CINÉTICA DAS REAÇÕES DA ETAPA DE ESTABILIZAÇÃO TERMO-OXIDATIVA PARA CONVERTER FIBRAS DE PAN EM FIBRAS DE CARBONO

Thierry Oliveira Candido[1], Robson Fleming Ribeiro[1]

[1]Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Mato Grosso do Sul – Campus Corumbá – MS

thierry.candido@estudante.ifms.edu.br, robson.ribeiro@ifms.edu.br

Resumo

A procura por processos alternativos para fabricação dos precursores de materiais avançados, como as fibras de carbono, têm sido um grande desafio das indústrias. Isso se justifica pela constante expansão do mercado. A obtenção das fibras de poliacrilonitrila (PAN), via método de extrusão, apresenta redução significativa de custos quando comparado ao método convencional de fiação a úmido. Essa nova tecnologia possibilita a fiação por fusão da PAN empregando o propanotriol como principal plastificante, de modo a inibir o uso de solventes de elevada toxidade. Obtidas as fibras de PAN extrudadas, essas são sujeitas a um tratamento térmico (estabilização termo-oxidativa) na faixa de 180°C até 300°C, sendo esse o processo limitante para a obtenção de fibras de carbono. Desse modo, a presente pesquisa concentrou-se na obtenção dos parâmetros cinéticos (via método de Kissinger) das reações envolvidas, por meio de técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e de Análise Termogravimétrica (TGA).

Palavras-chave: Fibras de PAN, Método de Kissinger, Estabilização Termo-oxidativa.

Introdução

Atualmente, imaginar um mundo onde não existam materiais poliméricos é praticamente impossível. Isso porque essa classe de materiais tem sido cada vez mais explorada e aplicada por governos e indústrias do mundo inteiro, seja para movimentar a economia, manter o setor de embalagens, aprimorar a construção civil, as automobilísticas, inovar na área da saúde e eletrônica, etc. Fato é que, desde o último século, a ciência tem conseguido compreender melhor a química dos polímeros e assim a valorização desses materiais, visando suas propriedades, reflete na evolução significativa de seu índice de produção mundial que, segundo o grupo de pesquisa da FAPESP, pode atingir 550 milhões de toneladas no ano de 2030 [1].

Com uma crescente demanda, torna-se evidente que essa se tornaria, com o passar dos anos, cada vez mais exigente. Ou seja, a necessidade de desenvolver materiais com um potencial cada vez mais sofisticado torna-se imprescindível.

Polímeros são macromoléculas constituídas por inúmeras unidades de repetição (meros) covalentemente ligadas. Oriundos de monômeros, molécula com uma única unidade de repetição, os polímeros dependem da natureza desses meros, da quantidade média de meros por cadeia e da intensidade da ligação covalente para que assim seja possível distingui-los em: plásticos, borrachas e fibras [2].

Adentro deste conhecimento, em 1930, o Dr. Hans Fikentscher junto ao Dr. Claus Heuck sintetizou pela primeira vez o que conhecemos como poliacrilonitrila (PAN), um copolímero originado a partir do monômero de acrilonitrila (AN) [C_3H_3N]. Mesmo incialmente dada como inutilizável, em 1931, o químico Dr. Herbert Rein descobriu que a PAN poderia ser dissolvida em um líquido iônico (cloreto de 1-benzilpiridinio) e então transformada na conhecida fibra de poliacrilonitrila [3].

A obtenção de copolímeros de PAN a partir da inserção de comonômeros pode resultar em materiais com propriedades distintas seja pela natureza do comonômero ou pela sua quantidade relativa ao monômero AN [4].

Em âmbito comercial, a produção das fibras de carbono se dá via decomposição térmica das fibras de PAN. A literatura ainda reforça a ideia da fabricação dessa precursora via fiação a úmido uma vez que, dessa forma, é possível orientar preferencialmente a molécula do polímero que posteriormente é estabilizada em ar e finalmente carbonizada em atmosfera inerte. Todavia, já existem pesquisas que corroboram com o método de obtenção das fibras de PAN via extrusão, já que essa técnica demonstra uma redução significativa no custo de produção desses precursores e a redução desse custo é primordial para o desenvolvimento da atividade industrial [4][5].

A estabilização termo-oxidativa caracteriza-se como o primeiro estágio térmico de conversão das fibras de PAN em fibras de carbono e desse modo, corresponde a etapa de controle da degradação térmica [4].

A relevância desse estudo se intensifica pelo fato das fibras de PAN estarem em evidência enquanto precursor das fibras de carbono, uma vez que sua aplicação corresponde a aproximadamente 90% da produção mundial desse material e isso se justifica pela regularidade de suas propriedades mecânicas que se adequam significativamente ao uso aeroespacial.

Metodologia

A metodologia desenvolvida neste trabalho foi realizada de acordo com o fluxograma da Figura 1.

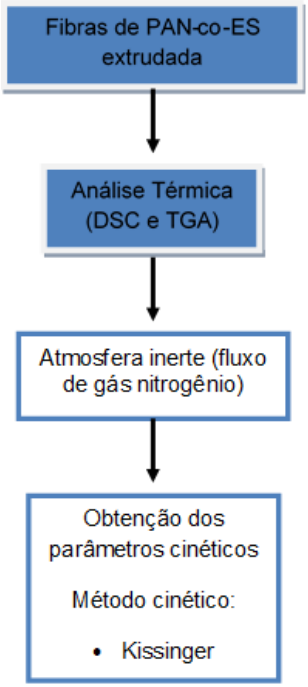

Figura 1 – Fluxograma metodológico.

As amostras de fibras de PAN extrudada, utilizadas para o presente projeto, foram fabricadas e fornecidas pelo Instituto Granado de Tecnologia da Poliacrilonitrila. A composição química do copolímero de PAN, que foi utilizado para a obtenção da fibra, foi de 85% em massa do monômero acrilonitrila (AN) e 15% em massa do monômero estireno (ES). A Figura 2 mostra as fibras de PAN-co-ES que serão utilizadas para o estudo cinético da etapa de estabilização termo-oxidativa.

O principal plastificante para as fibras de PAN extrudada foi o 1,2,3 propanotriol (glicerol). O glicerol é um líquido incolor, oleoso e viscoso (viscosidade a 20 ºC de 939 mPa.s) com ponto de ebulição à 290 ºC. É classificado como uma substância atóxica sendo amplamente aplicado na indústria de alimentos. O glicerol foi fornecido pela empresa Vetec Química Fina Ltda., com grau analítico de 99,5 % de pureza.

Figura 2 – Fibras de PAN-co-ES extrudada.

Técnicas de Análise Térmica geralmente incluem a medida de um parâmetro físico como função da temperatura da amostra, que é rigorosamente controlada ao longo da análise. Sempre que a amostra sofre uma transformação química ou física que afete o parâmetro físico que se está medindo, pode-se utilizar essa alteração do parâmetro para acompanhar a transformação e interpretar o resultado como sendo uma mudança na composição, estrutura ou estabilidade térmica da amostra.

As análises de DSC foram realizadas para avaliar os eventos térmicos das fibras de PAN durante a etapa de estabilização termo-oxidativa. Esta técnica permite acompanhar a medida de transferência de energia liberada entre a amostra de fibra e um material de referência, termicamente inerte, em função da temperatura ou do tempo em atmosfera controlada.

As análises de TGA/DTG foram realizadas para avaliar a degradação das fibras durante a etapa de estabilização termo-oxidativa. Esta técnica permite acompanhar a perda de massa da fibra em função da temperatura ou do tempo, em atmosfera controlada.

As curvas DSC e TGA/DTG foram obtidas utilizando um equipamento da marca Netzsch, modelo STA 449 F1 Jupiter, conforme mostra a Figura 3, localizado no Laboratório de Materiais e Metalurgia do campus do IFMS em Corumbá-MS. As amostras de fibras de PAN foram colocadas em cadinhos de alumina, com as massas variando entre 12 e 15 mg. Para a obtenção dos parâmetros cinéticos as amostras foram aquecidas em 5 taxas de aquecimento. As taxas de aquecimento foram de 5, 10, 15, 20 e 25 ºC/min., a partir da temperatura de 30ºC até 600ºC em atmosfera de gás inerte (nitrogênio). Todos os ensaios foram realizados em duplicatas.

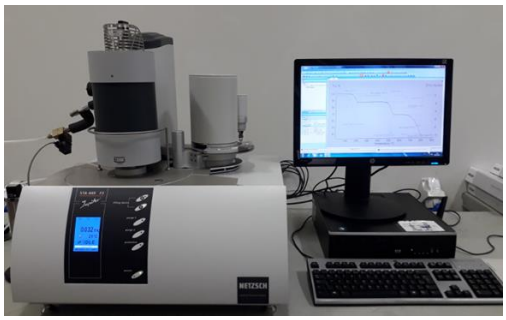

Figura 3 – Equipamento STA Netzsch.

Resultados e Discussão

Os valores de energia de ativação foram obtidos por meio dos dados das curvas de DSC e da derivada da curva TGA (DTG) em diferentes razões de aquecimento, conforme mostram as Figuras 4 e 5, respectivamente. Observa-se que a variação das taxas de aquecimento promove deslocamento na temperatura de pico das reações. Isso se justifica pelo

fato do modelo de Kissinger ser baseado no deslocamento da temperatura de pico das curvas de acordo com o aumento da taxa de aquecimento. Deste modo, usa-se somente o ponto da temperatura absoluta referente aos pontos de inflexão na curva DSC e na DTG para cada razão de aquecimento. Assim, a energia de ativação (Ea) encontrada é a energia média do pico em cada região.

Esses eventos térmicos são relacionados às reações exotérmicas que ocorrem durante a etapa de estabilização das fibras de PAN e são principalmente classificados como reações de ciclização do grupo nitrila, desidrogenação e ligações cruzadas intermoleculares [6].

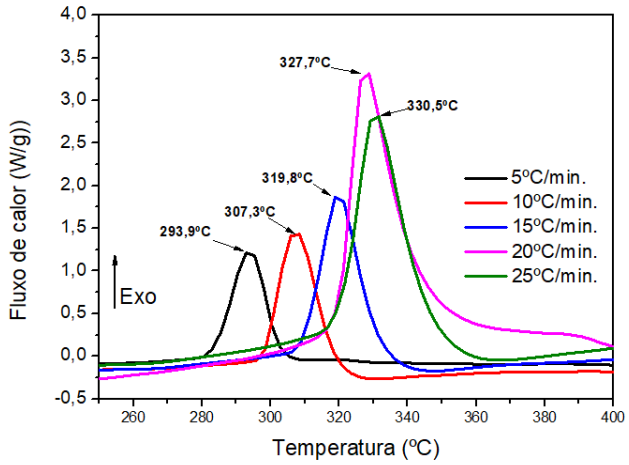

Figura 4 - Curvas DSC das amostras de fibras de PAN-co-ES, analisadas em atmosfera de nitrogênio, em diferentes razões de aquecimento.

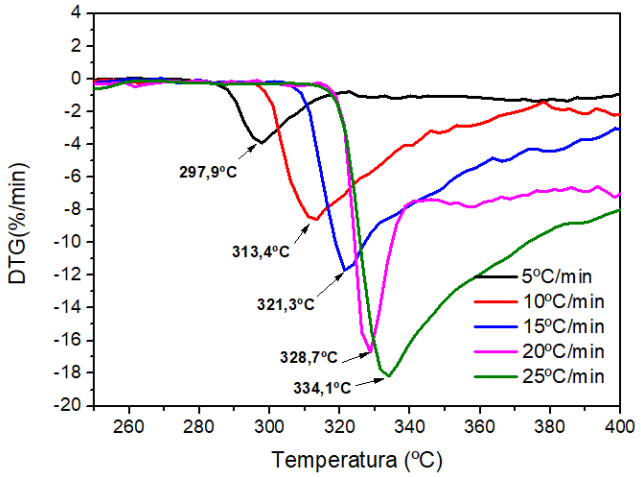

Figura 5 - Curvas DTG das amostras de fibras de PAN-co-ES, analisadas em atmosfera de nitrogênio, em diferentes razões de aquecimento.

A partir dos valores experimentais do DSC e da DTG, o valor da energia de ativação (E_a) foi determinada a partir de uma regressão linear, conforme mostra a Figura 6. Os resultados das energias de ativação estão mostrados na Tabela 1.

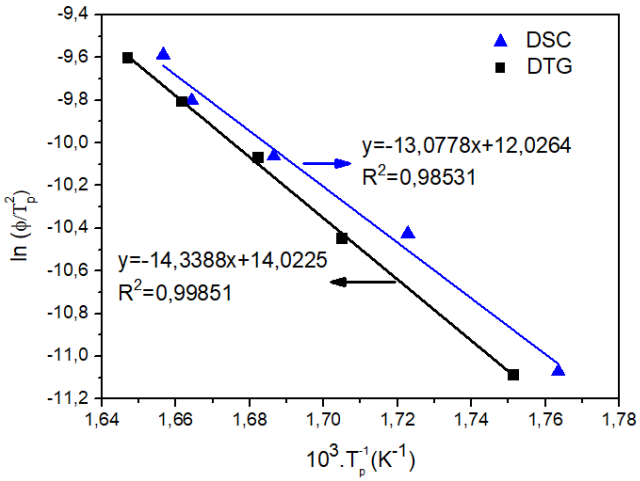

Figura 6 - Regressão linear obtida pelas curvas DSC e DTG

Tabela 1 - Valores de Energia de Ativação Obtidos pelo Método Cinético de Kissinger**.**

Energia de Ativação (kJ/mol)	
DSC	**DTG**
108,73	119,22

Assim, para efeito de comparação, foram inseridos da literatura alguns resultados de energia de ativação, obtidos pelo método de Kissinger, do mesmo evento exotérmico do polímero de PAN. Por exemplo, no trabalho de Hou [7], um copolímero de acrilonitrila (AN) com itaconato de amônio (AIA), resultou em uma energia de ativação de 101,4 kJ/mol. Neste mesmo trabalho, Hou [7] analisou o mesmo copolímero AN/AIA, porém sintetizado com dimetilformamida (DMF) e resultou em uma energia de ativação de 168,3 kJ/mol. Ouyang [6] utilizou em seu trabalho amostras de homopolímero de PAN polimerizados em solução com dimetilsulfóxido (DMSO), resultando em uma energia de ativação por volta de 124 kJ/mol.

Considerações Finais

A energia de ativação do evento térmico relacionada a estabilização termo-oxidativa das fibras de PAN extrudadas foi obtida pelo método de Kissinger. Os resultados por ambas as curvas (DSC e DTG) experimentais apresentaram coerência com a literatura. Dessa forma, a energia de ativação dessas fibras de PAN pode ser mais um fator que auxilie futuros projetos de tratamento térmico para transformar as fibras precursoras de PAN em fibras de carbono.

Agradecimentos

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso do Sul – Campus Corumbá e ao IGTPAN pelo fornecimento das fibras de PAN.

Referências

[1] S WWF E PRODUCTION, USE, AND FATE OF ALL PLASTICS EVER MADE. **SCIENCE ADVANCES**, 2017.

[2] CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião V. **Ciência dos Polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Carlos: Artliber, 2006. 282 p.

[3] INSTITUTO Granado de Tecnologia da Poliacrilonitrila: O primeiro centro de tecnologia e inovação mundial dedicado as pesquisas com a Poliacrilonitrila. Disponível em: http://www.igtpan.com/instituicao.asp. Acesso em: 14 maio 2020.

[4] BRITO JUNIOR, C. A. R *et al*. **Análise Térmica da Poliacrilonitrila Plastificada com Glicerol em Extrusora.** São José dos Campos, v. 22, n. 4, p. 364-368, 2012.

[5] RIBEIRO, Robson Fleming *et al*. Avaliação de blendas de PAN/polímeros biodegradáveis por calorimetria. **Revista Matéria**, São José dos Campos, v. 17, n. 1, p. 909-918, 09 fev. 2012.

[6] OUYANG, Q. et al. Mechanism and kinetics of the stabilization reactions of itaconic acid-modified polyacrylonitrile. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 1415-1421, 2008.

[7] HOU, C., QU, R., QUN, W., et al., "Degradation of acrylonitrile-ammonium itaconate copolymers", Journal of Applied Polymer Science, v. 98, n. 4, pp. 1708-1711, November, 2005