velocidade, a qual se aproxima de 0 a depender do quão afastada está da placa em movimento. A esse gradiente, deu-se o nome de taxa de cisalhamento. A Equação definidora dessa grandeza está na equação II.12 (SCHRAMM, 2006).

$$\dot{\gamma} = \frac{dv_x}{dy} \quad (\text{II.12})$$

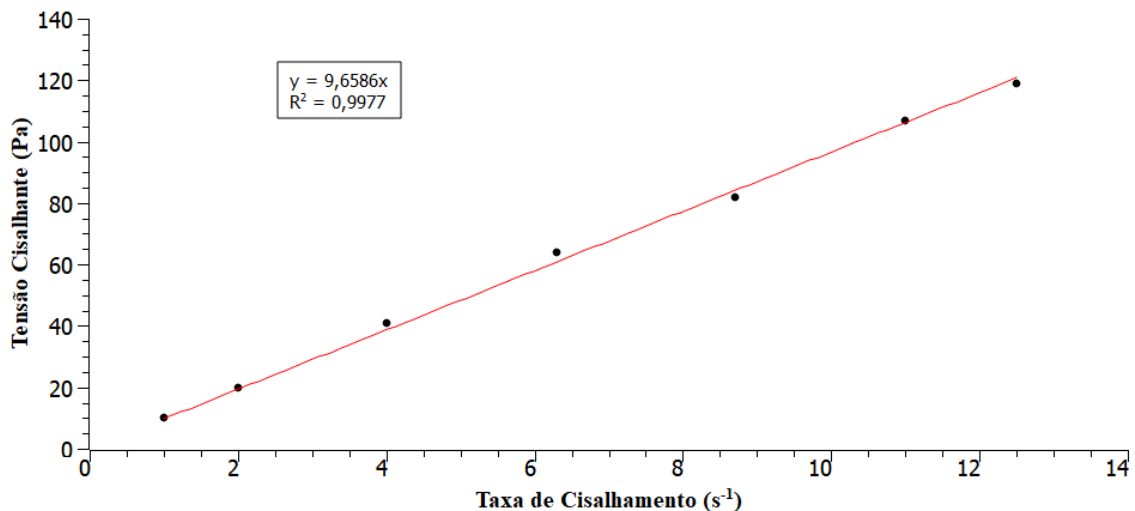
No estado estacionário, o fluido já tem seu escoamento completamente desenvolvido, implicando no fato de a força aplicada poder ser constante. Nesse estágio, a tensão e a taxa de cisalhamento se relacionam por uma constante de proporcionalidade,

a viscosidade, representando a dificuldade de um fluido em transferir momento linear de uma camada de fluido a outra (WHITE, 2018). A Equação II.13 mostra a relação entre tensão e taxa e é chamada de “Lei de Newton para a Viscosidade”. Apesar de ser chamada de lei, não é aplicável a qualquer fluido, somente aos que possuem viscosidade independente da taxa de cisalhamento – os fluidos newtonianos (BIRD, STEWART e LIGHTFOOT, 2002).

$$\tau = \mu\dot{\gamma} \quad (\text{II.13})$$

A Lei de Newton para a Viscosidade permite, ainda, que – ao se analisar a variação da tensão de cisalhamento em um fluido em diferentes taxas de cisalhamento – consiga-se obter a viscosidade graficamente. Em um gráfico entre tensão e taxa, obtém-se uma reta com coeficiente angular igual à viscosidade (EL-BIALEE e SOROUR, 2011). O Gráfico 4 ilustra a relação linear entre tensão e taxa para um tipo de mel. A partir da regressão feita, pode-se determinar que a viscosidade do mel é de 9,66 Pa\*s.

Gráfico 4. Variação da Tensão Cisalhante com a Taxa de Cisalhamento do Mel



Fonte: Elaborado pelo autor. Adaptado de EL-BIALEE e SOROUR (2011).

### II.2.1.2 – Viscosidade Relativa

Quando se estudam polímeros em solução, a definição de algumas propriedades extras é necessária. A primeira delas é o conceito de viscosidade relativa. É um número adimensional que representa a razão entre a viscosidade da sua solução polimérica e a viscosidade do solvente puro, sendo definida na Equação II.14 (MEZGER, 2014).

$$\eta_{rel} = \mu / \mu_s \quad (\text{II.14})$$

### II.2.1.3 – Viscosidade Inerente

A viscosidade inerente é chamada, também, de número logarítmico de viscosidade (MEZGER, 2014). É definida como a razão entre o logaritmo da viscosidade relativa e a concentração do soluto (GOOCH, 2007). A Equação II.15 ilustra a relação entre o número logarítmico de viscosidade e a viscosidade relativa.

$$\eta_{in} = \frac{\ln(\eta_{rel})}{c} \quad (\text{II.15})$$

### II.2.1.4 – Viscosidade Específica

A viscosidade específica expressa o aumento da viscosidade relativa com a adição de soluto. É também conhecida como incremento relativo de viscosidade e mudança relativa na viscosidade, sendo o último termo o adotado pelo Deutsches Institut für Normung (MEZGER, 2014). A definição matemática da viscosidade específica encontra-se na Equação II.16.

$$\eta_{esp} = \frac{\mu - \mu_s}{\mu_s} = \eta_{rel} - 1 \quad (\text{II.16})$$

### II.2.1.5 – Viscosidade Reduzida

A viscosidade reduzida é a razão entre a viscosidade específica e a concentração. Outros nomes para ela são função de Staudinger e número de viscosidade. A Equação II.17 mostra os dois símbolos utilizados para defini-la, assim como seu significado matemático (MEZGER, 2014).

$$\eta_{red} = J_v = \frac{\eta_{esp}}{c} \quad (\text{II.17})$$

### II.2.1.7 – Viscosidade Intrínseca

A viscosidade intrínseca é também chamada de número de viscosidade limitante ou índice de Staudinger (MEZGER, 2014; KULICKE e CLASEN, 2004). Seu conceito surge a partir da definição de solução diluída. Uma solução é considerada diluída quando está abaixo de uma concentração crítica<sup>13</sup> de polímero que permite assumir o isolamento entre as macromoléculas. Nesse estado, cada molécula polimérica assume um formato espiralado, sendo as suas dimensões que definem as propriedades viscosimétricas da solução. Para se eliminar totalmente as interações polímero-polímero e descobrir a

---

<sup>13</sup> Ver subitem II.2.1.8.

influência da interação polímero-solvente, é necessária a determinação dessas propriedades no caso em que só uma molécula polimérica esteja presente (concentração tendendo a 0) (KULICKE e CLASEN, 2004).

Diversos trabalhos foram publicados que relacionavam a viscosidade intrínseca com outras propriedades viscosimétricas de soluções poliméricas. Os dois principais são os trabalhos de Huggins e de Kraemer (CURVALE e CESCO, 2009). Seus modelos são apresentados nas Equações II.18 a II.20 (HUGGINS, 1942; KRAEMER, 1938; SCHULZ e BLASCHKE, 1941).

$$\eta_{red} = [\eta^H] + K^H[\eta^H]^2c \quad (\text{II.18})$$

$$\eta_{in} = [\eta^K] + K^K[\eta^K]^2c \quad (\text{II.19})$$

O número de viscosidade limitante pode ser achado, a partir das Equações II.18 e II.19, ao se fazer o limite para concentração tender a zero (VAN KREVELEN e TENIJENHUIS, 2009). A Equação II.20 demonstra o procedimento mencionado.

$$\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{in} = [\eta^H] = [\eta^K] \quad (\text{II.20})$$

As constantes  $K^H$  e  $K^K$  são o parâmetro de interação polímero-solvente para cada modelo. A depender de seu valor, podem indicar se um solvente é bom ou mau para determinada macromolécula (MARANI, HJELM e WANDEL, 2013). A Tabela 2 resume os valores que podem assumir os parâmetros e seus significados quanto à afinidade entre soluto e solvente.

Tabela 2. Parâmetros de Interação Polímero-Solvente

Significado	Modelo de Huggins	Modelo de Kraemer
Mau solvente	$0,5 < K^H < 1$	$K^K > 0$
Solvente teta	$K^H = 0,5$	$K^K = 0$
Bom solvente	$0,25 < K^H < 0,5$	$K^K < 0$

Fonte: Elaborado pelo autor. Adaptado de MARANI *et al.* (2013).

Uma relação empírica entre os parâmetros de ambos os modelos está descrita na Equação II.21. A Figura 11 mostra o desenvolvimento teórico que chega ao mesmo resultado da observação empírica.

$$K^H + K^K \cong 0,5 \quad (\text{II.21})$$

Figura 11. Dedução Teórica da Equação Empírica II.21

*Subtrai – se a equação de Huggins da equação de Kraemer:*

$$\eta_{red} - \eta_{in} = [\eta] + K^H[\eta]^2c - [\eta] + K^K[\eta]^2c$$

$$\eta_{red} - \eta_{in} = K^H[\eta]^2c + K^K[\eta]^2c$$

*Modificando os termos da esquerda ficamos com:*

$$\frac{\eta_{esp}}{c} - \frac{\ln(\eta_{esp} + 1)}{c} = [\eta]^2c(K^H + K^K)$$

*Como  $\eta_{esp}$  é pequeno, podemos usar a aproximação:*

$$\ln(\eta_{esp} + 1) \approx \eta_{esp} - 0,5\eta_{esp}^2$$

$$\frac{0,5\eta_{red}^2}{[\eta]^2} = K^H + K^K$$

*Para  $c \rightarrow 0$ ,  $\eta_{red} = [\eta]$ , logo:*

$$0,5 = K^H + K^K$$

Fonte: Elaborado pelo autor.

O método experimental para a aplicação dos modelos de Huggins e Kraemer consiste na medição da viscosidade de soluções diluídas sob diferentes concentrações (PAMIES, CIFRE, *et al.*, 2008). O indicado é a realização de ao menos cinco pontos, utilizando-se diluições seriadas para a obtenção das concentrações desejadas (MEZGER, 2014). Os resultados obtidos são plotados em um gráfico ( $\eta_{red}$  e  $\eta_{in}$  contra concentração, respectivamente), no qual se faz uma regressão linear para achar o índice de Staudinger e os parâmetros de interação (KULICKE e CLASEN, 2004; MARANI, HJELM e WANDEL, 2013).

O fato de se ter de usar uma solução diluída para que as equações de Huggins e Kraemer sejam válidas, implicaria na necessidade de já se saber qual a primeira concentração crítica do sistema, algo que se descobre, muitas vezes, com o dado da viscosidade intrínseca (KULICKE e CLASEN, 2004). Algumas regras independentes do conhecimento da concentração crítica surgem, cada uma com suas premissas para se poder estimar uma faixa de trabalho para os modelos. A regra mais simples é o uso de soluções com no máximo 0,1 g/dL de polímero (CURVALE e CESCO, 2009). Outras precisam de uma estimativa do índice de Staudinger, sendo a mais utilizada a condição exposta na equação II.22 (MARANI, HJELM e WANDEL, 2013).

$$[\eta]c < 1 \quad (\text{II.22})$$



A estimativa do número de viscosidade limitante é feita por modelos de ponto único. Esses modelos são equações matemáticas que correlacionam diretamente uma única medida de viscosidade com o índice de Staudinger. Os modelos mais utilizados são os de Solomon e Ciuta, Solomon e Gotesman, Deb e Chatterjee, Ram Mohan Rao e Yaseen, Kuwahara e Palit e Karr (CURVALE e CESCO, 2009; VARMA e SENGUPTA, 1971). As equações de cada modelo estão resumidas nas Equações II.23 a II.28 (SOLOMON e CIUTA, 1962; SOLOMON e GOTTESMAN, 1968; CHEE, 1987; RAM MOHAN RAO e YASEEN, 1986; KUWAHARA, 1963; PALIT e KAR, 1967). Todos os modelos apresentados baseiam-se, ao menos, no modelo de Huggins, podendo se basear, também, em outros como o de Kraemer, Martin e Schulz-Blaschke.

$$[\eta^{SC}] \cong \frac{\sqrt{2\eta_{esp} - 2\eta_{in}c}}{c} \quad (\text{II.23})$$

$$[\eta^{SG}] \cong \frac{\eta_{esp}^2}{c(\eta_{esp} + 0,3)} \quad (\text{II.24})$$

$$[\eta^{DC}] \cong \frac{\sqrt[3]{3\eta_{in}c + 1,5\eta_{esp}^2 - 3\eta_{esp}}}{c} \quad (\text{II.25})$$

$$[\eta^{RY}] \cong \frac{\eta_{esp} + \eta_{in}c}{2c} \quad (\text{II.26})$$

$$[\eta^{Ku}] \cong \frac{\eta_{esp} + 3\eta_{in}c}{4c} \quad (\text{II.27})$$

$$[\eta^{PK}] \cong \frac{\sqrt[4]{4\eta_{esp} - 2\eta_{esp}^2 + 1,3\eta_{esp}^3 - 4\eta_{in}c}}{c} \quad (\text{II.28})$$

A viscosidade intrínseca está relacionada a diversas propriedades do sistema polímero-solvente. A partir dela, conseguem-se estabelecer os regimes de concentração, o arranjo espacial (focos deste trabalho), entre outras propriedades (PAMIES, CIFRE, *et al.*, 2008; KULICKE e CLASEN, 2004). Os subitens subsequentes explicitam o uso da viscosidade intrínseca na determinação de algumas dessas propriedades.

### II.2.1.8 – Fração Volumétrica de Esferas Suspensas

A fração volumétrica de esferas suspensas representa o quanto do volume total da solução é ocupado por um polímero dentro da faixa de concentração diluída, assumindo as moléculas poliméricas como esferas (VAN KREVELEN e TE NIJENHUIS, 2009). Com o valor da viscosidade relativa da amostra, é possível determinar a fração volumétrica e, em seguida, estimar o valor da viscosidade intrínseca do sistema analisado

(FORD, 1960; RUDIN, 1975). Por apresentar o modelo de esferas rígidas para o polímero, a concentração limite teórica para a aplicação das equações de fração volumétrica está relacionada ao empilhamento dessas esferas em um cubo. Essa concentração é muito superior à concentração crítica de sobreposição entre os regimes diluído e semidiluído, levando o modelo a apresentar falhas muito antes do esperado (assume isolamento das moléculas por uma faixa muito maior). As Equações II.29 a II.31 mostram a relação entre viscosidade relativa, viscosidade intrínseca e fração volumétrica e as Equações II.32 e II.33 mostram as faixas de fração volumétrica e concentração para as quais o modelo seria válido (FORD, 1960; RUDIN, 1975; VAN KREVELEN e TENNIJENHUIS, 2009).

$$\frac{1}{\eta_{rel}} = 1 - 2,5\varphi + 11\varphi^5 - 11,5\varphi^7 \quad (\text{II.29})$$

$$\varphi = \frac{0,524c\varepsilon_o}{0,524\rho_{pol}+c(\varepsilon_o-1)} \quad (\text{II.30})$$

$$\varepsilon_o = \frac{\rho_{pol}[\eta]}{2,5} \quad (\text{II.31})$$

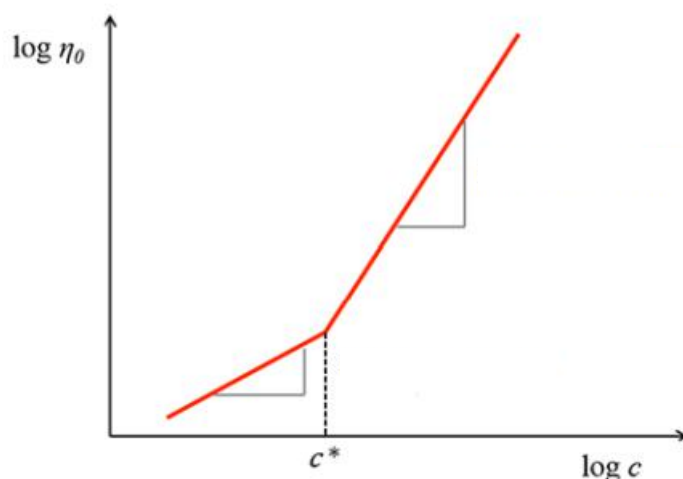
$$0 \leq \varphi \leq 0,524 \quad (\text{II.32})$$

$$0 \leq c \leq 0,524\rho_{pol} \quad (\text{II.33})$$

### II.2.1.8 – Concentração de Sobreposição Diluída/Semidiluída

A concentração crítica de sobreposição do regime diluído para o semidiluído demarca o ponto a partir do qual não se pode mais ignorar as interações polímero-polímero (KULICKE e CLASEN, 2004). A partir dessa concentração, considera-se que ocorre o primeiro ponto de emaranhamento intermolecular, mudando a dependência da viscosidade com a concentração, a qual fica mais acentuada (DUFFY, 2015). A Figura 12 mostra a relação da viscosidade com a concentração nas faixas diluídas e semidiluídas, sugerindo, também, uma forma de estimar a concentração crítica graficamente.

Gráfico 5. Dependência da Viscosidade com a Concentração de Polímero



Fonte: Elaborado pelo autor. Adaptado de DUFFY (2015).

Existem, na literatura, diversas relações diretas (modelos semiempíricos) entre a primeira concentração de sobreposição e a viscosidade intrínseca (VADILLO, MATHUES e CLASEN, 2012; RODRIGUES, GALINDO-ROSALES e CAMPO-DEAÑO, 2020). Essas relações, no entanto, são válidas somente para quando  $K^H$  está entre 0,25 e 0,5, ou seja, não podem ser utilizadas quando se tem um mau solvente (ADAM e DELSANTI, 1977; CLASEN, PLOG, *et al.*, 2006). Até quando se utilizam os modelos dentro da faixa de validade, valores muito discrepantes podem ser encontrados por causa das diferenças entre eles. Essas diferenças surgem por causa dos polímeros e solventes utilizados em cada estudo e por sempre se basearem em um modelo de moléculas espiraladas independentes (modelo de Rouse-Zimm), que não consideram a natureza química da macromolécula e do solvente (DUFFY, 2015; YING e CHU, 1987). As Equações II.34, II.35 e II.36 demonstram as três relações mais aceitas entre essa concentração e o número de viscosidade limitante (GRAESSLEY, 1980; COTTON, NIERLICH, *et al.*, 1976; BERRY, NAKAYASU e FOX, 1979).

$$c^{*G} = \frac{6^{\frac{3}{2}}\Phi}{8A[\eta]} \quad (\text{II.34})$$

$$c^{*CN} = \frac{\Phi}{A[\eta]} \quad (\text{II.35})$$

$$c^{*BNF} = \frac{3\rho_{pot}a\Phi}{4\pi 0,735^{\frac{3}{2}}A[\eta]} \quad (\text{II.36})$$

A constante de Flory é representada pela letra grega  $\Phi$  e possui diversos valores descritos na literatura. Originalmente, cada modelo utilizava seu próprio valor para a constante, mas, atualmente, os valores mais aceitos são o de Kragg ( $2,87 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ), Zimm ( $2,84 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) e Hearst ( $2,82 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) (CECOPIERI-GÓMEZ e PALACIOS-ALQUISIRA, 2005; YAMAKAWA, 2001). A constante “A” tem valor de  $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ . “a” é uma constante do modelo BNF e vale  $e^{-1}$ . As Equações II.37 a II.39 mostram os modelos acima com seus valores numéricos (utilizando o valor de Zimm para a constante de Flory).

$$c^{*G} = \frac{0,867}{[\eta]} \quad (\text{II.37})$$

$$c^{*CN} = \frac{0,472}{[\eta]} \quad (\text{II.38})$$

$$c^{*BNF} = \frac{0,207 \rho_{pol}}{[\eta]} \quad (\text{II.39})$$

### II.2.1.9 – Raio de Giração

O raio de giração é definido como a raiz quadrada da média dos quadrados da distância de cada unidade repetitiva da molécula em relação ao seu centro de massa (RUDIN e CHOI, 2015c). Em soluções diluídas, o raio de giração fica fracamente dependente da concentração por causa das interações polímero-polímero (GRAESSLEY, 1980). Como a definição do número de viscosidade limitante se baseia em uma única molécula de polímero presente em solução, é possível relacionar o verdadeiro raio de giração da molécula a essa propriedade. A relação, chamada de equação de Flory-Fox, encontra-se na Equação II.40 (COTTON, NIERLICH, *et al.*, 1976; GRAESSLEY, 1980; BERRY, NAKAYASU e FOX, 1979).

$$R_g = \left( \frac{M_w [\eta]}{\Phi} \right)^3 \quad (\text{II.40})$$

### II.2.1.10 – Concentração de Sobreposição Semidiluída/Concentrada

No regime semidiluído, as moléculas de polímero estão emaranhadas. O aumento da concentração nessa faixa implica na contração volumétrica de cada macromolécula para poder acomodar as novas que estão sendo solubilizadas. A partir de uma concentração crítica, a contração de todas as suas moléculas fica impossibilitada – chega-se ao tamanho limite do polímero –, entrando-se no regime concentrado (DUFFY, 2015; YING e CHU, 1987).

Todos os modelos existentes para sua determinação dependem do conhecimento das propriedades do polímero na condição teta (em que o solvente não o perturba), as quais implicariam na análise viscosimétrica sob diferentes temperaturas (GRAESSLEY, 1980). Uma das únicas formas de se conseguir uma estimativa da concentração de emaranhamento a partir de dados para uma só massa molar e uma só temperatura é esta: determina-se a densidade de uma molécula espiralada de polímero para uma certa concentração (Equação II.41); determina-se a viscosidade intrínseca na condição teta (Equação II.42); determina-se o raio de giração na condição teta pela equação de Flory-Fox (Equação II.43); determina-se a concentração de emaranhamento (Equação II.44) (GRAESSLEY, 1980; MARARIU, BERCEA, *et al.*, 1999; QIAN, WANG, *et al.*, 2001).

$$\rho_{mol} = \frac{c}{\eta_{esp}} (1,25 + 0,5\sqrt{56,4\eta_{esp} + 6,25}) \quad (\text{II.41})$$

$$[\eta]_{\theta} = \frac{[\eta](1 - e^{-\frac{c}{c^*}})}{\frac{0,77^3 \rho_{mol} - e^{-\frac{c}{c^*}}}{c^*}} \quad (\text{II.42})$$

$$R_{g,\theta} = \left( \frac{M_w [\eta]_{\theta}}{\Phi} \right)^3 \quad (\text{II.43})$$

$$c^{\#} = c^* \left( \frac{R_g}{R_{g,\theta}} \right)^8 \quad (\text{II.44})$$

O método apresentado deve fornecer sempre um mesmo valor de concentração de emaranhamento para qualquer massa molar, pois a variação de  $c^*$  contrabalança a da oitava potência da razão dos raios de giração (GRAESSLEY, 1980). Outro método possível para determinar  $c^{\#}$  utiliza uma grandeza chamada fator de expansão. Com a descoberta das propriedades na condição teta, em vez de se usar a Equação II.44, pode-se descobrir graficamente (em um gráfico do fator elevado ao quadrado pela concentração) pelo valor mínimo que o fator pode ter, 1. Isso decorre da definição de regime concentrado: o polímero assume a forma mais contraída possível – também a menos perturbada –, igualando o raio de giração ao da condição teta (condição de solubilização sem perturbação) (GRAESSLEY, 1980; MARARIU, BERCEA, *et al.*, 1999). As Equações II.45 a II.47 mostram as fórmulas utilizadas por esse método, sendo a Equação II.46 a que apresenta a definição do fator de expansão.

$$R_g(c) = \sqrt[3]{\frac{[\eta]M_w}{\Phi \left( 1 + \frac{[\eta] - [\eta]_{\theta}}{[\eta]_{\theta}} \left( 1 - e^{-\frac{c}{c^*}} \right) \right)}} \quad (\text{II.45})$$

$$\alpha(c) = \frac{R_g(c)}{R_{g,\theta}} \quad (\text{II.46})$$

$$\alpha^2(c) = \frac{1}{R_{g,\theta}^2} {}^{3/2} \sqrt{\frac{[\eta]M_w}{\Phi \left( 1 + \frac{[\eta]-[\eta]_\theta}{[\eta]_\theta} \left( 1 - e^{-\frac{c}{c^*}} \right) \right)}} \quad (\text{II.47})$$

## II.2.2 – Relações com o Processamento de Polímeros em Fibras

As propriedades viscosimétricas apresentadas governam o desempenho de um processo de fiação ainda dentro da extrusora (GUPTA e BHUVANESH, 1997). Em um processo de fiação a úmido, é necessário o preparo de uma solução com alta concentração polimérica (cerca de 15 a 20 % para a PAN) e viscosidade adequada (STANTON, CREEK, *et al.*, 1953a; STANTON, CREEK, *et al.*, 1953b). O valor adequado varia a depender do equipamento utilizado e de outros parâmetros de processo, mas, como regra geral, a viscosidade precisa ser baixa o suficiente para permitir a passagem da solução pela fiação e alta o bastante para permitir a formação de uma fase polimérica coagulada contínua (HUMMEL, MICHUD, *et al.*, 2015).

Na fabricação das fibras pela rota úmida, o uso de um solvente com boa afinidade com o polímero é essencial. Quanto menor o valor do parâmetro de interação de Huggins, mais a macromolécula fica suscetível a orientar-se no sentido do escoamento, gerando filamentos com maior grau de ordenação molecular. Essa ordenação leva a uma fibra com propriedades mecânicas superiores do que as produzidas em um solvente de menor afinidade (SHENOY, BATES, *et al.*, 2005; WANNATONG, SIRIVAT e SUPAPHOL, 2004).

O número de viscosidade limitante é um parâmetro fundamental no processamento por governar diversas outras propriedades do polímero. Na fiação a úmido, o uso de soluções acima da concentração de emaranhamento – que possuem raio de giração igual ao do polímero não perturbado – permite a formação de uma fase polimérica contínua na superfície da fibra, reduzindo a perda de polímero para o não solvente, os defeitos superficiais e o tamanho dos poros formados (GUPTA e AFSHARI, 2018). Por estar com o raio mínimo que pode possuir, o encolhimento da fibra nas etapas de lavagem e secagem é reduzido, apesar de ainda ocorrer por causa das deformações alongacionais que sofrem no banho de coagulação e nas etapas de estiramento. Além disso, o elevado nível de emaranhamentos físicos no regime concentrado age contribuindo para o ancoramento das moléculas, fator que contribui, também, para a

redução do encolhimento (SHENOY, BATES, *et al.*, 2005; SKVORTSOV, KULICHIKIN, *et al.*, 2020).

É possível observar, então, que o conhecimento das propriedades viscosimétricas é imprescindível para se poder ter um bom desempenho no processamento polimérico. Elas influenciam na morfologia da fibra, na sua orientação e no seu encolhimento, além de poderem ser impeditivas até para sua formação. Dessa forma, com essas informações, é possível fazer certas inferências sobre a processabilidade de um polímero em um solvente e prever – qualitativamente –, dentre vários solventes, qual seria o mais adequado (WANNATONG, SIRIVAT e SUPAPHOL, 2004; ROSIC, PELIPENKO, *et al.*, 2012).

## Capítulo III – Metodologia

### III.1 – Reagentes

O dimetilsulfóxido (PA) foi adquirido na ISO FAR, com densidade igual a 1,10 a 25 °C. Cloreto de zinco e cloreto de cálcio (ambos PA) também foram adquiridos na ISO FAR. Dois tipos de poliacrilonitrila, adquiridas na Japan Exlan Co., foram utilizadas: PAN-co-MA-co-IA e PAN-co-MMA-co-IA. A Tabela 3 apresenta um resumo das propriedades fornecidas pelo fabricante dos polímeros.

Tabela 3. Propriedades dos Polímeros Fornecidas pelo Fabricante

Propriedades	PAN-co-MA-co-IA	PAN-co-MMA-co-IA
Composição mássica	93/5,5/1,5	93/5,5/1,5
M <sub>w</sub> (kg/mol)	171	178
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,17	1,17

Fonte: Elaborado pelo autor.

### III.2 – Preparo dos Solventes Salinos

Três solventes foram preparados: solução aquosa de ZnCl<sub>2</sub> 60 % (m/m); solução aquosa de ZnCl<sub>2</sub> 47,5 % e CaCl<sub>2</sub> 12,5 %; solução aquosa de ZnCl<sub>2</sub> 35 % e CaCl<sub>2</sub> 25 %. Seus percentuais constituem um somatório total de sais equivalente a 60 % por ser a concentração necessária para dissolução da PAN. A fração mássica de cloreto de cálcio foi explorada ao limite máximo que ainda permite a solubilização do polímero (STANTON, CREEK, *et al.*, 1953a). Cada solvente recebeu uma nomeação para facilitar sua referência, sendo, respectivamente, Zn60, Zn47,5 e Zn35. Prepararam-se dois quilogramas de cada um deles pela diluição dos sais em temperatura ambiente. As soluções foram filtradas gravitacionalmente com algodão duas vezes para a remoção de impurezas particuladas. A Tabela 4 mostra as frações mássicas de cada sal e as massas pesadas de cada composto para se fazerem os solventes.

Tabela 4. Frações Mássicas e Quantidade de Cada Componente dos Solventes Salinos.

Solvente	m <sub>z</sub>	m <sub>c</sub>	H <sub>2</sub> O (g)	ZnCl <sub>2</sub> (g)	CaCl <sub>2</sub> (g)
Zn60	0,6	0	800	1200	0
Zn47,5	0,475	0,125	800	950	250
Zn35	0,35	0,25	800	700	500

Fonte: Elaborado pelo autor.



### III.3 – Determinação da Massa Específica dos Solventes

A massa específica do DMSO foi fornecida pelo fabricante (ISO FAR). Para os outros três solventes, empregou-se a técnica da picnometria, a qual pode ser dividida em duas etapas: a calibração do picnômetro e a medição da massa de fluido que ocupa o instrumento (CÉSAR, DE PAOLI e DE ANDRADE, 2004; USTD, 2006).

#### III.3.1 – Calibração do Picnômetro

O procedimento descrito a seguir foi feito com três diferentes picnômetros de 25 mL. As três vidrarias foram secas e pesadas. Encheram-se os picnômetros com água destilada, evitando-se a formação de bolhas em seu interior, de modo que uma pequena quantidade extravasasse pelo orifício das suas tampas. Secaram-se os picnômetros e anotaram-se suas massas. Após medir a temperatura da água, usou-se a Equação III.1 para determinar o volume de cada picnômetro (CÉSAR, DE PAOLI e DE ANDRADE, 2004; USTD, 2006). Para cada vidraria, fizeram-se triplicatas do procedimento.

$$v_{pic} = \frac{m_{pic,a} - m_{pic,vazio}}{\rho_a(T_a)} \quad (III.1)$$

#### III.3.2 – Aferição da Massa e Cálculos para a Massa Específica

100 mL de três solventes salinos foram aquecidos em placa de aquecimento com termopar acoplado para mantê-los a 25 °C. Em triplicata, encheu-se um picnômetro com um solvente assim como descrito no Subitem III.3.1. Em seguida, a vidraria foi seca e pesada. A Equação III.2 demonstra a relação entre a massa pesada e a densidade do fluido (CÉSAR, DE PAOLI e DE ANDRADE, 2004; USTD, 2006).

$$\rho_s(25\text{ }^\circ\text{C}) = \frac{m_{pic,s} - m_{pic,vazio}}{v_{pic}} \quad (III.2)$$

### III.4 – Determinação da Viscosidade no Reômetro

A determinação da viscosidade dos solventes e das soluções poliméricas se deu pelo mesmo método. Utilizando um reômetro Ares G2 da TA com cilindros concêntricos, ensaios rotacionais foram feitos com 22,5 mL de cada amostra. A Tabela 5 resume os parâmetros utilizados nas análises. A viscosidade foi determinada a partir das curvas de escoamento (ver gráfico 4) geradas por meio de uma regressão linear, na qual o coeficiente angular representa a propriedade desejada, forçando o ponto (0,0).

Tabela 5. Parâmetros dos Testes no Reômetro

Características	Parâmetro
Tipo de teste	Varredura de escoamento
Temperatura	25 °C
Taxa de cisalhamento	1 – 100
Aquisição de pontos	Logarítmica
Pontos por década	10
Tolerância entre três medidas consecutivas	5 %
Tempo máximo de aquisição	50 s

Fonte: Elaborado pelo autor.

### III.5 – Estimativa da Viscosidade Intrínseca

Para estimar a viscosidade intrínseca, prepararam-se 60 g de soluções 0,2 % (m/m) dos dois polímeros em todos os quatro solventes pela pesagem de 120 mg de polímero e 59,88 g de solvente. As misturas foram agitadas magneticamente em temperatura ambiente por 24 horas, seguido de mais 24 horas de repouso para garantir a solubilização das poliacrilonitrilas. A análise em reômetro foi feita como descrita na subseção III.4.

O valor para a viscosidade intrínseca foi calculado a partir dos modelos das Equações II.23 a II.28. O maior valor encontrado foi o escolhido para a determinação da faixa de concentração usada na determinação da viscosidade intrínseca e do parâmetro de interação polímero-solvente. Ele foi utilizado em detrimento dos demais por permitir uma subestimação da concentração máxima (ver Equação II.22) para a qual os modelos de Huggins e Kraemer são válidos, aumentando as chances de se ter todos os testes da etapa seguinte demonstrando o comportamento esperado.

### III.6 – Determinação da Viscosidade Intrínseca e do Parâmetro de Interação Polímero-Solvente

A faixa de concentração utilizada baseou-se na concentração máxima calculada na subseção anterior. Para concentrações máximas até cerca de 4,1 mg/cm<sup>3</sup>, a concentração de 3,5 mg/cm<sup>3</sup> foi escolhida como o maior valor possível. Para concentrações maiores, a de 4 mg/cm<sup>3</sup> foi escolhida. Valores menores do que o máximo foram escolhidos por causa de reportes na literatura que mencionam uma sensibilidade maior do modelo de Kraemer a alguns polímeros (MARANI, HJELM e WANDEL, 2013; VAN KREVELEN e TE NIJENHUIS, 2009). A faixa de concentração foi determinada arbitrariamente como 0,2 mg/cm<sup>3</sup> por ser um valor que permite que a quantidade de solvente adicionado seja grande o suficiente para poder se desprezar erros relacionados a sua aferição e pequena o suficiente para não se esgotarem os solventes. A solução inicial possui 60 g como massa total. As Equações III.3 e III.4 determinam a quantidade (em massa) a ser adicionada de polímero e de solvente.

$$m_{pol} = \frac{c}{\rho_s} 60 \quad (\text{III.3})$$

$$m_s = 60 - m_{pol} \quad (\text{III.4})$$

Para o processo de diluição, uma alíquota de 50 g da solução é retirada, sobre a qual se adiciona uma quantidade de solvente determinada pela Equação III.5. Nessa equação, considera-se que a densidade da solução seja igual à do solvente puro, condição válida por causa da baixa concentração de polímero. As amostras são agitadas magneticamente por 90 min com, ao menos, 30 min de repouso antes da análise no Reômetro, uma vez que não houve formação de bolhas.

$$m_s = 50 \left( \frac{c_{pol,ant}}{c_{pol,des}} - 1 \right) \quad (\text{III.5})$$

A viscosidade intrínseca e o parâmetro de interação foram obtidos pela regressão linear da viscosidade reduzida e da viscosidade inerente – modelos de Huggins e Kramer (Equações II.18 e II.19), respectivamente – com a concentração. Essas grandezas, por sua vez, são calculadas diretamente a partir da viscosidade pelas Equações III.6 e III.7. O índice de Staudinger é definido como a interseção da reta com o eixo y e os parâmetros

foram encontrados pela Equação III.8. Outro método, proposto pelo presente autor, foi apresentado, adaptado de um equacionamento feito para polieletrólitos<sup>14</sup>.

$$\eta_{red} = \frac{\mu - \mu_s}{\mu_s c_{pol}} \quad (\text{III.6})$$

$$\eta_{in} = \frac{\ln(\mu/\mu_s)}{c_{pol}} \quad (\text{III.7})$$

$$K^H \text{ ou } K = \frac{z^H \text{ ou } K}{[\eta]} \quad (\text{III.8})$$

### III.7 – Determinação da Concentração de Sobreposição Diluído/Semidiluído

Para esta e as subseções subsequentes do capítulo III, análises de viscosidade de soluções mais concentradas foram necessárias. 60 g de soluções de 1 % (m/m) das poliácridonitrilas em todos os solventes foram preparadas pela dissolução de 600 mg de polímero em 59,4 g de solvente. Deixaram-se agitar magneticamente as soluções por 48 horas, com mais 24 horas de repouso para garantir solubilização completa da macromolécula. Diluições foram feitas com alíquotas de 40 g e passo de 0,2 % em cada uma delas até se obter uma solução final com 0,4 % (m/m) de polímero. Após cada diluição, agitaram-se as soluções por 90 min, com 30 min de descanso em seguida. A equação de adição de solvente é representada na Equação III.9. A análise foi feita após cada diluição da forma descrita na subseção III.4.

$$m_s = 40 \left( \frac{c_{pol,ant}}{c_{pol,des}} - 1 \right) \quad (\text{III.5})$$

A concentração de sobreposição foi determinada graficamente pela mudança na dependência da viscosidade com a concentração de polímero. Com os dados obtidos de viscosidade para todas as concentrações, é possível traçar duas retas com diferentes coeficientes angulares. A interseção das duas retas demarca o valor experimental para a concentração de sobreposição (como visto no Gráfico 5). Esse valor também foi estimado pelos modelos apresentados nas Equações II.37 a II.38.

---

<sup>14</sup> Ver subseção IV.4.

### **III.8 – Determinação da Concentração de Emaranhamento**

A concentração de emaranhamento foi determinada por três métodos. O primeiro método utiliza a equação II.44 (com o raio de giração determinado pela equação II.40 e a concentração de sobreposição calculada pelo método apresentado na subseção III.7. Nele, é necessário calcular o raio de giração na condição teta, o qual é feito pelo uso sucessivo das equações II.41 a II.43. O segundo é um método gráfico, por meio do qual procura-se o valor de concentração que leva o quadrado do fator de expansão ser 1. Por fim, o terceiro método foi desenvolvido pelo presente autor e é uma variação do método gráfico de Graessley (1980).

## Capítulo IV – Resultados e Discussão

### IV.1 – Densidade dos Solventes

Como um primeiro passo para a determinação da massa específica dos solventes salinos, calibraram-se três picnômetros. A massa de cada picnômetro vazio e cheio de água destilada se encontra na Tabela 6. A água foi utilizada a uma temperatura de 24 °C, possuindo uma massa específica de 0,99678 g/cm<sup>3</sup> (SOUTHARD e ROWLEY, 2019). Pela Equação III.1, determinou-se o volume de cada picnômetro em triplicata, com o valor encontrado também demonstrado na Tabela 6.

Tabela 6. Dados de Calibração dos Picnômetros

Picnômetro	Massa Seco (g)	Massa com Água (g)	Volume (cm <sup>3</sup> )
1	24,4583	49,8637	25,4875
	24,4588	49,8493	25,4726
	24,4579	49,8673	25,4915
2	24,6775	49,7775	25,1811
	24,6777	49,7978	25,2013
	24,6771	49,7756	25,1796
3	24,4890	49,8096	25,4025
	24,4884	49,8006	25,3940
	24,4892	49,8189	25,4116

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores médios de massa e volume de cada picnômetro e seus desvios-padrão estão resumidos na Tabela 7.

Tabela 7. Massa, Volume e Desvio Padrão de Cada Picnômetro

Picnômetro	Massa Seco (g)	Desvio-Padrão (g)	Volume Médio (cm <sup>3</sup> )	Desvio-Padrão (cm <sup>3</sup> )
1	24,4583	0,0004	25,4839	0,0100
2	24,6774	0,0003	25,1874	0,0121
3	24,4889	0,0004	25,4027	0,0088

Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a calibração, pôde-se aferir a massa de cada solvente ao ocupar o volume do picnômetro. A Tabela 8 mostra os dados da pesagem do picnômetro com os solventes, a densidade calculada para cada uma das replicatas dos solventes e a incerteza associada. O desvio foi calculado conforme a Equação IV.2, obtida (assim como para todos os demais casos de propagação de erro) a partir da Equação IV.1 (INSTITUTO DE FÍSICA - UFRJ, 2021; VUOLO, 1996).

$$\sigma = \sqrt{\sum \left( (\sigma_{w_i})^2 \left( \frac{\partial W}{\partial w_i} \right)^2 \right)} \quad (\text{IV.1})$$

$$\sigma_{\rho_{pic,s}} = \sqrt{\frac{\sigma_{m,pic}^2}{v_{pic}^2} + \frac{(m_{pic,s} - m_{pic,vazio})^2 \sigma_{v,pic}^2}{v_{pic}^4}} \quad (\text{IV.2})$$

Tabela 8. Dados de Cada Replicata na Picnometria dos Solventes

Solvente	Picnômetro	Massa (g)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Incerteza (g/cm <sup>3</sup> )
Zn60	1	67,2919	1,6808	0,0007
	2	67,0096	1,6806	0,0008
	3	67,1766	1,6804	0,0006
Zn47,5	1	66,1105	1,6345	0,0006
	2	65,8505	1,6347	0,0008
	3	66,0101	1,6345	0,0006
Zn35	1	65,7869	1,6218	0,0006
	2	65,5120	1,6212	0,0008
	3	65,6894	1,6219	0,0006

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Equação IV.3 mostra a propagação de erro para a densidade média. A densidade e a incerteza de cada solvente estão resumidas na Tabela 9. Do laudo de análise da ISOFAR para o dimetilsulfóxido (PA), saíram os dados de densidade e incerteza de sua massa específica.

$$\sigma_{\rho_s} = \frac{\sqrt{\sigma_{\rho_{pic1,s}}^2 + \sigma_{\rho_{pic2,s}}^2 + \sigma_{\rho_{pic3,s}}^2}}{3} \quad (\text{IV.3})$$

Tabela 9. Densidade e Incerteza dos Solventes

Solvente	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Incerteza (g/cm <sup>3</sup> )
Zn60	1,6806	0,0004
Zn47,5	1,6345	0,0004
Zn35	1,6216	0,0004
DMSO	1,10	0,01

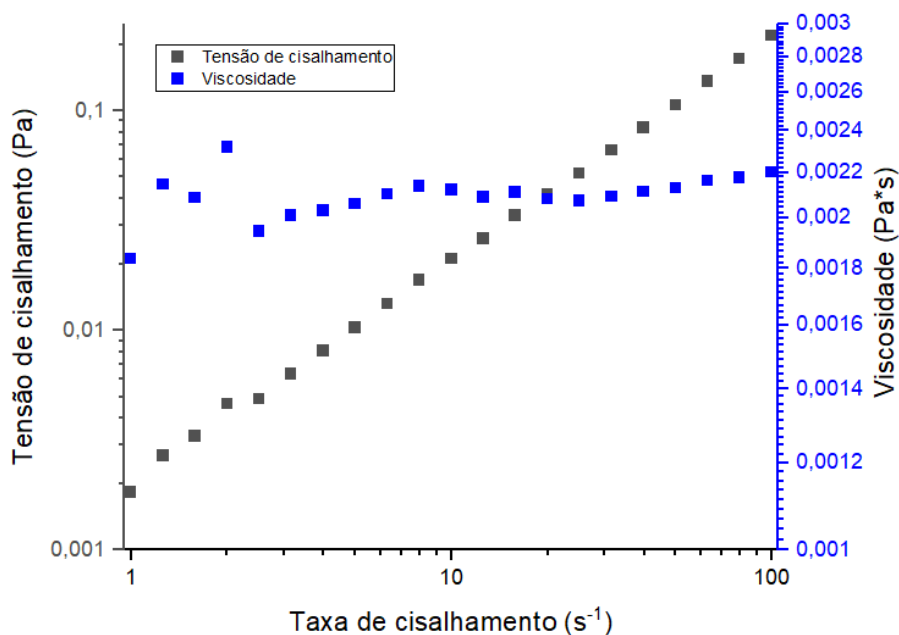
Fonte: Elaborado pelo autor.

A baixa incerteza associada às densidades do solvente salino ressalta a alta precisão da técnica de picnometria (CÉSAR, DE PAOLI e DE ANDRADE, 2004). Apesar de serem valores muito pequenos em relação aos valores de densidade, eles não serão desconsiderados nos cálculos futuros por causa do possível impacto que pode ter em propriedades de ordem de grandeza muito pequena, como o raio de giração.

## IV.2 – Viscosidade dos Solventes

Um ensaio de varredura de escoamento em um reômetro gera duas curvas que possibilitam a determinação da viscosidade. A primeira é a curva de escoamento, e a segunda é a curva de viscosidade. No Gráfico 6, encontram-se as duas curvas para o DMSO.

Gráfico 6. Curvas de Fluxo e de Viscosidade para o DMSO



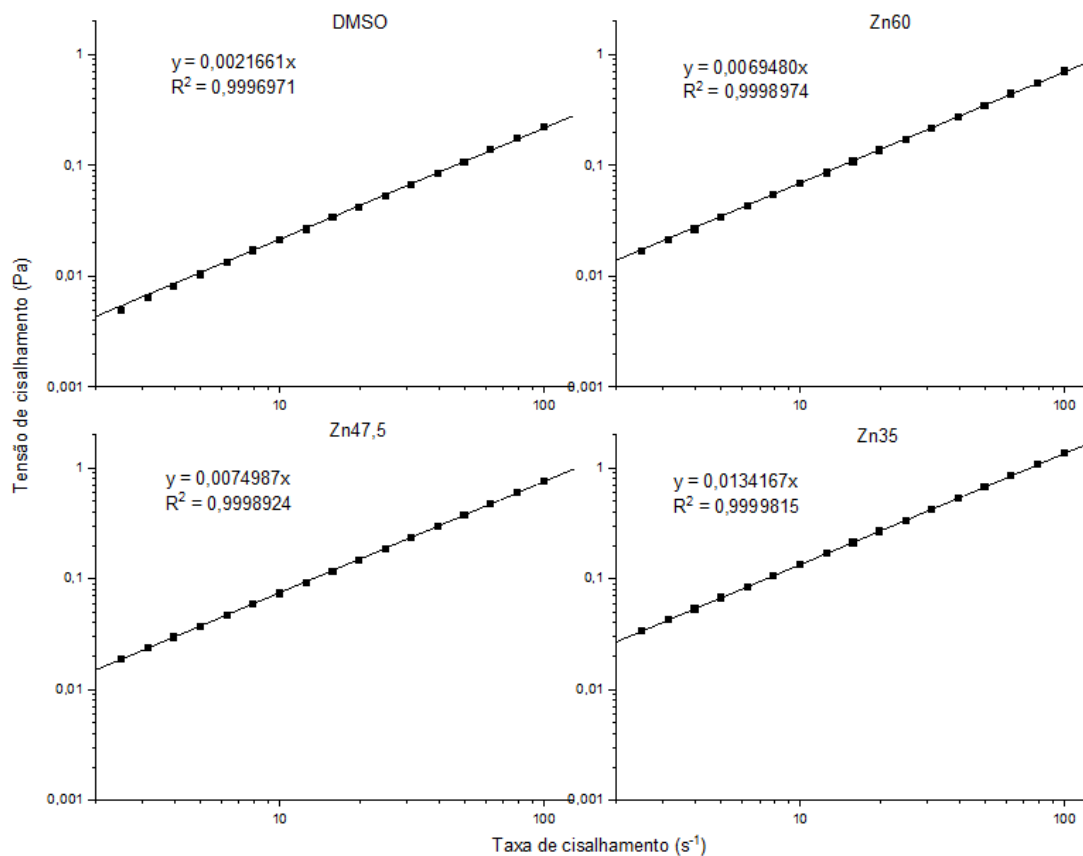
Fonte: Elaborado pelo autor.



Entre as taxas de  $1 \text{ s}^{-1}$  e  $2,51 \text{ s}^{-1}$  é possível observar uma variação do comportamento esperado para um fluido newtoniano (na curva de escoamento), o que é associado a limitações do equipamento por estar próximo do limite inferior de detectabilidade para as taxas desse intervalo. A curva de viscosidade, por outro lado, apresenta variações ao longo de todo o teste. Isso se deve à forma de obtenção do valor da viscosidade pelo equipamento, o qual utiliza métodos numéricos para estimar essa propriedade ponto a ponto (SCHRAMM, 2006). Para todos os fluidos analisados neste trabalho, observou-se comportamento similar. Portanto, os demais gráficos se limitam a mostrar somente a curva de escoamento a partir de  $2,51 \text{ s}^{-1}$ .

O Gráfico 7 apresenta as curvas de escoamento dos quatro solventes. Neles, também estão presentes as regressões lineares com seus respectivos equações e coeficientes de determinação. Na Tabela 10 estão resumidos todos os parâmetros determinados para os solventes (densidade e viscosidade com suas incertezas). Pela mesma capacidade da incerteza da viscosidade impactar em propriedades de ordem de grandeza pequena, ela não foi desconsiderada.

Gráfico 7. Regressão Linear das Curvas de Escoamento de Cada Solvente



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 10. Parâmetros Físico-Químicos dos Solventes

Solvente	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Incerteza (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosidade (cP)	Incerteza (cP)
DMSO	1,10	0,01	2,1661	0,0094
Zn60	1,6806	0,0004	6,9480	0,0176
Zn47,5	1,6345	0,0004	7,4987	0,0194
Zn35	1,6217	0,0004	13,4167	0,0204

Fonte: Elaborado pelo autor.

### IV.3 – Estimativa da Viscosidade Intrínseca e Determinação da Concentração Máxima

Para estimar a viscosidade intrínseca, partiu-se da determinação da viscosidade de soluções 0,2 % (m/m) de polímero. A Tabela 11 resume os valores encontrados para cada sistema polímero-solvente. O Apêndice A1 apresenta todas as curvas de escoamento usadas a partir deste item.

Tabela 11. Viscosidade e Incerteza das Soluções de PAN 0,2 %

Solvente	PAN-co-MA-co-IA		PAN-co-MMA-co-IA	
	Viscosidade (cP)	Incerteza (cP)	Viscosidade (cP)	Incerteza (cP)
DMSO	3,2397	0,0096	3,3012	0,0134
Zn60	13,5256	0,0232	11,6127	0,0178
Zn47,5	11,1259	0,0222	14,5614	0,0206
Zn35	23,7149	0,0191	23,3366	0,0185

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para estimar a viscosidade intrínseca, é necessário calcular as viscosidades relativa, inerente e específica de cada solução e a concentração. A concentração foi considerada sem uma incerteza associada por ser desprezível (na ordem de grandeza de 10<sup>-6</sup>). As Equações IV.4 a IV.6 calculam as incertezas de cada variável<sup>15</sup>. A Tabela 12 sintetiza o valor de cada variável e suas incertezas.

$$\sigma_{\eta_{rel}} = \sqrt{\frac{\sigma_{\mu}^2}{\mu_s^2} + \frac{\sigma_{\mu_s}^2 \mu^2}{\mu_s^4}} \quad (\text{IV.4})$$

<sup>15</sup> Da equação IV.1.

$$\sigma_{\eta_{in}} = \sqrt{\frac{\sigma_{\eta_{rel}}^2}{\eta_{rel}^2 c^2}} \quad (IV.5)$$

$$\sigma_{\eta_{esp}} = \sigma_{\eta_{rel}} \quad (IV.6)$$

Tabela 12. Concentração e Viscosidades Relativa, Intrínseca e Específica de Cada Solução de PAN

Sistema	c (g/cm <sup>3</sup> )	$\eta_{rel}$	$\sigma_{\eta_{rel}}$	$\eta_{in}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$\sigma_{\eta_{in}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$\eta_{esp}$	$\sigma_{\eta_{esp}}$
MA/ DMSO	0,2200	1,4956	0,0079	1,8298	0,0239	0,4956	0,0079
MA/ Zn60	0,3361	1,9467	0,0060	1,9818	0,0091	0,9467	0,0060
MA/ Zn47,5	0,3269	1,4837	0,0048	1,2069	0,0100	0,4837	0,0048
MA/ Zn35	0,3243	1,7676	0,0030	1,7563	0,0053	0,7676	0,0030
MMA/ DMSO	0,22	1,5240	0,0091	1,9153	0,0270	0,5240	0,0091
MMA/ Zn60	0,3361	1,6714	0,0049	1,5281	0,0088	0,6714	0,0049
MMA/ Zn47,5	0,3269	1,9419	0,0057	2,0301	0,0090	0,9419	0,0057
MMA/ Zn35	0,3243	1,7394	0,0030	1,7067	0,0053	0,7394	0,0030

Fonte: Elaborado pelo autor.

As Tabelas 13 e 14 apresentam a viscosidade intrínseca para cada um dos modelos apresentados na subseção II.2.1.7. As Equações IV.7 a IV.12 calculam as incertezas dos modelos<sup>16</sup>.

$$\sigma_{[\eta]^{SC}} = \sqrt{\frac{\sigma_{\eta_{esp}}^2}{c^2(2\eta_{esp}-2\eta_{in}c)} + \frac{\sigma_{\eta_{in}}^2}{2\eta_{esp}-2\eta_{in}c}} \quad (IV.7)$$

<sup>16</sup> Da equação IV.1.

$$\sigma_{[\eta]^{SG}} = \sqrt{\frac{\sigma_{\eta_{esp}}^2 9\eta_{esp}^2 (3\eta_{esp} + 2)^2}{c^2 (3\eta_{esp} + 1)^2}} \quad (IV.8)$$

$$\sigma_{[\eta]^{DC}} = \frac{1}{(1,5\eta_{esp}^2 - 3\eta_{esp} + 3c\eta_{in})^{2/3}} \sqrt{\sigma_{\eta_{in}}^2 + \frac{\sigma_{\eta_{esp}}^2 (\eta_{esp} - 1)^2}{c^2}} \quad (IV.9)$$

$$\sigma_{[\eta]^{RY}} = \sqrt{\frac{\sigma_{\eta_{esp}}^2}{4c^2} + \frac{\sigma_{\eta_{in}}^2}{4}} \quad (IV.10)$$

$$\sigma_{[\eta]^{Ku}} = \sqrt{\frac{\sigma_{\eta_{esp}}^2}{16c^2} + \frac{9\sigma_{\eta_{in}}^2}{16}} \quad (IV.11)$$

$$\sigma_{[\eta]^{PK}} = \frac{1}{(1,3\eta_{esp}^3 - 2\eta_{esp}^2 + 4\eta_{esp} - 4c\eta_{in})^{3/2}} \sqrt{\frac{\sigma_{\eta_{esp}}^2 (\eta_{esp}^2 - \eta_{esp} + 1)^2}{c^2} + \sigma_{\eta_{in}}^2} \quad (IV.12)$$

Tabela 13. Viscosidade Intrínseca Calculada pelos Modelos de SC, SG e DC

Sistema	$[\eta]^{SC}$ (dL/g)	$\sigma_{[\eta]^{SC}}$ (dL/g)	$[\eta]^{SG}$ (dL/g)	$\sigma_{[\eta]^{SG}}$ (dL/g)	$[\eta]^{DC}$ (dL/g)	$\sigma_{[\eta]^{DC}}$ (dL/g)
MA/ DMSO	1,9612	0,0996	1,3470	0,0745	2,0312	1,1225
MA/ Zn60	2,2285	0,0266	2,0830	0,0634	2,3655	0,0257
MA/ Zn47,5	1,2918	0,0423	0,8760	0,0303	1,3369	0,5220
MA/ Zn35	1,9401	0,0171	1,6501	0,0281	2,0406	0,0368
MMA/ DMSO	2,0598	0,1086	1,4559	0,0899	2,1369	0,9964
MMA/ Zn60	1,6709	0,0305	1,3347	0,0395	1,7483	0,1099
MMA/ Zn47,5	2,2818	0,0264	2,1280	0,0624	2,4214	0,0260
MMA/ Zn35	1,8798	0,0174	1,5713	0,0267	1,9741	0,0432

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 14. Viscosidade Intrínseca Calculada pelos Modelos de RY, Ku e PK

Sistema	$[\eta]^{RY}$ (dL/g)	$\sigma_{[\eta]^{RY}}$ (dL/g)	$[\eta]^{Ku}$ (dL/g)	$\sigma_{[\eta]^{Ku}}$ (dL/g)	$[\eta]^{PK}$ (dL/g)	$\sigma_{[\eta]^{PK}}$ (dL/g)
MA/ DMSO	2,0413	0,0215	1,9356	0,0200	2,0743	3,9743
MA/ Zn60	2,3991	0,0100	2,1904	0,0081	2,4515	0,0611
MA/ Zn47,5	1,3433	0,0089	1,2751	0,0084	1,3646	1,8971
MA/ Zn35	2,0615	0,0054	1,9089	0,0046	2,1032	0,0929
MMA/ DMSO	2,1486	0,0246	2,0319	0,0227	2,1845	3,3310
MMA/ Zn60	1,7627	0,0086	1,6454	0,0076	1,7963	0,2985
MMA/ Zn47,5	2,4556	0,0099	2,2428	0,0081	2,5091	0,0619
MMA/ Zn35	1,9932	0,0053	1,8499	0,0046	2,0329	0,1110

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para garantir que a faixa de concentração esteja dentro do regime diluído, o modelo com maior estimativa para o número de viscosidade limitante teria de ser utilizado. O modelo de Solomon e Gotesman é o que fornece os menores valores para a viscosidade intrínseca e, por isso, não foi selecionado como estimativa adequada. Pelo mesmo motivo, os modelos de Solomon e Ciutta e Kuwahara também foram desconsiderados. Os modelos de Deb e Chatterjee e Palit e Kar, apesar de fornecerem valores elevados do índice de Staudinger, possuem uma incerteza muito elevada (sobretudo para o DMSO, evidenciando uma sensibilidade acentuada em relação à incerteza da medição da densidade), sendo desconsiderados como estimativa e como modelo preditivo viável. Assim, apesar de não ser o modelo com maior valor estimado, o escolhido foi o elaborado por Ram Moham Rao e Yaseen.

#### IV.4 – Determinação da Viscosidade Intrínseca e do Parâmetro de Interação Polímero-Solvente

A primeira etapa na determinação da viscosidade intrínseca, uma vez que se tenha uma estimativa dela, é a delimitação da faixa de concentração. A única condição proibitiva para a concentração é a descrita pela Equação II.22, em que se afirma que o produto da concentração pela viscosidade intrínseca precisa ser menor do que 1. Como mencionado na subseção III.6, para uma concentração máxima próxima de 0,4, adotou-se como concentração inicial 0,35 g/cm<sup>3</sup>. Já para um valor limite maior, a adotada foi de 0,4 g/cm<sup>3</sup>. Esse critério foi adotado como medida de segurança frente a uma possível inacurácia da estimativa. Foram feitas 5 concentrações para cada sistema com passo de 0,05 g/cm<sup>3</sup>. A Tabela 15 demonstra os dados de concentração para as combinações de polímero e solvente.

Tabela 15. Faixa de Concentração para os Sistemas Polímero-Solvente

Sistema	$[\eta]^{Ku}$ (dL/g)	$c_{m\acute{a}x}$ (g/dL)	$c_{in}$ (g/dL)	$c_{fin}$ (g/dL)
MA/ DMSO	1,9356	0,4821	0,4	0,2
MA/ Zn60	2,1904	0,4079	0,35	0,15
MA/ Zn47,5	1,2751	0,7328	0,4	0,2
MA/ Zn35	1,9089	0,4755	0,4	0,2
MMA/ DMSO	2,0319	0,4578	0,4	0,2
MMA/ Zn60	1,6454	0,5567	0,4	0,2
MMA/ Zn47,5	2,2428	0,3985	0,35	0,15
MMA/ Zn35	1,8499	0,4919	0,4	0,2

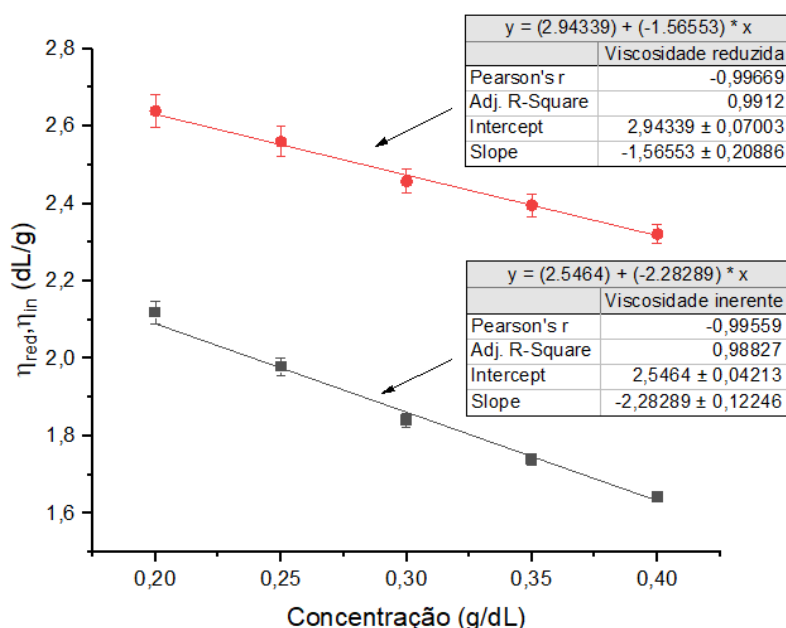
Fonte: Elaborado pelo autor.

A incerteza associada a cada concentração (ao longo da série de diluição) foi considerada desprezível por não superar a ordem de grandeza de  $10^{-5}$ . A primeira Tabela do Apêndice A2 mostra os valores de viscosidade para cada sistema e todos os 5 pontos de concentração, assim como suas incertezas. Nela, os subscritos (1 a 5) correspondem a uma ordem decrescente de concentração. A segunda e a terceira tabelas mostram os valores de viscosidade inerente e reduzida e suas incertezas. A Equação IV.5 foi utilizada para o cálculo da incerteza da viscosidade inerente. A Equação IV.13 demonstra a fórmula para a propagação de erro da viscosidade reduzida<sup>17</sup>.

$$\sigma_{\eta_{red}} = \frac{\sigma_{\eta_{esp}}}{c} \quad (\text{IV.13})$$

Os Gráficos 8 a 15 mostram as regressões dos modelos de Huggins e Kraemer para os dois polímeros em DMSO, Zn60, Zn45 e Zn35, respectivamente. A quarta tabela do Apêndice A2 explicita os parâmetros das regressões (além de suas incertezas) e apresenta os valores de viscosidade intrínseca e do parâmetro de interação dos dois modelos.

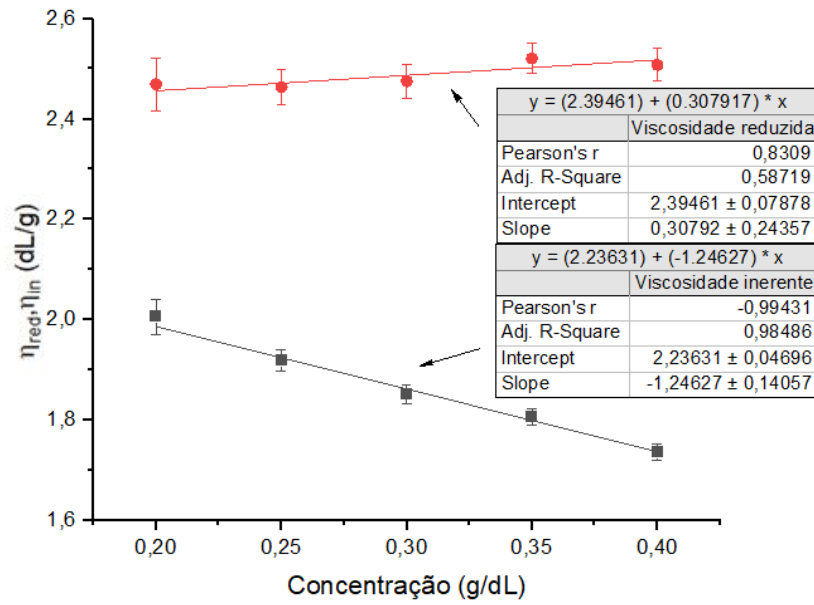
Gráfico 8. PAN-co-MA-co-IA em DMSO - Regressões de Huggins e Kraemer



Fonte: Elaborado pelo autor.

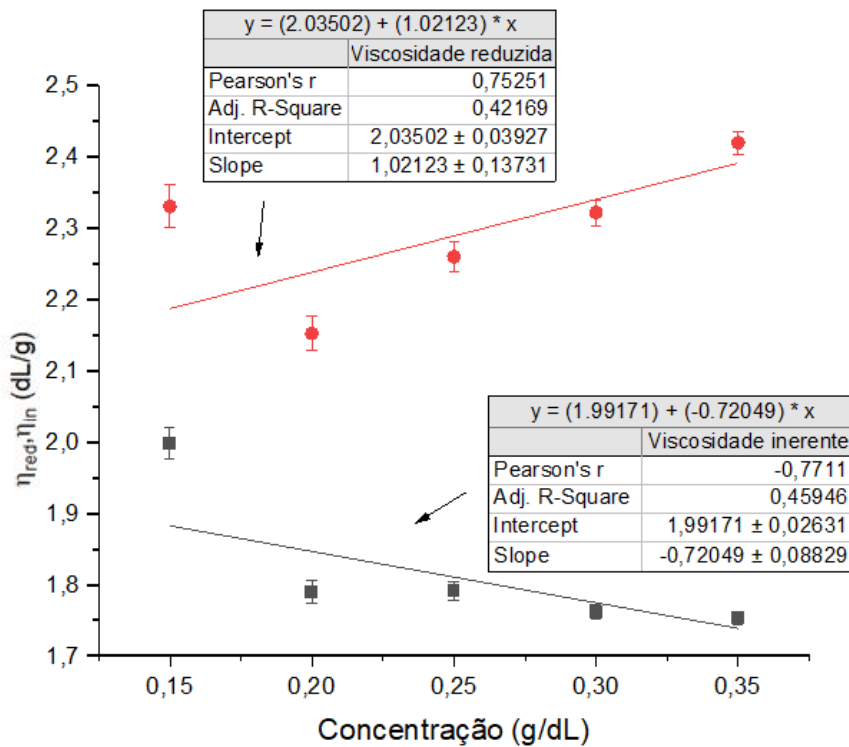
<sup>17</sup> Da equação IV.1.

Gráfico 9. PAN-co-MMA-co-IA em DMSO - Regressões de Huggins e Kraemer



Fonte: Elaborado pelo autor.

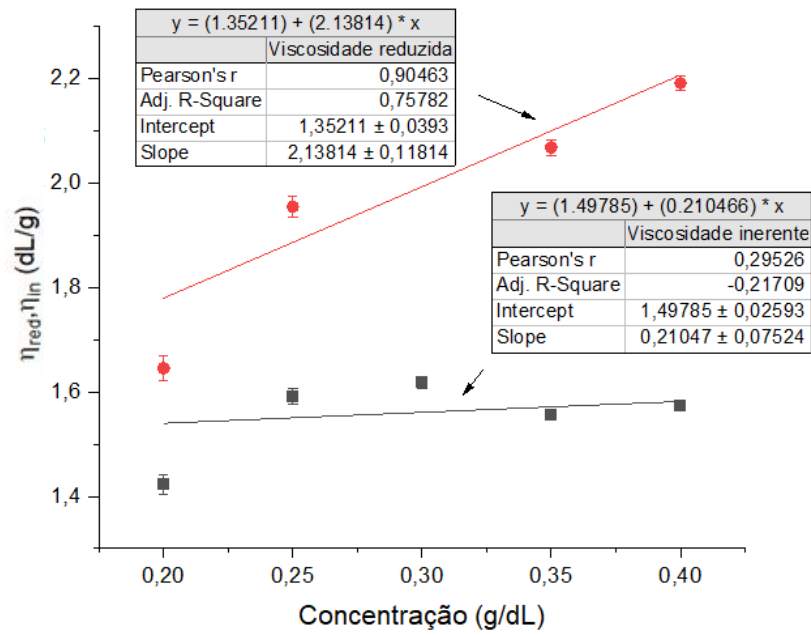
Gráfico 10. PAN-co-MA-co-IA em Zn60 - Regressões de Huggins e Kraemer



Fonte: Elaborado pelo autor.

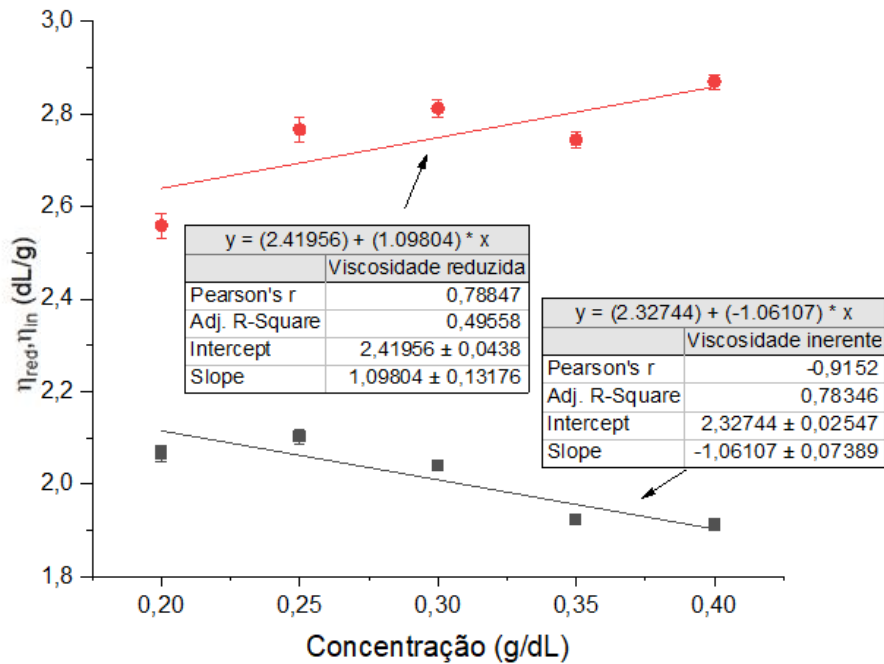


Gráfico 11. PAN-co-MMA-co-IA em Zn60 - Regressões de Huggins e Kraemer



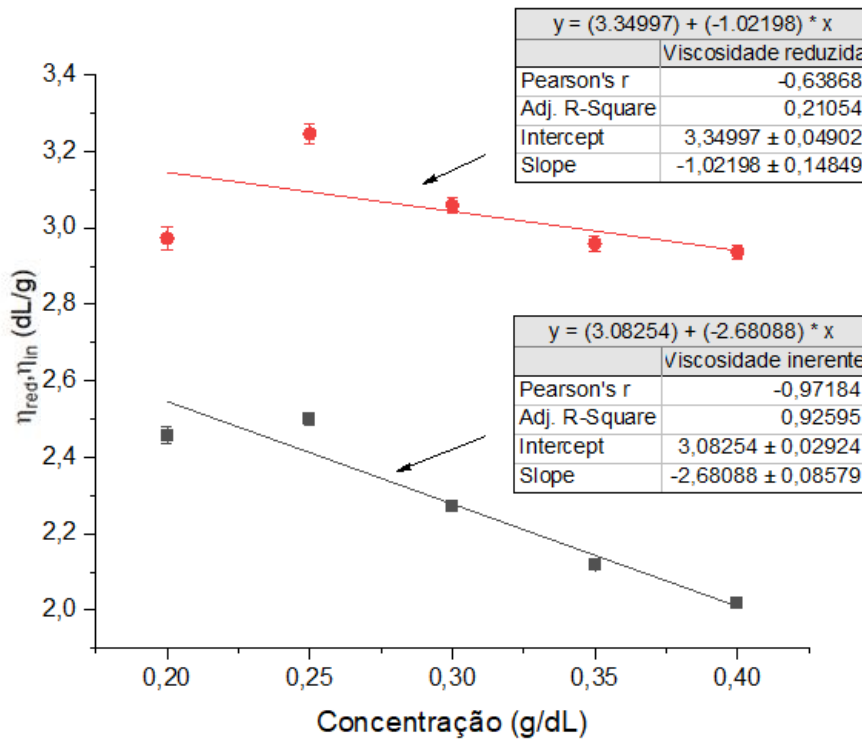
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 12. PAN-co-MA-co-IA em Zn47,5 - Regressões de Huggins e Kraemer.



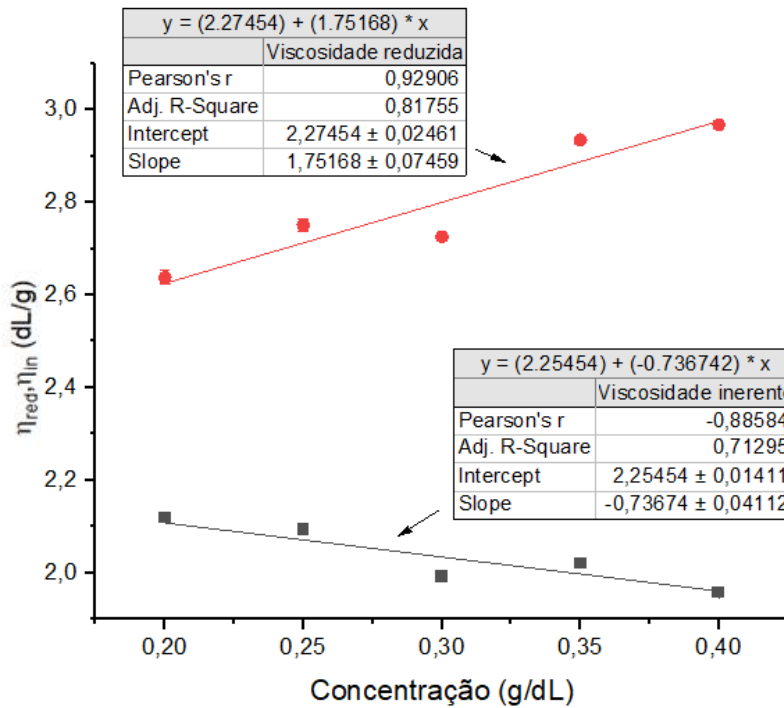
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 13. PAN-co-MMA-co-IA em Zn47,5 - Regressões de Huggins e Kraemer.



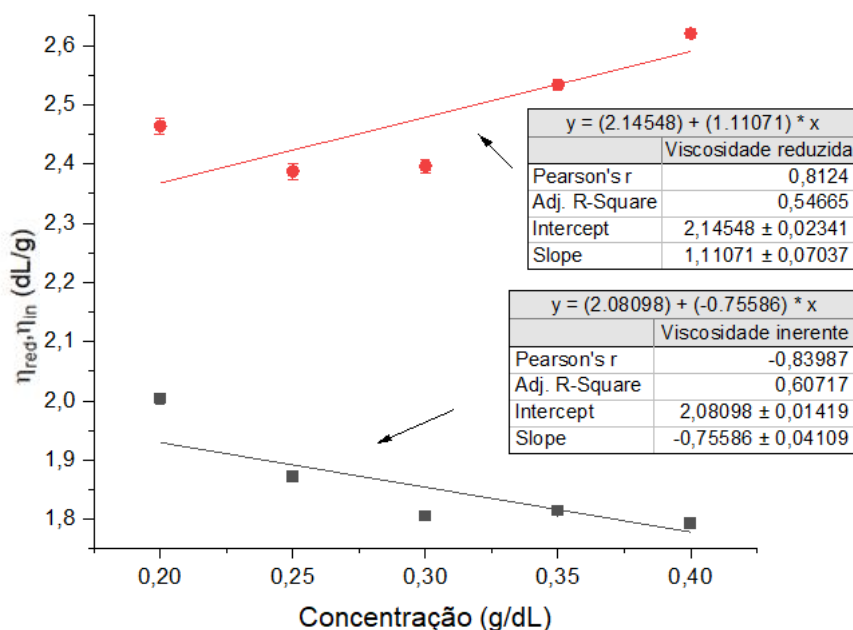
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 14. PAN-co-MA-co-IA em Zn35 - Regressões de Huggins e Kraemer.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 15. PAN-co-MMA-co-IA em Zn35 - Regressões de Huggins e Kraemer



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos gráficos com o DMSO como solvente, é possível observar que a PAN não apresentou o comportamento correto para o modelo de Huggins (coeficientes angulares pequenos demais para permitir  $K^H$  maior do que 0,25). Esse efeito, já reportado na literatura para o DMF, não tem uma causa determinada, sendo os principais suspeitos a expansão das moléculas de polímero, mudanças conformacionais da macromolécula e efeitos de energia cinética, também associado pelo presente autor ao DMSO (BRUNCHI, BERCEA e MORARIU, 2008; BRUNCHI, BERCEA e MORARIU, 2009). No entanto, o modelo de Kraemer apresentou coeficientes de determinação elevados e compatíveis com a literatura, que apresenta  $R^2$  a partir de 0,97 (MARANI, HJELM e WANDEL, 2013). Portanto, para o DMSO, foram considerados os parâmetros desse modelo.

Os demais gráficos não se ajustaram adequadamente a nenhum dos modelos. Como o cloreto de zinco é capaz de formar complexos com o grupo nitrila da PAN, assumiu-se que o polímero pode se comportar como um polieletrólito, os quais costumam não respeitar nenhum dos modelos apresentados (ECKELT, KNOPF e WOLF, 2008; EDWARDS, HOSKINS, *et al.*, 1993). Essa classe de polímeros consegue, ainda, possuir comportamentos muito variados (observável pelos gráficos) ao se usar a viscosidade reduzida ou inerente, necessitando-se de um modelo que não as use. No entanto, a maioria desses modelos se vale de observações empíricas, nas quais se tentou achar equações que melhor se ajustassem a certos comportamentos (GHIMICI e POPESCU, 1998; NISHIDA,

KAJI, *et al.*, 2002). O modelo mais adequado considerado foi o de Fedors (o qual descobriu-se ser aplicável a polieletrólitos em 1998), representado pela Equação IV.14 (FEDORS, 1979; GHIMICI e POPESCU, 1998; RAO, 1993). O parâmetro de interação polímero-solvente não é obtido diretamente a partir dessa equação. Rao, em 1993, definiu o parâmetro como  $\omega^F$ , descrito na Equação IV.15. As Equações IV.16 e IV.17 apresentam as incertezas associadas às duas fórmulas<sup>18</sup>. Os valores do parâmetro para bons solventes costumam estar entre 0,7 e 1; os valores para maus solventes entre 0 e 0,7; e o valor para solvente  $\theta$  é 0,7 (RAO, 1993).

$$\frac{1}{2(\sqrt{\eta_{rel}}-1)} = \frac{1}{[\eta^F]c} - \frac{1}{[\eta^F]c^F} \quad (IV.14)$$

$$\omega^F = \frac{1}{1 + \left| \frac{2,5}{[\eta^F]c^F} \right|} \quad (IV.15)$$

$$\sigma_{\frac{1}{2(\sqrt{\eta_{rel}}-1)}} = \frac{\sigma_{\eta_{rel}}}{4(\sqrt{\eta_{rel}}-1)^2 \sqrt{\eta_{rel}}} \quad (IV.16)$$

$$\sigma_{\omega^F} = \frac{10\sigma_{\frac{1}{[\eta^F]c^F}}}{\left( \left| \frac{5}{[\eta^F]c^F} \right| + 2 \right)^2} \quad (IV.17)$$

A quarta Tabela do Apêndice A2 apresenta os valores da equação IV.14 e sua incerteza para cada ponto utilizado. Chamou-se o termo definido nessa equação de viscosidade de Fedors, com o símbolo  $\eta^F$ . Os Gráficos 16 a 21 mostram as regressões lineares do modelo apresentado na Equação IV.14 para todos os sistemas analisados. Os gráficos foram feitos com as quatro maiores concentrações por causa da inaplicabilidade do modelo a concentrações menores que 2 mg/mL (GHIMICI e POPESCU, 1998). A Tabela 16 apresenta os valores da viscosidade intrínseca e do parâmetro (junto de suas incertezas) para cada um dos 8 sistemas encontrados pelos métodos de Kramer (DMSO) e de Fedors (solventes salinos). As incertezas para o parâmetro de Kraemer e para a viscosidade intrínseca de Fedors estão explicitados pelas Equações IV.18 e IV.19<sup>19</sup>.

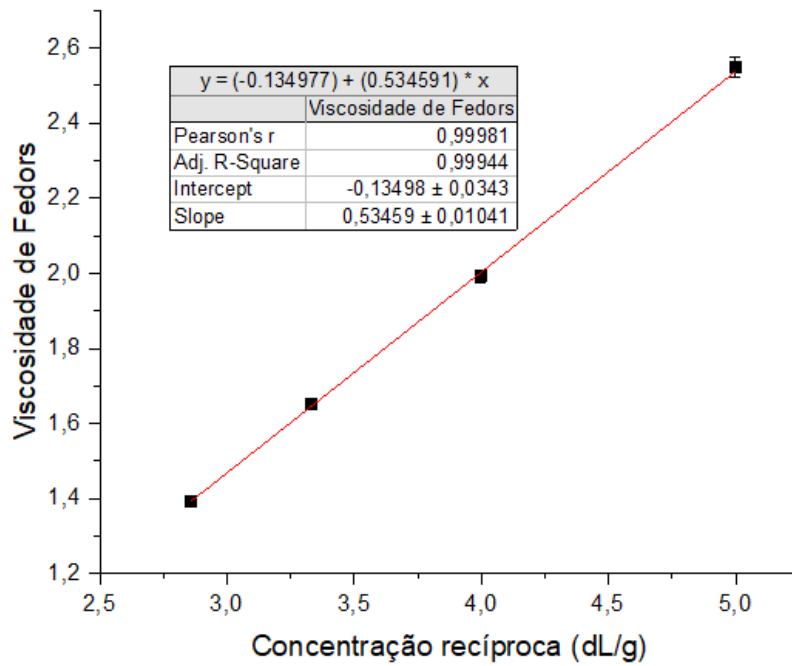
$$\sigma_{K^K} = \sqrt{\frac{\sigma_b^2}{[\eta^K]^4} + \frac{b^2 \sigma_{[\eta^K]}^2}{[\eta^K]^6}} \quad (IV.18)$$

$$\sigma_{[\eta^F]} = \frac{\sigma_z}{z^2} \quad (IV.19)$$

<sup>18</sup> Da equação IV.1.

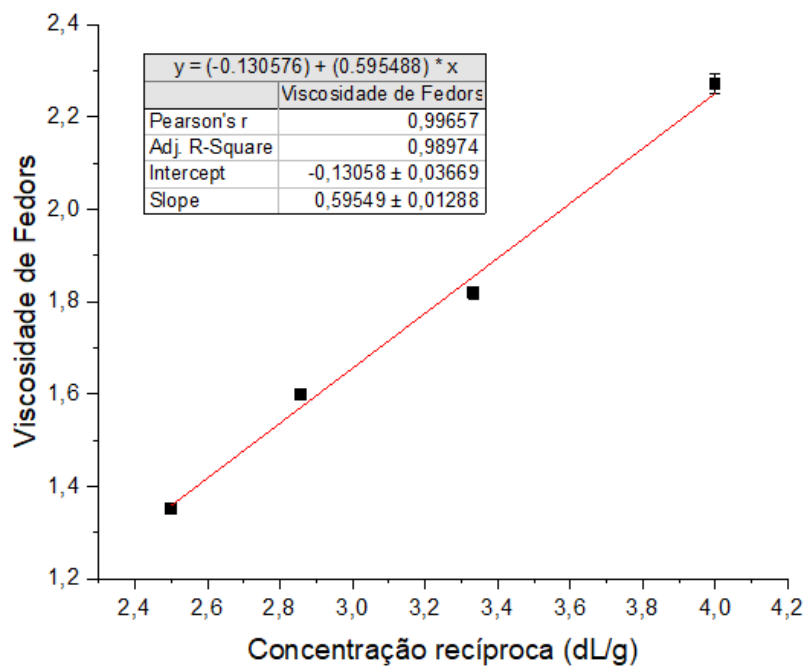
<sup>19</sup> Da equação IV.1.

Gráfico 16. PAN-co-MA-co-IA em Zn60 - Regressão de Fedors.



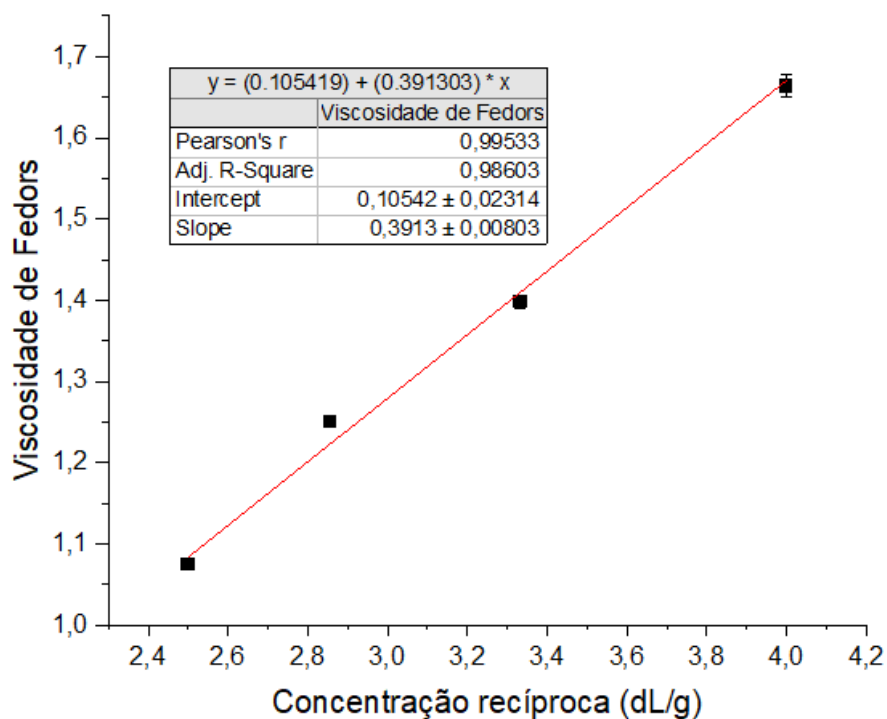
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 17. PAN-co-MMA-co-IA em Zn60 - Regressão de Fedors.



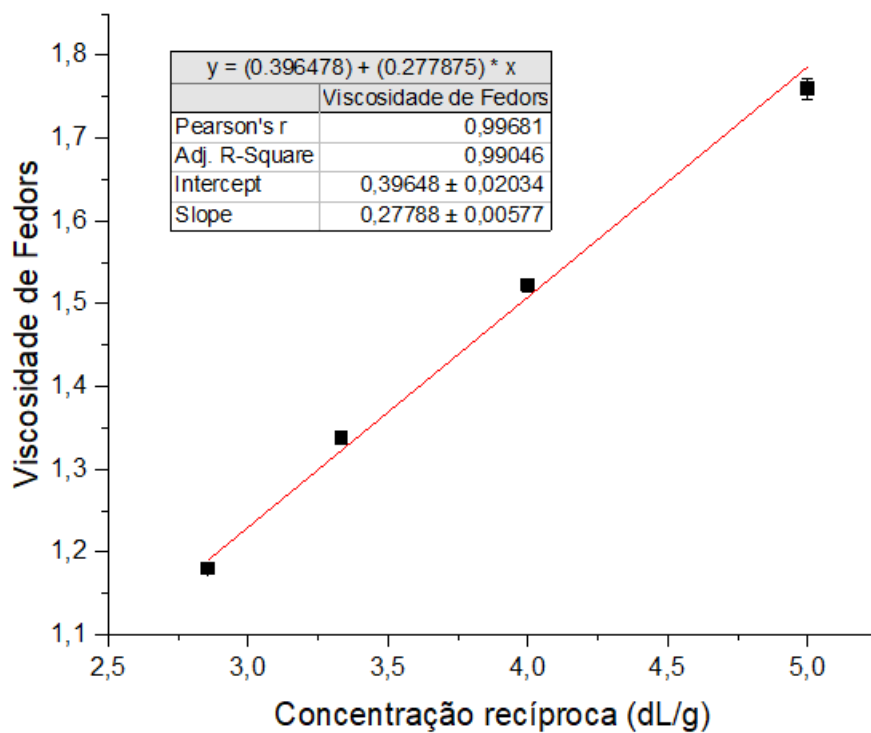
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 18. PAN-co-MA-co-IA em Zn47,5 - Regressão de Fedors.



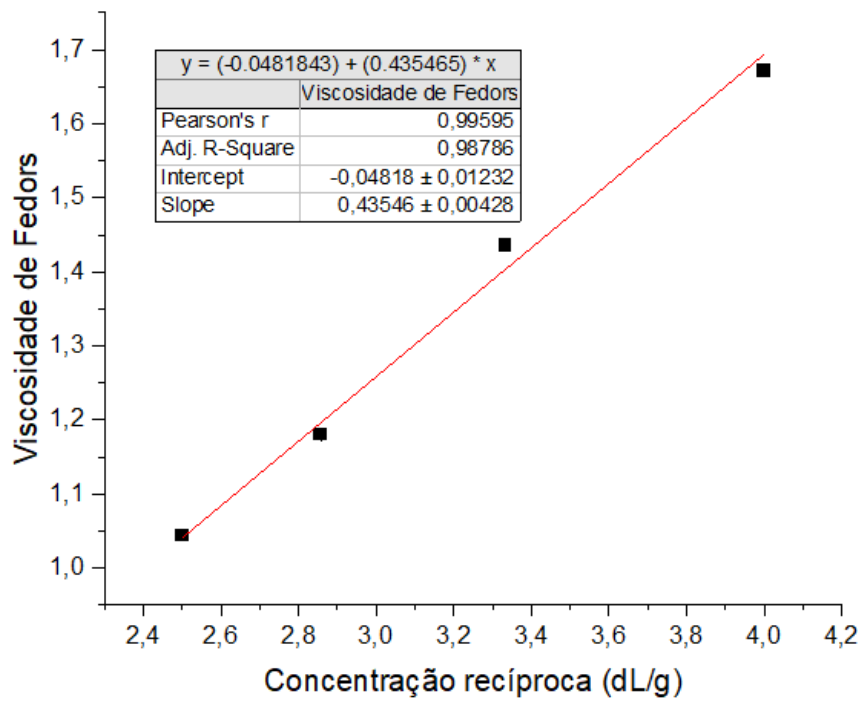
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 19. PAN-co-MMA-co-IA em Zn47,5 - Regressão de Fedors.



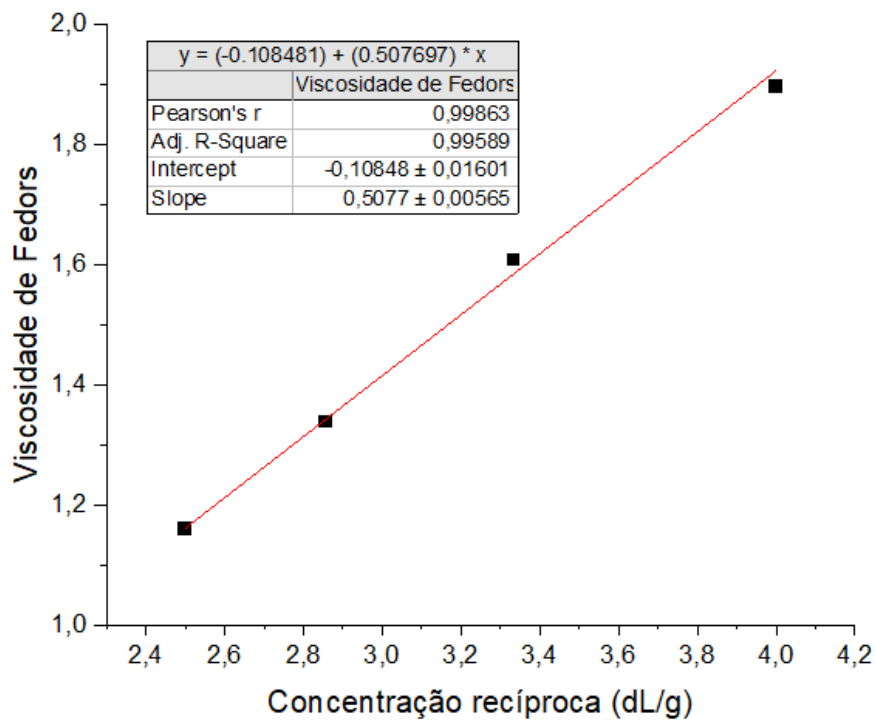
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 20. PAN-co-MA-co-IA em Zn35 - Regressão de Fedors.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 21. PAN-co-MMA-co-IA em Zn35 - Regressão de Fedors.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 16. Viscosidade Intrínseca e Parâmetro de Interação Polímero-Solvente

Sistema	$[\eta]$ (dL/g)	$\sigma_{[\eta]}$ (dL/g)	$K^K/\omega^F$	$\sigma_{KK/\omega F}$
MA/DMSO	2,5464	0,0421	-0,3521	0,0198
MA/Zn60	1,8706	0,0195	0,7477	0,0002
MA/Zn47,5	2,5556	0,0204	0,7915	0,0001
MA/Zn35	2,2962	0,0099	0,8925	0,0000
MMA/DMSO	2,2363	0,0470	-0,2492	0,0286
MMA/Zn60	1,6793	0,0207	0,7539	0,0002
MMA/Zn47,5	3,5984	0,0209	0,5022	0,0001
MMA/Zn35	1,9697	0,0112	0,7866	0,0001

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como os sistemas com solventes salinos comportam-se de forma diferente em relação aos com solventes orgânicos e os modelos de ponto único são baseados nos modelos de Kraemer e Huggins, comparar os valores de viscosidade intrínseca com as previsões não é mais necessário. A análise para os sistemas com DMSO se dá pela função diferença e sua incerteza. Se o intervalo de confiança da função diferença abranger 0, as viscosidades intrínsecas são estatisticamente iguais. As Equações IV.20 e IV.21 explicitam a função diferença e a fórmula para sua incerteza<sup>20</sup>.

$$D = [\eta^K] - [\eta^{est}] \quad (\text{IV.20})$$

$$\sigma_D = \sqrt{\sigma_{[\eta^K]}^2 + \sigma_{[\eta^{est}]}^2} \quad (\text{IV.21})$$

A Tabela 17 apresenta os valores da diferença e suas incertezas. Nenhum dos modelos de ponto único mostrou-se adequado aos dois sistemas. Além disso, todos subestimaram o valor do índice de Staudinger. Isso ocorre, possivelmente, por causa da inadequação da PAN ao modelo de Huggins, a partir do qual surgiram os de ponto único (SOLOMON e CIUTA, 1962; SOLOMON e GOTTESMAN, 1968; RAM MOHAN RAO e YASEEN, 1986; KUWAHARA, 1963).

<sup>20</sup> Da equação IV.1.



Tabela 17. Análise de Diferença da Viscosidade Intrínseca.

Sistema	$D^{SC}$	$\sigma_{DSC}$	$D^{SG}$	$\sigma_{DSG}$	$D^{RY}$	$\sigma_{DRY}$	$D^{Ku}$	$\sigma_{DKu}$
MA/ DMSO	0,5852	0,1081	1,1994	0,0856	0,5051	0,0473	0,6108	0,0466
MMA/ DMSO	0,1765	0,1183	0,7804	0,1014	0,0867	0,0530	0,2044	0,0522

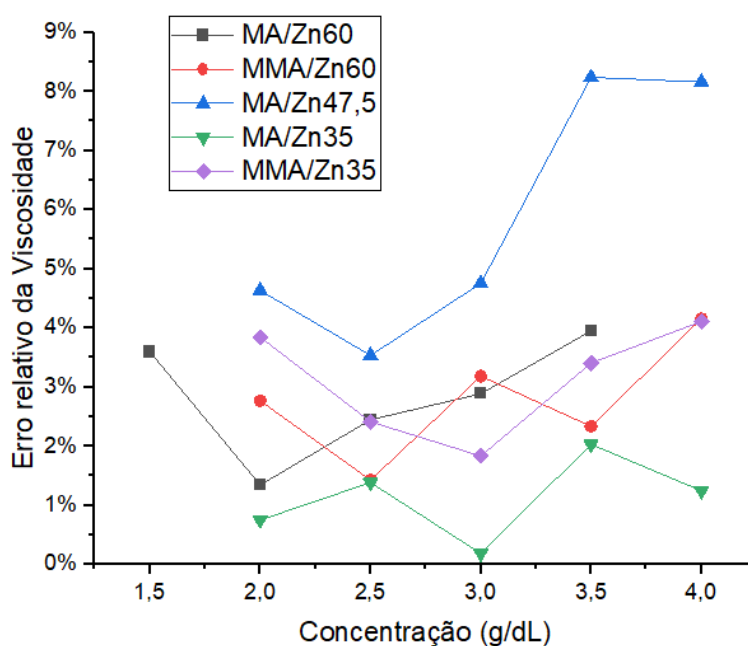
Fonte: Elaborado pelo autor.

Pelos parâmetros de interação, o único sistema que apresenta baixa interação entre polímero e solvente é o que utiliza PAN-co-MMA-co-IA em Zn47,5. Portanto, como os demais procedimentos implicam na necessidade de um bom solvente, essa condição não foi mais analisada.

Para analisar a acurácia da viscosidade intrínseca dos sistemas com solventes salinos, o método da fração volumétrica de esferas suspensas foi utilizado como referência. Com o valor do índice de Staudinger encontrado, previu-se a viscosidade relativa de cada concentração analisada. Dela, obteve-se o valor de viscosidade correspondente, o qual foi comparado ao valor experimental para análise do erro relativo. Utilizaram-se as Equações II.29 a II.31 e a II.14 para determinar a viscosidade das soluções nas diferentes concentrações utilizadas.

O erro relativo (em relação à viscosidade experimental) foi calculado para todos os sistemas e demonstrado no gráfico 22. Para todos os sistemas, o erro relativo manteve-se abaixo de 10 %. A elevada acurácia apresentada em relação aos dados experimentais reforça que a determinação da viscosidade intrínseca dos solventes salinos pela equação de Fedors sugere ser adequada. Sua aplicação para a PAN cria, então, um método novo que necessita de tantos experimentos quanto o de Huggins e de Kramer, mas é insensível às flutuações nas viscosidades reduzida e inerente.

Gráfico 22. Erro relativo da viscosidade prevista para PAN em solventes salinos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### IV.5 – Determinação da Concentração de Sobreposição dos Regimes Diluído e Semidiluído

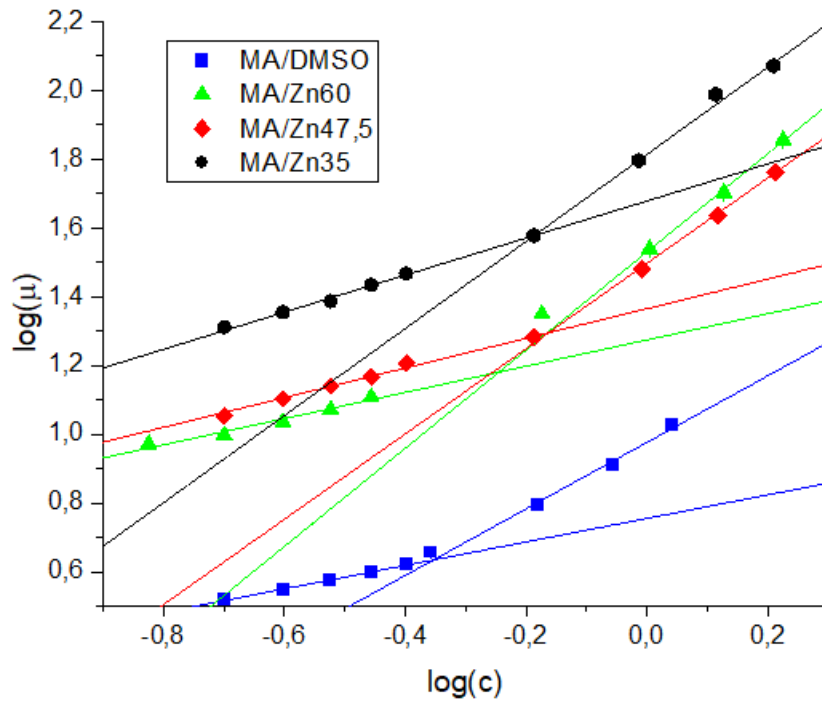
A determinação experimental da concentração de sobreposição ocorre pela aplicação de modelos semiempíricos que utilizam a viscosidade intrínseca ou pela determinação gráfica a partir de um gráfico de  $\log(\mu)$  por  $\log(c)$ , ambos descritos no Capítulo II. Apesar de alguns pontos experimentais possuírem baixa concordância com um comportamento retilíneo, a falta de replicatas para corroborar seu valor levou a uma inconclusão sobre a fonte do erro: não é possível afirmar se o desvio é causado por erros experimentais ou por uma característica do sistema.

Para o método gráfico, é necessário, no entanto, valores de viscosidade de soluções no regime semidiluído. Os gráficos para as soluções semidiluídas também se encontram no Apêndice A1. Os Gráficos 23 e 24, dos quais se obtiveram os valores da concentração de sobreposição, apresentam as curvas de logaritmo da viscosidade contra o logaritmo da concentração para todos os sete sistemas ainda analisados. A Equação IV.22 mostra a fórmula para a incerteza do logaritmo da viscosidade<sup>21</sup>.

<sup>21</sup> Da equação IV.1.

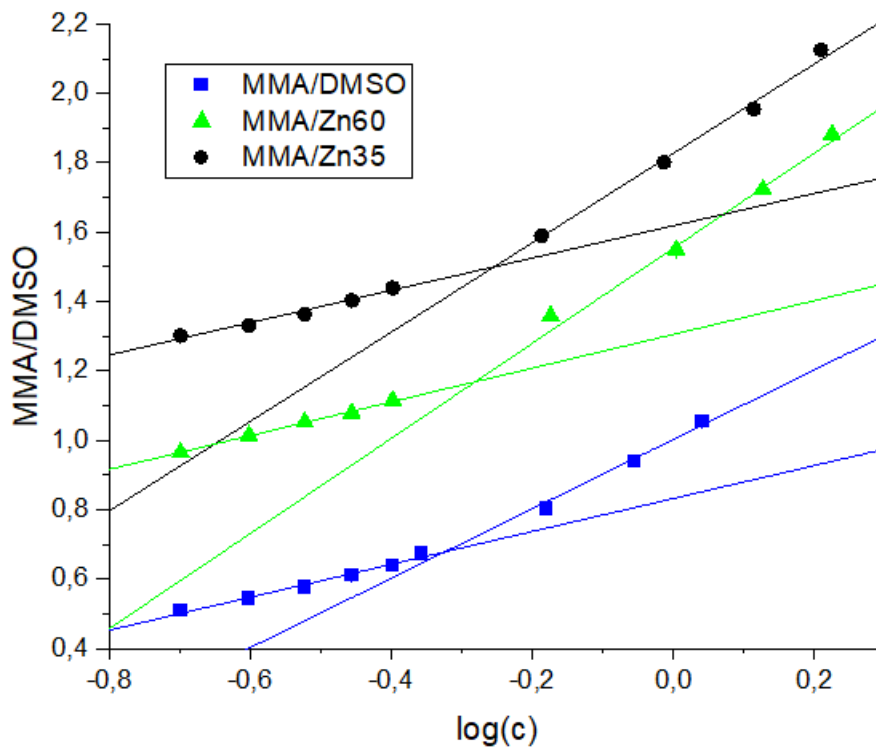
$$\sigma_{\log \mu} = \frac{\sigma_{\mu}}{\ln(10)\mu} \quad (\text{IV.22})$$

Gráfico 23. Concentração de Sobreposição para PAN-co-MA-co-IA



Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 24. Concentração de Sobreposição para PAN-co-MMA-co-IA



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 18 resume os parâmetros da equação da reta de cada regressão, seus coeficientes de determinação e os valores de concentração de sobreposição achados. As incertezas dos parâmetros foram ocultadas, sendo mostrada somente a incerteza relacionada à concentração de sobreposição. O valor da incerteza foi calculado pela Equação IV.23<sup>22</sup>.

$$\sigma_{c^*} = \ln(10) 10^{\log(c^*)} \sqrt{\frac{\sigma_{b_1}^2 + \sigma_{b_2}^2 + (b_1 - b_2)^2 (\sigma_{z_1}^2 + \sigma_{z_2}^2)}{(z_1 - z_2)^2}} \quad (\text{IV.23})$$

Tabela 18. Determinação da Concentração de Sobreposição

Sistema	z	b	R <sup>2</sup>	c* (g/dL)	σ <sub>c*</sub> (g/dL)
MA/DMSO	0,3418	0,7559	0,9974	0,4433	0,0055
	0,9679	0,9771	0,9860		
MA/Zn60	0,3812	1,2747	0,9710	0,5693	0,0025
	1,4281	1,5308	0,9908		
MA/Zn47,5	0,4312	1,3656	0,9930	0,6872	0,0013
	1,2408	1,4975	0,9980		
MA/Zn35	0,5392	1,6787	0,9849	0,6511	0,0019
	1,2664	1,8142	0,9971		
MMA/DMSO	0,4745	0,8324	0,9845	0,4742	0,0052
	1,0004	1,0028	0,9881		
MMA/Zn60	0,4861	1,3054	0,9946	0,5236	0,0031
	1,3704	1,5539	0,9872		
MMA/Zn35	0,4653	1,6184	0,9791	0,5574	0,0015
	1,2880	1,8272	0,9960		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como os sistemas com solvente orgânico comportam-se de forma diferente daqueles com solvente salino, foram analisados separadamente. O uso do polímero com metacrilato de metila leva a uma concentração de sobreposição maior do que o com acrilato de metila. Essa diferença reflete a atuação do solvente na macromolécula: o dimetilsulfóxido é capaz de evitar interação intermolecular significativa para a PAN-co-MMA-co-IA a concentrações mais elevadas do que para a PAN-co-MA-co-IA.

<sup>22</sup> Da equação IV.1.

Em comparação aos modelos apresentados nas Equações II.37 a II.39, percebe-se que todos subestimam a concentração de sobreposição. A subestimação para bons solventes e polímeros lineares é esperada, assim como erros elevados por causa da pequena quantidade de dados (poucos polímeros testados) testados para os modelos, com nenhum utilizando PAN como referência (BERRY, NAKAYASU e FOX, 1979; COTTON, NIERLICH, *et al.*, 1976; GRAESSLEY, 1980). Além disso, como todos utilizaram valores próprios para a constante de Flory, sendo todos considerados atualmente inadequados, o uso deles com a constante atualizada provoca um erro ainda maior (CECOPIERI-GÓMEZ e PALACIOS-ALQUISIRA, 2005; YAMAKAWA, 2001).

No entanto, como os modelos partem de premissas teóricas, sem se basear em evidências empíricas, o uso de uma constante desatualizada é supérfluo e mascara as reais limitações dos equacionamentos propostos por BNF, CN e G. Portanto, as comparações utilizaram o valor da constante calculada por Zimm como  $2,84 \cdot 10^{23}$  (CECOPIERI-GÓMEZ e PALACIOS-ALQUISIRA, 2005). A Tabela 19 demonstra a diferença entre os produtos  $[\eta]c^*$  dos modelos e dos dois sistemas com DMSO. Como não se analisaram poliácridonitrilas com outros monômeros, com diferentes frações mássicas nem com massas molares, não é possível tentar determinar uma relação entre viscosidade intrínseca e concentração de sobreposição para a PAN em DMSO.

Tabela 19. Comparação do Produto  $[\eta]c^*$  dos Modelos e da PAN em DMSO

	BNF	CN	G	MA/DMSO	MMA/DMSO
Valor	0,207	0,472	0,867	1,129	1,061

Fonte: Elaborado pelo autor.

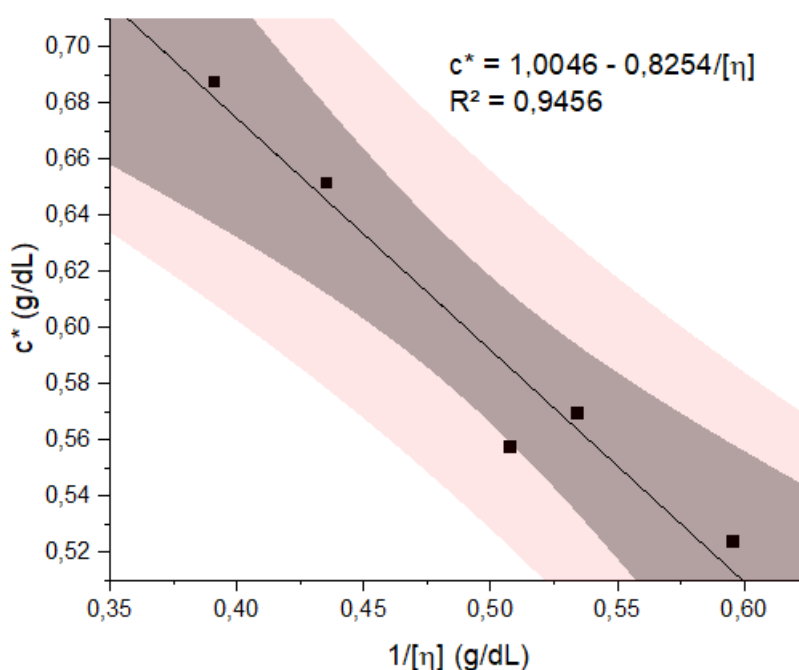
A análise para os sistemas com solvente salino e poliácridonitrila com acrilato de metila demonstra a tendência de a concentração de sobreposição possuir um máximo entre os solventes Zn60 e Zn35. Uma pequena presença de um não-solvente, pode contribuir para estimular uma mudança conformacional na PAN de modo a fazer a molécula se contrair mais, aumentando as interações intramoleculares e, conseqüentemente, aumentar a concentração de sobreposição. A diminuição acentuada do sal solvente, entretanto, pode provocar uma aproximação maior das moléculas, levando à diminuição observada da concentração de sobreposição.

Entre os copolímeros, o de metacrilato de metila possui menor concentração de sobreposição, indicando uma ineficácia maior dos solventes salinos a isolar as moléculas.

Por ser um líquido extremamente polar, a presença do grupo lateral metila no resíduo de metacrilato pode estar estimulando uma conformação molecular tridimensional com uma aproximação precoce dos grupos apolares. Essa aproximação resulta na formação de interações intermoleculares, terminando a faixa de concentração diluída.

Os modelos utilizados para comparar com os resultados no solvente orgânico não são aplicáveis aos solventes salinos por não abrangerem as particularidades de um polieletrólito. Muitos modelos aplicáveis, no entanto, utilizam-se de medidas de condutividade e outras grandezas associadas para a estimação da concentração de sobreposição. Na tentativa de se estabelecer um modelo empírico para a PAN em  $ZnCl_2$  aquoso similar aos modelos de BNF, CN e G, fez-se uma regressão linear de  $1/c^*$  com  $1/[\eta]$  para todos os 5 sistemas apresentados. O Gráfico 25 apresenta a relação entre essas duas grandezas.

Gráfico 25. Relação entre Concentração de Sobreposição e Viscosidade Intrínseca da PAN em Solventes a Base de  $ZnCl_2$



Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma diferença relevante entre os demais modelos e esse está na proporcionalidade entre a concentração de sobreposição e a viscosidade intrínseca. Quanto maior a viscosidade intrínseca (para um mesmo tipo de polímero, equivale a aumentar a massa molar), mais se aproxima a concentração de um limite máximo de 1,0046 g/dL. Uma hipótese para a explicação desse fenômeno está na conformação que os solventes salinos

podem conferir à molécula de PAN: a alta polaridade provoca na molécula uma agregação de seus grupos apolares, com exposição para o solvente de seus grupos polares, os quais ficam solvatados, aumentando a concentração de sobreposição.

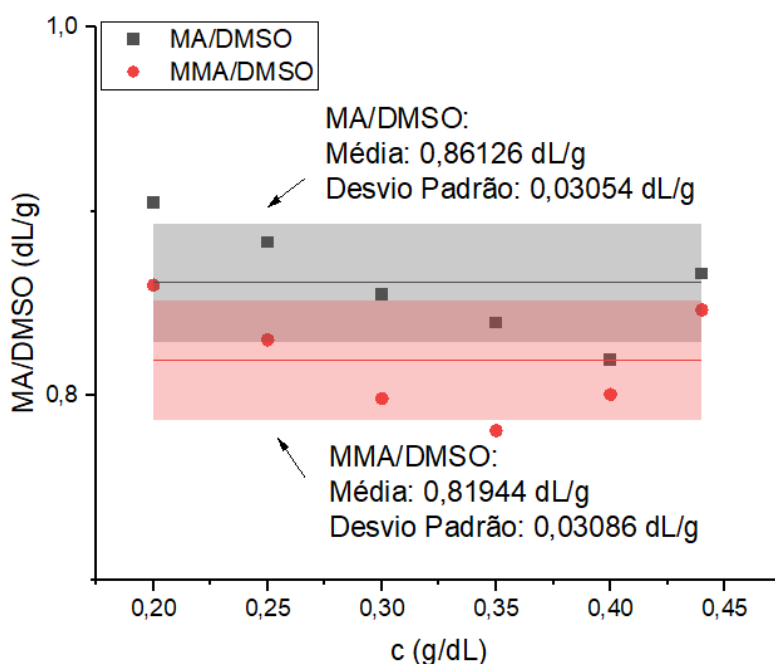
Apesar de apresentar um coeficiente de determinação baixo ( $R^2 = 0,9456$ ), o maior erro dentro da faixa analisada é de cerca de 0,05 g/dL, representando não mais do que 10 % de erro relativo. Como modelo de estimativa, o qual tem como única finalidade a diminuição do número de experimentos necessários para se ter um valor aproximado da concentração de sobreposição, ele foi considerado adequado. Além disso, a faixa de confiança com chance de 95 % (em preto no Gráfico 25) abrange todos os valores, com exceção de um, o qual reside na fronteira da faixa. A faixa preditiva (em vermelho no Gráfico 25) propõe um intervalo médio de 0,13 g/dL (com 95 % de chance) para o qual poder-se-ia achar um valor de concentração de sobreposição dado um valor de viscosidade intrínseca. Em comparação com a assertividade dos demais modelos apresentados, a existência de um modelo para essa estimativa com erros tão baixos reforça a sua razoabilidade. A falta de uma exploração do uso de PANs com diferentes monômeros e frações de resíduos monoméricos, assim como a variação da massa molar, leva o modelo a ser limitado somente ao uso desses dois terpolímeros.

#### **IV.6 – Determinação do Raio de Giração e da Concentração de Emaranhamento**

O raio de giração é um parâmetro fundamental na determinação da concentração de emaranhamento do polímero. Além dele, o conhecimento das dimensões do polímero na condição teta também é indispensável para seu cálculo. Como o trabalho limitou-se apenas na determinação da viscosidade em temperatura ambiente, essa condição não foi explorada. No entanto, é possível estimar seu valor com dados da concentração de sobreposição e de viscosidade a concentrações diluídas.

A viscosidade intrínseca na condição teta é um parâmetro exclusivo do polímero, sendo independente do solvente utilizado (QIAN, WANG, *et al.*, 2001). Sua estimativa foi feita pelas Equações II.41 e II.42 para as concentrações abaixo daquela de sobreposição nos sistemas de polímero em DMSO. Um valor médio das estimativas foi utilizado para cada polímero. O Gráfico 26 mostra os valores calculados para o parâmetro a diferentes concentrações e indica o valor médio a ser utilizado junto de seu intervalo de confiança.

Gráfico 26. Médias e Desvios-Padrão da Viscosidade Intrínseca na Condição Teta para os Dois Polímeros



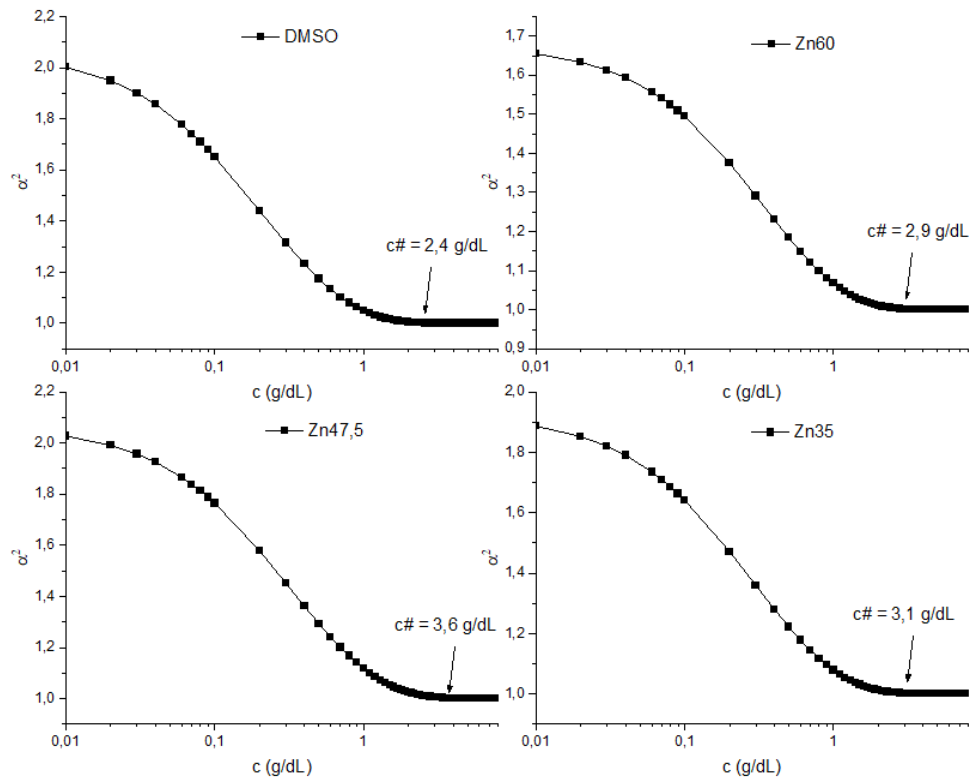
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a determinação do raio de giração, a Equação II.40 foi utilizada (para o raio na condição teta, a II.43 foi utilizada). A concentração de emaranhamento é, então, determinada pelo uso da Equação II.44. As incertezas dos parâmetros não foram consideradas por não se ter mais a intenção de se determinar um modelo mais acurado e preciso. Os três modelos aqui discutidos apresentam valores de concentração de emaranhamento válidos, uma vez que partem de diferentes definições para o mesmo conceito. A Tabela 20 mostra as concentrações de emaranhamento para todos os sistemas polímero-solvente e os três métodos utilizados.

Um segundo método utiliza o fator de expansão para a determinação da concentração de emaranhamento. Por meio de uma resolução gráfica, acha-se o valor de concentração para o qual o quadrado do fator atinge a unidade. Os Gráficos 27 e 28 mostram as curvas para a PAN-co-MA-co-IA e para a PAN-co-MMA-co-IA, respectivamente.

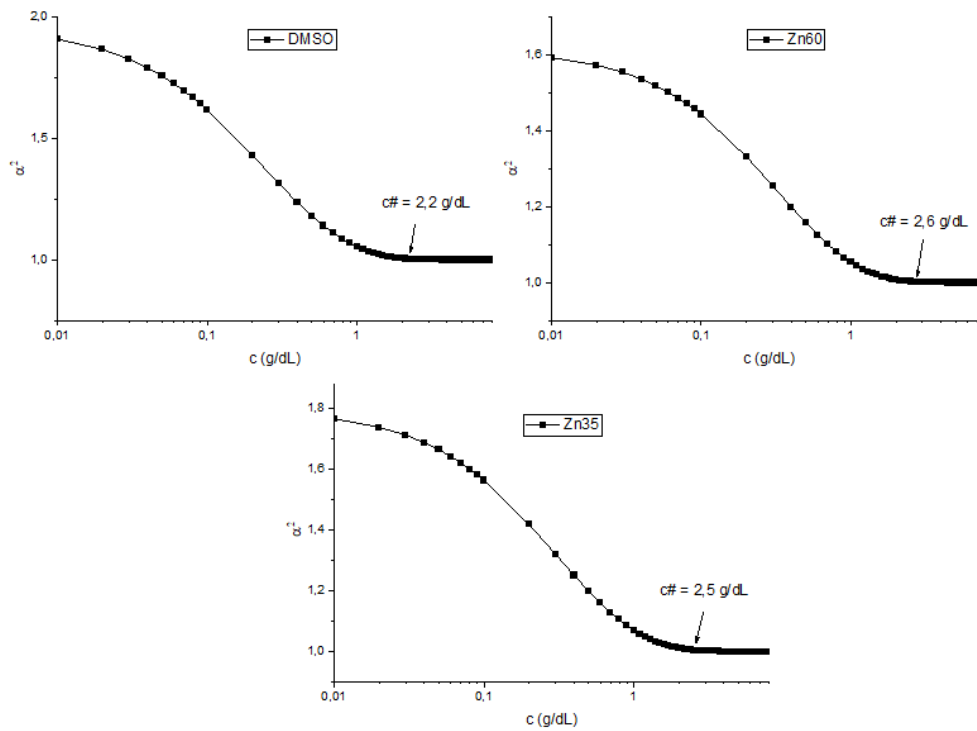


Gráfico 27. Determinação Gráfica da Concentração de Emaranhamento para a PAN-co-MA-co-IA



Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 28. Determinação gráfica da Concentração de Emaranhamento para a PAN-co-MMA-co-IA



Fonte: Elaborado pelo autor.

Um terceiro método foi elaborado baseando-se também no fator de expansão por causa da dificuldade em se estimar graficamente a concentração de emaranhamento (difícil visualização do plateau). A análise do fator elevado a -3 (como mostrado na Equação IV.24) evidencia uma equação muito similar a uma resposta de primeira ordem a uma perturbação degrau – ver Equação IV.25. Com esse tipo de equação, costuma-se admitir que um novo estado estacionário (graficamente representado por um plateau) é atingido a partir do quádruplo da constante de tempo do processo (VALDMAN, FOLLY e SALGADO, 2008). Por analogia, pode-se considerar  $c^*$  para a Equação IV.24 como a constante de tempo. Logo, seu quádruplo deve indicar o momento em que o inverso do cubo do fator de expansão se estabiliza, gerando a Equação IV.26.

$$\alpha^{-3} = R_{g,\theta}^3 \frac{\Phi}{[\eta]M_w} \left( 1 + \frac{[\eta]-[\eta]_\theta}{[\eta]_\theta} \left( 1 - e^{-\frac{c}{c^*}} \right) \right) \quad (\text{IV.24})$$

$$Y = Y_0 + G_{est} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (\text{IV.25})$$

$$c^\# = 5c^* \quad (\text{IV.26})$$

Uma grande vantagem do modelo proposto está em sua simplicidade. Não é necessário ter informações (estimadas ou determinadas experimentalmente) do polímero na condição teta. Além disso, por vir do equacionamento utilizado para embasar o método gráfico, a fórmula proposta pode ser vista como um modo de se anularem as variações que podem surgir da determinação visual. A Tabela 20 resume o resultado do  $c^\#$  achado por todos os métodos.

Tabela 20. Concentração de Emaranhamento Calculada pelos Três Métodos

Método	PAN-co-MA-co-IA				PAN-co-MMA-co-IA		
	DMSO	Zn60	Zn47,5	Zn35	DMSO	Zn60	Zn35
Rg(0)	8,0	4,5	12,5	8,9	6,9	3,5	5,8
Gráfico	2,4	2,9	3,6	3,1	2,2	2,6	2,5
5c*	2,2	2,8	3,4	3,3	2,4	2,6	2,8

Fonte: Elaborado pelo autor.

A diferença entre o primeiro método utilizado (que usa o raio de giração independente da concentração) e os outros (que consideram a variação do raio com a concentração) é grande, porém ambos os valores são aceitos na literatura. Por partirem de premissas distintas (o primeiro considera a concentração de emaranhamento como

independente da massa molar, enquanto o segundo admite sua variação), seus resultados não são comparáveis entre si.

O encontro de um valor menor no método gráfico para a concentração de emaranhamento decorre do fato de se usar a massa ponderal média. Nele, considera-se uma amostra teórica de polímero, na qual todas as moléculas individuais possuem a massa utilizada. Apesar de ser uma interpretação aceita na literatura, esse caminho leva a uma subestimação da concentração por não se ter promovido o emaranhamento de moléculas menores (para o caso dos solventes salinos, ignoram-se as moléculas maiores). O outro método, no entanto, tende a superestimar a concentração de emaranhamento por não considerar os efeitos da polidispersão: uma molécula maior poderia influenciar no emaranhamento precoce de uma molécula menor e vice-versa. Por causa dessas divergências, o uso de um método em detrimento de outro normalmente se relaciona à aplicação final do polímero: em processamentos que necessitam de soluções diluídas e semidiluídas, usa-se o método gráfico; em processamentos com soluções concentradas (como a fiação a úmido da PAN), utiliza-se o primeiro método (GRAESSLEY, 1980; FETTERS, LOHSE, *et al.*, 1994). O uso do segundo método (e do método proposto) para um polímero com  $M_w$  igual à massa crítica – menor massa que permite o emaranhamento molecular – deve gerar resultados equivalentes ao primeiro método.

Dos dados apresentados, a diferença entre as concentrações de sobreposição dos polímeros é clara: o uso do terpolímero de metacrilato provoca o emaranhamento precoce das cadeias. O dimetilsulfóxido apresenta o maior valor para esse polímero, seguido do Zn35 e do Zn60. Para o terpolímero de acrilato, a maior concentração de emaranhamento ocorre para o Zn47,5, seguido do Zn35, do DMSO e do Zn60. Por serem grandezas diretamente relacionadas, as explicações utilizadas para justificar o comportamento observado para a concentração de sobreposição também são aplicáveis à concentração de sobreposição.

## Capítulo V – Conclusão

O cloreto de zinco e o dimetilsulfóxido cumprem os requisitos para serem considerados candidatos à substituição dos dois solventes apróticos mais utilizados. Ambos conseguem processar a PAN por meio de fiação a úmido, gerando fibras com qualidades similares. A dificuldade do uso de solventes salinos surge, entretanto, por causa da elevada viscosidade que as soluções costumam ter nas concentrações necessárias à fiação.

Uma forma de se abaixar os valores esperados de viscosidade é pela substituição parcial do sal solvente ( $ZnCl_2$ ) por um sal não-solvente ( $CaCl_2$ ). Apesar de não ser eficaz para todos os polímeros de acrilonitrila, viscosidades pequenas o suficiente para permitir seu processamento podem ser atingidas para alguns polímeros. Como observado nos resultados experimentais, a viscosidade para o copolímero de acrilato de metila em Zn47,5 é menor do que em Zn60 e Zn35.

Atrelado à viscosidade, é necessário se analisar a interação entre polímero e solvente. Como o Zn47,5 age como um mau solvente para o copolímero de metacrilato de metila, esse sistema foi considerado impróprio para a fiação. Todos os demais possuíam boa interação, não sendo esse um impeditivo.

A concentração de emaranhamento também desempenha um papel fundamental no processamento polimérico. Para a formação de uma fibra com morfologia uniforme e poucos poros, soluções acima desse valor de concentração precisam ser utilizadas. Apesar de o valor para o sistema MA/Zn47,5 ser elevado, ainda se encontra abaixo da concentração de processamento da PAN, sendo adequado à fiação, assim como os demais sistemas.

Comparando os sete sistemas aptos ao processamento, o principal fator para determinar quais gerariam melhores fibras está no valor da viscosidade em concentrações elevadas. Como a dependência da viscosidade com a concentração não varia após a transição do regime semidiluído para o concentrado, mesmo sem sua medida nesse regime, podem-se fazer inferências sobre o desempenho de cada solução.

Os sistemas com DMSO apresentam menores viscosidades (como é esperado por ser um solvente orgânico), sendo o principal solvente indicado para a solubilização da PAN. O único outro sistema que também apresenta valores aceitáveis de viscosidade é o

da PAN-co-MA-co-IA em Zn47,5, indicando que o Zn47,5 é um solvente apto para o processamento de alguns tipos de PAN. Portanto, o uso de solventes salinos com o copolímero de metacrilato e o uso de Zn60 e Zn35 para o de acrilato é desaconselhável. Apesar disso, o único uso realmente vedado para se conseguir uma solução concentrada é o de PAN-co-MMA-co-IA em Zn47,5.

Por fim, o modelo de Fedors utilizado para a PAN em solventes salinos representa um uso inédito. Isso foi possível por causa da reação de complexação entre o zinco e os grupos nitrílicos, o que permite à PAN se comportar como um polieletrólito. Os demais modelos propostos tiveram como objetivo reduzir o número de experimentos necessários para a estimativa dos regimes de concentração. O modelo apresentado por último (para a concentração de emaranhamento) é válido, não somente para a PAN, como para qualquer outro polímero. Além disso, é necessário o conhecimento de, apenas, a concentração de sobreposição para definir a de emaranhamento, representando uma redução do significativa do número de experimentos e da complexidade dos modelos já existentes.

## Referências Bibliográficas

- ADAM, M.; DELSANTI, M. Dynamical Properties of Polymer Solutions in Good Solvent by Rayleigh Scattering Experiments. **Macromolecules**, v. 10, n. 6, p. 1229-1237, 1977.
- BAMFORD, C. H. et al. Trapped Radicals in Heterogeneous Vinyl Polymerization. **Journal of Polymer Science**, v. 34, p. 181-198, 1959.
- BECK, S.; NARAIN, R. Polymer Synthesis. In: NARAIN, R. **Polymer Science and Nanotechnology: Fundamentals and Applications**. [S.l.]: Elsevier, 2020. p. 21-86.
- BERRY, G. C.; NAKAYASU, H.; FOX, T. G. Viscosity of Poly(Vinyl Acetate) and Its Concentrated Solutions. **Journal of Polymer Science - Polymer Physics Edition**, v. 17, n. 11, p. 1825-1844, 1979.
- BHATT, P.; GOE, A. Carbon Fibres: Production, Properties and Potential Uses. **Material Science Research India**, v. 14, n. 1, Julho 2017.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. 2. ed. [S.l.]: John Wiley and Sons, Inc., 2002.
- BRANDRUP, J. et al. **Polymer Handbook**. 4. ed. [S.l.]: John Wiley and Sons Inc., 1999.
- BRITO JÚNIOR, C. A. R. et al. Poliacrilonitrila: Processos de Fiação Empregados na Indústria. **Polímeros**, v. 23, n. 6, p. 523-530, 2015.
- BRUNCHI, C.-E.; BERCEA, M.; MORARIU, S. The Behaviour of Polyacrylonitrile Solutions in Dimethylformamide at Very Low Concentrations. **High Performance Polymers**, v. 20, n. 3, p. 311-322, 2008.
- BRUNCHI, C.-E.; BERCEA, M.; MORARIU, S. Viscometric and Rheological Study of Polyacrylonitrile Solutions. **e-Polymers**, v. 65, 2009.
- CANEVAROLO JR., S. V. Síntese de Polímeros. In: CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência de Polímeros**. 3. ed. [S.l.]: Artliber Editora, 2010. Cap. 5, p. 107-128.
- CAPONE, G. J. Wet-Spinning Technology. In: MASSON, J. C. **Acrylic Fiber Technology Applications**. [S.l.]: CRC Press, 1995. Cap. 4, p. 69-104.

CAPRIOTTI, K.; CAPRIOTTI, J. A. Dimethyl Sulfoxide: History, Chemistry and Clinical Utility in Dermatology. **Journal of Clinic and Aesthetic Dermatology**, v. 5, n. 9, p. 24-26, Setembro 2012.

CECOPIERI-GÓMEZ, M. L.; PALACIOS-ALQUISIRA, J. Interaction Parameter (F); Expansion Factor (H); Steric Hindrance Factor (V); and Shielding Function F(I); for the System PEA–Organic Solvents by Intrinsic Viscosity Measurements. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 3A, p. 426-433, 2005.

CÉSAR, J.; DE PAOLI, M.-A.; DE ANDRADE, J. C. A Determinação da Densidade de Sólidos e Líquidos. **Chemkeys**, p. 1-8, Julho 2004.

CHEAPE, D. W.; EBERHARDT, W. R. **Monomer Recovery Process**. US3454542, 8 Julho 1969.

CHEE, K. K. A Critical Evaluation of the Single-Point Determination of Intrinsic Viscosity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 34, p. 891-899, Agosto 1987.

CLASEN, C. et al. How Dilute Are Dilute Solutions in Extensional Flow. **Journal of Rheology**, v. 50, p. 849-881, 2006.

COTTON, J. P. et al. Experimental determination of the temperature-concentration diagram of flexible polymer solutions by neutron scattering. **Journal of Chemical Physics**, v. 65, n. 3, p. 1101-1108, 1976.

CURVALE, R. A.; CESCO, J. C. Intrinsic Viscosity Determination by "Single-Point and "Double-Point" Equations. **Applied Rheology**, v. 19, n. 5, Março 2009.

DICKEY, J. B.; STANIN, T. E.; COOVER, H. W. **Solutions of Polymers of Polyacrylonitrile**. US2487859, 15 Novembro 1949.

DROHMANN, D. DMF: Restriction on the Horizon. **European Coatings**, 2021. Disponível em: <<https://www.european-coatings.com/articles/2021/08/dmf-restriction-on-the-horizon>>. Acesso em: 12 Janeiro 2022.

DUFFY, J. Measuring the Rheology of Polymer Solutions. **[Whitepaper] Malvern Instruments Worldwide**, 2015.

ECHA - EUROPEAN CHEMICALS AGENCY. **ANNEX XVII to REACH - Conditions of restriction**. ECHA - European Chemicals Agency. Helsínquia, p. 1. 2021.

ECHA. Registry of restrictions intentions until outcome - N,N-dimethylacetamide. **ECHA - European Chemicals Agency**, 2022. Disponível em: <<https://echa.europa.eu/registry-of-restriction-intentions/-/dislist/details/0b0236e1844d552a>>. Acesso em: 01 Fevereiro 2022.

ECKELT, J.; KNOPF, J.; WOLF, B. A. Polyelectrolytes: Intrinsic Viscosities in the Absence and in the Presence of Salt. **Macromolecules**, v. 41, n. 3, p. 912-918, 2008.

EDWARDS, H. G. M. et al. Raman spectroscopic studies of the polyacrylonitrile-zinc complexes in aqueous solutions of zinc chloride and bromide. **Polymer International**, v. 30, n. 1, p. 25-32, 1993.

EL-BIALEE, N. M.; SOROUR, M. A. Effect of Adulteration on Honey Properties. **International Journal of Applied Science and Technology**, v. 1, n. 6, p. 122-133, Novembro 2011.

FEDORS, R. F. An equation suitable for describing the viscosity of dilute to moderately concentrated polymer solutions. **Polymer**, v. 20, n. 2, p. 225-228, Fevereiro 1979.

FERNÁNDEZ, L. Production of Acrylic Fibers Worldwide from 2016 to 2020. **Statista**, 2021. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/1260340/acrylic-fiber-production-worldwide/>>. Acesso em: 01 Fevereiro 2022.

FETTERS, L. J. et al. Connection between Polymer Molecular Weight, Density, Chain Dimensions, and Melt Viscoelastic Properties. **Macromolecules**, v. 27, n. 17, p. 4639-4647, Agosto 1994.

FICKENTSCHER, H.; HEUCK, C. **Improvements in the Manufacture and Production of Polymerization Products**. GB358534, 6 Outubro 1931.

FORD, T. F. Viscosity-Concentration and Fluidity-Concentration Relationships for Suspensions of Spherical Particles in Newtonian Liquids. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 64, n. 9, p. 1168-1174, 1960.

FRUSHOUR, B. G.; KNORR, R. S. **Acrylic Fibers**. 3. ed. [S.l.]: CRC Press, v. 16, 2007.

FRYCKZKOWSKA, B. et al. Preparation and Properties of Composite PAN/PANI Membranes. **International Journal of Polymer Science**, v. 2017, p. 14, 2017.



GADECKI, F. A. History. In: MASSON, J. C. **Acrylic Fiber Technology and Application**. 1. ed. [S.l.]: CRC Press, 1995. Cap. 1, p. 1-10.

GEDDE, U. W.; HEDENQVIST, M. S. **Fundamental Polymer Science**. 2. ed. [S.l.]: Springer Nature Switzerland AG, 2020.

GHIMICI, L.; POPESCU, F. Determination of Intrinsic Viscosity for Some Cationic Polyelectrolites by Fedors Method. **European Polymers Journal**, v. 34, n. 1, p. 13-16, 1998.

GOOCH, J. W. Inherent Viscosity. In: GOOCH, J. W. **Encyclopedic Dictionary of Polymers**. [S.l.]: Springer, 2007. p. 523.

GOOCH, J. W. Solution Polymerization. In: GOOCH, J. W. **Encyclopedic Dictionary of Polymers**. Nova Iorque: Springer, 2011. p. 677.

GRAESSLEY, W. W. Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power. **Polymer**, v. 21, n. 3, p. 258-262, Março 1980.

GUPTA, B. S.; AFSHARI, M. Polyacrylonitrile Fibers. In: BUNSELL, A. R. **Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres**. 2. ed. [S.l.]: Elsevier, 2018. Cap. 15, p. 545-593.

GUPTA, V. B.; BHUVANESH, Y. C. Basic Principles of Fluid Flow During Fibre Spinning. In: GUPTA, V. B.; KOTHARI, V. K. **Manufactured Fibre Technology**. 1. ed. [S.l.]: Springer Science + Business Media, 1997. Cap. 3, p. 31-66.

HANSLEY, V. L. **Polymer Products**. US2404716, 23 Julho 1946.

HOUTZ, R. C. **Acrylonitrile Polymer Solutions**. US2404722, 23 Julho 1946a.

HOUTZ, R. C. **Acrylonitrile Polymer Solutions**. US2404719, 23 Julho 1946b.

HOUTZ, R. C. **Dissolving of Polymers**. US2404718, 23 Julho 1946c.

HOUTZ, R. C. **Polymer Products**. US2404720, 23 Julho 1946e.

HOUTZ, R. C. **Polymer Products and Process for Making the Same**. US2404721, 23 Julho 1946f.

HOUTZ, R. C. **Preparation of Solutions**. US2404717, 23 Julho 1946g.

HOUTZ, R. C. "Orlon" Acrylic Fibers: Chemistry and Properties. **Textile Research Journal**, p. 786-801, Novembro 1950.

HUGGINS, M. L. The Viscosity of Dilute Solutions of Long-Chain Molecules. IV. Dependence on Concentration. **Journal of the American Chemical Society**, Nova Iorque, v. 64, n. 11, p. 2716-2718, 1942.

HUMMEL, M. et al. Rheological Requirements for Continuous Filament Spinning of Cellulose-Ionic Liquid Solutions. **Annual Transactions of the Nordic Rheology Society**, v. 15, p. 13-20, 2015.

IDOL, J. D.; HEIGHTS, S. **Process for the Manufacture of Acrylonitrile**. US294580, 1959.

IGTPAN. Carbon Fiber Market. **IGTPAN**, 2020a. Disponível em: <<https://www.igtpan.com/Ingles/mercado-carbono.asp>>. Acesso em: 01 Fevereiro 2022.

IGTPAN. History. **IGTPAN**, 2020b. Disponível em: <<http://www.igtpan.com/Ingles/poli-historia.asp>>. Acesso em: Fevereiro fev. 2022.

IHS MARKIT. Acrylic and Modacrylic Fibers, Chemical Economics Handbook. **IHS Markit**, 2020. Disponível em: <<https://ihsmarkit.com/products/acrylic-and-modacrylic-chemical-economics-handbook.html>>. Acesso em: 01 Fevereiro 2022.

INSTITUTO DE FÍSICA - UFRJ. **Física Experimental I**. [S.l.]: [s.n.], 2021.

JOHNSON, T. How Is Carbon Fiber Made? **ThoughtCo.**, 2020. Disponível em: <<https://www.thoughtco.com/how-is-carbon-fiber-made-820391>>. Acesso em: 01 Fevereiro 2022.

KENNEDY JR., G. L. Biological effects of acetaminde, formamide and their monomethyl and dimethyl derivatives. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 17, n. 2, p. 129-182, 1986.

KENNEDY JR., G. L. Toxicology of dimethyl and monomethyl derivatives of acetamide and formamide: a second update. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 42, n. 10, p. 793-826, 2012.

KOHLNSTOFFASERN. **Industrievereinigung Chemiefaser e. V.**, 2019. Disponível em: <<https://www.ivc-ev.de/de/kohlenstoffasern>>. Acesso em: 01 Fevereiro 2022.

KÖHLER, T.; PETEREK, S.; GRIES, T. **Wet spinning PAN-fibres from aqueous solutions of ZnCl<sub>2</sub> and NaSCN**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. [S.l.]: [s.n.]. 2017.

KRAEMER, E. O. Molecular Weights of Celluloses. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 10, p. 1200-1203, 1938.

KROSCHWITZ, J. I. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 5. ed. Nova Iorque: John Wiley and Sons Inc., v. 1, 2004.

KULICKE, W. M.; CLASEN, C. The Intrinsic Viscosity. In: KULICKE, W. M.; CLASEN, C. **Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolites**. 1. ed. [S.l.]: Springer, 2004. p. 41-48.

KUWAHARA, N. On the Polymer-Solvent Interaction in Polymer Solution. **Journal of Polymer Science**, v. 1, p. 2395-2406, 1963.

LATHAM, G. H. **Polymer Products**. US2404714, 23 Julho 1946.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. **Polímeros**, v. 17, n. 2, Junho 2007.

MARANI, D.; HJELM, J.; WANDEL, M. Use of Intrinsic Viscosity for Evaluation of Polymer-Solvent Affinity. **Annual Transactions of the Nordic Rheology Society**, v. 21, p. 255-262, 2013.

MARARIU, S. et al. Conformational Characteristics of Oligo and Polyacrylonitrile in Dilute Solution. **European Polymer Journal**, v. 35, p. 377-383, 1999.

MARK, H.; FICKENTSCHER, H. **Production of Artificial Masses**. US1984417, 18 Dezembro 1934.

MATZKE JR., R. R. The Acrylic Fiber Industry Today. In: MASSON, J. C. **Acrylic Fiber Technology and Application**. 1. ed. [S.l.]: CRC Press, 1995. Cap. 2, p. 11-36.

MERNER, R. R. **Preparation of Polymer Solutions**. US2404723, 23 Julho 1946.

MEZGER, T. G. Instruments. In: MEZGER, T. G. **The Rheology Handbook**. 4. ed. [S.l.]: Vincentz, 2014. Cap. 11, p. 291-348.

MORGAN, P. Precursors fro Carbon Fiber Manufacture. In: MORGAN, P. **Carbon Fiber and Their Composites**. 1. ed. [S.l.]: CRC Press, 2005. Cap. 4, p. 121-184.

MOUREU, F. C. L. Contribution à l'étude de l'acide acrylique et de ses dérivés. **Annales de Chimie et de Physique**, v. 79, n. 2, p. 145-212, 1894.

NARAIN, R. Copolymerization. In: NARAIN, R. **Polymer Science and Nanotechnology: Fundamentals and Applications**. [S.l.]: Elsevier, 2020. Cap. 4, p. 87-94.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. Compound Summary - 1-Cyanoethyl. **PubChem**, 2022. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Cyanoethyl>>. Acesso em: 05 Fevereiro 2022.

NISHIDA, K. et al. Determination of Intrinsic Viscosity of Polyelectrolyte Solutions. **Polymer**, v. 43, p. 1295-1300, 2002.

ODIAN, G. Radical Chain Polymerization. In: ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4. ed. [S.l.]: Wiley Interscience, 2004. Cap. 3, p. 198-350.

PALIT, S. R.; KAR, I. Polynomial Expansion of Log Relative Viscosity and Its Application to Polymer Solution. **Journal of Polymer Science**, v. 5, p. 2629-2636, 1967.

PAMIES, R. et al. Determination of Intrinsic Viscosities of Macromolecules and Nanoparticles. Comparison of Single-Point and Dilution Procedures. **Colloid and Polymer Science**, v. 286, p. 1223-1231, Julho 2008.

POLYACRYLNITRILFASERN. **Industrievereinigung Chemiefaser e. V.**, 2019. Disponível em: <<https://www.ivc-ev.de/de/polyacrylnitrilfasern>>. Acesso em: 01 Fevereiro 2022.

QIAN, J. W. et al. A Novel Method for Estimating Unperturbed Dimension [h]<sub>t</sub> of Polymer from the Measurement of its [h] in a Non-Theta Solvent. **European Polymer Journal**, v. 37, n. 7, p. 1403-1407, 2001.

RAM MOHAN RAO, M. V.; YASEEN, M. Determination of Intrinsic Viscosity by Single Specific Viscosity Measurement. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 31, n. 8, p. 2501-2508, 1986.

RAO, M. V. S. Viscosity of dilute to moderately concentrated polymer solutions. **Polymer**, v. 34, n. 3, p. 592-596, Março 1993.

REIN, H. **Manufacture of Shaped Articles of Polymeric Acrylic Acid Nitrile.** US2117210, 10 Maio 1938a.

REIN, H. **Manufacture of Solutions of a Polymerized Vinyl Compound.** US2140921, 20 Dezembro 1938b.

RIBEIRO, R. F. **Processos Alternativos para a Obtenção de Fibras de Acrilonitrila.** São José dos Campos: Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2016.

RODRIGUES, T.; GALINDO-ROSALES, F. J.; CAMPO-DEAÑO, L. Critical Overlap Concentration and Intrinsic Viscosity Data of Xanthan Gum Aqueous Solutions in DMSO. **Data in Brief**, v. 33, Dezembro 2020.

ROGERS, A. O. **Polymer Solution.** US2404715, 23 Julho 1946.

ROSIC, R. et al. The role of rheology of polymer solutions in predicting nanofiber formation by electrospinning. **European Polymer Journal**, v. 48, p. 1374-1384, Maio 2012.

RUDIN, A. Calculation of Concentrated Solution Viscosities from Single-Point Measurements. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 19, p. 619-627, 1975.

RUDIN, A.; CHOI, P. Polimerização em Cadeia via Radicais Livres. In: RUDIN, A.; CHOI, P. **Ciência e Engenharia de Polímeros**. 3. ed. [S.l.]: Elsevier, 2015a. Cap. 8, p. 299-342.

RUDIN, A.; CHOI, P. Polimerização em Dispersão e Emulsão. In: RUDIN, A.; CHOI, P. **Ciência e Engenharia de Polímeros**. 3. ed. [S.l.]: Elsevier, 2015b. Cap. 10, p. 375-394.

RUDIN, A.; CHOI, P. Copolimerização. In: RUDIN, A.; CHOI, P. **Ciência e Engenharia de Polímeros**. 3. ed. [S.l.]: Elsevier, 2015c. Cap. 9, p. 343-374.

RUDIN, A.; CHOI, P. Introdução: Conceitos e Definições. In: RUDIN, A.; CHOI, P. **Ciência e Engenharia de Polímeros**. 3. ed. [S.l.]: Elsevier, 2015c. Cap. 1, p. 1-53.

SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. 2. ed. [S.l.]: Artliber Editora, 2006.

- SCHULZ, G. V.; BLASCHKE, F. Eine Gleichung zur Berechnung der Viscositätszahl für sehr kleine Konzentrationen. **Journal für Praktische Chemie**, p. 130-135, 1941.
- SHENOY, S. L. et al. Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer–polymer interaction limit. **Polymer**, v. 46, p. 3372-3384, 2005.
- SKVORTSOV, I. Y. et al. Solubility, Rheology, and Coagulation Kinetics of Poly-(O-Aminophenylene)Naphthoylenimide Solutions. **Polymers**, v. 12, p. 2454-2471, Outubro 2020.
- SOLOMON, O. F.; CIUTA, I. Z. Determination de la Viscosite Intrinseque de Solutions de Polymeres par une Simple Determination de la Viscosite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 6, n. 24, p. 683-686, 1962.
- SOLOMON, O. F.; GOTTESMAN, B. S. Correct Determination of Intrinsic Viscosity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 12, n. 4, 1968.
- SOUTHARD, M. Z.; ROWLEY, R. L. Physical and Chemical Data. In: GREEN, D. W.; SOUTHARD, M. Z. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 9. ed. [S.l.]: McGraw Hill Education, 2019. Cap. 2.
- SPEIGHT, J. G. **Chemical and Process Design Handbook**. 1. ed. [S.l.]: McGraw-Hill HandBooks, 2002.
- STANTON, G. W. et al. **Salt Solutions of High Acrylonitrile Polymers**. US 2648646, 11 Agosto 1953a.
- STANTON, G. W. et al. **Polymerizing Acrylonitrile in Aqueous Mixed Salts**. US2648647, 11 Agosto 1953b.
- TSURUMI, T. Solution Spinning. In: NAKAJIMA, T. **Advanced Fiber Spinning Technology**. [S.l.]: Woodhead Publishing Limited, 2009. Cap. 3, p. 65-104.
- USTD. Standard Test Procedures 4.3. **Evaluation of Wildland Fire Chemicals**, Maio 2006.
- VADILLO, D. C.; MATHUES, W.; CLASEN, C. Microsecond relaxation processes in shear and extensional flows of weakly elastic polymer solutions. **Rheologica Acta**, 2012.

VALDMAN, B.; FOLLY, R.; SALGADO, A. **Dinâmica, Controle e Instrumentação de Processos**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora UFRJ, 2008.

VALIEV, M.; DENG, S.; WANG, X. B. How Anion Chaotrope Changes the Local Structure of Water: Insights from Photoelectron Spectroscopy and Theoretical Modeling of SCN Water Clusters. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 120, n. 8, p. 1518-1525, 2016.

VAN KREVELEN, D. W.; TE NIJENHUIS, K. Rheological Properties of Polymer Solutions. In: VAN KREVELEN, D. W.; TE NIJENHUIS, K. **Properties of Polymers**. [S.l.]: Elsevier, 2009. Cap. 16, p. 599-644.

VARMA, T. D.; SENGUPTA, M. On the Single-Point Determination of Intrinsic Viscosity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 15, p. 1599-1605, 1971.

VUOLO, J. H. **Fundamentos da Teoria de Erros**. 2. ed. [S.l.]: Blucher, 1996.

WADE, B.; KNORR, F. Polymerization. In: MASSON, J. C. **Acrylic Fiber Technology and Applications**. 1. ed. [S.l.]: CRC Press, 1995. Cap. 3, p. 37-68.

WALLING, C.; BRIGGS, E. R. Copolymerization. III. Systems Containing More Than Two Monomers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 67, n. 10, p. 1774-1778, Outubro 1945.

WANNATONG, L.; SIRIVAT, A.; SUPAPHOL, P. Effects of Solvents on Electrospun Polymeric Fibers: Preliminary Study on Polystyrene. **Polymer Internacional**, v. 53, p. 1851-1859, 2004.

WEINROTTER, K. **Acrylic Fibers**. 1. ed. [S.l.]: [s.n.], 1979.

WHITE, F. M. **Mecânica dos Fluidos**. 8. ed. [S.l.]: McGraw Hill Education, 2018.

WIKIPÉDIA. Polyacrylonitrile. **Wikipédia**, 2022. Disponível em: <<https://en.wikipedia.org/wiki/Polyacrylonitrile>>. Acesso em: 03 Fevereiro 2022.

WYPYCH, G. **Handbook of Polymers**. 2. ed. Toronto: ChemTech Publishing, 2016. 274-275 p.

YAMAKAWA, H. Statistics of Ideal Polymer Chains: Random Flight Problems. In: YAMAKAWA, H. **Modern Theory of Polymer Solution**. [S.l.]: Kurenai, 2001. Cap. 2, p. 5-68.

YAN, Y. **Development in Fibers for Technical Nonwovens**. 1. ed. [S.l.]: Elsevier, 2016.

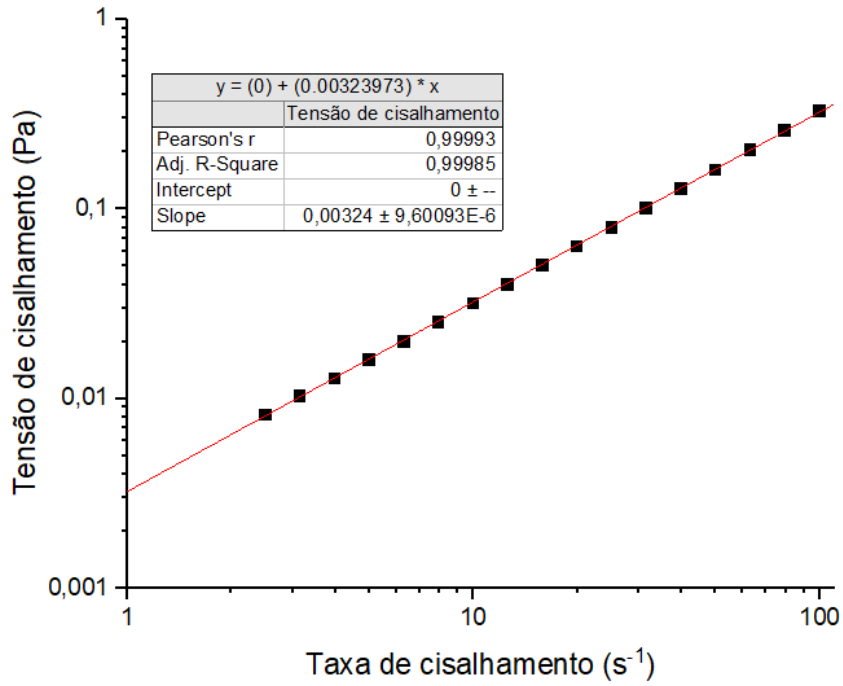
YING, Q.; CHU, B. Overlap Concentration of Macromolecules in Solution. **Macromolecules**, v. 20, p. 362-366, 1987.



# A1 – Curvas de Escoamento das Soluções de PAN

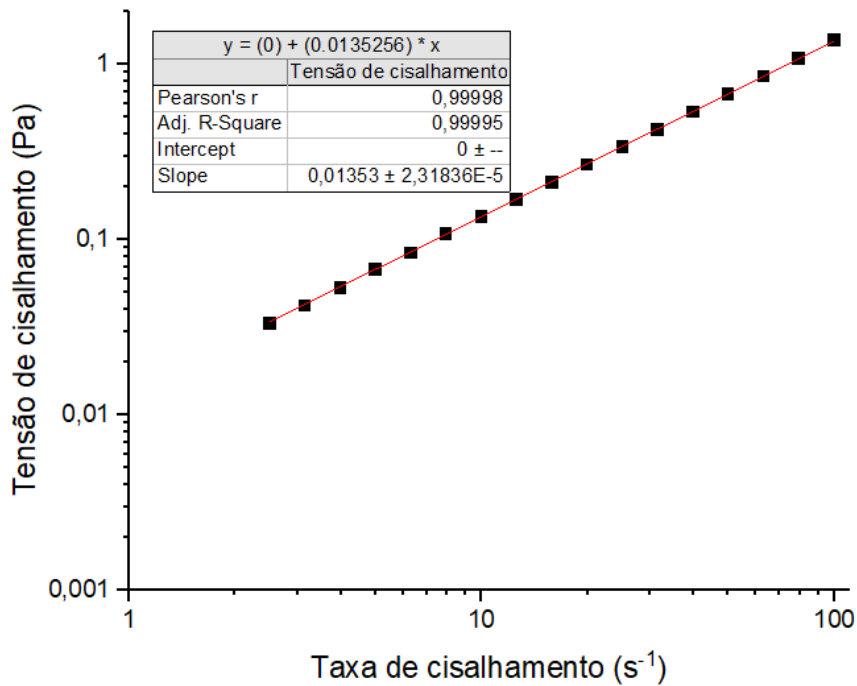
## A1.1 – Estimativa da Viscosidade Intrínseca

Gráfico 29. Curva de Escoamento de PAN-co-MA-co-IA 0,2 % em DMSO



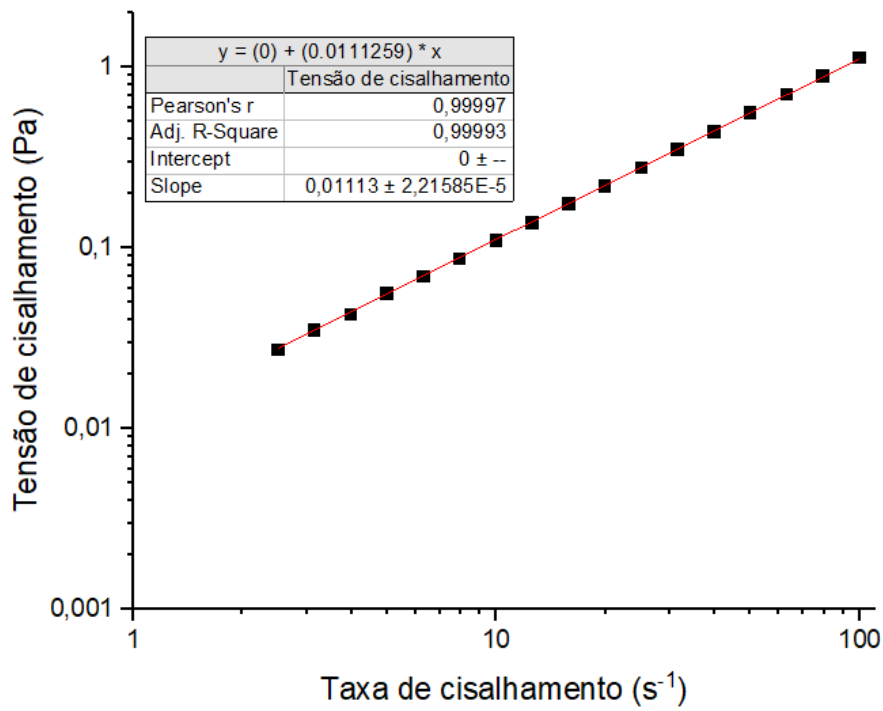
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 30. Curva de Escoamento de PAN-co-MA-co-IA 0,2 % em Zn60



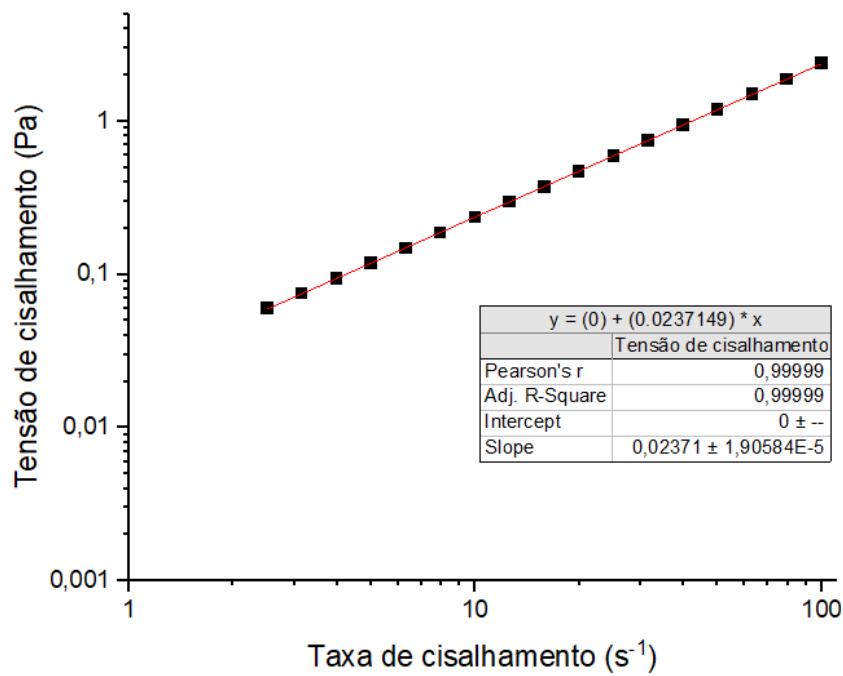
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 31. Curva de Escoamento de PAN-co-MA-co-IA 0,2 % em Zn47,5



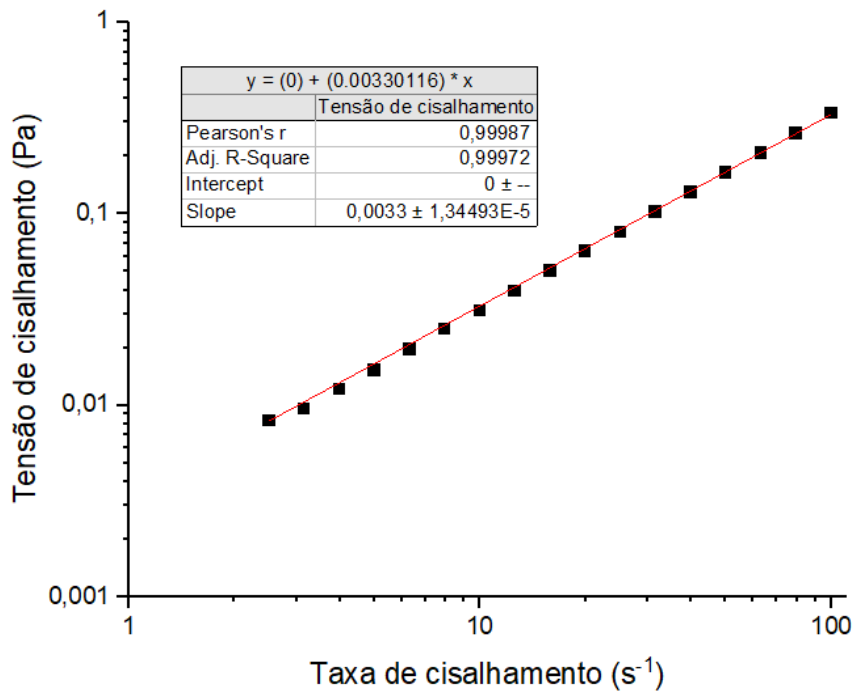
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 32. Curva de Escoamento de PAN-co-MA-co-IA 0,2 % em Zn35



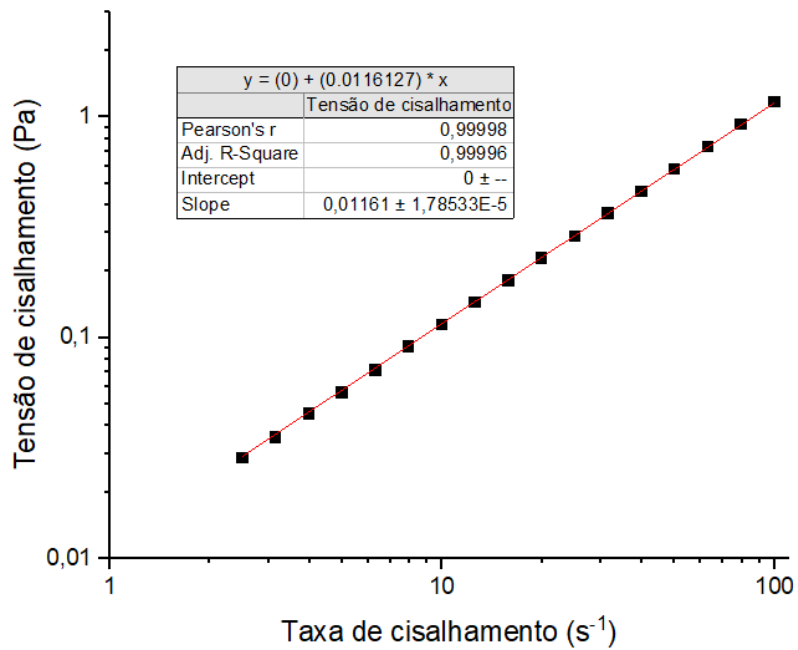
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 33. Curva de Escoamento de PAN-co-MA-co-IA 0,2 % em DMSO



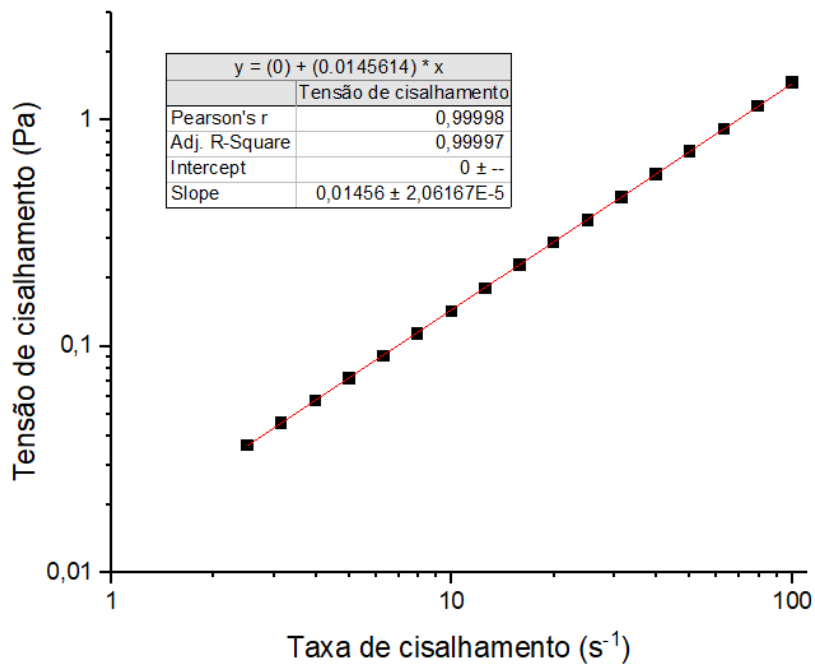
Fonte: Elaborado pelo autor

Gráfico 34. Curva de Escoamento de PAN-co-MA-co-IA 0,2 % em Zn60



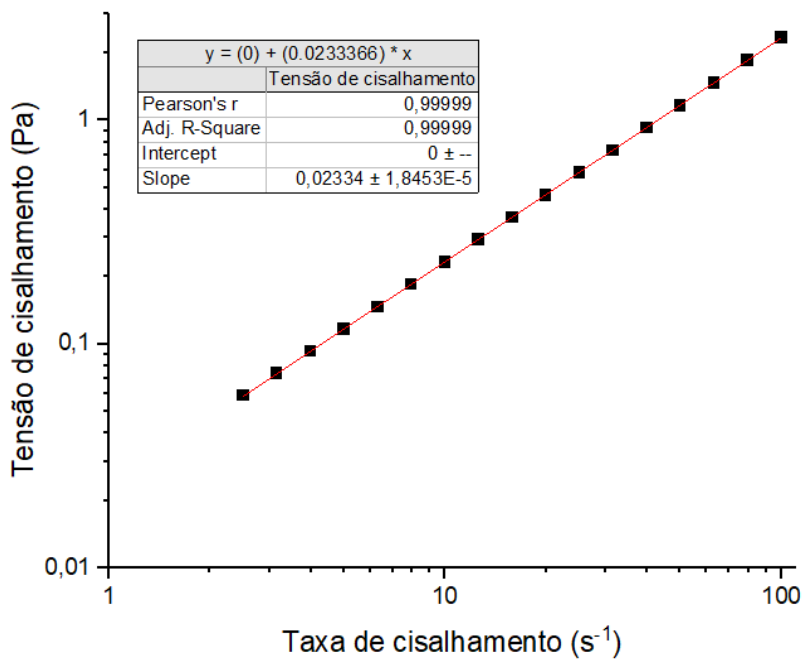
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 35. Curva de Escoamento de PAN-co-MA-co-IA 0,2 % em Zn47,5



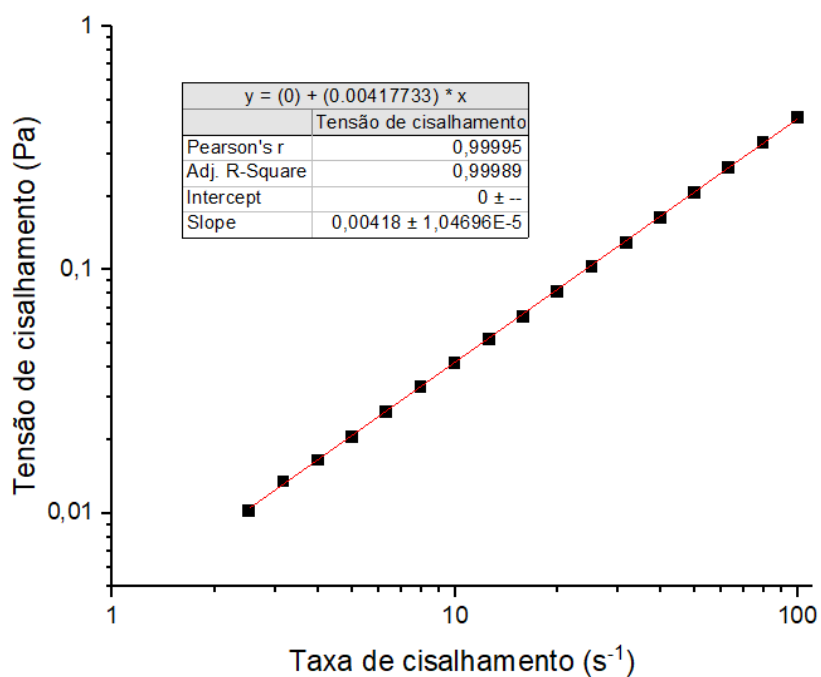
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 36. Curva de Escoamento de PAN-co-MA-co-IA 0,2 % em Zn35



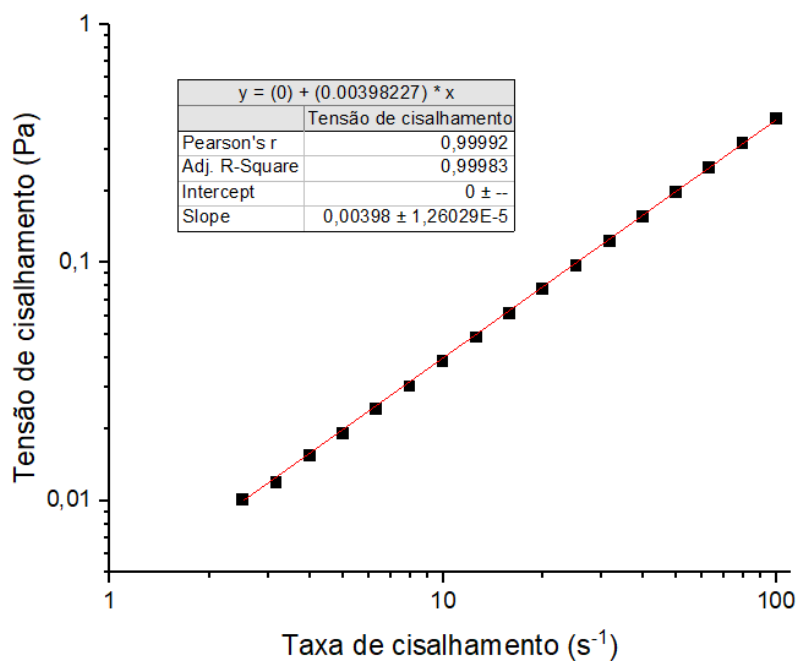
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 37. PAN-co-MA-co-IA 0,4 g/dL em DMSO



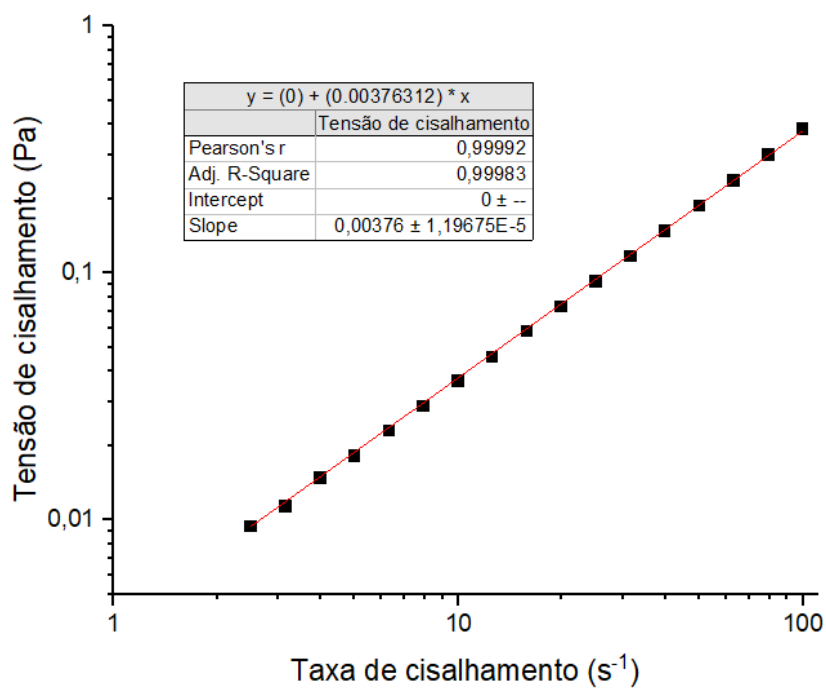
Fonte: Elaborado pelo autor

Gráfico 38. PAN-co-MA-co-IA 0,35 g/dL em DMSO



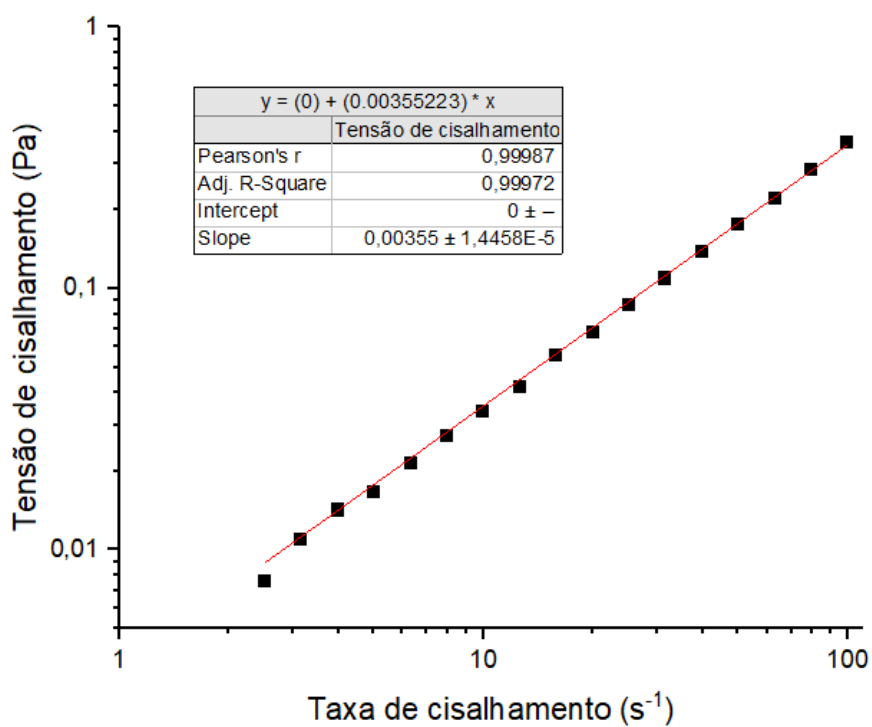
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 39. PAN-co-MA-co-IA 0,3 g/dL em DMSO



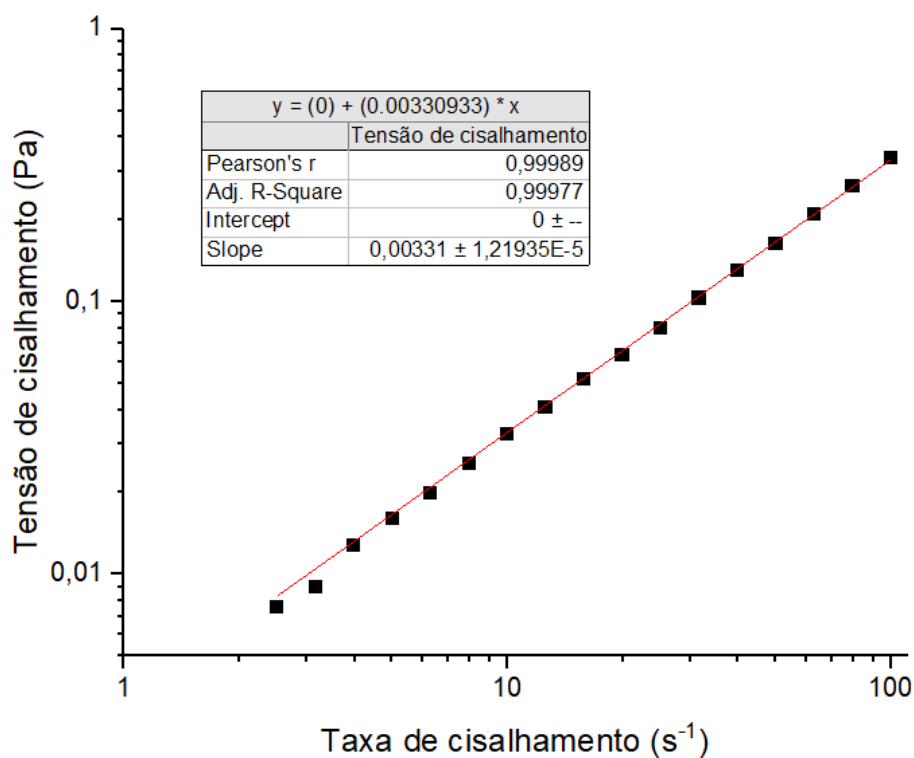
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 40. PAN-co-MA-co-IA 0,25 g/dL em DMSO



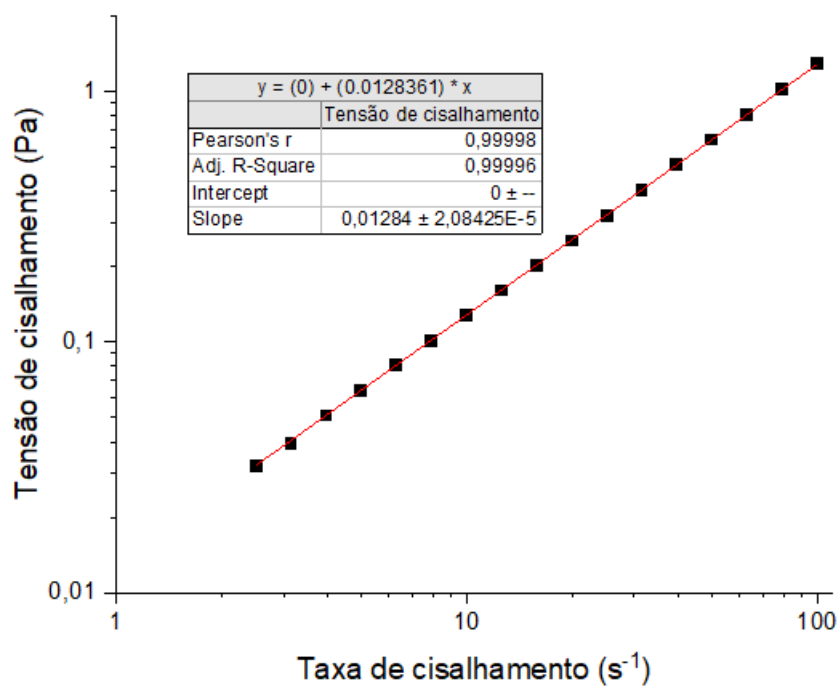
Fonte: Elaborado pelo autor

Gráfico 41. PAN-co-MA-co-IA 0,2 g/dL em DMSO



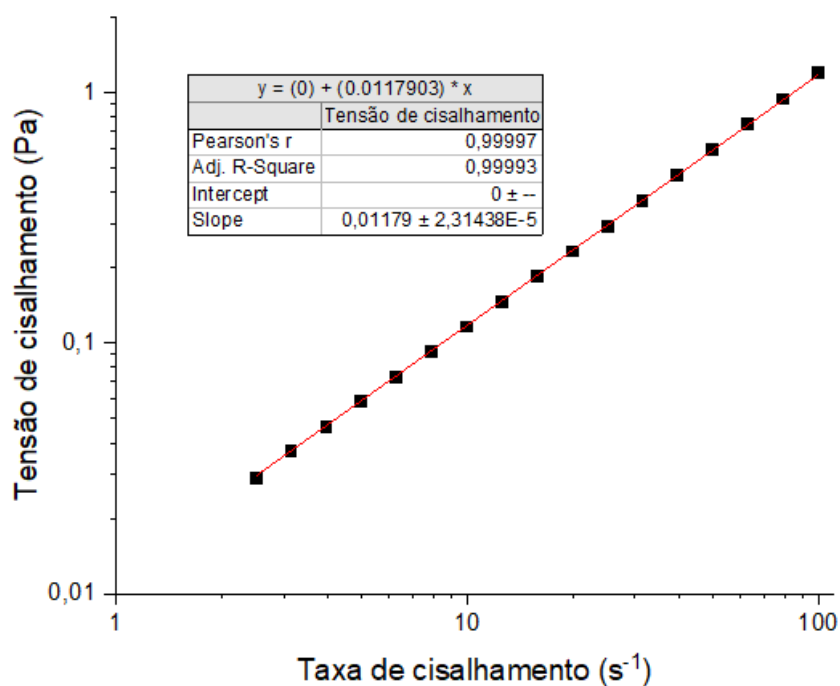
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 42. PAN-co-MA-co-IA 0,35 g/dL em Zn60



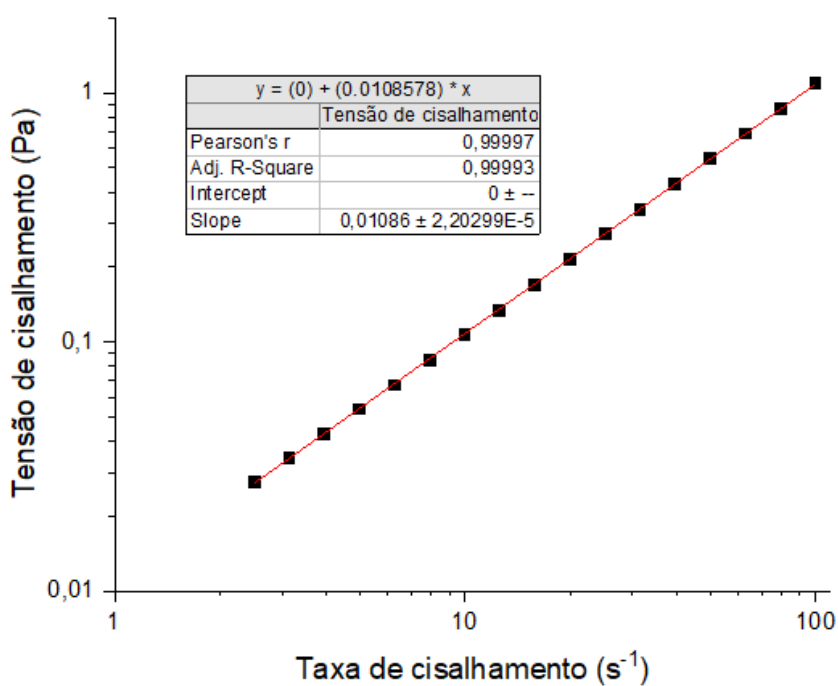
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 43. PAN-co-MA-co-IA 0,3 g/dL em Zn60



Fonte: Elaborado pelo autor.

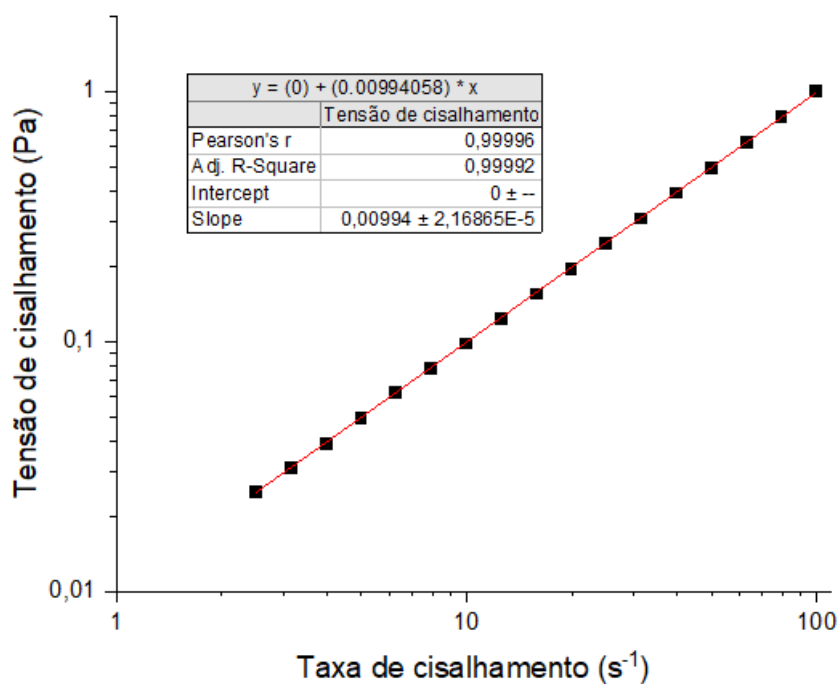
Gráfico 44. PAN-co-MA-co-IA 0,25 g/dL em Zn60



Fonte: Elaborado pelo autor.

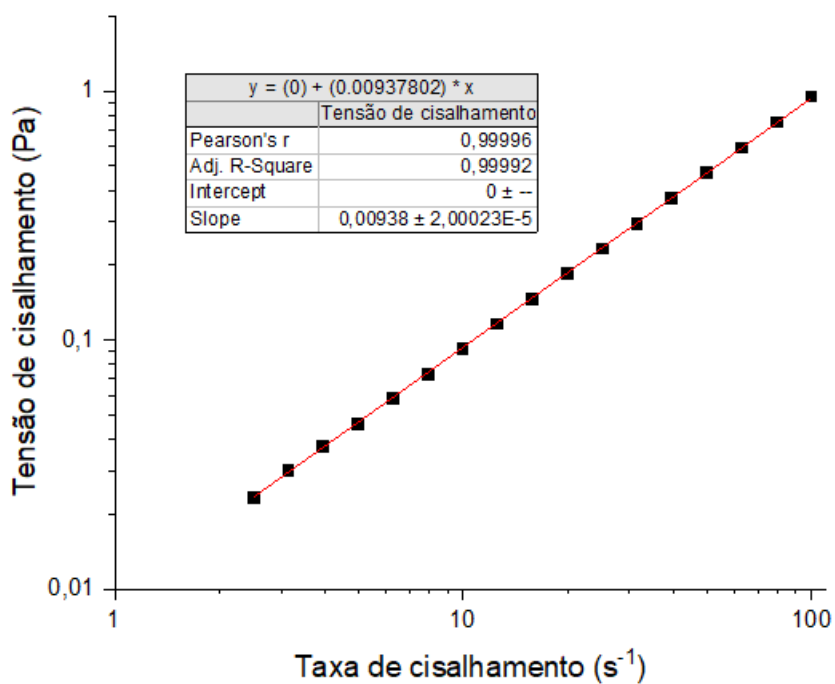


Gráfico 45. PAN-co-MA-co-IA 0,2 g/dL em Zn60



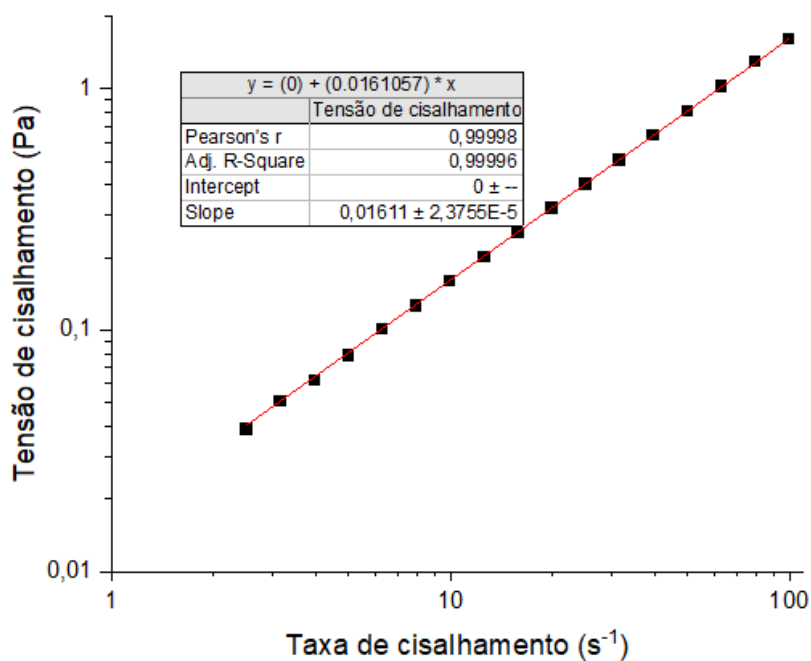
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 46. PAN-co-MA-co-IA 0,15 g/dL em Zn60



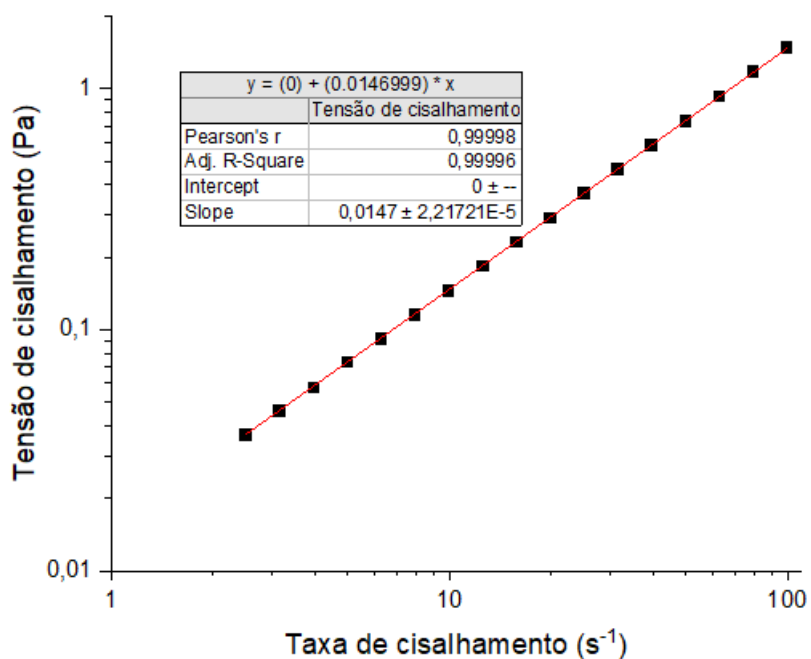
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 47. PAN-co-MA-co-IA 0,4 g/dL em Zn47,5



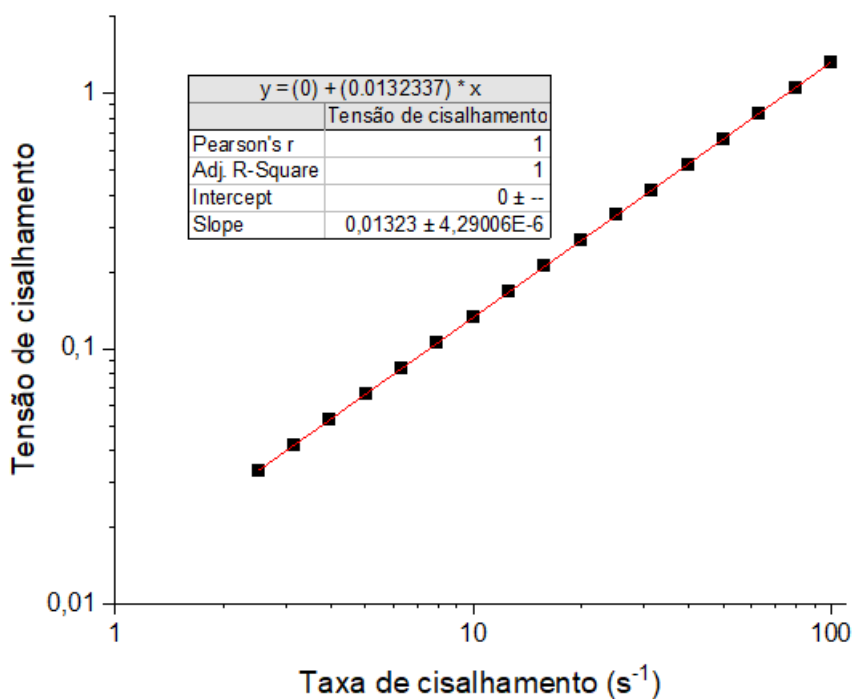
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 48. PAN-co-MA-co-IA 0,35 g/dL em Zn47,5



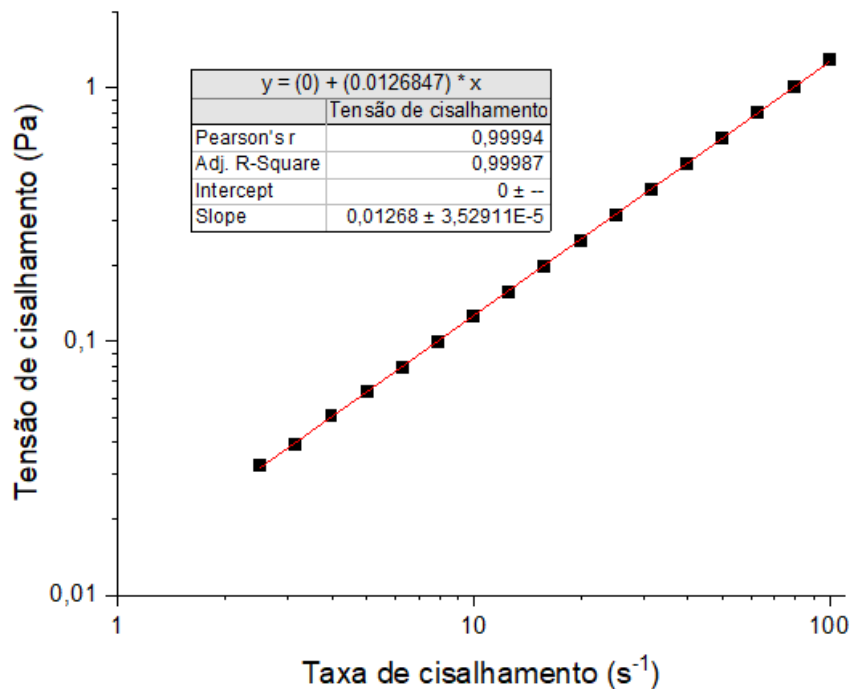
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 49. PAN-co-MA-co-IA 0,3 g/dL em Zn47,5



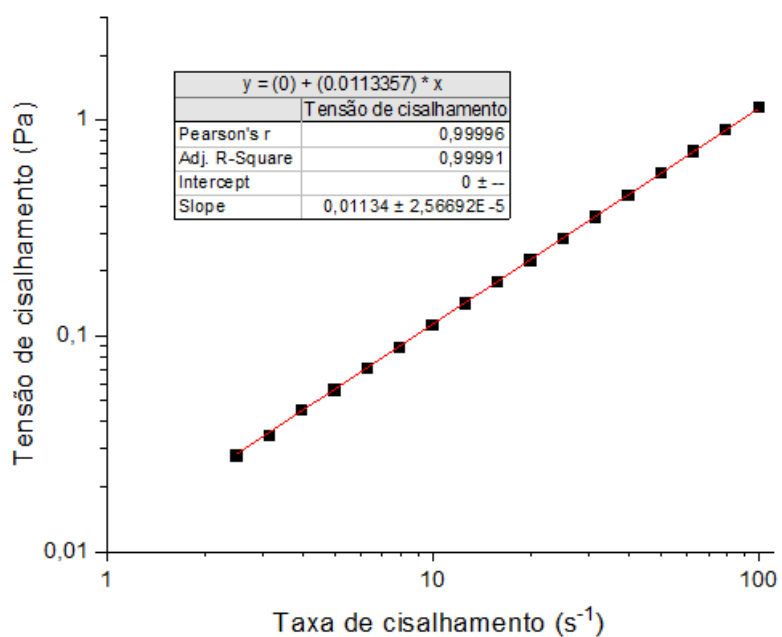
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 50. PAN-co-MA-co-IA 0,25 g/dL em Zn47,5



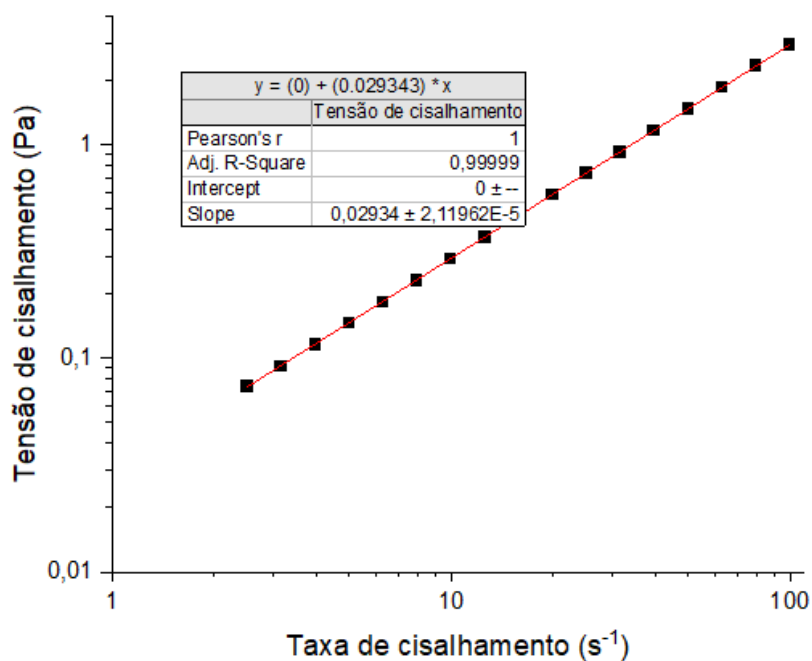
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 51. PAN-co-MA-co-IA 0,2 g/dL em Zn47,5



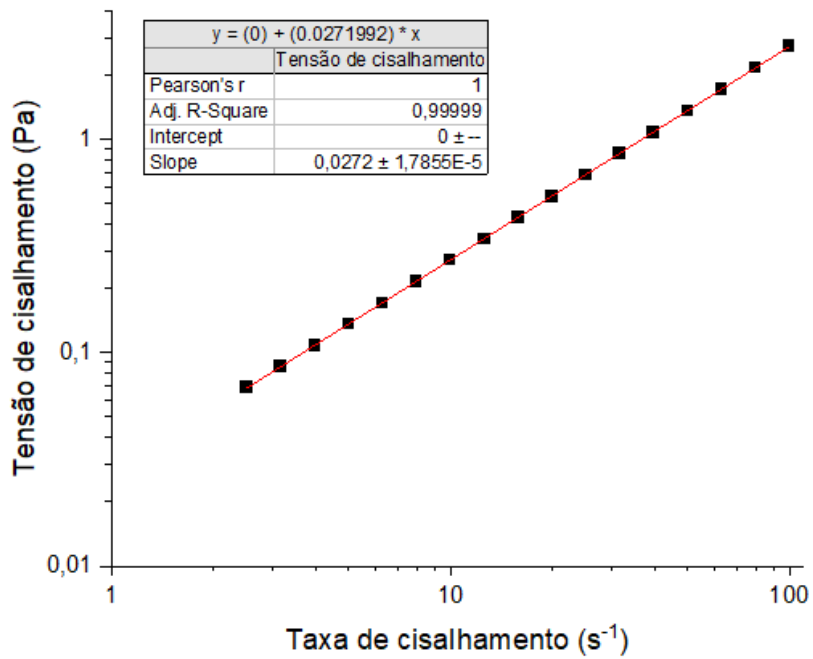
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 52. PAN-co-MA-co-IA 0,4 g/dL em Zn35



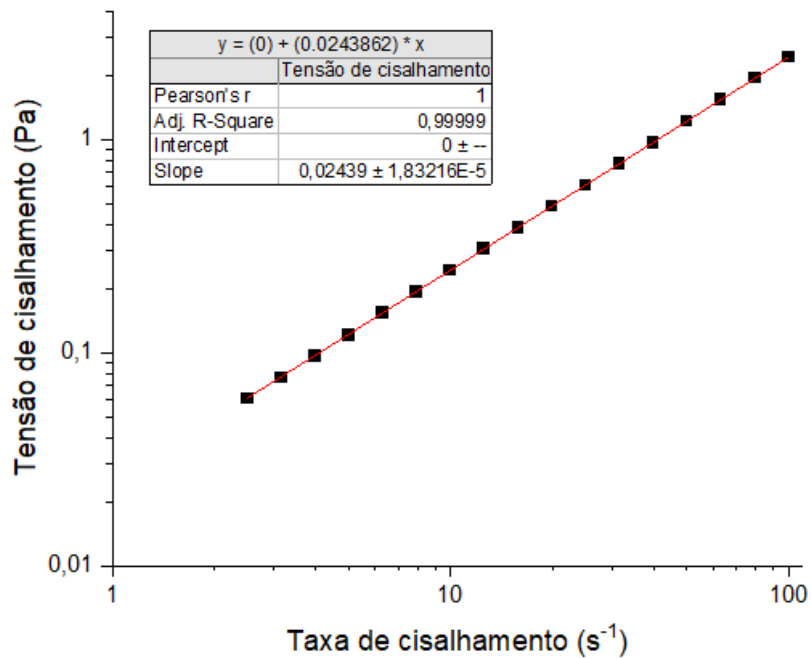
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 53. PAN-co-MA-co-IA 0,35 g/dL em Zn35



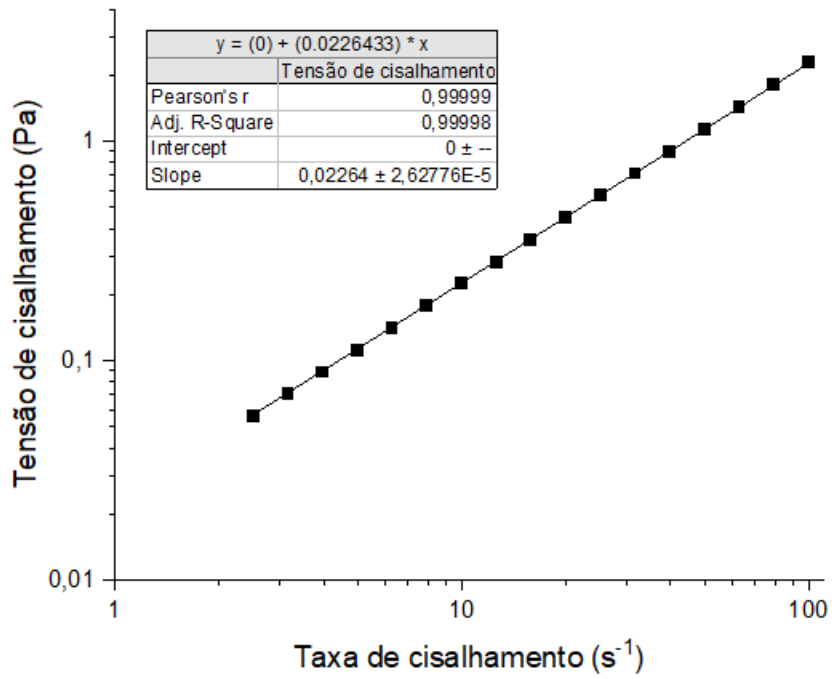
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 54. PAN-co-MA-co-IA 0,3 g/dL em Zn35



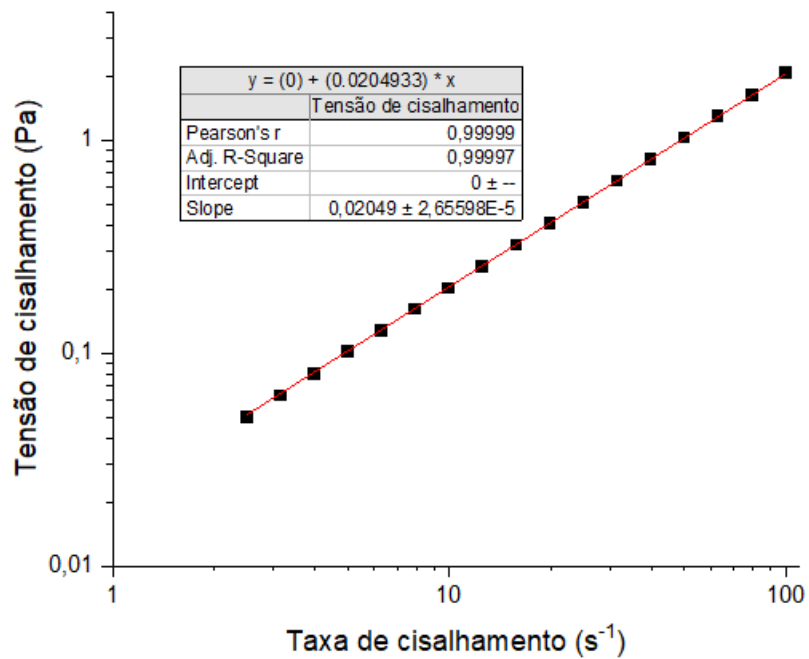
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 55. PAN-co-MA-co-IA 0,25 g/dL em Zn35



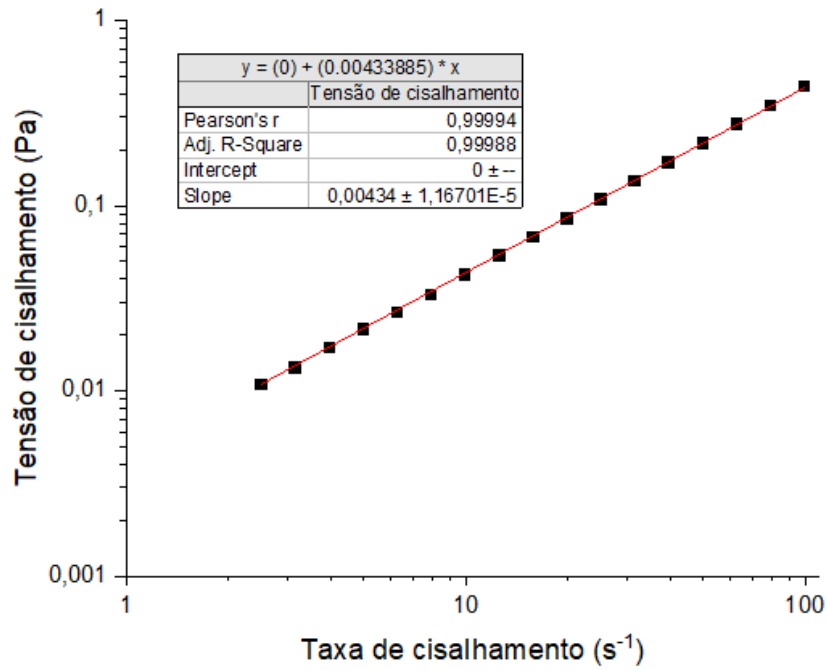
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 56. PAN-co-MA-co-IA 0,2 g/dL em Zn35



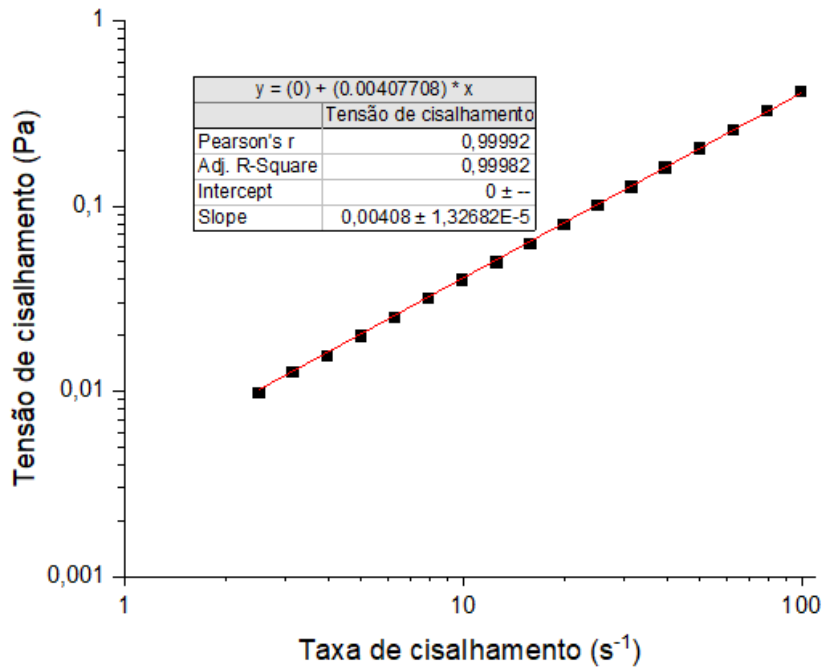
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 57. PAN-co-MMA-co-IA 0,4 g/dL em DMSO



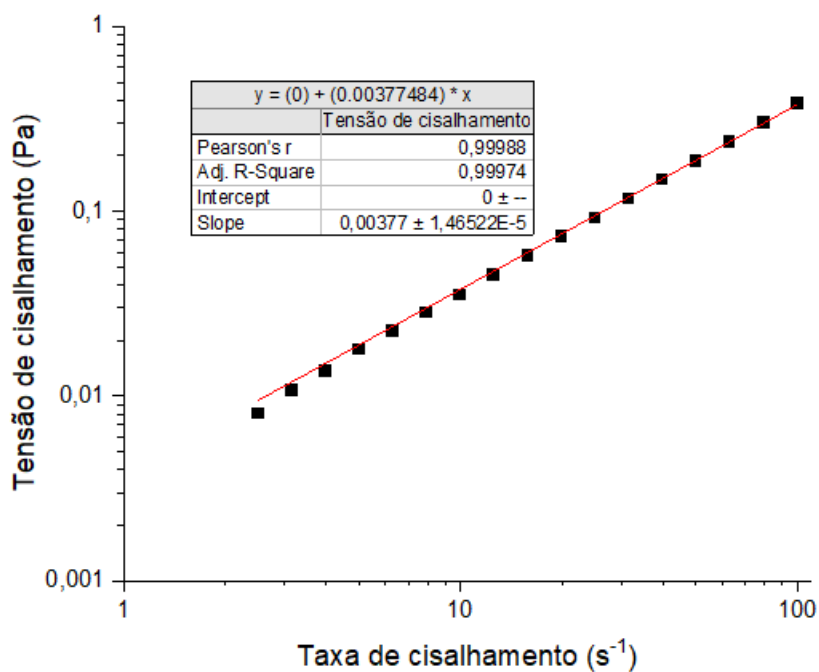
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 58. PAN-co-MMA-co-IA 0,35 g/dL em DMSO



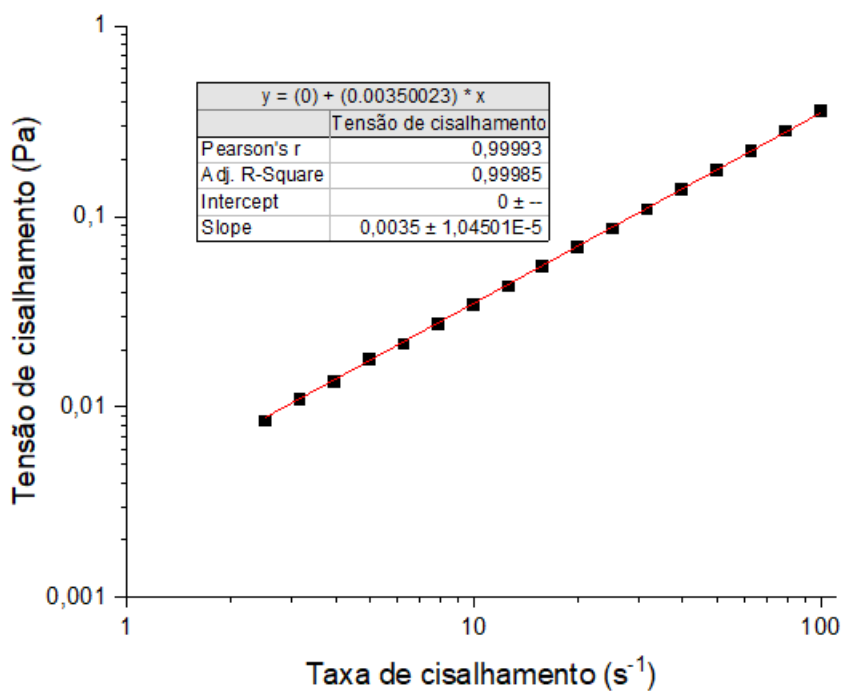
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 59. PAN-co-MMA-co-IA 0,3 g/dL em DMSO



Fonte: Elaborado pelo autor.

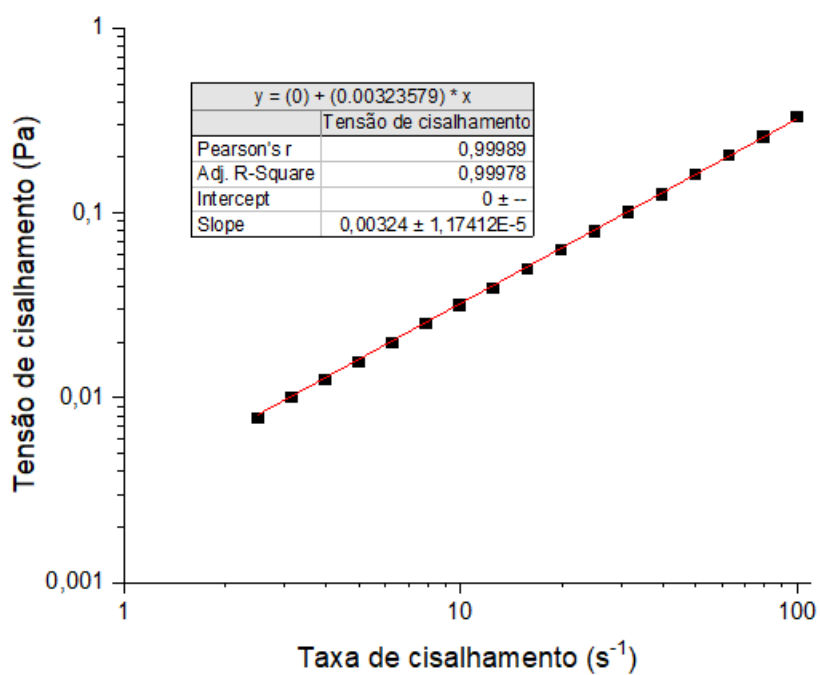
Gráfico 60. PAN-co-MMA-co-IA 0,25 g/dL em DMSO



Fonte: Elaborado pelo autor.

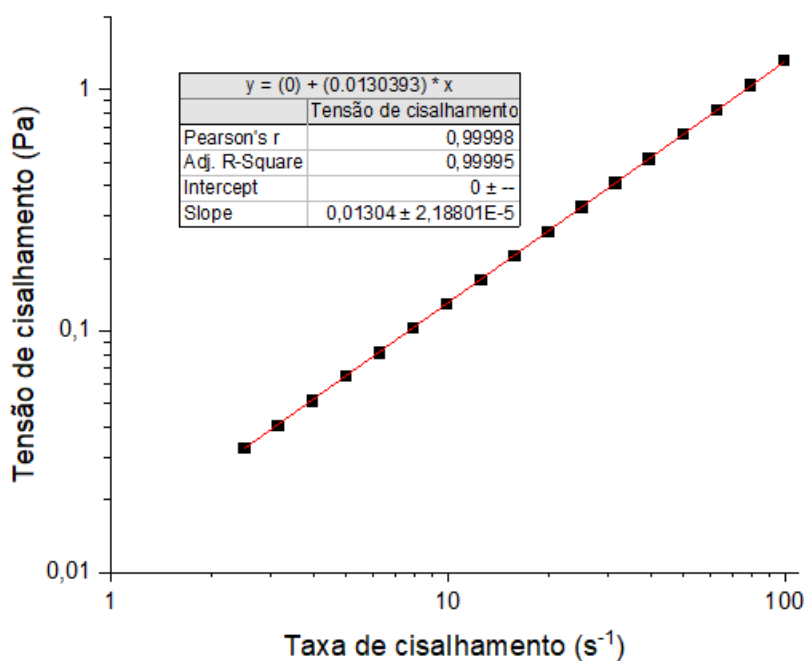


Gráfico 61. PAN-co-MMA-co-IA 0,2 g/dL em DMSO



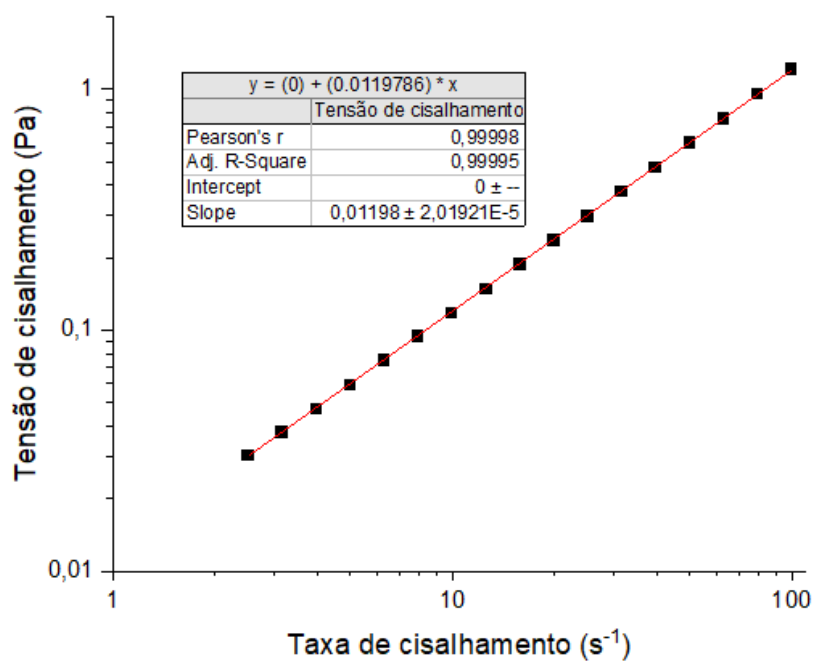
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 62. PAN-co-MMA-co-IA 0,4 g/dL em Zn60



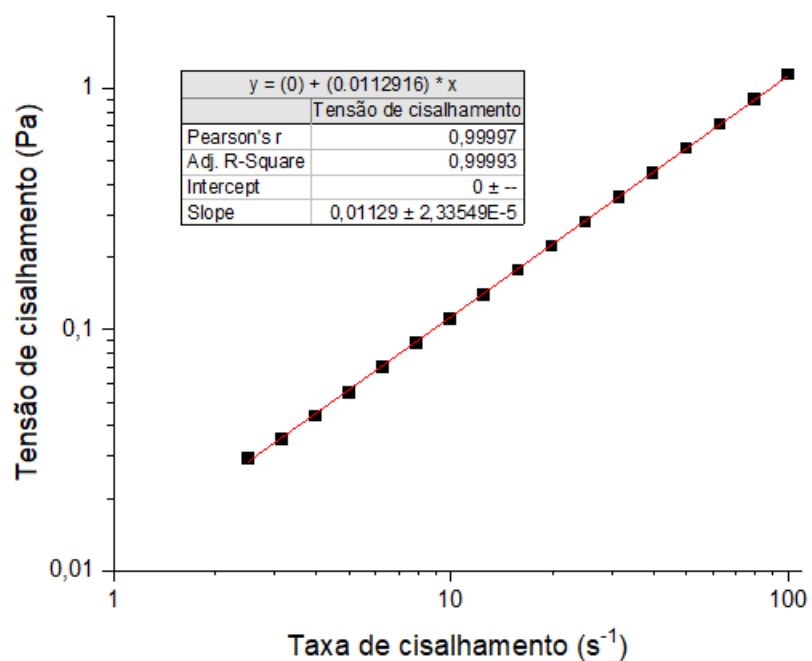
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 63. PAN-co-MMA-co-IA 0,35 g/dL em Zn60



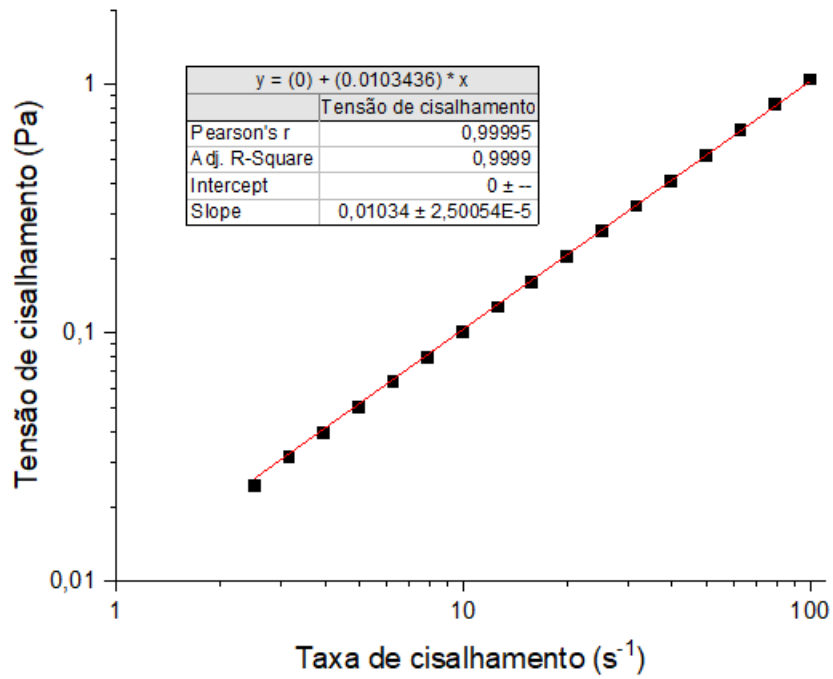
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 64. PAN-co-MMA-co-IA 0,3 g/dL em Zn60



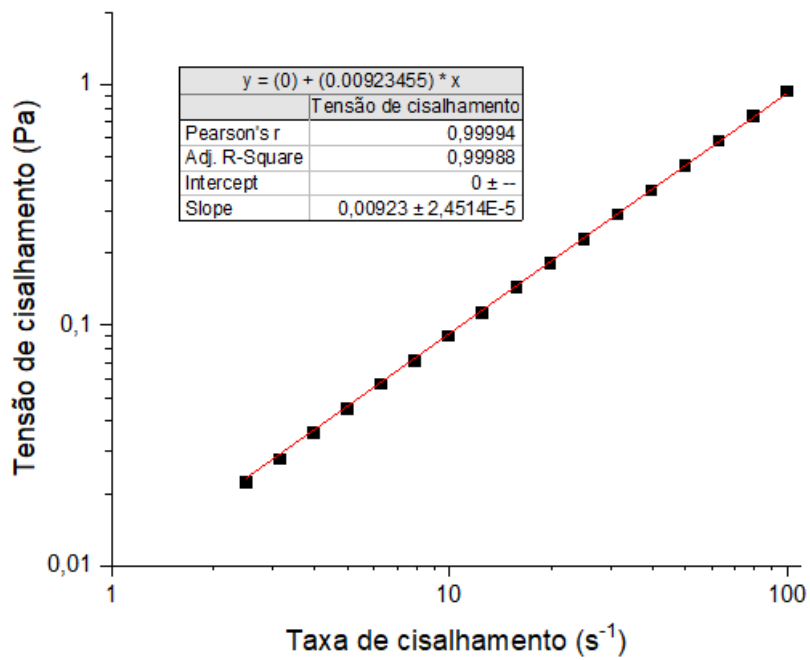
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 65. PAN-co-MMA-co-IA 0,25 g/dL em Zn60



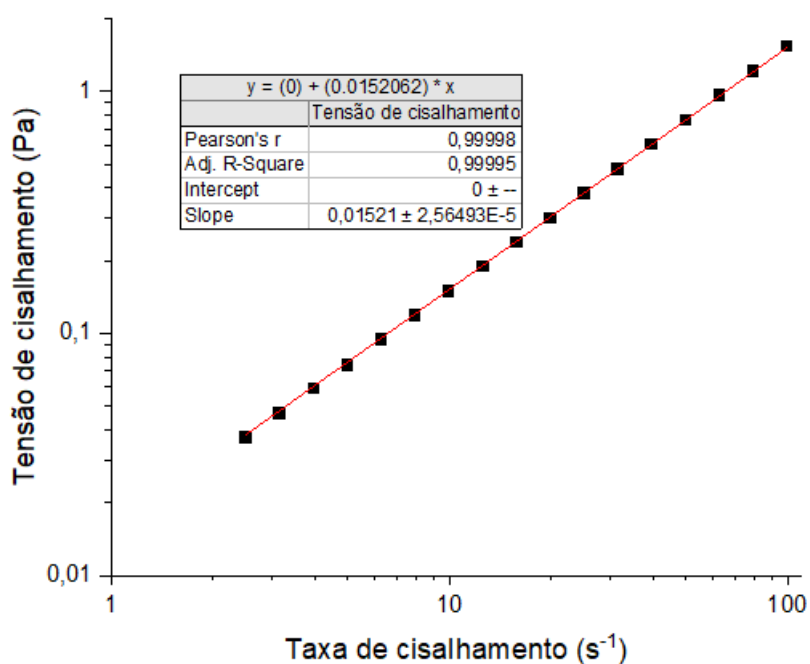
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 66. PAN-co-MMA-co-IA 0,2 g/dL em Zn60



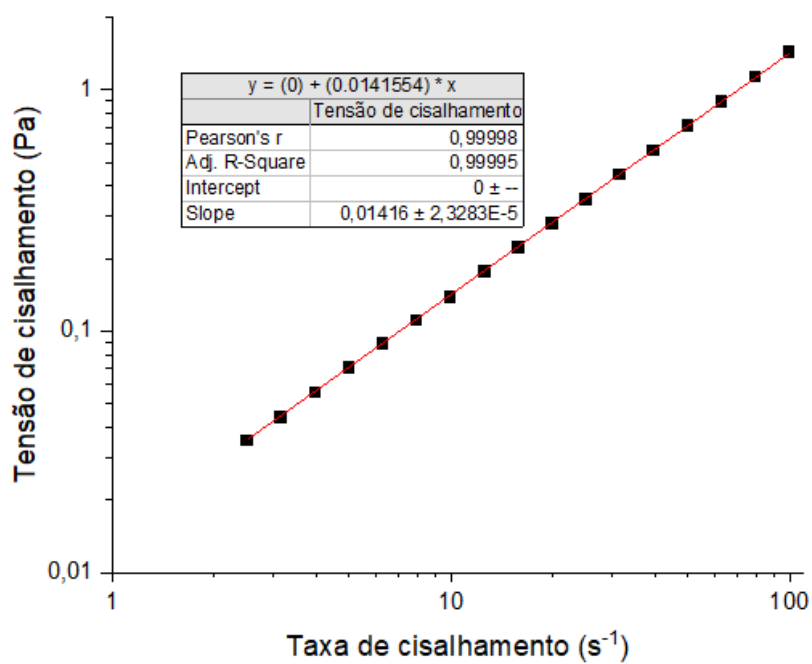
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 67. PAN-co-MMA-co-IA 0,35 g/dL em Zn47,5



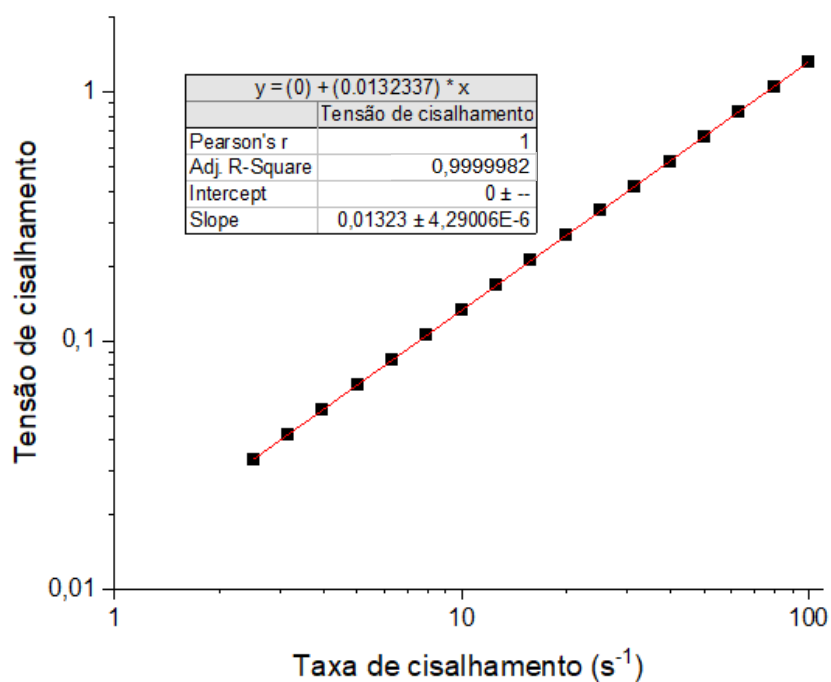
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 68. PAN-co-MMA-co-IA 0,3 g/dL em Zn47,5



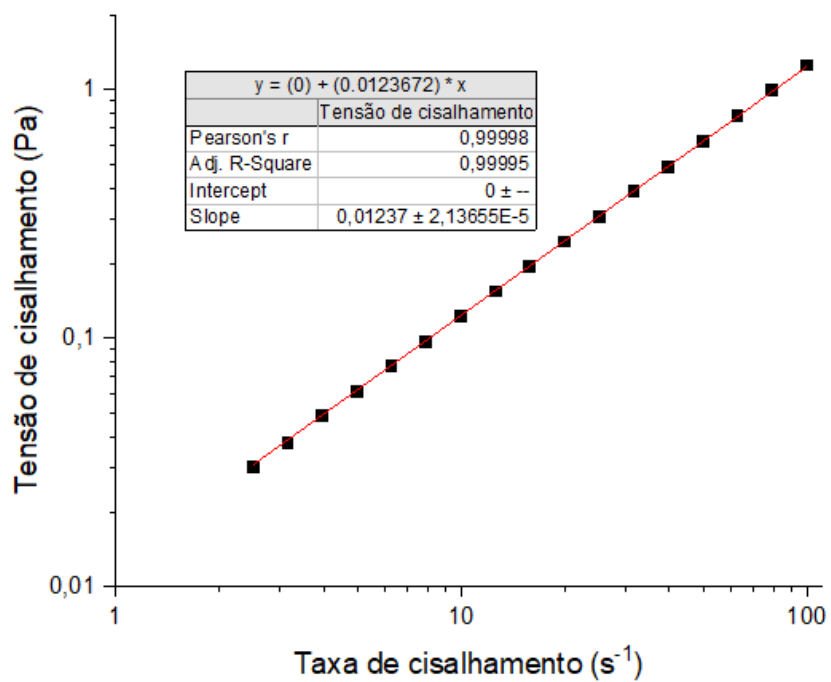
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 69. PAN-co-MMA-co-IA 0,25 g/dL em Zn47,5



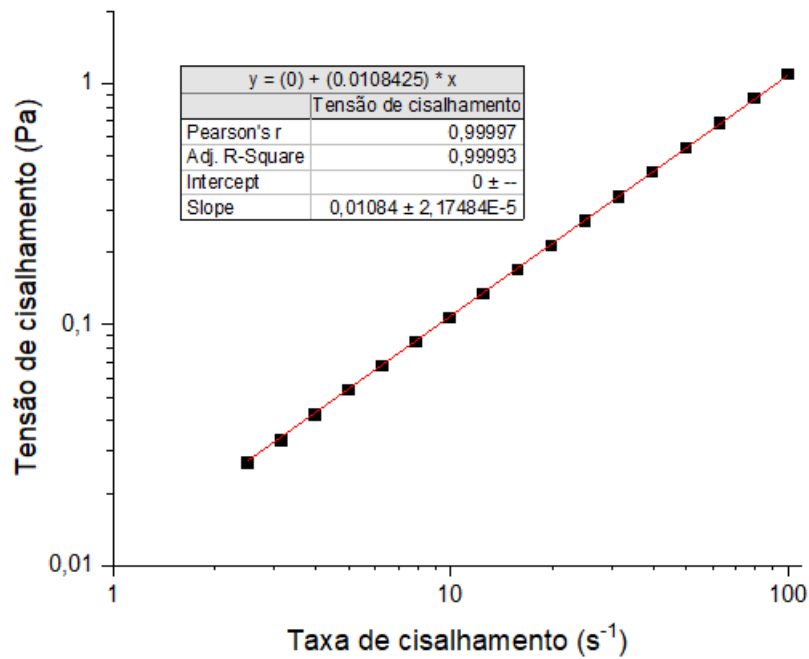
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 70. PAN-co-MMA-co-IA 0,2 g/dL em Zn47,5



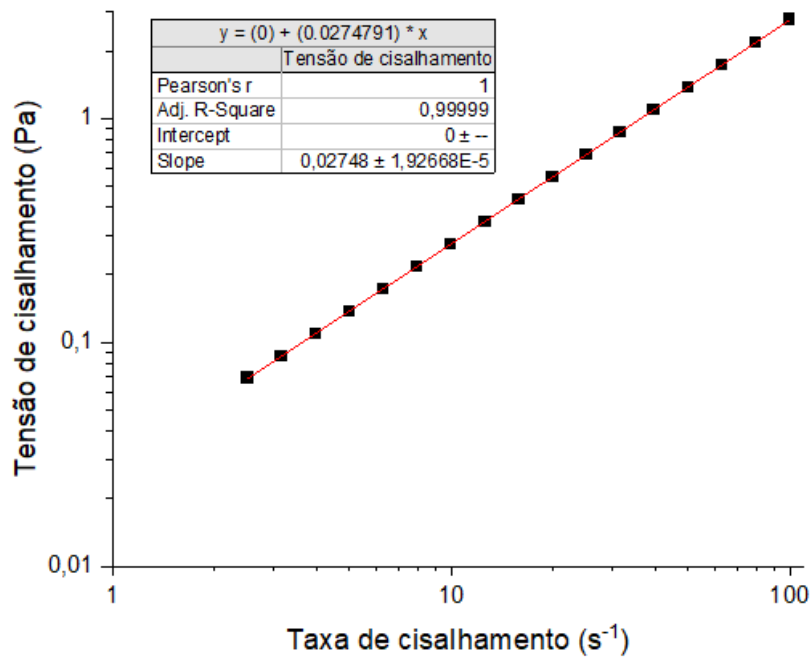
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 71. PAN-co-MMA-co-IA 0,15 g/dL em Zn47,5



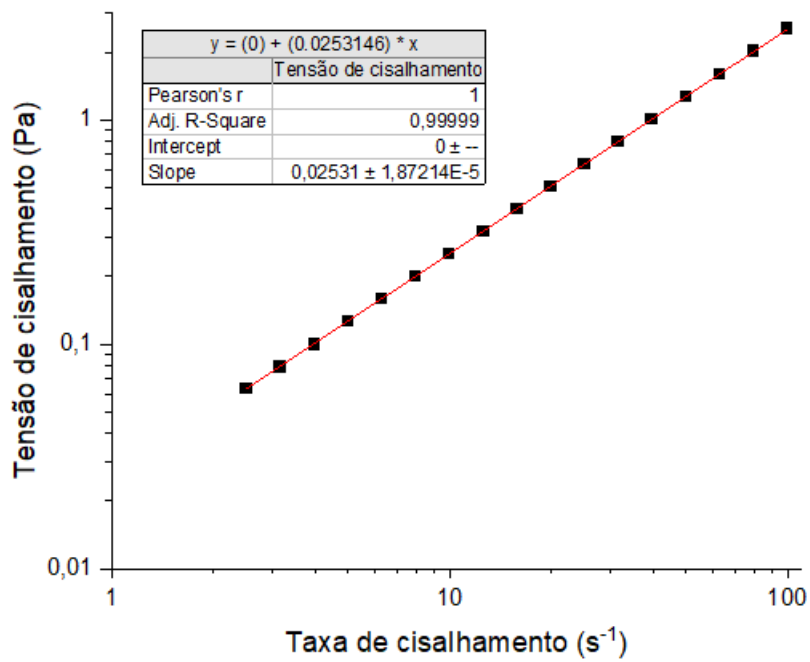
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 72. PAN-co-MMA-co-IA 0,4 g/dL em Zn35



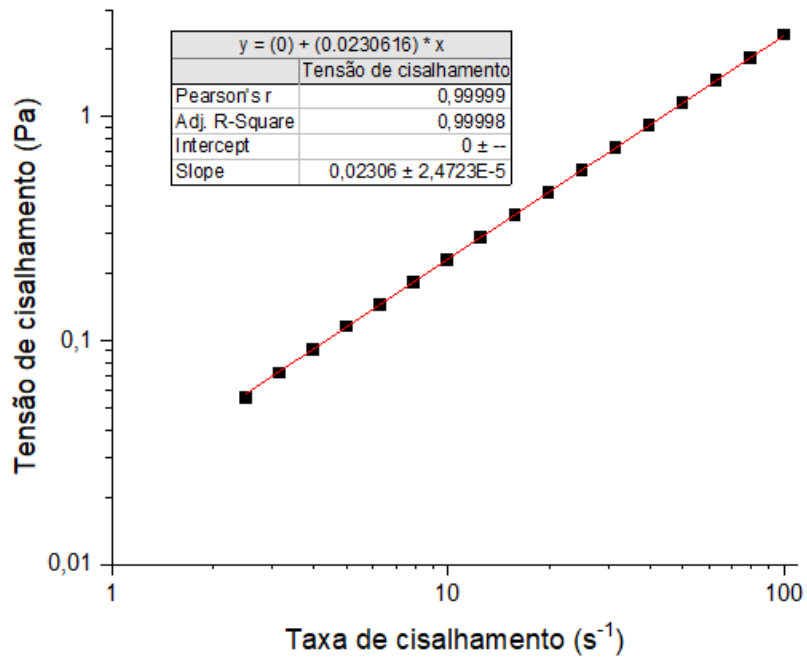
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 73. PAN-co-MMA-co-IA 0,35 g/dL em Zn35



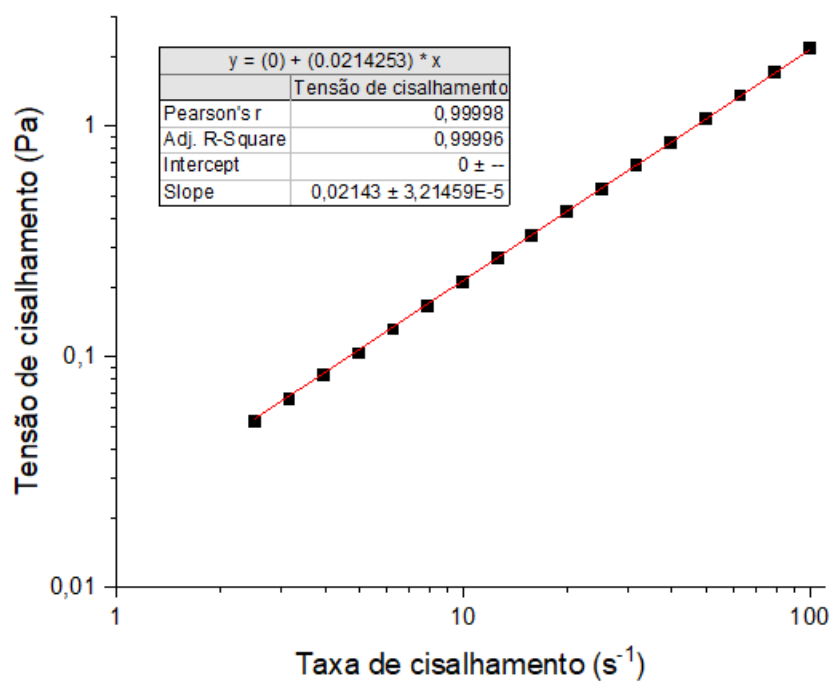
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 74. PAN-co-MMA-co-IA 0,3 g/dL em Zn35



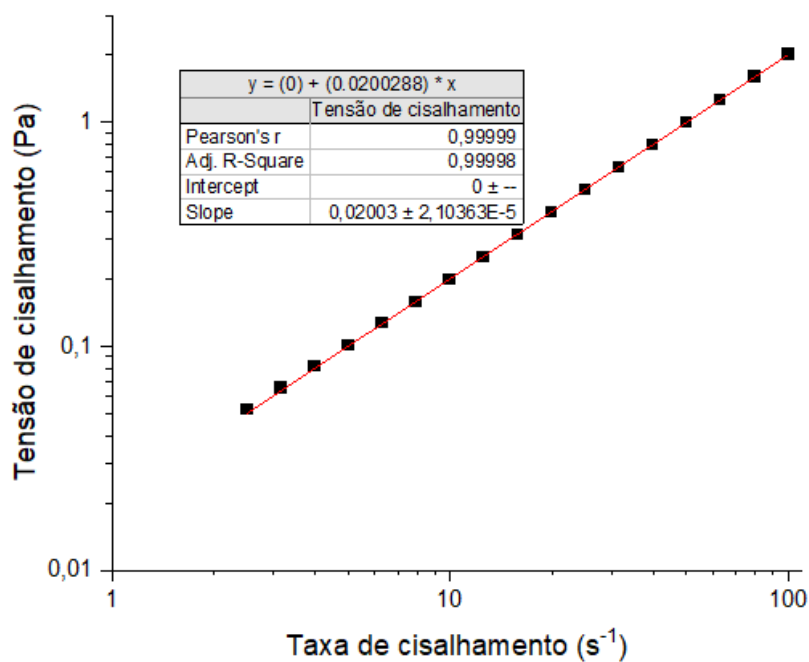
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 75. PAN-co-MMA-co-IA 0,25 g/dL em Zn35



Fonte: Elaborado pelo autor.

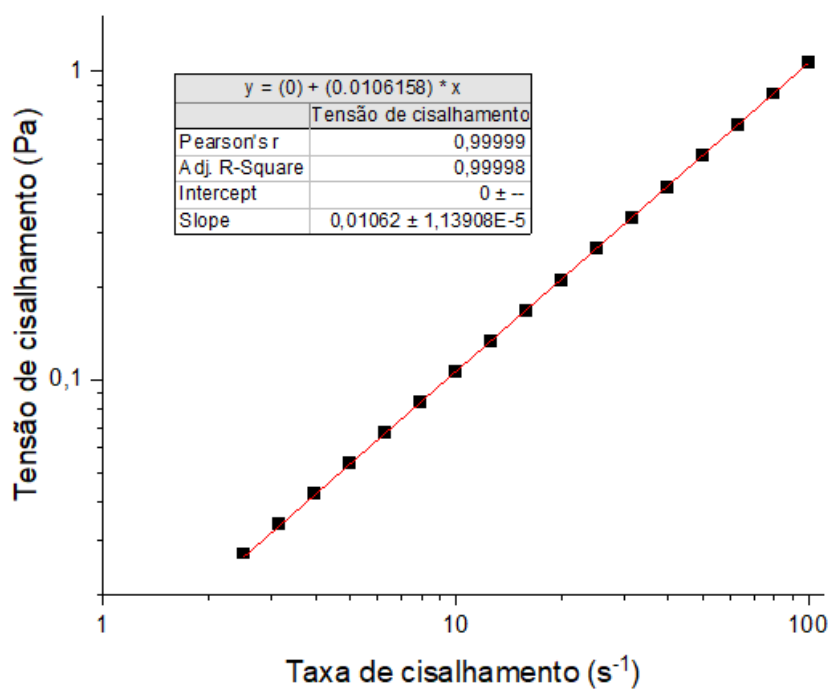
Gráfico 76. PAN-co-MMA-co-IA 0,2 g/dL em Zn35



Fonte: Elaborado pelo autor.

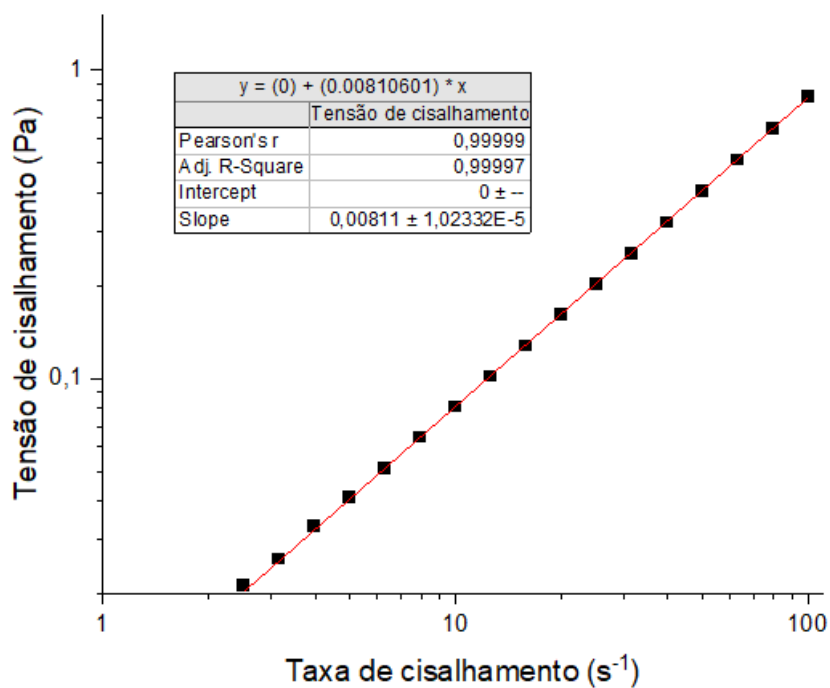


Gráfico 77. PAN-co-MA-co-IA 1,1 g/dL em DMSO



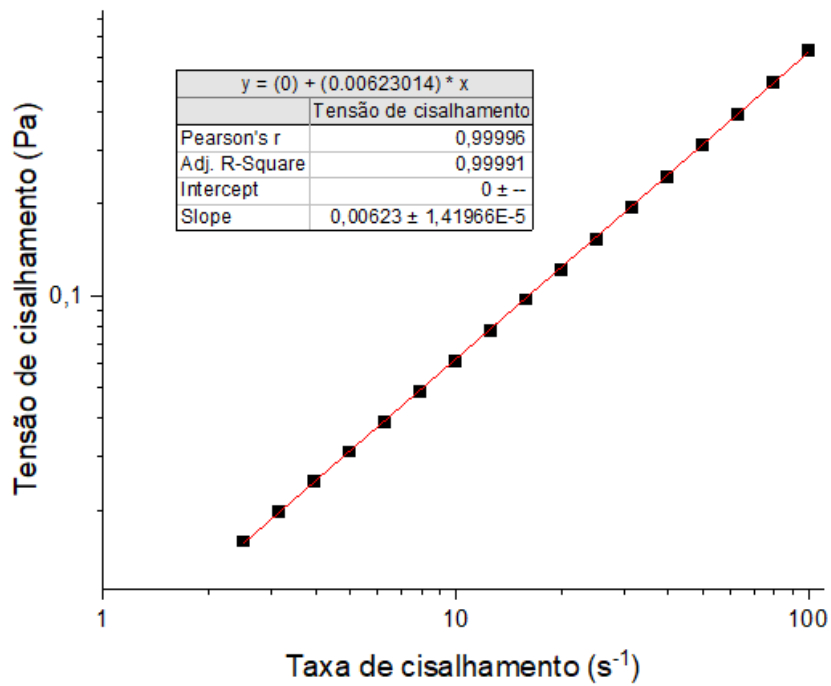
Fonte: Elaborado pelo autor,

Gráfico 78. PAN-co-MA-co-IA 0,88 g/dL em DMSO



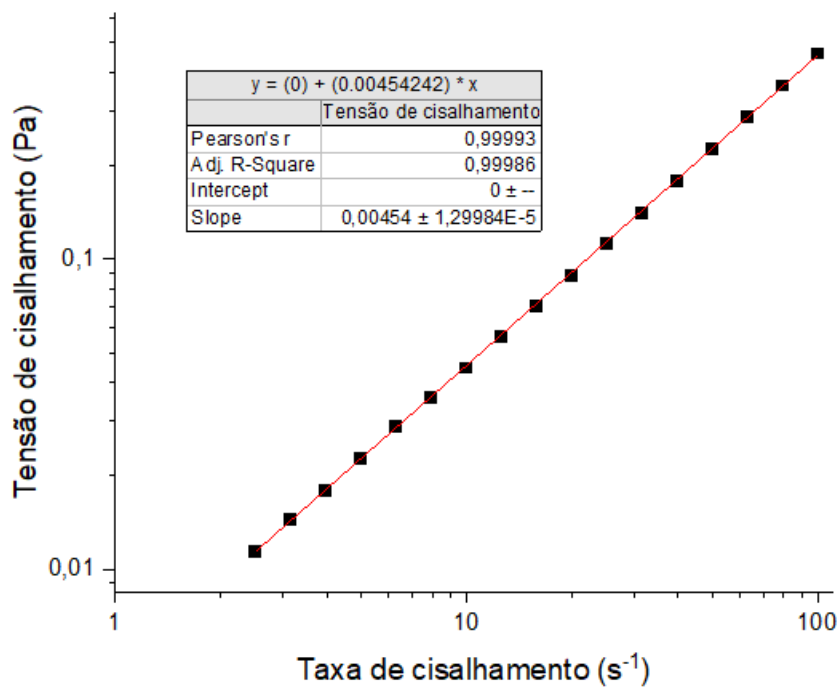
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 79. PAN-co-MA-co-IA 0,66 g/dL em DMSO



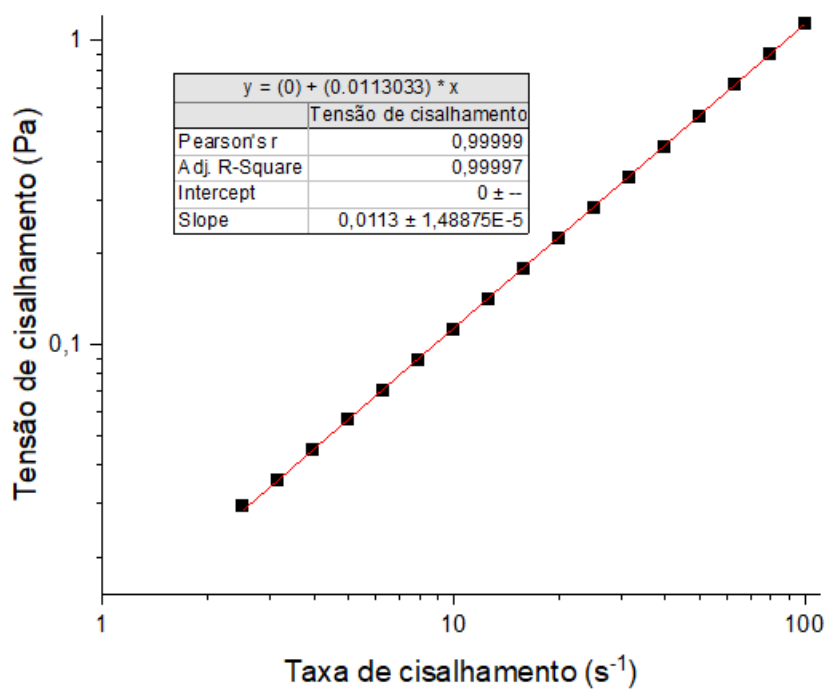
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 80. PAN-co-MA-co-IA 0,44 g/dL em DMSO



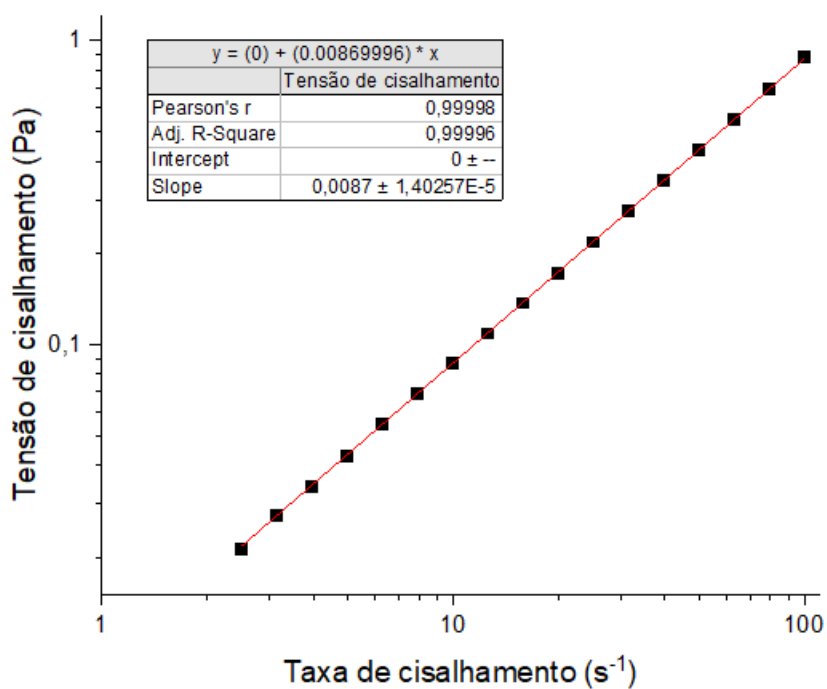
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 81. PAN-co-MMA-co-IA 1,1 g/dL em DMSO



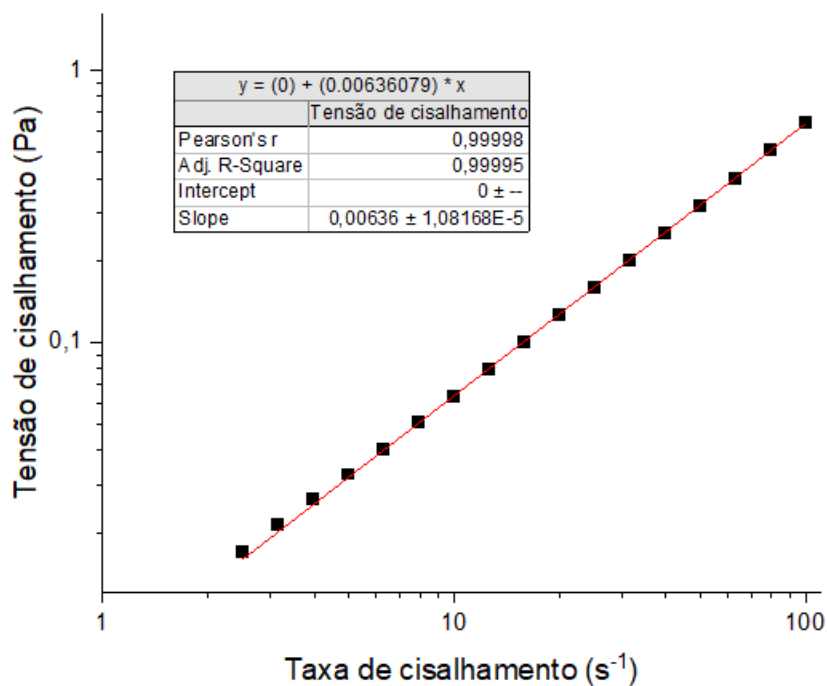
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 82. PAN-co-MMA-co-IA 0,88 g/dL em DMSO



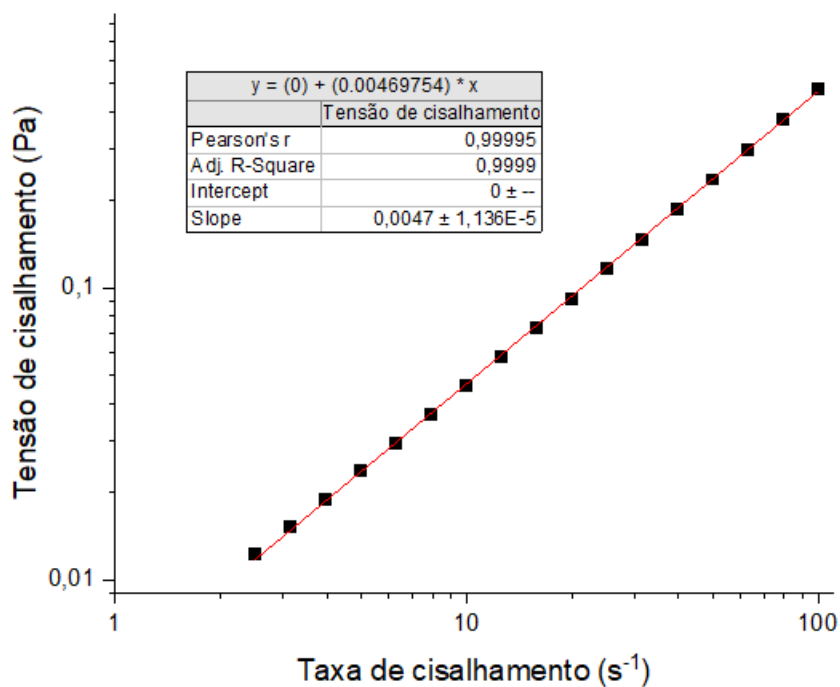
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 83. PAN-co-MMA-co-IA 0,66 g/dL em DMSO



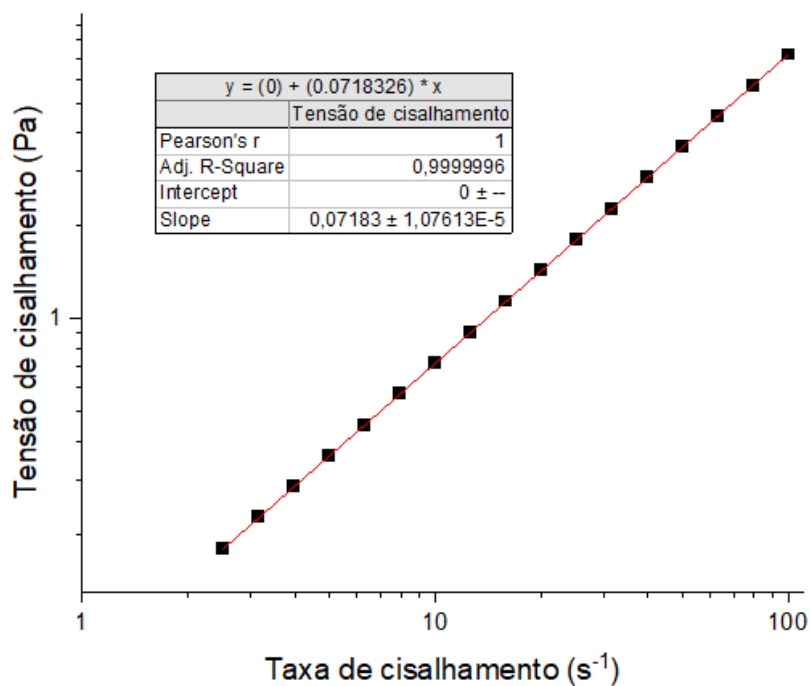
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 84. PAN-co-MMA-co-IA 0,44 g/dL em DMSO



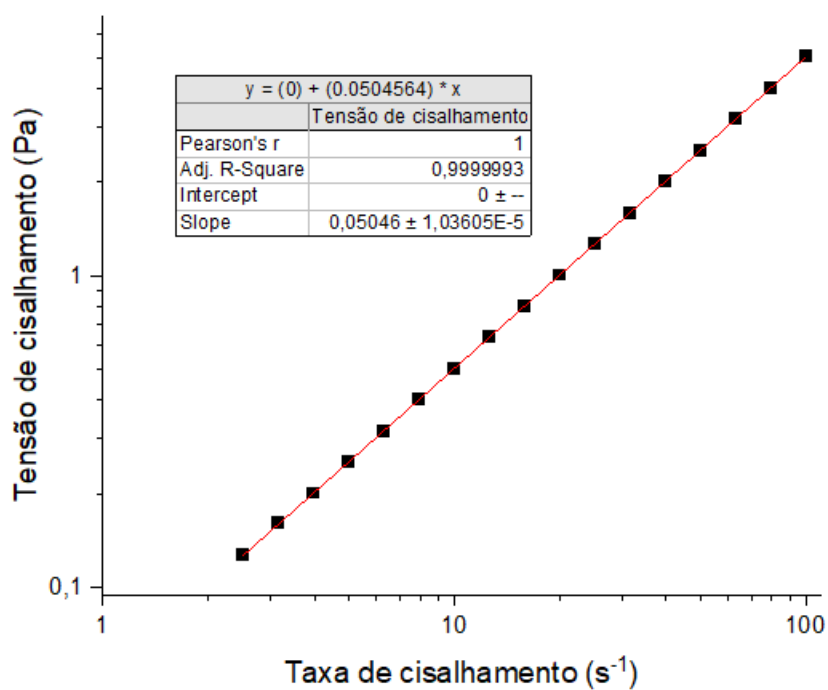
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 85. PAN-co-MA-co-IA 1,68 g/dL em Zn60



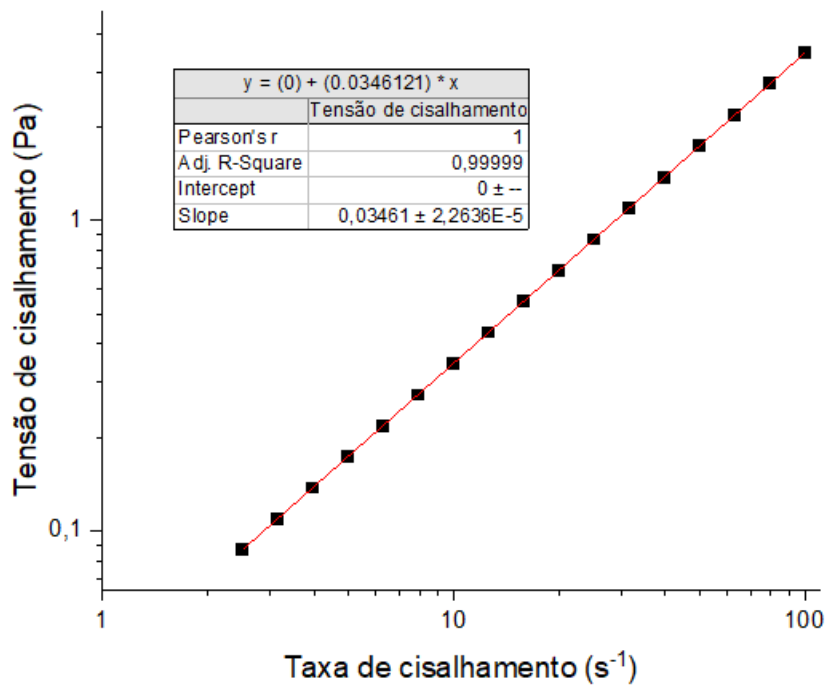
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 86. PAN-co-MA-co-IA 1,34 g/dL em Zn60



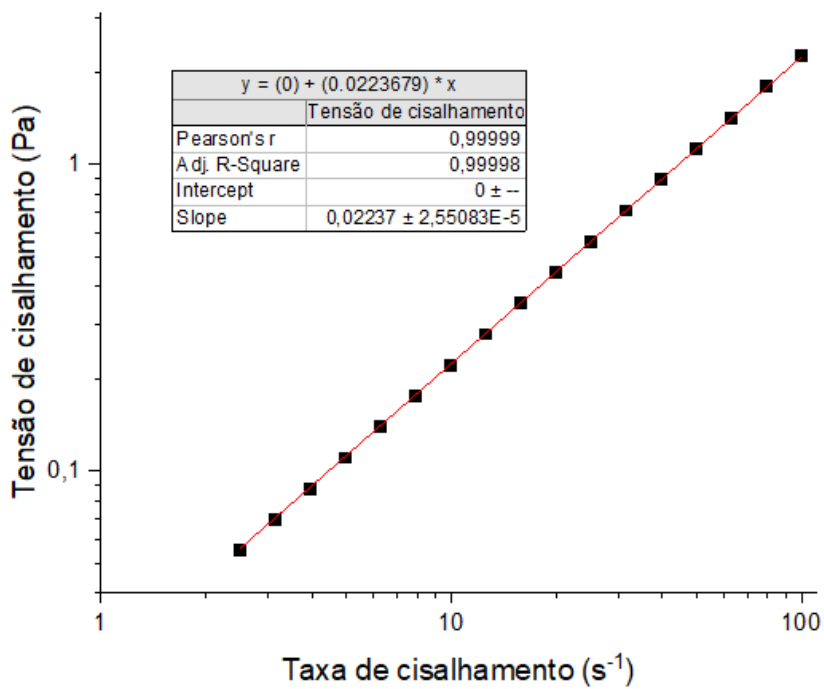
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 87. PAN-co-MA-co-IA 1,01 g/dL em Zn60



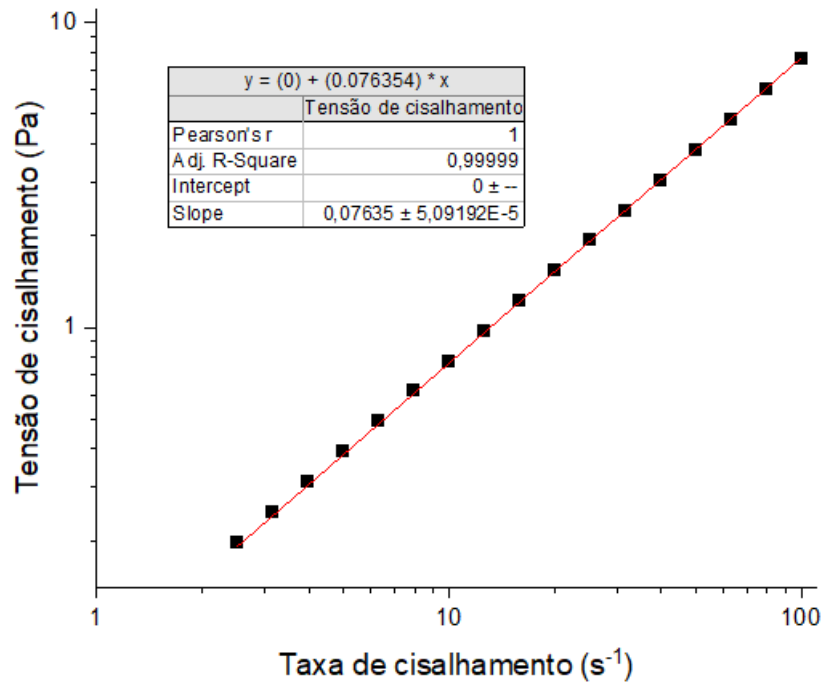
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 88. PAN-co-MA-co-IA 0,67 g/dL em Zn60



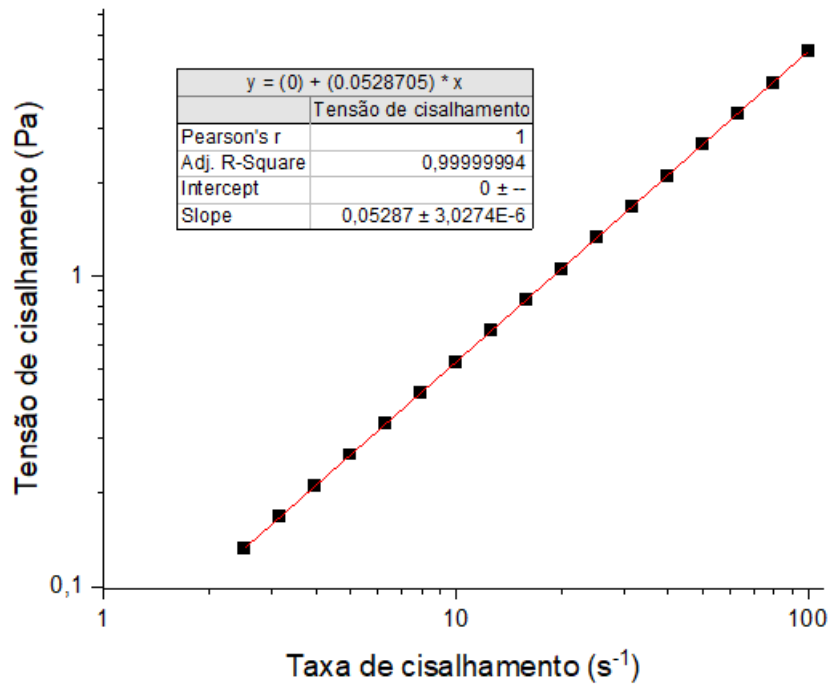
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 89. PAN-co-MMA-co-IA 1,68 g/dL em Zn60



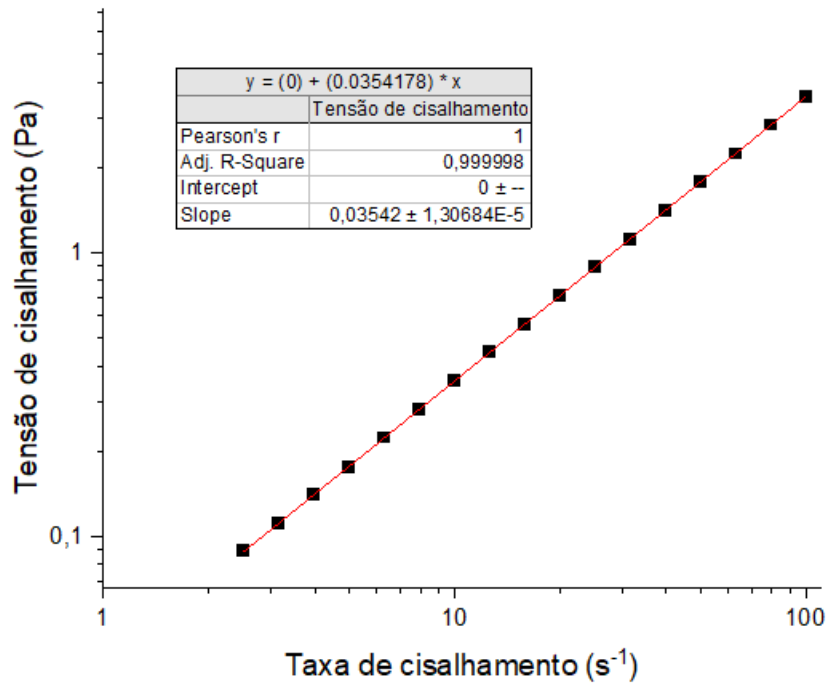
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 90. PAN-co-MMA-co-IA 1,34 g/dL em Zn60



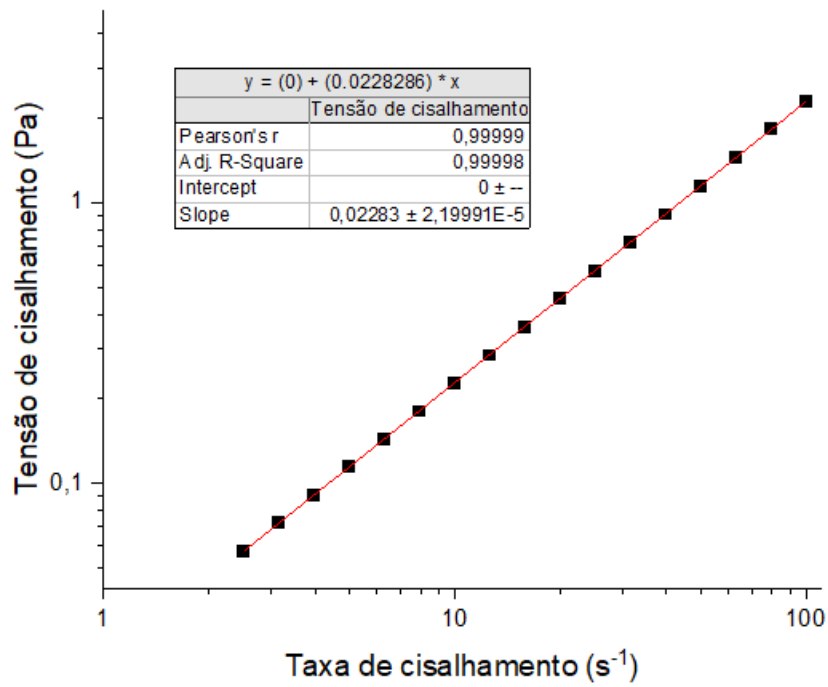
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 91. PAN-co-MMA-co-IA 1,01 g/dL em Zn60



Fonte: Elaborado pelo autor.

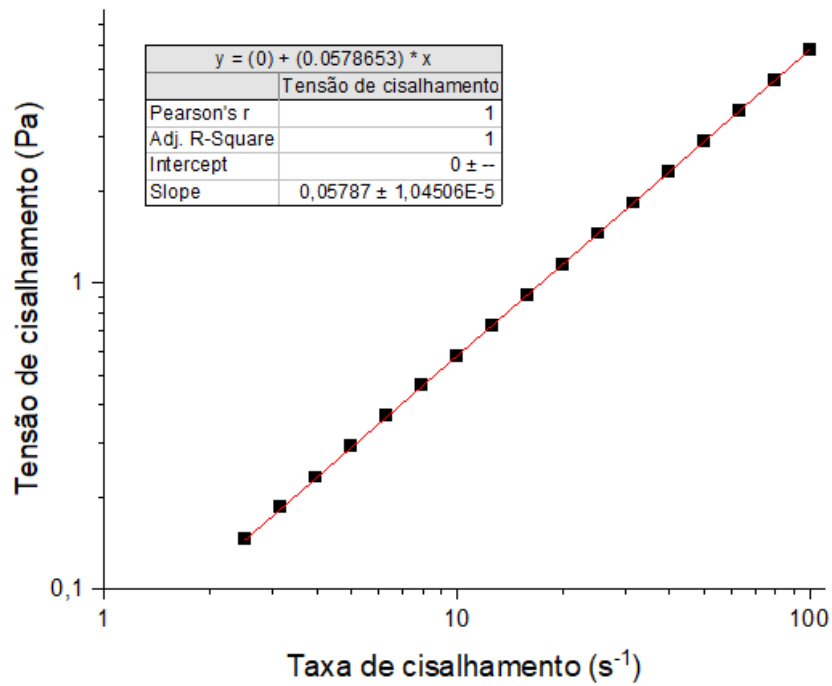
Gráfico 92. PAN-co-MMA-co-IA 0,67 g/dL em Zn60



Fonte: Elaborado pelo autor.

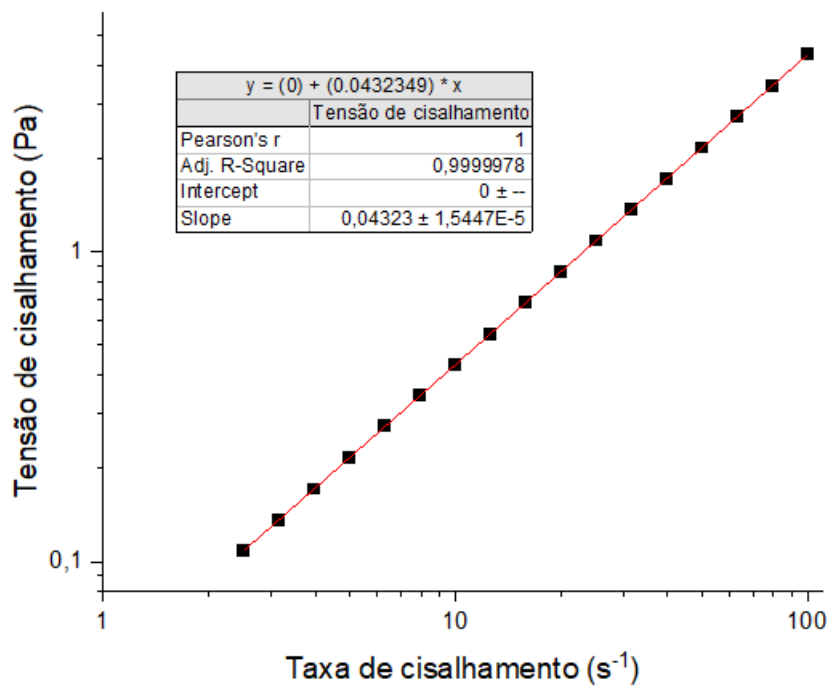


Gráfico 93. PAN-co-MA-co-IA 1,63 g/dL em Zn47,5



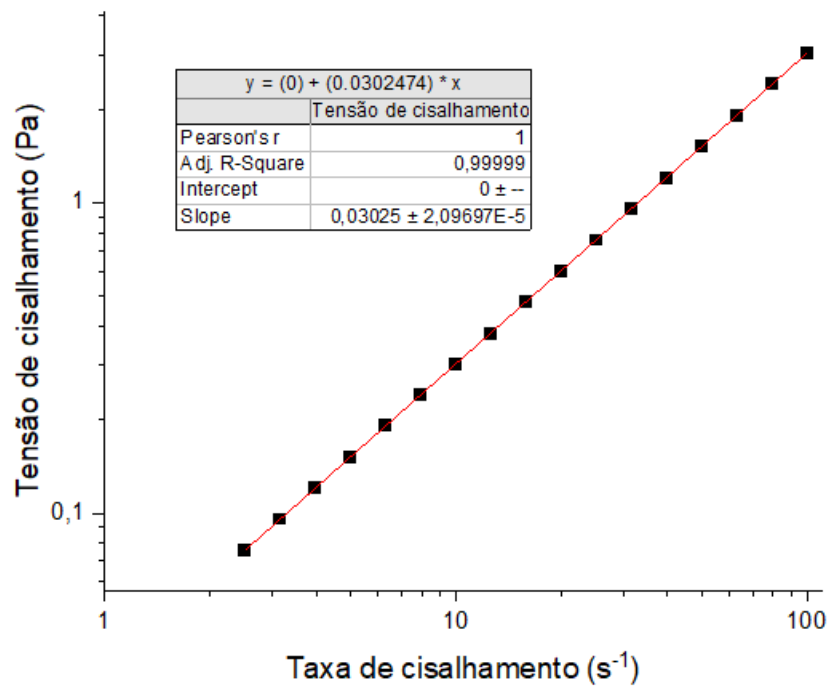
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 94. PAN-co-MA-co-IA 1,31 g/dL em Zn47,5



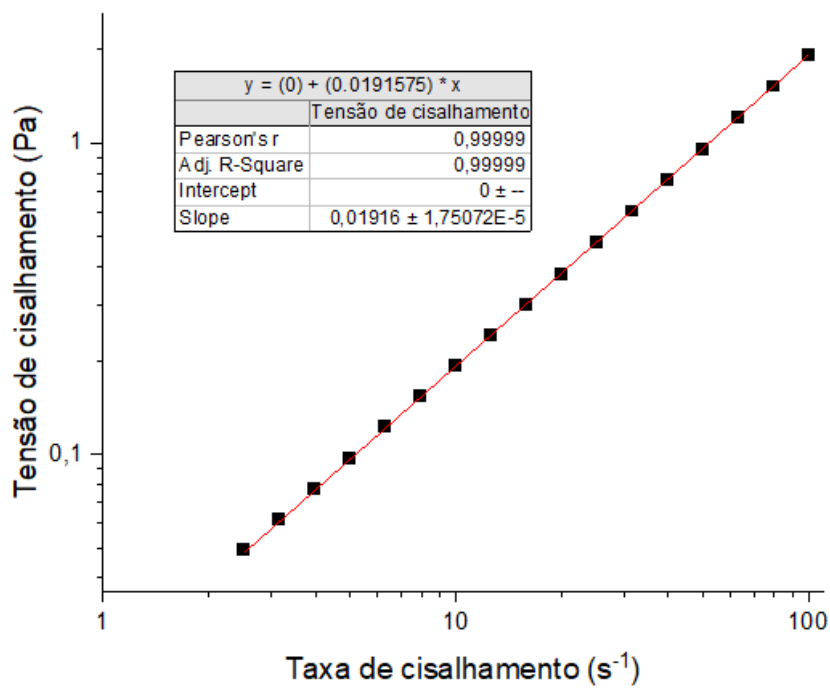
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 95. PAN-co-MA-co-IA 0,98 g/dL em Zn47,5



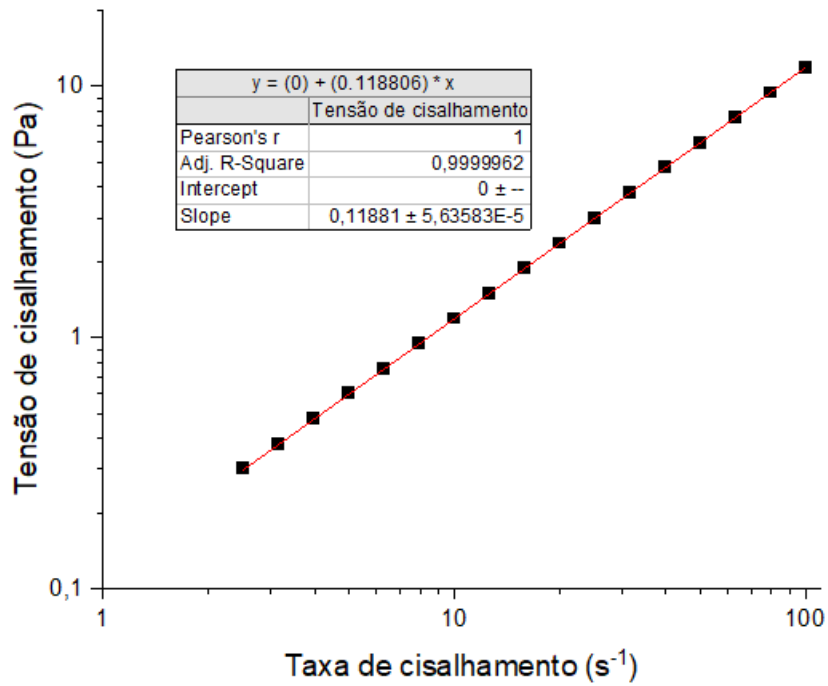
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 96. PAN-co-MA-co-IA 0,65 g/dL em Zn47,5



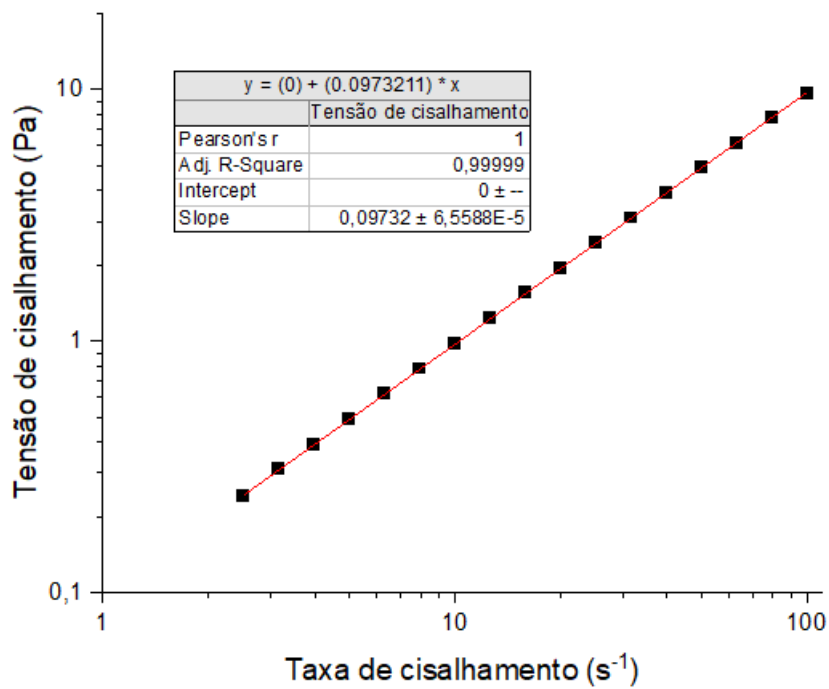
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 97. PAN-co-MA-co-IA 1,62 g/dL em Zn35



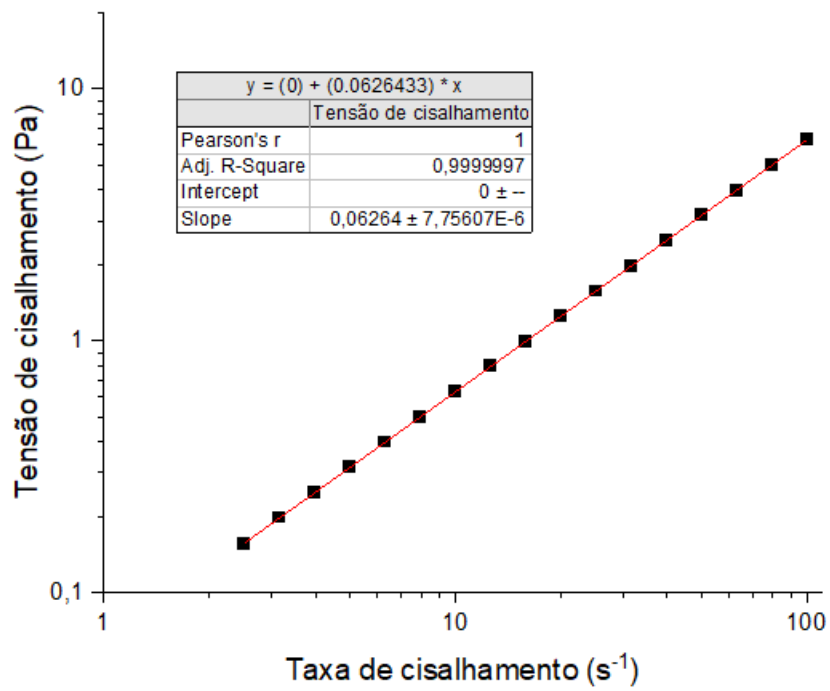
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 98. PAN-co-MA-co-IA 1,30 g/dL em Zn35



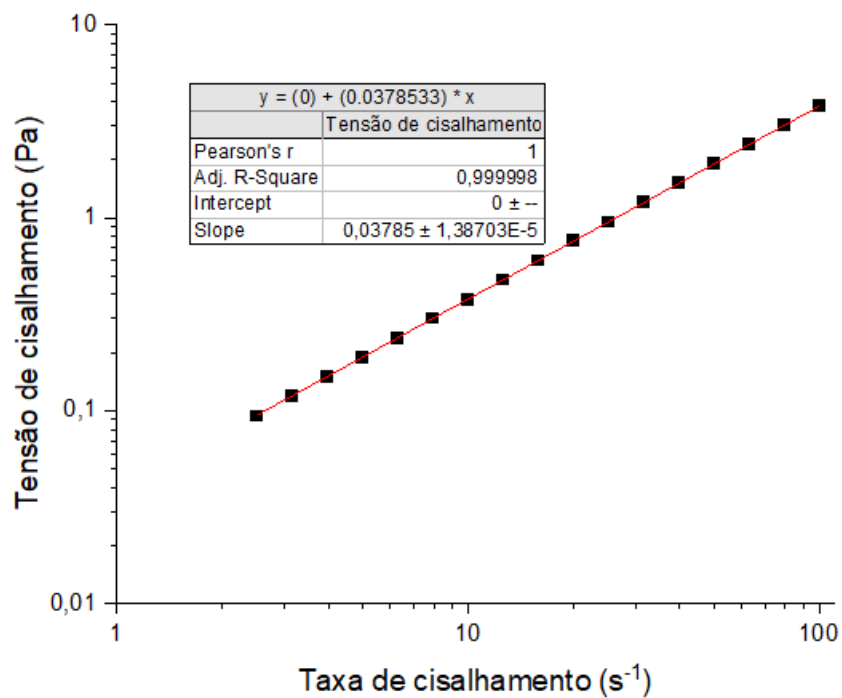
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 99. PAN-co-MA-co-IA 0,97 g/dL em Zn35



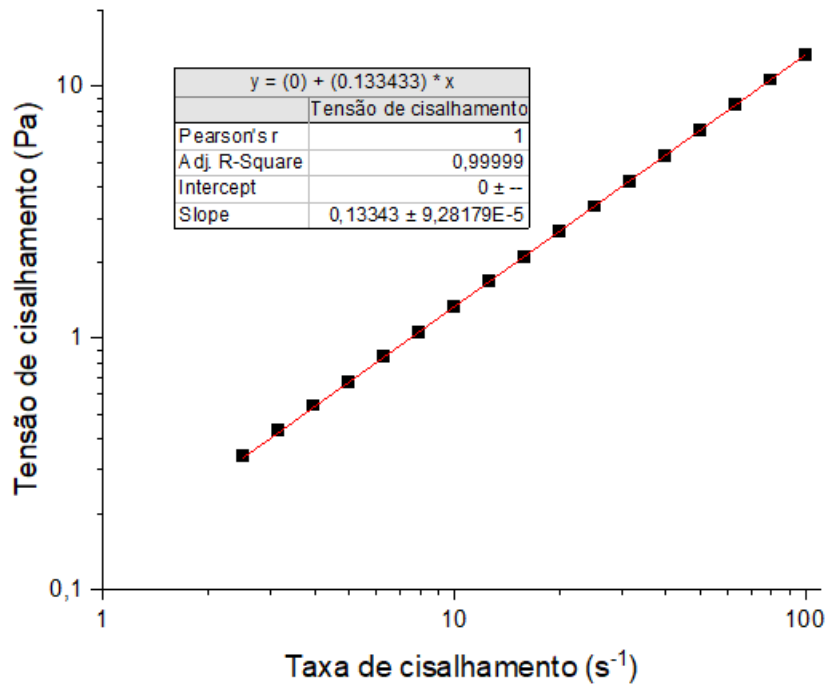
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 100. PAN-co-MA-co-IA 0,65 g/dL em Zn35



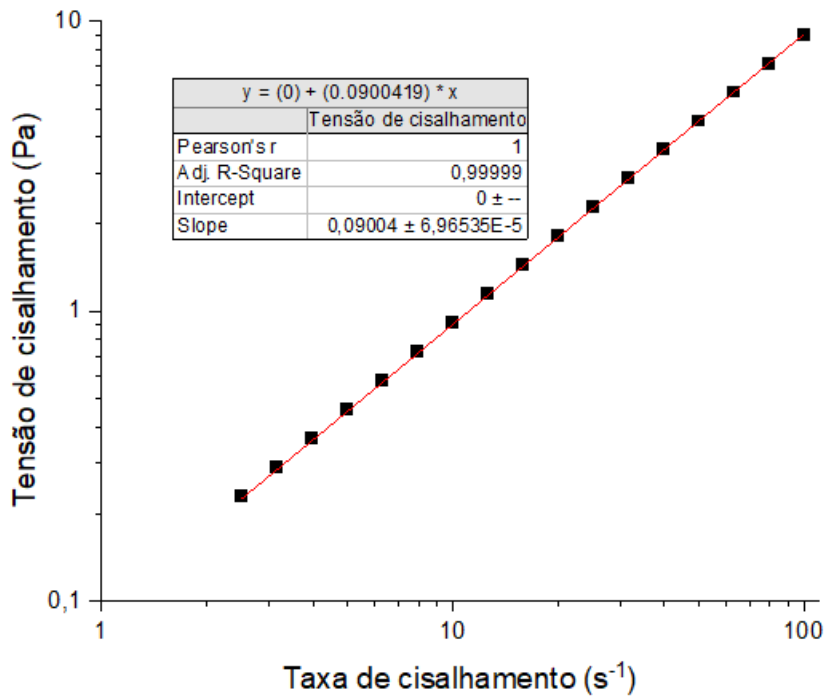
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 101. PAN-co-MMA-co-IA 1,62 g/dL em Zn35



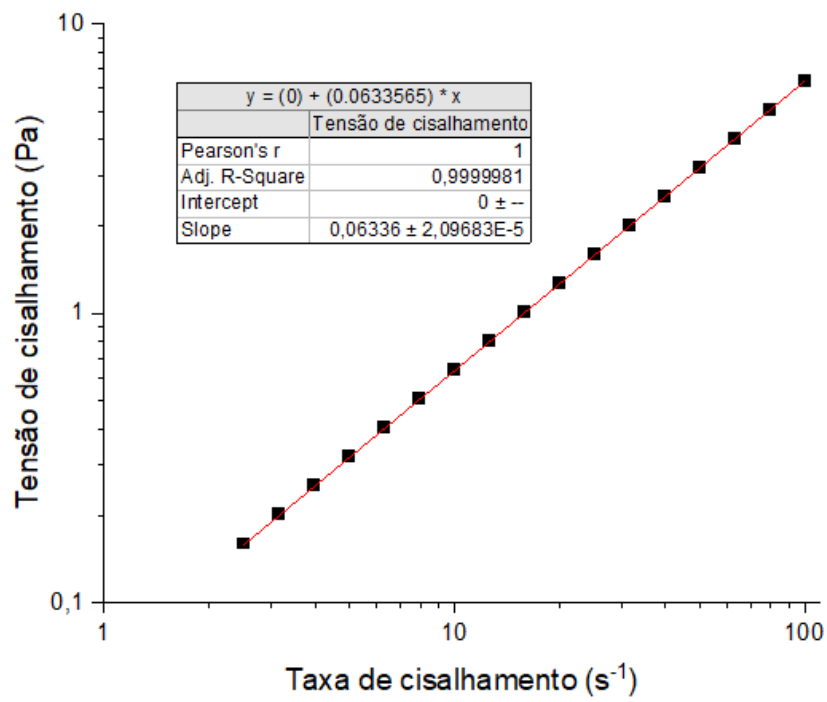
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 102. PAN-co-MMA-co-IA 1,30 g/dL em Zn35



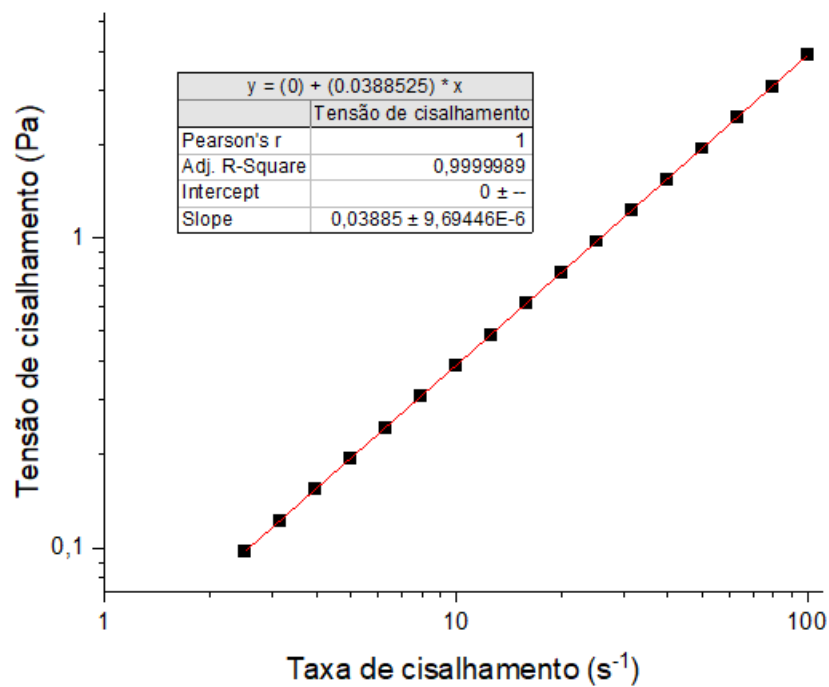
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 103. PAN-co-MMA-co-IA 0,97 g/dL em Zn35



Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 104. PAN-co-MMA-co-IA 0,65 g/dL em Zn35



Fonte: Elaborado pelo autor.

## A2 – Tabelas para Determinação da Viscosidade Intrínseca

Tabela 21. Viscosidade das Soluções de PAN na Faixa Diluída

Sistema	$\mu_1$ (cP)	$\sigma_{\mu_1}$ (cP)	$\mu_2$ (cP)	$\sigma_{\mu_2}$ (cP)	$\mu_3$ (cP)	$\sigma_{\mu_3}$ (cP)	$\mu_4$ (cP)	$\sigma_{\mu_4}$ (cP)	$\mu_5$ (cP)	$\sigma_{\mu_5}$ (cP)
MA/ DMSO	4,1773	0,0105	3,9823	0,0126	3,7631	0,0120	3,5522	0,0145	3,3093	0,0122
MA/ Zn60	12,8361	0,0208	11,7903	0,0231	10,8758	0,0220	9,9406	0,0217	9,3780	0,0200
MA/ Zn47,5	16,1057	0,0238	14,7000	0,0222	13,8250	0,0220	12,6847	0,0353	11,3357	0,0257
MA/ Zn35	29,3430	0,0212	27,1992	0,0179	24,3862	0,0183	22,6433	0,0263	20,4933	0,0266
MMA/ DMSO	4,3389	0,0117	4,0771	0,0133	3,7748	0,0147	3,5002	0,0105	3,2358	0,0117
MMA/ Zn60	13,0393	0,0219	11,9786	0,0202	11,2916	0,0234	10,3436	0,0250	9,2345	0,0245
MMA/ Zn47,5	15,2062	0,0256	14,1554	0,0233	13,2337	0,0043	12,3672	0,0214	10,8425	0,0217
MMA/ Zn35	27,4791	0,0193	25,3146	0,0187	23,0616	0,0247	21,4253	0,0321	20,0288	0,0210

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 22. Viscosidade Reduzida para os Sistemas Polímero-Solvente no Regime Diluído

Sistema	$\eta_{red1}$ (dL/g)	$\sigma_{\eta red1}$ (dL/g)	$\eta_{red2}$ (dL/g)	$\sigma_{\eta red2}$ (dL/g)	$\eta_{red3}$ (dL/g)	$\sigma_{\eta red3}$ (dL/g)	$\eta_{red4}$ (dL/g)	$\sigma_{\eta red4}$ (dL/g)	$\eta_{red5}$ (dL/g)	$\sigma_{\eta red5}$ (dL/g)
MA/ DMSO	2,3212	0,0242	2,3956	0,0282	2,4576	0,0312	2,5596	0,0391	2,6388	0,0435
MA/ Zn60	2,4213	0,0159	2,3231	0,0181	2,2613	0,0203	2,1536	0,0239	2,3316	0,0298
MA/ Zn47,5	2,8695	0,0160	2,7438	0,0168	2,8122	0,0187	2,7663	0,0252	2,5584	0,0260
MA/ Zn35	2,9676	0,0092	2,9350	0,0096	2,7253	0,0103	2,7508	0,0129	2,6372	0,0153
MMA/ DMSO	2,5077	0,0327	2,5207	0,0292	2,4756	0,0339	2,4636	0,0341	2,4692	0,0522
MMA/ Zn60	2,192	0,0143	2,0697	0,0150	2,0839	0,0177	1,9549	0,0208	1,6454	0,0244
MMA/ Zn47,5	2,9367	0,0179	2,9590	0,0193	3,0592	0,0184	3,2462	0,0257	2,9728	0,0315
MMA/ Zn35	2,6203	0,0086	2,5337	0,0091	2,3962	0,0107	2,4641	0,0138	2,6203	0,0086

Fonte: Elaborado pelo autor.



Tabela 23. Viscosidade Inerente para os Sistemas Polímero-Solvente no Regime Diluído

Sistema	$\eta_{in1}$ (cP)	$\sigma_{\eta in1}$ (cP)	$\eta_{in2}$ (cP)	$\sigma_{\eta in2}$ (cP)	$\eta_{in3}$ (cP)	$\sigma_{\eta in3}$ (cP)	$\eta_{in4}$ (cP)	$\sigma_{\eta in4}$ (cP)	$\eta_{in5}$ (cP)	$\sigma_{\eta in5}$ (cP)
MA/ DMSO	1,6418	0,0125	1,7398	0,0153	1,8410	0,0180	1,9786	0,0238	2,1190	0,0285
MA/ Zn60	1,7537	0,0086	1,7627	0,0107	1,7923	0,0130	1,7909	0,0167	1,9994	0,0221
MA/ Zn47,5	1,9111	0,0074	1,9232	0,0086	2,0392	0,0101	2,1027	0,0152	2,0661	0,0172
MA/ Zn35	1,9564	0,0042	2,0191	0,0047	1,9917	0,0057	2,0935	0,0078	2,1180	0,0100
MMA/ DMSO	1,7367	0,0163	1,7627	0,0107	1,7923	0,0130	1,7909	0,0167	1,9994	0,0221
MMA/ Zn60	1,5738	0,0076	1,5562	0,0087	1,6187	0,0109	1,5917	0,0140	1,4225	0,0183
MMA/ Zn47,5	2,0199	0,0088	2,1179	0,0102	2,2721	0,0104	2,5016	0,0156	2,4583	0,0218
MMA/ Zn35	1,7923	0,0042	1,8139	0,0048	1,8056	0,0062	1,8723	0,0085	2,0034	0,0092

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 24. Viscosidade de Fedors para os Sistemas Polímero-Solvente no Regime Diluído

Sistema	$\eta^{F_1}$ (cP)	$\sigma_{\eta^{F_1}}$ (cP)	$\eta^{F_2}$ (cP)	$\sigma_{\eta^{F_2}}$ (cP)	$\eta^{F_3}$ (cP)	$\sigma_{\eta^{F_3}}$ (cP)	$\eta^{F_4}$ (cP)	$\sigma_{\eta^{F_4}}$ (cP)	$\eta^{F_5}$ (cP)	$\sigma_{\eta^{F_5}}$ (cP)
MA/ Zn60	1,3919	0,0079	1,6520	0,0114	1,9910	0,0161	2,5494	0,0260	3,0906	0,0367
MA/ Zn47,5	1,0740	0,0050	1,2496	0,0066	1,3974	0,0081	1,6633	0,0137	2,1786	0,0201
MA/ Zn35	1,0441	0,0027	1,1797	0,0033	1,4360	0,0047	1,6716	0,0069	2,1195	0,0111
MMA/ Zn60	1,3516	0,0076	1,5973	0,0102	1,8194	0,0138	2,2714	0,0220	3,2710	0,0452
MMA/ Zn47,5	1,1792	0,0061	1,3371	0,0075	1,3974	0,0081	1,7591	0,0124	2,4696	0,0240
MMA/ Zn35	1,1597	0,0032	1,3383	0,0042	1,6074	0,0063	1,8962	0,0097	2,2542	0,0115

Fonte: Elaborado pelo autor.