



**CNEN/SP**

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

# **ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DO PERFLUOROPOLIÉTER**

**FLAVIA MARTELLINI**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Tecnologia Nuclear.**

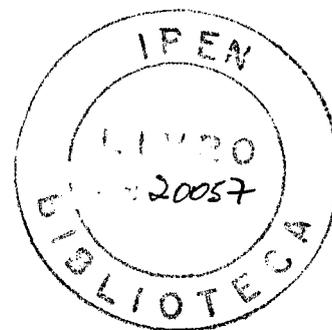
**Orientador:  
Dra. Selma Matheus Loureiro Guedes**

**São Paulo  
1993**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DO PERFLUOROPOLIÉTER

FLAVIA MARTELLINI



Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
"Mestre na Área de Concentração em  
Tecnologia Nuclear Básica".

Orientadora: Dra. SELMA MATHEUS LOUREIRO GUEDES

SÃO PAULO

1993

## AGRADECIMENTOS

Agradeço às pessoas que possibilitaram a realização deste trabalho pela disposição de contribuir seja de forma científica ou pessoal honrando o grande propósito da ciência que é o de proporcionar à sociedade possibilidades de desenvolvimento. Para que isto ocorra os conhecimentos devem ser doados e não colecionados.

Dra. Selma Matheus Loureiro Guedes (IPEN)

Dr. José Robero Rogero (IPEN)

Dra Marina Beatriz Agostini (IPEN)

Dr. Carlos Henrique Mesquita (IPEN)

Ms. Maria Aparecida Faustino Pires (IPEN)

Dr. Carlos Augusto Blasques Tooge (HOECHST)

Dr. Ricardo Buono (HOECHST)

Dr. Roque A. Kalfelz (PPH - Companhia Industrial de Polipropileno)

Agradeço à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela concessão da bolsa de estudo que possibilitou a conclusão do trabalho.

Agradeço especialmente aos meus pais Antonio Martellini e Enrica Calloni Martellini que viabilizaram o desenvolvimento deste estudo durante estes anos com apoio financeiro e emocional.

## ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

### CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS	01
I.2 - NOÇÕES GERAIS SOBRE OS PERFLUOROPOLIÉTERES	02
I.3 - DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO PERFLUOROPOLIÉTER	
I.3.1 - Produção dos Monômeros	
3.1.1 - Obtenção do Tetrafluoroetileno	04
3.1.2 - Obtenção do Hexafluoroetileno	05
I.3.2 - Síntese do Perfluoropoliéter: Fotooxidação do Hexafluoropropileno	05
I.4 - IMPORTANCIA E OBJETIVOS DO TRABALHO	09

### CAPÍTULO II - INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DO PERFLUOROPOLIÉTER

II.1 - INTRODUÇÃO	12
II.2 - ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO	
II.2.1 - Introdução	12
II.2.2 - Identificação das Bandas IV dos PFPE	13
II.3 - ESPECTROSCOPIA POR RESSONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^{13}\text{C}$ E $^{19}\text{F}$	
II.3.1 - Introdução	18
II.3.2 - RMN de $^{13}\text{C}$	19
II.3.3 - RMN de $^{19}\text{F}$	27
II.4 - ANÁLISE ELEMENTAR DE F, C E O	
II.4.1 - Introdução	37
II.4.2 - Análise Elementar de F	

4.2.1 - Introdução	37
4.2.2 - Parte Experimental	39
4.2.3 - Resultados e Discussão	42
4.2.4 - Conclusão	48
II.4.3 - Análise Elementar de C e O	49
II.5 - CONCLUSÃO	50
<b>CAPÍTULO III - GRUPOS PERÓXIDOS: ANÁLISE E TRATAMENTO</b>	
III.1 - INTRODUÇÃO	52
III.2 - DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE PERÓXIDO	
III.2.1 - Introdução	54
III.2.2 - Parte Experimental	
2.2.1 - Reagentes	56
2.2.2 - Soluções	57
2.2.3 - Procedimentos	58
III.2.3 - Resultados e Discussão	60
III.2.4 - Conclusão	62
III.3 - TRATAMENTO DO PERFLUOROPOLIÉTER	63
<b>CAPÍTULO IV - GRUPOS ÁCIDOS: ANÁLISE E TRATAMENTO</b>	
IV.1 - INTRODUÇÃO	66
IV.2 - DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO ACIDO	
IV.2.1 - Introdução	67
IV.2.2 - Parte Experimental	70
IV.2.3 - Resultados e Discussão	72
IV.2.4 - Conclusão	80
IV.3 - TRATAMENTO DO PERFLUOROPOLIÉTER	81
<b>CAPÍTULO V - FRACIONAMENTO E DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO PESO MOLECULAR DO PERFLUOROPOLIÉTER</b>	
V.1 - INTRODUÇÃO	85

V.2 - PARTE EXPERIMENTAL	86
V.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	
V.3.1 - Destilação Fracionada	89
V.3.2 - Determinação do Peso Molecular	93
V.3.3 - Distribuição do Peso Molecular	96
V.4 - CONCLUSÃO	99
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

## ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DO PERFLUOROPOLIÉTER

Flavia Martellini

### RESUMO

Os perfluoropoliéteres foram sintetizados pela primeira vez nos anos 60 por Sianesi et alii originando uma nova classe de óleos lubrificantes e graxas com inúmeras aplicações.

O FOMBLIN Y-VAC é um dos perfluoropoliéteres utilizado como lubrificante em sistemas à vacuo empregados em plantas de enriquecimento do  $UF_6$ . Devido as propriedades e as aplicações nucleares dos perfluoropoliéteres houve interesse do IPEN em dominar sua tecnologia de produção com o objetivo de substituir o óleo comercial FOMBLIN Y-VAC no consumo nacional.

O método de síntese do FOMBLIN Y-VAC empregado pelo IPEN é o da fotooxidação do hexafluoropropeno.

Este trabalho propõe um acompanhamento analítico às várias etapas do processo de produção do PFPE, descrevendo os métodos utilizados. Foi estudada uma metodologia para determinar a estrutura química do PFPE, para quantificar grupos quimicamente indesejáveis, além de separar em cortes o produto e desenvolver um método de caracterização em função da distribuição do peso molecular.

A análise elementar de C foi obtida instrumentalmente, a de F foi desenvolvida a partir do método de Schöniger, o qual embora tenha sido adaptado aos PFPE não apresentou resultados satisfatórios.

Os grupos peróxidos quantificados pelo método iodométrico estão presentes no PFPE na proporção de 1 para cada 30 unidades  $C_3F_8O$ .

Os grupos ácidos terminais, observados por espectroscopia de Infravermelho, foram quantificados através da determinação do equivalente grama ácido do PFPE por uma titulação de

neutralização, seguida da determinação dos íons fluoretos hidrolizados, pelo método direto com o eletrodo de íon-seletivo. Embora os resultados obtidos não sejam exatos e nem reprodutíveis mostram a necessidade de eliminar estes grupos através de um dos vários tratamentos propostos na literatura.

A separação do produto comercial em frações com pesos moleculares restritos e crescentes foi obtida através da destilação fracionada a vácuo em um sistema montado conforme a norma ASTM D-1160. Foi proposta uma metodologia de determinação da distribuição dos pesos moleculares a partir do fracionamento do FOMBLIN comercial. Os pesos moleculares, de cada fração, foram calculados a partir de medidas viscosimétricas das mesmas e foram relacionados pela equação obtida na literatura:  $\eta = 5,3 \times 10^{-7} \bar{M}_n^{2,474}$ . A distribuição dos pesos moleculares foi determinada através de ajuste estatístico das curvas  $\eta$  versus  $\bar{M}_n$ , por uma função logística. Os resultados obtidos estão de acordo com os do fabricante.

Parte dos experimentos que envolveu a adaptação de métodos conhecidos aplicada aos PFPE não tiveram seus resultados satisfatórios, porém contribuem para os próximos estudos determinando novos caminhos e principalmente eliminando outros já investigados aqui.

# ANALYSIS AND CHARACTERIZATION OF PERFLUOROPOLYETHER

Flavia Martellini

## ABSTRACT

Perfluoropolyethers, PFPE, were first synthesized during the sixties by Sianesi et alii, giving rise to a new lubricant oils and greases classes with several applications.

FOMBLIN Y-VAC oil is one of used perfluoropolyethers as a lubricant in vacuum systems applied in the  $UF_6$  enrichment installations. Due to its chemical properties and its applications in the nuclear field, IPEN-CNEN/SP had the interest to dominate its production technology with the aim to substitute the commercial FOMBLIN Y-VAC oil used in the national consumption.

FOMBLIN's Y-VAC oil synthesis method, adopted in IPEN-CNEN/SP, is made by the photooxidation of the hexafluoropropene.  $\gamma$

This work proposes an analytical retinue to the different PFPE production process stages, describing all the utilized methods. A methodology to determine the chemical PFPE structure was studied to quantify all the undesired chemical groups. Besides to separate the product into several cuttings and also to develop a characterization method according to its molecular weight distribution.

IPEN's synthesized PFPE molecular structure was investigated by infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance of  $C$  and  $F$ . These techniques showed the presence of ending acid groups and that the  $C_2F_6O$  molecular unit is predominant.

Carbon elementary analysis was performed by instrumental methods. Fluor elementary analysis was developed using the Schöniger method. Although it has been adapted to the PFPE analysis it doesn't give satisfying results.

Ending acid groups in the PFPE, detected by infrared spectroscopy, were quantified through the acid equivalent weight determination. The neutralization titration followed by hydrolized

fluor ions determination was made by a direct method, using an ion selective electrode. Although the obtained results were not exact nor reproducible they show the necessity to eliminate those groups by one of several treatments proposed in the literature.

- Fraction separation of the commercial available product with its raising and stricted molecular weights was obtained by fractionating distillation in a vacuum system setted up according to the ASTM D-1160 standard. Molecular weight determination methodology was proposed based on commercial FOMBLIN fractioning. The molecular weight ( $\bar{M}_n$ ) of each fractions was calculated based on viscosity ( $\eta$ ) determination using an equation obtained in the literature:  $\eta = 5,3 \times 10^{-7} \bar{M}_n^{2,474}$ . The molecular weight distribution was determined by a statistical adjust of the  $\eta$  versus  $\bar{M}_n$  obtained curves using a logistic function. Obtained results agreed with those ones obtained by the manufacturer.

Part of the experiments which involved the adaptation of known methods did not present satisfying results. Although they are very important to all new researches giving rise to new paths and eliminating all the steps already developed in the present work.

# I - INTRODUÇÃO

## I.1 ASPECTOS GERAIS

HÁ mais de 100 anos, em 1886, o francês Henri Moissan conseguiu isolar o flúor. No início deste século XX, o belga Frederic Swarts, iniciou os estudos sobre halogenação de compostos orgânicos, os quais constituíram as bases desta especialidade. Porém, somente em 1928 os compostos organo-fluorados, sintetizados pelo americano Thomas Midgley, ganharam aplicação comercial como gases refrigerantes (Freon, marca registrada da Du Pont)<sup>(1)</sup>.

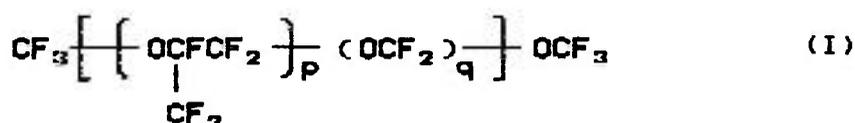
Posteriormente, os impulsos determinantes para os notáveis desenvolvimentos da química dos organo-fluorados foram a descoberta acidental do politetrafluoroetileno (TEFLON, marca registrada da Du Pont), em 1938, pelo americano Roy J. Plunkett e o advento da segunda guerra mundial que criou a necessidade de materiais compatíveis com o  $UF_6$  (projeto Manhattan)<sup>(2)</sup>.

No Brasil, porém, a indústria de compostos organo-fluorados é incipiente. São fabricados atualmente os refrigerantes básicos 11, 12 e 22 e o fluotane anestésico. Recentemente foi obtido o flúor molecular nos laboratórios do IPEN<sup>(3)</sup>, e, também, no IPEN foi pesquisada a produção do PTFE com sucesso<sup>(4)</sup>. Dando continuidade a estes estudos o IPEN iniciou a síntese de perfluoropoliéteres<sup>(4)</sup> desenvolvendo também, a técnica de fluoração direta.

Os perfluoropoliéteres (PFPE) foram sintetizados pela primeira vez nos anos 60 por Sianesi et alii<sup>(5)</sup> (FOMBLIN marca registrada da Montedison). O FOMBLIN Y-VAC é um perfluoropoliéter pertencente a uma classe conhecida de óleos lubrificantes, apresentando uma série de variedades e aplicações.

## I.2 NOÇÕES GERAIS SOBRE OS PERFLUOROPOLIÉTERES

O PFPE é um copolímero estatístico de cadeia heteroatômica linear líquido que pode ser representado pela seguinte fórmula química:



Os grupos difluorometilênicos estão distribuídos aleatoriamente na cadeia polimérica do FOMBLIN Y-VAC e a proporção entre q/p pode variar entre 0 e 0,1<sup>(6)</sup>.

A presença de átomos de flúor, altamente eletronegativos, ligados aos átomos de C na cadeia molecular, e as ligações químicas covalentes do tipo C-O, C-F e C-C asseguram ao PFPE alta estabilidade química e térmica<sup>(6)</sup>. A presença do oxigênio intercalado na cadeia carbônica o torna líquido em uma ampla faixa de temperatura (-120 a 250 °C). Pode-se mesmo considerá-lo como equivalente, em termos de propriedades, a um hipotético PTFE líquido.

O peso molecular pode ser controlado através das condições de polimerização e o seu valor médio é da ordem de 1.500 a 10.000. Os vários tipos de PFPE apresentam uma ampla distribuição de peso molecular, onde pode-se obter várias frações com peso molecular restrito e propriedades adequadas através de um fracionamento por destilação a vácuo.

As propriedades gerais do PFPE são as seguintes:

- boa viscosidade lubrificante;
- baixa densidade de energia coesiva;
- excelentes propriedades dielétricas;
- alta estabilidade térmica e termooxidativa;

- inércia a reagentes químicos e a solventes;
- alta compatibilidade com resinas, plastômeros e elastômeros;

As inúmeras aplicações podem ser encontradas em 4 grandes áreas:

#### *Indústria Química*

São utilizados como óleos para bombas de vácuo (rotativas, turbomoleculares, difusão de vapor) e como lubrificantes para compressores e válvulas, quando fluidos quimicamente agressivos estão envolvidos.

#### *Indústria Eletrônica*

São utilizados como lubrificantes em bombas de vácuo mecânicas empregadas na manufatura de semicondutores. Em super condutores são utilizados como fluidos transmissores de calor.

#### *Projetos Aeroespaciais*

A pressão de vapor extremamente baixa, a alta viscosidade, o baixo ponto de congelamento e as excelentes propriedades lubrificantes tornam os fluidos PFPE particularmente úteis como lubrificantes de motores a jato e de mecanismos expostos a sistemas de alta oxigenação.

#### *Indústria Nuclear*

O PFPE é um dos poucos fluidos aprovados como lubrificante para rolamentos de ultra-centrífugas em plantas de enriquecimento de  $UF_6$ , onde é requerida inércia química ao  $UF_6$ , acima de 130 °C.

Devido às propriedades lubrificantes e às aplicações nucleares dos PFPE houve interesse do IPEN em dominar sua tecnologia de produção. O FOMBLIN Y-VAC vem sendo usado como lubrificante em sistemas a vácuo empregados em plantas de enriquecimento do  $UF_6$ , embora estudos revelam que doses maiores que 400 kGy já alteram a viscosidade e doses de apenas 50 kGy introduzem grupamentos ácidos indesejáveis na molécula do PFPE<sup>(7)</sup>. Por isso, neste tipo de aplicação o PFPE deve ser tratado e, ou trocado após um certo tempo de uso, na presença de radiação ionizante.

### I.3 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO PFPE

Um dos métodos de síntese dos PFPE envolve a fotooxidação direta de perfluoroolefinas. Este processo, desenvolvido pela Montefluos, obtém variadas séries de PFPE com diferentes estruturas e propriedades.

A fluoroolefina mais utilizada na obtenção do FOMBLIN Y-VAC é o hexafluoropropeno (HFP). Desta forma o IPEN utilizou este processo para desenvolver a produção deste PFPE que será descrito simplificaradamente em seguida.

#### I.3.1 Produção dos Monómeros

##### 3.1.1. Obtenção do Tetrafluoroetileno (TFE)

O TFE é obtido a partir da pirólise do gás refrigerante, clorodifluorometano (R-22)<sup>(8)</sup>. O R-22 é pirolizado em um reator tubular de platina a uma temperatura entre 700 e 800°C.

A reação global da pirólise é:



Além dos produtos principais há a formação de vários subprodutos como:  $\text{C}_3\text{F}_8$ ,  $\text{C}_2\text{HClF}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CF}_3)_2$  e outros.

Os produtos da pirólise recebem tratamentos de resfriamento, neutralização dos grupos ácidos, purificação e secagem. Finalmente, os gases são condensados e submetidos a uma destilação fracionada em baixa temperatura para a purificação do TFE.

### 3.1.2. Obtenção do hexafluoropropileno (HFP)

O HFP é obtido pela pirólise do TFE <sup>(4)</sup>. A reação principal do processo é:



Também nesta pirólise formam-se subprodutos indesejáveis com a vantagem de não terem caráter ácido, onde são separados do HFP por uma coluna de destilação fracionada que opera também em baixas temperaturas.

### 1.3.2 Síntese do PFPE: Fotooxidação do HFP

Os perfluoropoliéteres são obtidos pela reação de polimerização via radicais livres a partir da fotooxidação do HFP. A reação ocorre à  $-60^\circ\text{C}$ , entre o monômero e o oxigênio, induzida por radiação UV. A radiação utilizada é proveniente de uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio que contém radiações com comprimentos de onda entre 200 e 600 nm <sup>(4)</sup>.

As radiações que induzem a reação de polimerização do PFPE têm comprimentos de onda inferiores a 300 nm (254 nm) e as radiações com comprimento de onda superiores a 300 nm têm a função de degradarem os peróxidos formados durante a reação, produzindo, assim, PFPE livres de grupos peróxidos. A polimerização do PFPE pode ser obtida com outros tipos de lâmpada UV proporcionando propriedades diferentes aos produtos.

A reação geral que ocorre nas condições acima descritas é a seguinte:



onde A ou B =  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{COF}$ ,  $-\text{CF}_2-\text{CFO}$ .

Segundo Sianesi et alii <sup>(6)</sup> a fotooxidação do HFP é uma reação induzida por três espécies de radicais livres:

- $\text{R}^\cdot$  - perfluoroalquílico;
- $\text{RO}^\cdot$  - perfluoroalcóxido;
- $\text{ROO}^\cdot$  - perfluoroperóxialquílico;

proporcionando um mecanismo de reação bastante complexo e até hoje muito discutido. As três etapas principais desse mecanismo são:

#### *Iniciação*

A reação de fotooxidação de perfluoroolefinas é induzida por radiação UV com  $\lambda = 254$  nm. É interessante notar que fluoroolefinas completamente livre de impurezas, produtos oxidantes e misturadas com oxigênio não absorvem na região acima de 200 nm. Entretanto, na ausência de qualquer substância adicionada fotossensível à UV, a reação ocorre após um período curto de indução. Durante este período de indução traços de olefinas são convertidas em algum composto que absorve a radiação UV, como por

exemplo  $\text{CF}_3\text{CFO}$  ou peróxidos, como consequência de reações químicas que ocorrem na ausência da radiação ou da emissão de radiações muito fracas com  $\lambda < 200$  nm. A fotólise desses produtos geram radicais livres responsáveis pelo início da reação em cadeia entre o  $\text{O}_2$  e o  $\text{C}_3\text{F}_8$  os quais produzem continuamente absorvedores de radiação UV. Uma vez iniciada, a reação continuará produzindo seus próprios absorvedores de radiação UV. Os radicais iniciais são formados pela quebra da ligação O-O dos peróxidos (reação 4) e, ou pela quebra da ligação C-C em fluoretos de acila (reação 5).



onde,

$\text{R} = \text{CF}_3, \text{C}_3\text{F}_8$  ou  $\text{R}'$ ;

$\text{R}' = -\text{CF}_2, -\text{CF}(\text{CF}_3)$ .

#### Propagação

Na ausência de  $\text{O}_2$  é esperada a seguinte reação de polimerização:



Na presença de  $\text{O}_2$  esta reação não ocorre. As reações 7, 8 e 9 são responsáveis pelo crescimento da cadeia.



A reação 7 é responsável pela introdução do grupo etérico e as reações 8 e 9 pela introdução dos grupos peróxidos na cadeia polimérica do perfluoropoliéter.

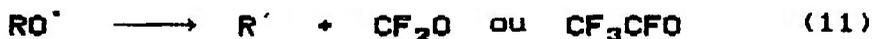
A formação de epóxidos com baixo peso molecular ocorre conforme a seguinte reação:



Durante a fotólise as concentrações de produtos e reagentes são constantemente alterados, favorecendo determinadas reações. Quando a  $[RO_2^{\cdot}]$  é elevada ocorre alta absorção da radiação UV ou quando a  $[C_3F_8]$  é baixa a reação 10 prevalece sobre a 9.



Da mesma forma a reação 11 é favorecida sobre a reação 7, quando a  $[C_3F_8]$  é baixa ou há aumento da temperatura. Esta é uma reação de fragmentação do radical alcóxido, onde uma ligação C-C se rompe <sup>(10)</sup>.



O conteúdo do peróxido e a formação da cadeia em função da unidade monomérica depende da competição entre as reações 7 a 11.

#### Terminação

De acordo com a literatura <sup>(11)</sup> a reação  $2R^{\cdot} \longrightarrow R_2$  é

improvável porque a duração desses radicais é extremamente curta na presença de  $O_2$ . Portanto, Sianesi et al.<sup>(40)</sup> sugerem a reação 12 como a reação de terminação mais importante onde o grupo peróxido é formado na cadeia polimérica.



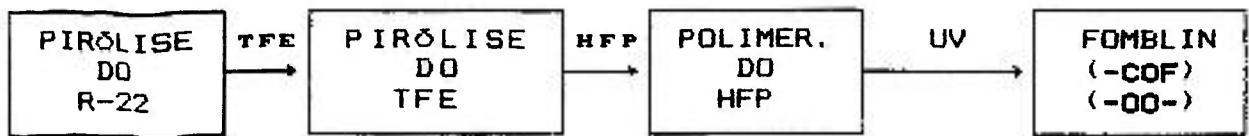
Entretanto a maioria dos radicais peróxidos interagem para dar 2 radicais alcóxidos (reação 10). Esta reação é responsável pelo crescimento da cadeia etérica. Portanto, a cinética de crescimento da cadeia está relacionada com a razão entre as constantes de velocidade das reações 9 e 11.

O produto principal obtido após a fotooxidação do hexafluoropropeno é o PFPE com uma ampla faixa de peso molecular<sup>(42)</sup>, contendo grupos ácidos e peróxidos<sup>(49)</sup>, este último em baixas concentrações. Estes grupos são indesejáveis, porque tornam o PFPE instável quimicamente. O material bruto com características ácidas deve ser transformado em um óleo neutro e estável através de um tratamento. O esquema geral de procedimentos, desde a síntese do PFPE até a caracterização do produto, incluindo o acompanhamento analítico e as etapas de produção, é mostrado na Figura 1. Das 4 etapas propostas, este trabalho aborda duas: análise e caracterização, enquanto que as outras duas, produção e tratamento, estão sendo desenvolvidas por outros pesquisadores do grupo.

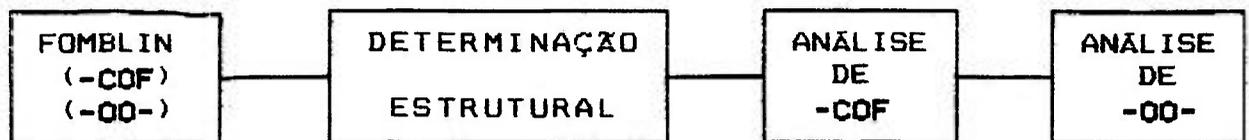
#### I.4 IMPORTANCIA E OBJETIVOS DO TRABALHO

Os objetivos deste trabalho são: desenvolver a metodologia para identificar e quantificar os grupos indesejáveis do PFPE bruto; determinar a estrutura química do PFPE produzido e comparar com o comercial por métodos espectroscópicos; montar um sistema de destilação a vácuo para o fracionamento do PFPE

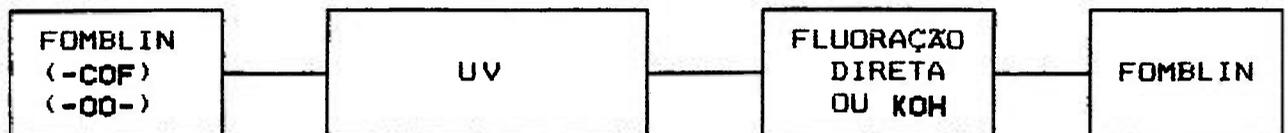
### 1) PRODUÇÃO



### 2) ANÁLISE



### 3) TRATAMENTO



### 4) CARACTERIZAÇÃO

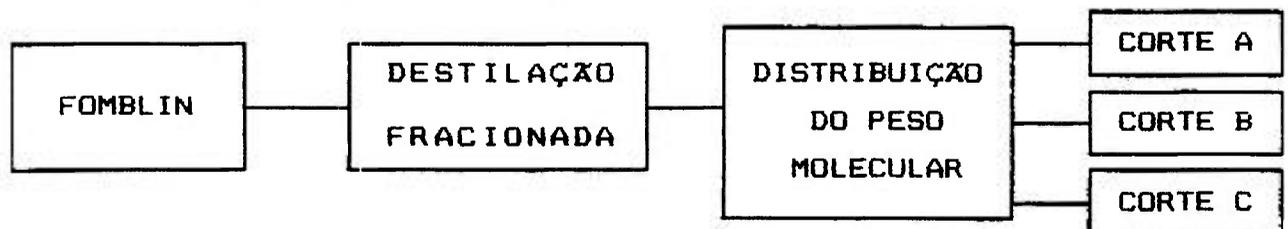


FIGURA 1 - Esquema do processo de produção, análise e tratamento do PFPE.

sintetizado; determinar a distribuição do peso molecular.

Cabe ressaltar que o Brasil não produz polímeros perfluorados. Este trabalho é pioneiro e trará uma contribuição importante no que diz respeito à metodologia analítica de compostos perfluorados, embora alguns aspectos ainda não estejam satisfatórios, o que implica na necessidade de se continuar os estudos.

## II - INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DO PERFLUOROPOLIÉTER

### II.1 INTRODUÇÃO

Um analista orgânico, quando em presença de um composto desconhecido, pretende responder à pergunta: "o que é este composto?". Existem vários métodos que auxiliam a obter informações como: peso molecular relativo, fórmula molecular, presença ou ausência de certos grupos funcionais e conseqüentemente a estrutura molecular.

A determinação das características químicas é essencial no estudo e principalmente na síntese dos polímeros que tem a função prioritária de tornarem-se produtos de consumo com fins específicos. No caso do PFPE o objetivo da sua produção é a obtenção de um óleo lubrificante de características físicas e químicas semelhantes ou iguais, na medida do possível, às do produto comercial FOMBLIN Y-VAC. Como já é bem sabido, todas as características físicas destes compostos estão intrinsecamente ligadas à estrutura molecular. Portanto é importante desenvolver técnicas que permitam desvendar a estrutura molecular de polímeros perfluorados.

O objetivo deste capítulo é determinar a estrutura molecular do PFPE sintetizado no IPEN através das técnicas de análise elementar, ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  e  $^{19}\text{F}$ , e espectroscopia de infravermelho.

### II.2 ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO

#### II.2.1 Introdução

O espectro infravermelho fornece uma série de informações acerca da estrutura do composto, já que indica quais

são os grupos funcionais presentes ou ausentes na molécula.

Os diversos grupos atômicos dão origem a bandas de absorção características, pois cada um destes grupos absorve radiação em frequências determinadas, que pouco variam de composto para composto. Portanto, duas substâncias que apresentam espectros infravermelho semelhantes são idênticas. Existe uma região do infravermelho que tem o nome de impressão digital ou "fingerprint", que está compreendida entre as frequências de 1300 a 909  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta região nenhum composto apresenta as mesmas bandas que outro diferente.

A região do espectro de infravermelho é especificada pelo respectivo comprimento de onda ( $\mu\text{m}$ ), ou pelo número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Na nossa aplicação da espectroscopia, serão modestos os nossos objetivos: caracterização do PFPE sintetizado por comparação com o espectro do FOMBLIN Y-VAC e definição das principais bandas de absorção importantes para uma identificação de grupos funcionais indesejáveis que venham a prejudicar a qualidade final do produto.

Neste processo de produção do PFPE existem alguns grupos funcionais decorrentes da síntese que devem ser eliminados como será visto mais detalhadamente nos próximos capítulos. Estes grupos serão quantificados e eliminados por tratamentos adequados. O espectro infravermelho mostra a informação da presença de qualquer grupo funcional indesejável. Desta forma, é conveniente saber quais são as bandas de absorção que caracterizam o PFPE.

## II.2.2 Identificação das Bandas IV dos PFPE

O espectro infravermelho dos PFPE não apresenta absorções intensas na região C-H. Os picos principais predominam na região de absorção C-F e C-O ( $1300$  e  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) onde apresentam bandas fortes e largas que diminuem com o aumento da cadeia

molecular do PFPE <sup>(14)</sup>.

Os PFPE, logo após a síntese apresentam grupos terminais ácidos que são os -CFO, que por hidrólise se transformam em -COOH. As absorções de estiramento da carbonila desses grupos aparecem em 1885 e 1781  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente <sup>(24)</sup>. Quando o ácido carboxílico está presente na cadeia molecular observa-se uma banda larga na região próxima a 3450  $\text{cm}^{-1}$ .

Encontra-se uma banda em um valor ao redor de 1308  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento simétrico do  $\text{CF}_3$ , cuja intensidade diminui suavemente com o aumento do comprimento da cadeia polimérica <sup>(14)</sup>.

Estudos mostraram o aparecimento de uma banda bem definida a 1310  $\text{cm}^{-1}$  para compostos de fórmula igual a  $(\text{C}_3\text{F}_8\text{O}_2)_n$  a qual diminui a medida que os grupos peróxidos diminuem até se tornar ausente para os compostos de fórmula  $(\text{C}_3\text{F}_8\text{O})_n$  <sup>(16)</sup>.

A banda mais forte do espectro destes compostos é a que se encontra entre 1220 e 1240  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao "overlap" ou à superposição do estiramento assimétrico do  $\text{CF}_2$  e do  $\text{CF}_3$  <sup>(14,17)</sup>.

Em seguida aparece a banda relativa à superposição dos estiramentos simétricos e assimétricos dos  $\text{CF}_2$  e  $\text{CF}_3$  respectivamente na região de 1184  $\text{cm}^{-1}$ .

O número de onda da próxima banda varia entre 1130 e 1100  $\text{cm}^{-1}$  e sua intensidade aumenta com o aumento do comprimento da cadeia polimérica. Este sinal é atribuído ao estiramento assimétrico do grupo C-O do éter.

A banda fina, localizada próxima a 980  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde ao grupo  $\text{CF}_3$ . A intensidade está relacionada à quantidade deste grupo na molécula.

As bandas das regiões de 740 e 530  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à deformação do  $\text{CF}_3$  e a banda correspondente a 713  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à deformação do  $\text{CF}_2$  dos grupos  $-\text{OCF}_2\text{C}-$ , enquanto que a banda a 652  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à deformação do  $\text{CF}_2$  do grupo  $-\text{OCF}_2\text{O}-$ .

Estas são as principais bandas do espectro infravermelho dos perfluoropoliéteres com as respectivas faixas de frequência onde podem ocorrer os grupamentos constituintes da

cadeia polimérica concebidos pelo estudo de PFPE com diferentes pesos moleculares (14,17).

FOMBLIN Y-VAC

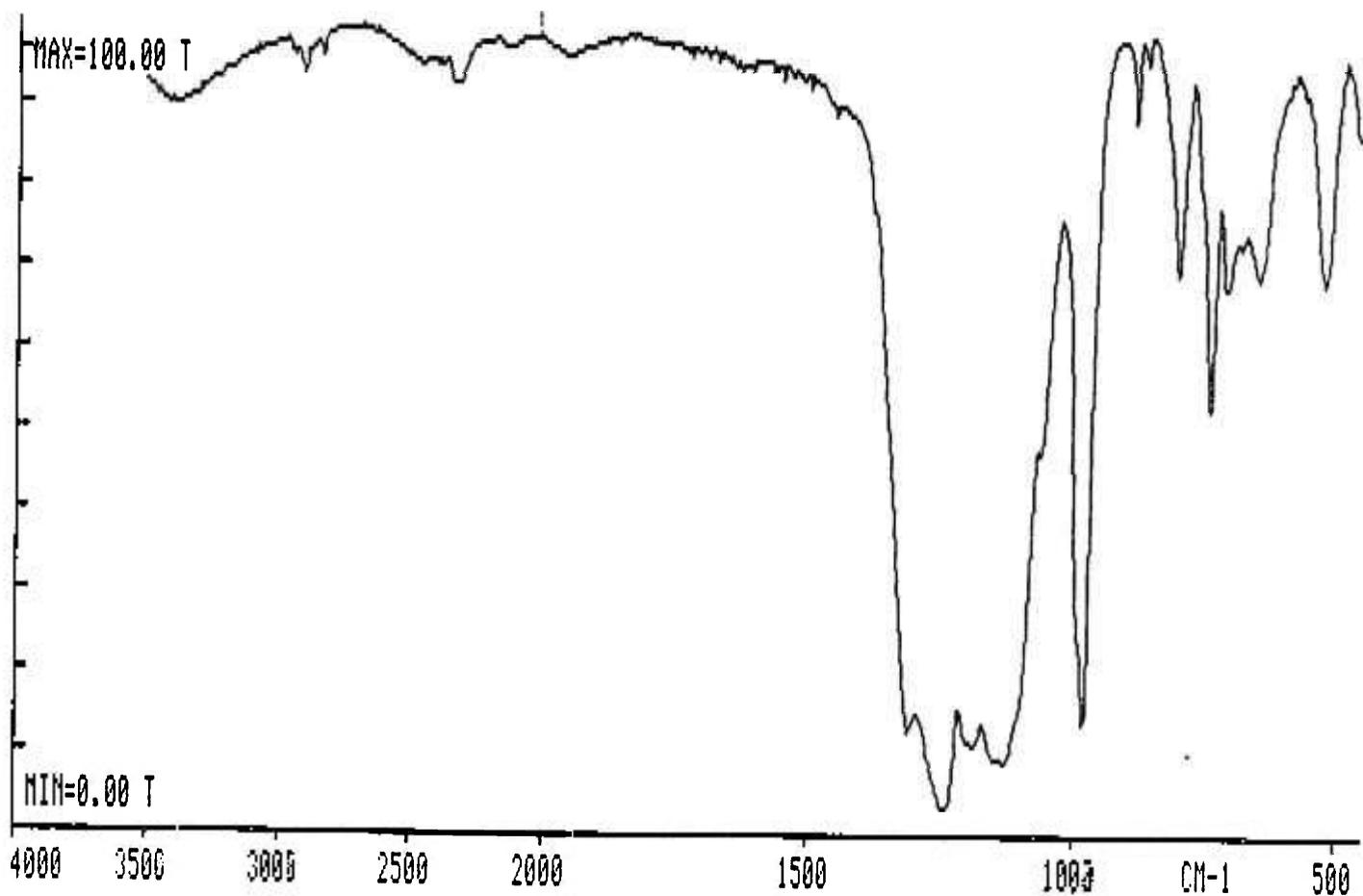


FIGURA 1 - Espectro Infravermelho do FOMBLIN Y-VAC

Os espectros infravermelhos da figura 1 foram obtidos por um equipamento Perkin Elmer 1750 - Infrared Fourier Transform Spectrometer; um computador Perkin Elmer 7700- Professional Computer e uma impressora do tipo Perkin Elmer PR 310 Printer. Foram utilizadas janelas de KBr.

*PFPE - Sintetizado no IPEN*

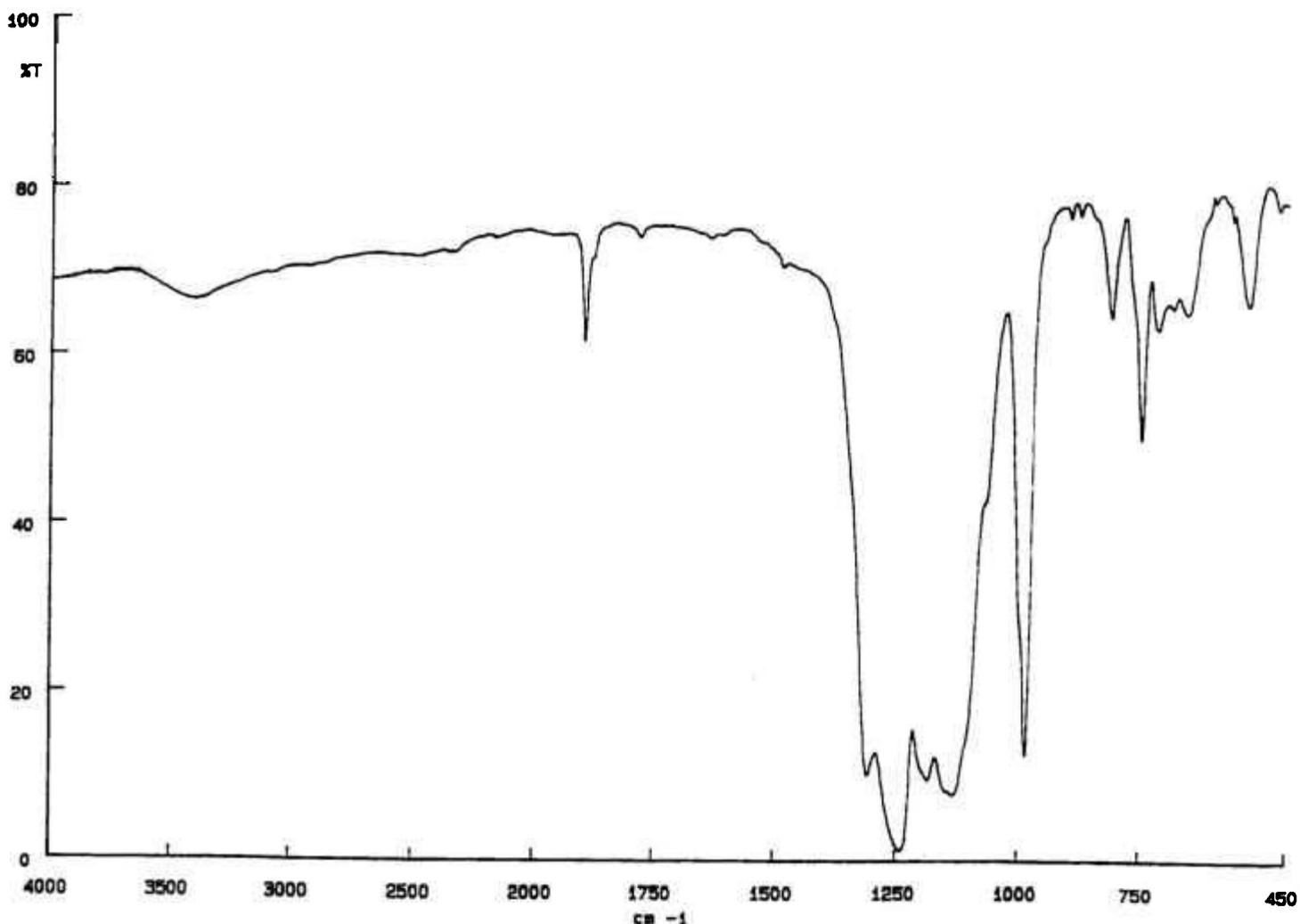


FIGURA 2 - Espectro Infravermelho do PFPE sintetizado no IPEN.

Os espectros infravermelhos da figura 2 foram obtidos por um equipamento Perkin Elmer 1760 - Infrared Fourier Transform Spectrometer; um computador Perkin Elmer 7700- Professional Computer e uma impressora do tipo HP Plotter. Foram utilizadas janelas de KBr.

Os números de onda e as transmitâncias do FOMBLIN comercial e do PFPE sintetizado no Ipen são apresentadas na Tabela 1.

TABELA 1 - Frequências de absorção IV do FOMBLIN comercial e do PFPE sintetizado no IPEN.

FREQUÊNCIA ( $\text{cm}^{-1}$ )		TRANSMITÂNCIA NT		INTENS.	TIPO DE VIBRAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS
FOMBLIN Y-VAC	PFPE	FOMBLIN Y-VAC	PFPE		
—	1887	—	62,5	v	$\nu(\text{C=O})$ ; -COF
—	1781	—	78,0	vw	$\nu(\text{C=O})$ ; -COOH
1308	1308	12,4	10,4	s	$\nu(\text{C-F})$ ; $\nu_s(\text{CF}_3)$
1237	1240	3,1	1,3	vs	$\nu_a(\text{CF}_2)$ e $(\text{CF}_3)$
1184	1185	11,1	9,7	s	$\nu_s(\text{CF}_2)$ $\nu_a(\text{CF}_3)$
1130	1132	8,1	8,0	s	$\nu_a(\text{C-O-C})$
984	984	13,7	8,8	s	$\nu \text{CF}_3$
809	809	63,7	63,9	w	
746	746	51,8	49,6	m	$\delta_s(\text{CF}_3)$ ;
713	713	66,4	62,8	w	$\delta(\text{CF}_2)$ ; O-CF <sub>2</sub> -C
652	656	67,7	64,7	v	$\delta(\text{CF}_2)$ ; O-CF <sub>2</sub> -O
527	528	66,9	65,6	w	$\delta(\text{CF}_3)$

O espectro infravermelho do PFPE sintetizado no IPEN

apresenta as mesmas bandas de absorção do FOMBLIN Y-VAC comercial além das bandas referentes aos grupos ácidos que estão presentes após a síntese. Portanto, trata-se do perfluoropoliéter contendo grupamentos ácidos do tipo  $-COF$  e  $-COOH$ . O tratamento para eliminar esses grupos será abordado no Capítulo IV, item 3.

## II.3 ESPECTROSCOPIA POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^{13}C$ e $^{19}F$ .

### II.3.1 Introdução

A RMN tem sido vastamente utilizada no estudo da determinação da estrutura química dos compostos e também na análise de misturas de substâncias através da possibilidade de interpretação dos sinais dos espectros em termos de número, intensidade, multiplicidade e posição.

O flúor-19 foi um dos primeiros núcleos a ser estudado em RMN devido a sua grande abundância natural (100%) e sua elevada sensibilidade à detecção por RMN, sendo somente 20% menos sensível que o  $^1H$ . A espectroscopia do  $^{19}F$  apresenta uma ampla faixa de deslocamentos químicos que chega até 400 ppm para compostos organo fluorados.

O objetivo deste item é estudar a estrutura química do perfluoropoliéter comercial e do sintetizado através dos espectros de RMN de  $^{19}F$  e  $^{13}C$ .

Os espectros de RMN de  $^{19}F$  e  $^{13}C$  do FOMBLIN Y-VAC foram obtidos com o espectrômetro marca JEOL, modelo GSX 270 (270 MHz), enquanto que os espectros do PFPE sintetizado no IPEN foram obtidos com o espectrômetro marca Brücker (250 MHz).

## II.3.2 RMN $^{13}\text{C}$

### FOMBLIN Y-VAC

O Freon R-113 (ver capítulo III item 2.2.1) foi utilizado como solvente para o perfluoropoliéter e a acetona deuterada,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , como referência interna. A figura 1 mostra os picos do espectro do solvente e da acetona deuterada.

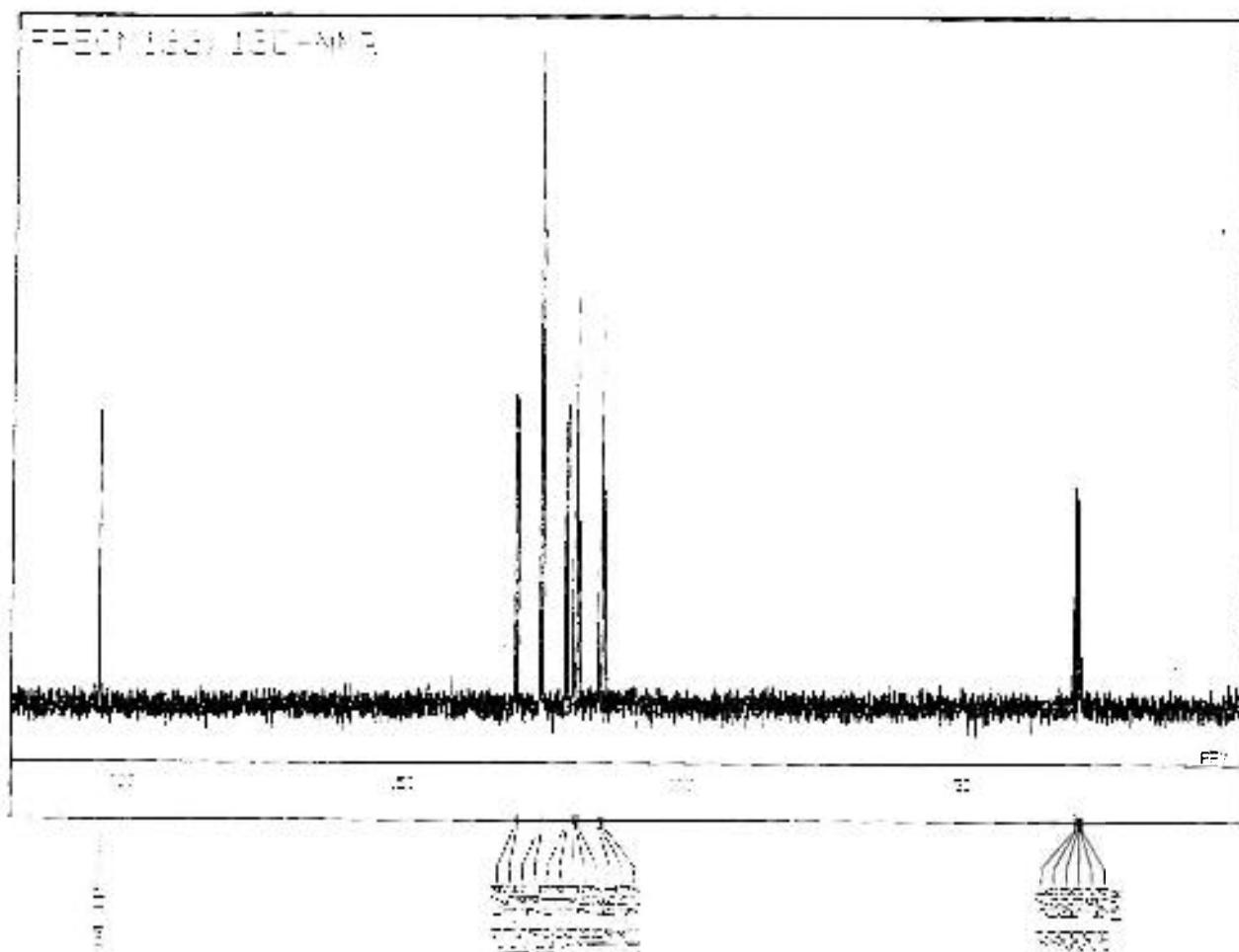


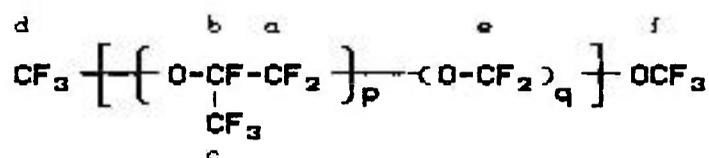
FIGURA 1 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do Freon R-113 e da acetona deuterada.

São observados os picos conhecidos da acetona

deuterada: um sexteto à 29,8 ppm ( $J_{CD} = 20$  Hz) referente ao carbono ligado aos átomos de deutério  $(CD_3)_2CO$  e o singlete ( $\delta = 204,1$  ppm) correspondente ao  $C=O$ .

O Freon  $(CFCl_2-CF_2Cl)$  já, por sua vez, apresenta um triplo dublete à 125 ppm ( $J_{CF} = 300$  Hz e  $J_{C-CF} = 36$  Hz) referente ao  $CF_2$  e um duplo triplete à 116,5 ppm ( $J_{CF} = 300$  Hz e  $J_{C-CF} = 36$  Hz) correspondente ao  $CF$  (figura 2).

A figura 3 ilustra o espectro do FOMBLIN Y-VAC. A estrutura química do FOMBLIN Y-VAC é:



onde a relação  $q / p$  varia entre 0 e 0,1 e, apenas 3 espécies diferentes de carbono são predominantes e estão representados pelas letras: a, b, c.

No espectro ampliado (figura 4), com uma subtração espectral do solvente verifica-se que os picos predominantes são: um duplo sexteto localizado à 102,4 ppm ( $J_{CF} = 270$  Hz e  $J_{C-CF} = 36$  Hz) referente ao  $C_b$ , quádruplo dubletes à 117,3 ppm ( $J_{CF} = 270$  Hz e  $J_{C-CF} = 36$  Hz) relativo ao carbono primário  $C_c$  e um triplo dublete à 115,8 ppm ( $J_{CF} = 270$  Hz e  $J_{C-CF} = 36$  Hz) correspondendo ao  $C_a$ .

As linhas menos intensas podem estar associadas às unidades  $q$ , por exemplo por um triplete localizado à 118,5 ppm ( $J_{CF} = 310$  Hz) representando o  $C_q$ . Também sugere-se a presença de um quarteto de baixa intensidade à 118,8 ppm ( $J_{CF} = 300$  Hz) que corresponde ao  $C_d$  dos grupos terminais  $O-CF_3$ .

A interpretação de outras linhas menos intensas, presentes no espectro, é muito difícil porque não se consegue discernir a multiplicidade delas com clareza.

Portanto, o espectro de RMN de  $^{13}C$  do FOMBLIN Y-VAC comercial confirma que a unidade  $p$  é predominante na estrutura molecular.

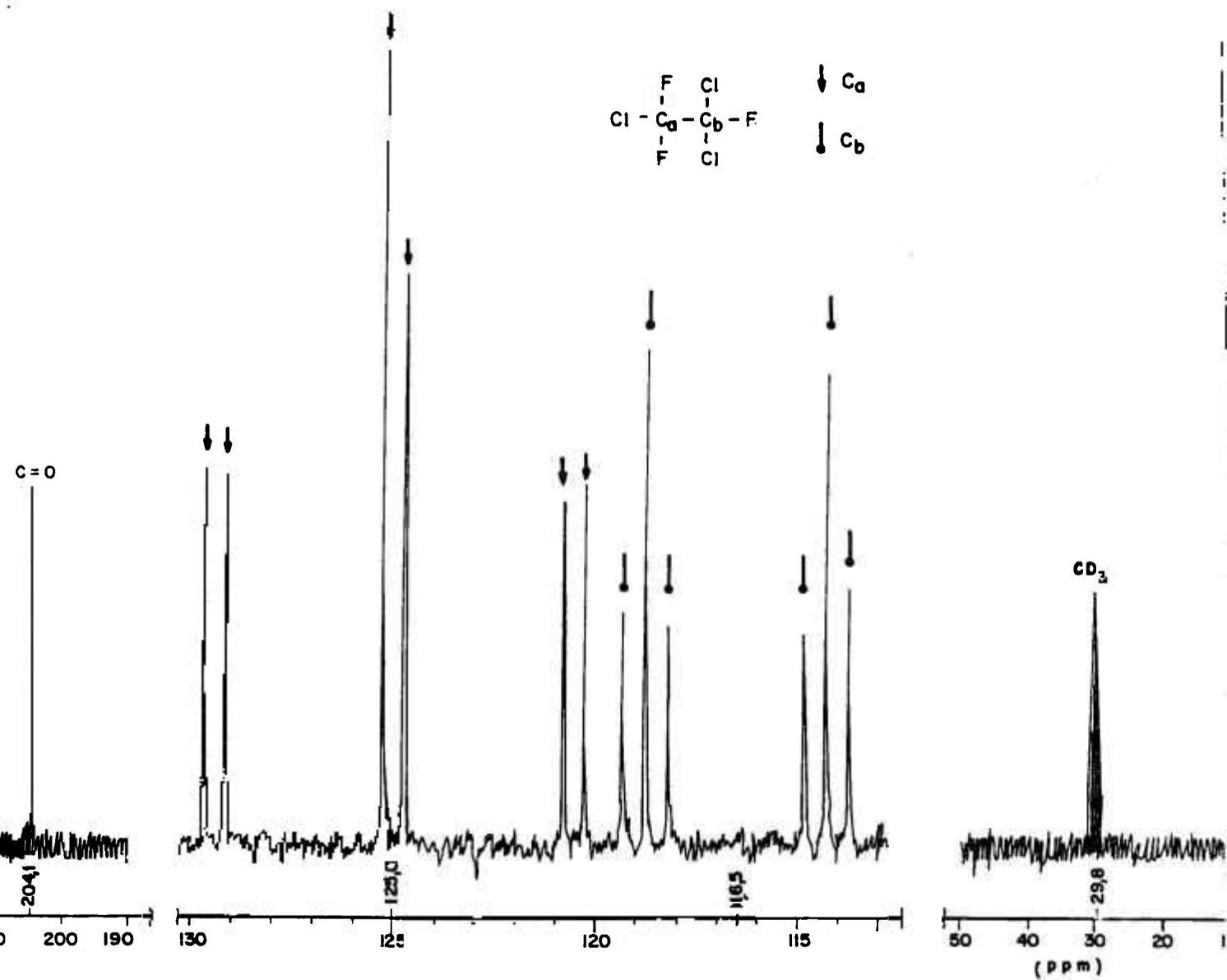


FIGURA 2 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ : Freon R-113 e  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ .

25/5-PFPE/13C-NMR

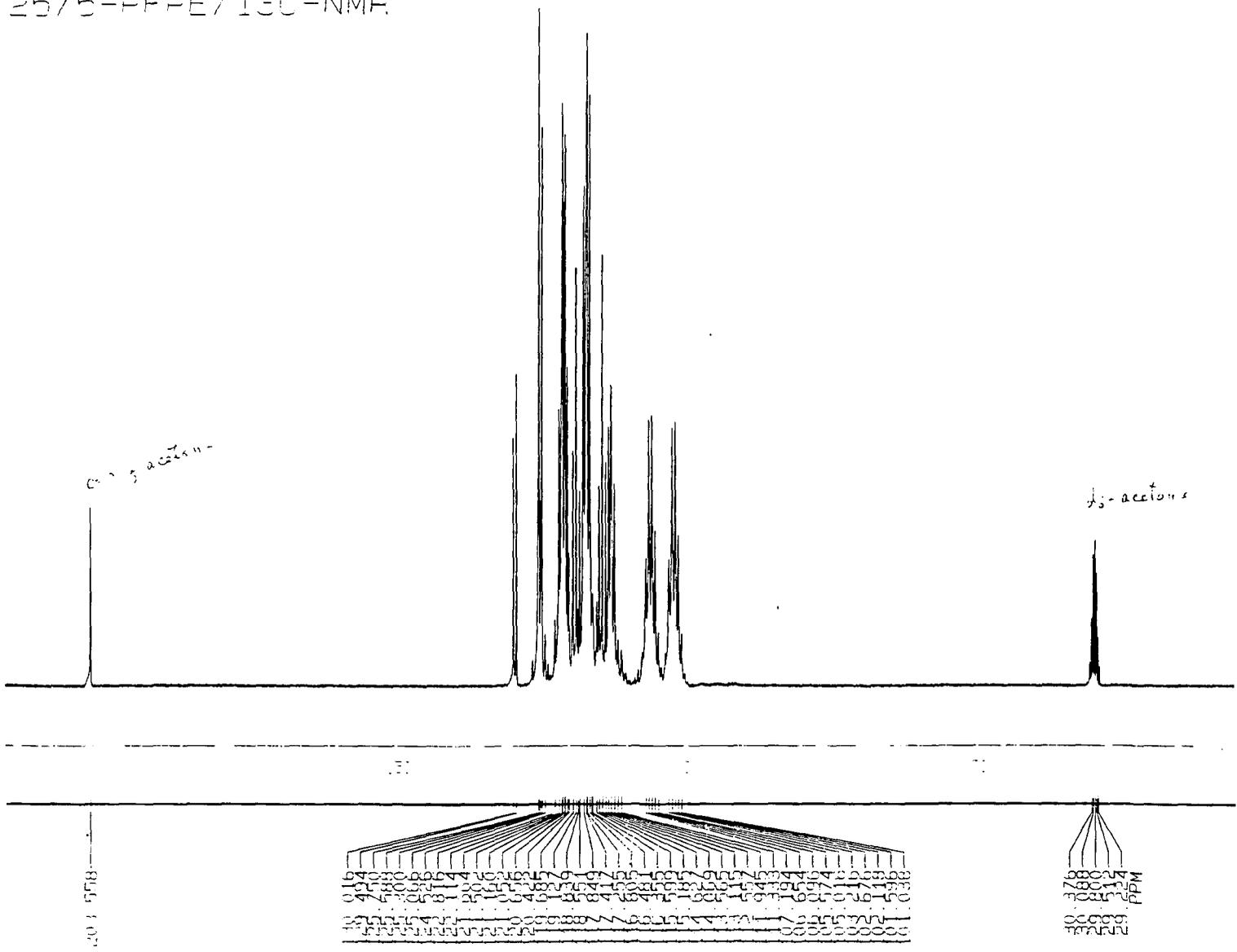


FIGURA 3 - Espectro de RMN de <sup>13</sup>C: FOMBLIN Y-VAC.



PFPE - SINTETIZADO

A figura 5 mostra o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do PFPE sintetizado no IPEN (PF-2).

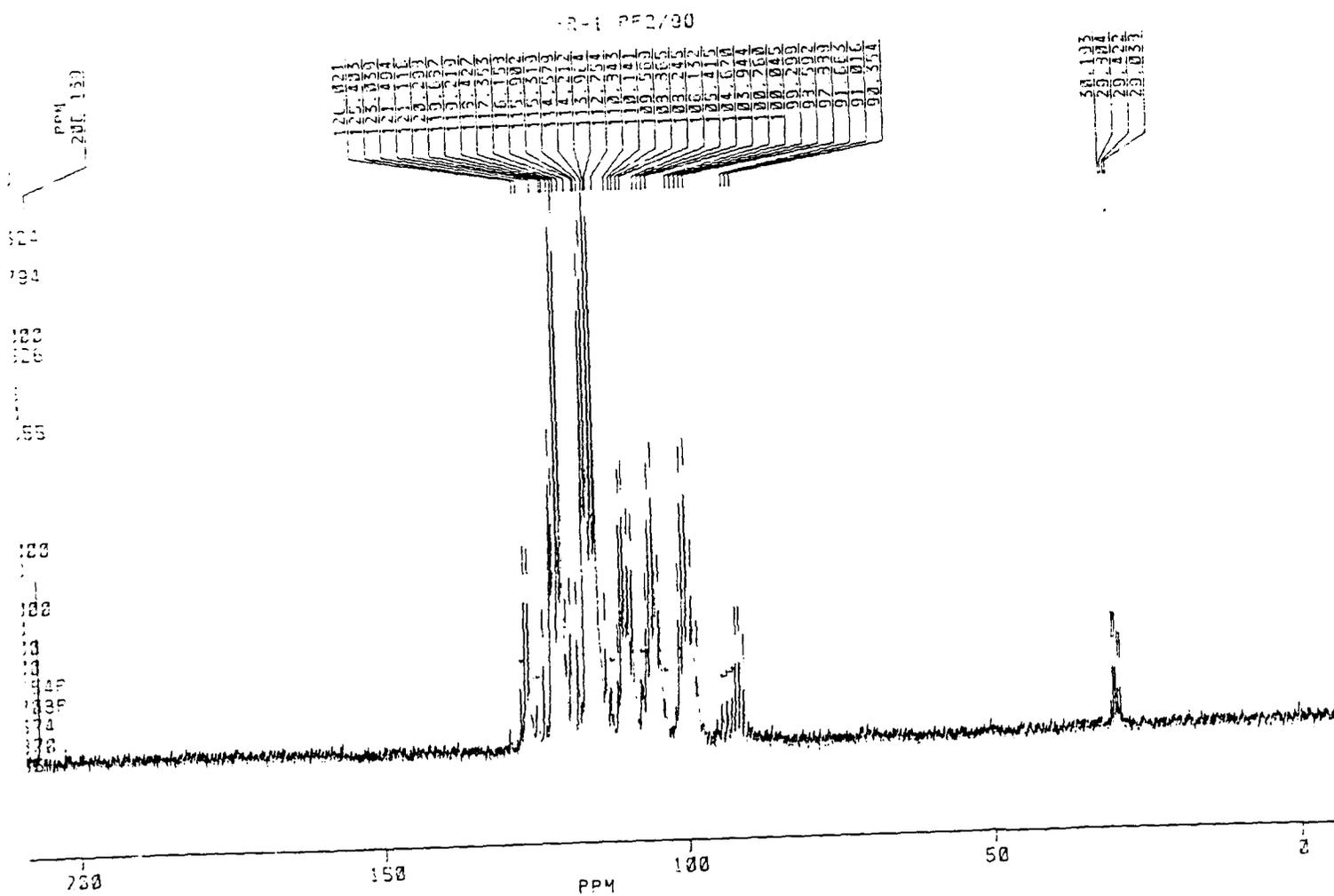


FIGURA 5 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ : PFPE sintetizado no IPEN.

O espectro ampliado com a subtração espectral do solvente (figura 6) possibilita verificar a presença dos picos que caracterizam os diferentes grupos predominantes na estrutura do PFPE. Encontra-se um duplo sexteto à 102,4 ppm ( $J_{CF} = 272$  Hz e  $J_{C-CF} = 36$  Hz) correspondente ao  $C_b$  do FOMBLIN Y-VAC.

Também observa-se um quádruplo dublete no deslocamento igual à 117,2 ppm ( $J_{CF} = 288$  Hz e  $J_{C-CF} = 16$  Hz) correspondente ao  $C_a$  do FOMBLIN e um triplo dublete à 115,5 ppm ( $J_{CF} = 270$  MHz e  $J_{C-CF} = 36$  MHz) correspondente ao  $C_d$ .

As linhas de menor intensidade podem ser associadas aos grupos terminais, às unidades q e a outros grupos que não são predominantes na molécula. Sugerimos um triplete à 118,6 ppm ( $J_{CF} = 288$  Hz) correspondente ao carbono do grupo  $O-CF_2-O$  que pode ser relacionado ao  $C_e$  do FOMBLIN. Também um quarteto à 119,1 ppm ( $J_{CF} = 288$  Hz) está associado ao  $F_2CO-$  que é um dos possíveis grupos terminais. Este grupo terminal correspondente ao  $C_d$ , pode estar ligado à unidade p através do  $CF_2$ , cujo  $\delta = 119,1$  ppm, enquanto que no produto comercial o  $\delta = 118,1$  pode corresponder ao  $CF_3O$  terminal ligado à unidade p através do  $CF$ . Desta forma, poderíamos considerar que o grupo  $CF_3O-$  terminal ligado a unidade q está localizado em um campo mais baixo formando um quarteto à 120,1 ppm ( $J_{CF} = 288$  Hz), correspondente ao  $C_f$ .

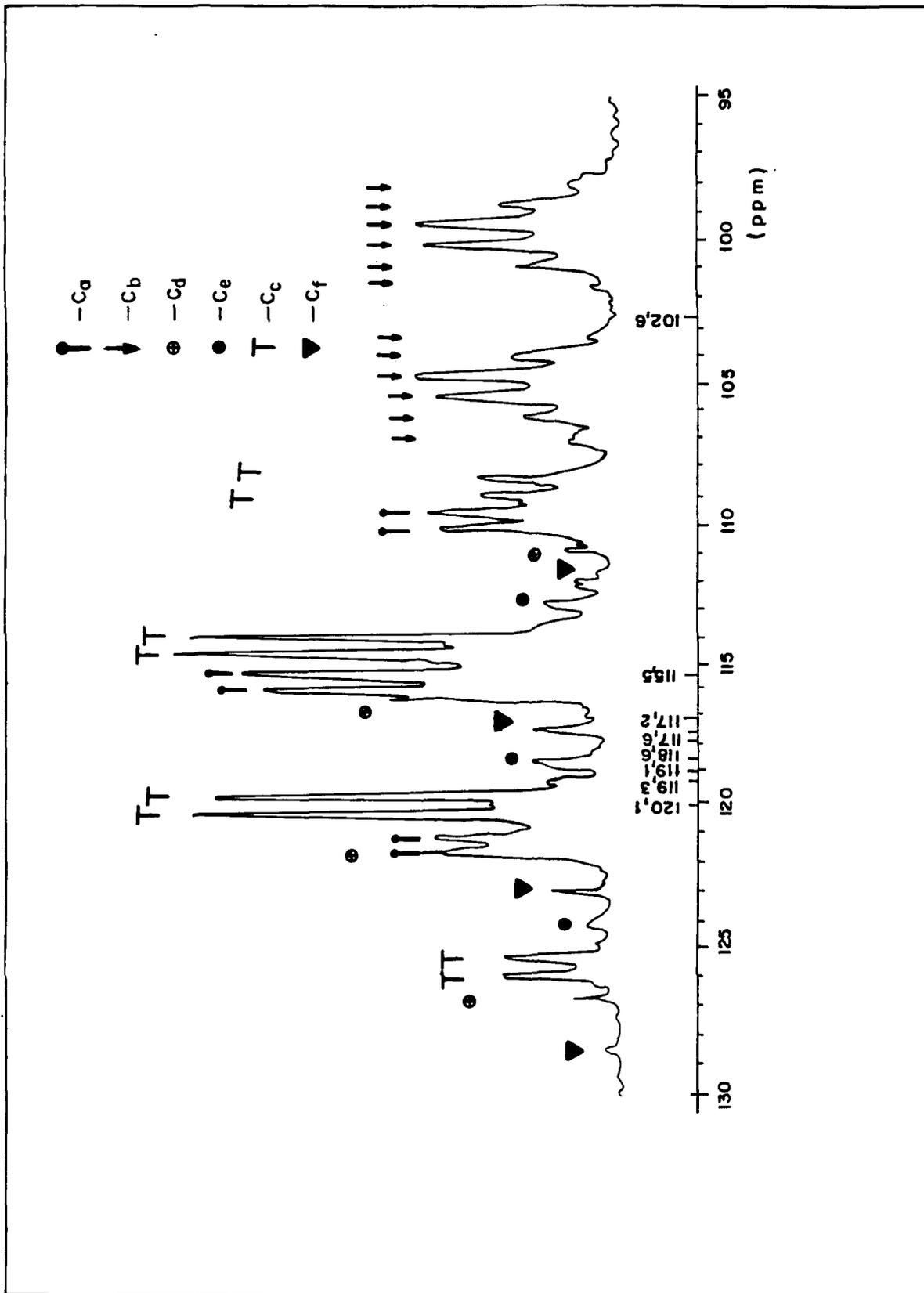


FIGURA 6 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ : PFPE sintetizado no IPEN.

TABELA 1 - Deslocamentos químicos do  $^{13}\text{C}$ .

C	$\delta$ (ppm)			GRUPOS
	COMERCIAL	SINTETIZADO	TIPOS DE BANDAS	
$C_a$	115,8	115,5	TRIP/DUBL.	unidade p $\text{CF}_2$
$C_b$	102,4	102,4	DUPL/SEXT.	" " CF
$C_c$	117,3	117,6	QUART/DUPL.	" " $\text{CF}_3$
$C_d$	118,8	119,1	QUARTETO	$\text{CF}_3\text{O}-(\text{C}_3\text{F}_8\text{O})-$
$C_e$	118,5	118,6	TRIPLETO	$-(\text{CF}_2)_q-$
$C_f$	—	120,1	QUARTETO	$-\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2)-$

A tabela 1 apresenta os principais picos interpretados percebem-se outros picos presentes resultantes das várias combinações entre as unidades p e q, mas de difícil interpretação. O C do grupo ácido que é esperado aparecer em  $\delta > 200$  ppm, não foi observado no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do PFPE sintetizado embora o espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  mostra a presença desse grupo.

### II.3.3 RMN $^{19}\text{F}$

Na apresentação dos dados analíticos da RMN de  $^{19}\text{F}$  os deslocamentos químicos são indicados com valores negativos pois aparecem em frequências menores (campo mais alto) que o  $\text{CCl}_3\text{F}$ , que é usado como referência para o deslocamento zero.

O espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  dos perfluoropoliésteres é

complexo devido à interferência entre átomos de F separados por até 6 ligações covalentes <sup>(14,18)</sup>. As constantes de acoplamento entre os átomos de flúor variam entre 0 e 10 Hz ( $10 > J_{F-F} > 0$ ).

FOMBLIN Y-VAC

Quando uma molécula contém somente átomos de C, F, e O a presença de um átomo de oxigênio etérico, causa um decréscimo de 50 ppm no deslocamento químico dos átomos de flúor vizinhos. Este efeito é semelhante àquele exercido quando um átomo de flúor é introduzido em um grupo, apenas é de menor intensidade.

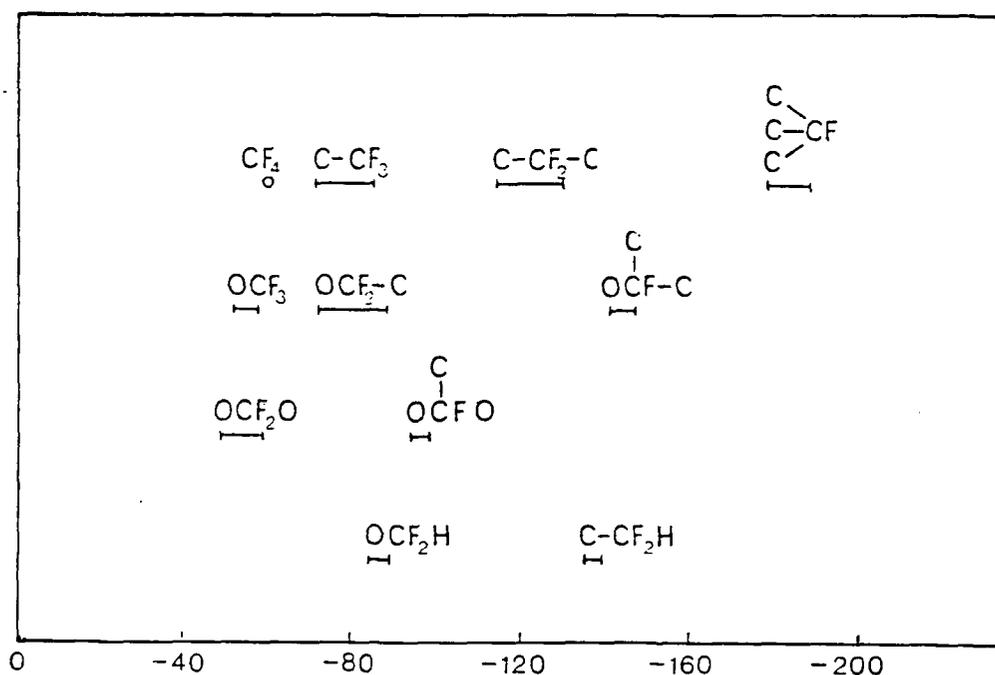


FIGURA 7 - Regiões dos deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de alguns grupos fluorocarbonos.

A figura 7 mostra o intervalo de  $\delta_F$  para os vários grupos encontrados no PFPE<sup>(20)</sup>. O comportamento semelhante dos átomos de flúor e de oxigênio pode ser explicado pela alta eletronegatividade de ambos, que diminuem a nuvem eletrônica do <sup>19</sup>F.

Na obtenção dos espectros o solvente utilizado para o óleo foi o Freon R-113 (CF<sub>2</sub>Cl-CFCl<sub>2</sub>). A figura 7 mostra o espectro de RMN de <sup>19</sup>F do produto comercial FOMBLIN Y-VAC com as respectivas integrações. No alto da figura 8 está o espectro de RMN de <sup>19</sup>F do solvente, que consiste em 2 linhas: dublete à -72,41 ppm (J = 9,2 Hz) do CF<sub>2</sub>Cl- e um triplete a -68,35 ppm (J = 9,2 Hz) do FCCl<sub>2</sub>. A banda que aparece em -82,43 ppm é impureza do solvente.

A interpretação do espectro de RMN de <sup>19</sup>F apresentado na figura 8 será em função da comparação entre os deslocamentos químicos obtidos experimentalmente e os da literatura para o PFPE além das respectivas multiplicidades e intensidades.

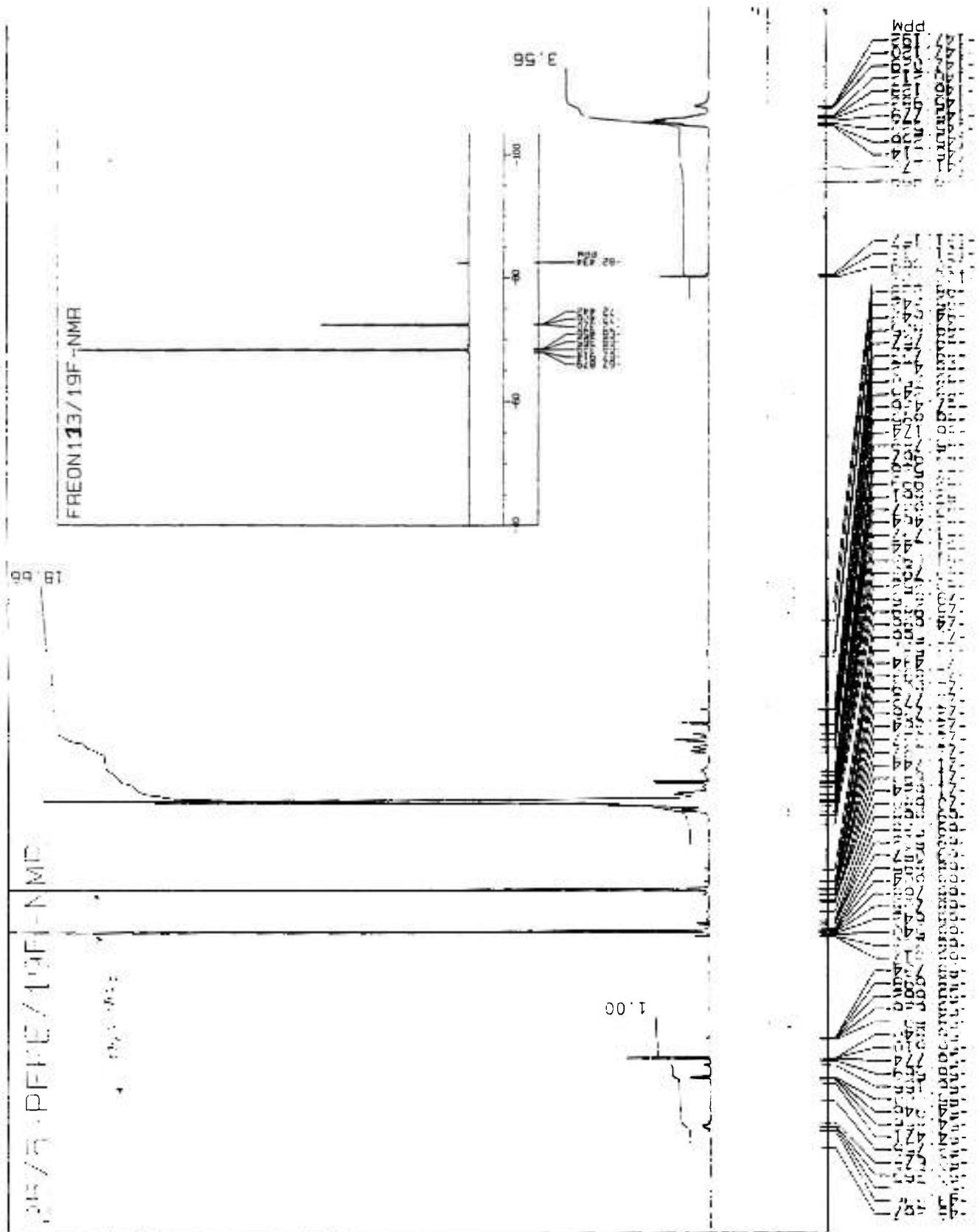


FIGURA 8 - Espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  do FOMBLIN Y-VAC.

Na tabela 2 estão os valores encontrados dos  $\delta_F$  do FOMBLIN Y-VAC, conforme a literatura, associados aos respectivos grupos ligados aos átomos de carbono presentes na estrutura química apresentada na página 20.

TABELA 2 - RMN de  $^{18}F$  do FOMBLIN Y-VAC: deslocamentos químicos dos diferentes grupos.

$\delta$ (ppm)	GRUPOS	TIPO DE CARBONO
-54,9	unidade q	
-55,0	-OCF <sub>2</sub> -	C <sub>a</sub>
-56,2	grupos terminais:	
-56,6	CF <sub>3</sub> -O-	C <sub>d</sub> C <sub>f</sub>
-56,8		
-80,2	unidade p	
-80,8		
-81,1	CF <sub>3</sub> / CF <sub>2</sub>	C <sub>a</sub> C <sub>c</sub>
-81,2		
-81,8		
-85,8	unidades anômalas	
-86,2	O-(CF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -O	
-86,9		
-87,4	CF <sub>3</sub> -(CF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -O	
-88,2		
-88,4	CF <sub>3</sub> O-CF <sub>2</sub> -CF(CF <sub>3</sub> )-	
-89,8		
-130,9	unidade p	
-145,0		
-145,5	-O-CF-C-	
-145,8		C <sub>b</sub>
-147,1	C	

Na região em torno de -55,0 ppm aparecem os picos correspondentes aos grupos O-CF<sub>2</sub>- da unidade q.

Na região próxima a -56 ppm aparece um pico largo em  $\delta$

= -56,2 ppm correspondente ao grupo terminal  $\text{CF}_3\text{O}-$  ligado ao  $-\text{CF}_2\text{O}-$  da unidade p, e um triplete em  $\delta = -56,8$  ppm ( $J_{\text{F-F}} = 9,14$  Hz) correspondente ao  $\text{CF}_3\text{O}-$  ligado ao  $-\text{CF}_2\text{O}-$  da unidade q.

Foi encontrada na literatura apenas uma possibilidade para o pico que aparece no  $\delta = -58,7$  ppm, que é o  $\text{CF}_2\text{O}$  intercalado entre outro  $\text{CF}_2\text{O}$  e um COF. Mas aparece em forma de um quinteto e o produto por ser comercial foi descartada esta possibilidade.

Os grupos  $\text{CF}_2$  e  $\text{CF}_3$ , da unidade p aparecem na região de -80 ppm a -82 ppm. O grupo  $\text{CF}_2$  predominante surge em -81,1 ppm e o grupo  $\text{CF}_3$  predominante em -81,2 ppm.

Entre a região de -85 ppm a -90 ppm são observadas estruturas moleculares de um poliéter, que podem ser consideradas anômalas, tais como  $\text{O}-(\text{CF}_2)_n-$  ( $n = 2$  a  $3$ ) e  $\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$  ( $n = 1$  a  $2$ )<sup>(20)</sup>. Estudos espectroscópicos da estrutura final do poliéter, demonstram que o radical  $\text{CF}_2^\cdot$  pode causar a quebra da ligação C-O para produzir um novo radical perfluoroalquílico o qual introduz novas unidades do tipo  $-(\text{CF}_2)_n$  ( $n = 1$  a  $3$ ) na cadeia do perfluoropoliéter.

Os grupos terminais  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}-$  ( $\delta_{\text{CF}_3} = -88,5$  ppm e  $\delta_{\text{CF}_2} = -89,5$  ppm) e  $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{O}-$  ( $\delta_{\text{CF}_2} = -85,8$  ppm) aparecem nessa região.

A unidade  $-\text{OCF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{OCF}_3$  apresenta picos na região de  $\delta = -130$  ppm correspondente ao  $\text{CF}_2$  central e em torno de  $\delta = -85$  ppm correspondente ao  $\text{CF}_2$  terminal.

A unidade terminal  $\text{CF}_3-\text{CF}_2'-\text{CF}_2''-\text{O}$  apresenta picos na região de  $\delta = -130$  ppm correspondente ao  $\text{CF}_2'$  e em torno de  $\delta = -82$  ppm correspondente ao  $\text{CF}_3$  terminal e ainda em  $\delta = -86$  ppm correspondente ao  $\text{CF}_2''$ . A unidade  $\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}$  também apresenta bandas na região de  $\delta = -89$  ppm correspondente ao  $\text{CF}_2$ . O grupo  $\text{CF}_2$  da unidade p ligado ao  $\text{CF}_3$  terminal é observado em  $\delta = -85,8$  ppm.

Para  $\delta = -130,9$  ppm a literatura<sup>(20)</sup> associa somente 2 tipos de formações anômalas. A primeira possibilidade é o CF ligado a um grupo terminal ácido  $-\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ , a qual é descartada porque o sinal é um singlete e o produto é comercial. A segunda possibilidade é atribuída ao  $\text{CF}_2$  central da seguinte

seqüência:  $O-CF_2-CF_2-CF_2-O$ , também é descartada porque o sinal é um singlete.

Na região de  $-145$  ppm a  $-147,2$  ppm aparecem picos largos onde ocorre o desdobramento do pico principal em vários outros picos com  $J = 9,14$  Hz, correspondentes ao  $-CF-$  da unidade principal  $p$  ( $\delta = -145$  ppm,  $-CF(CF_3)CF_2-$ )<sup>(20)</sup>.

O produto comercial é um perfluoropoliéter com a unidade  $-CF(CF_3)CF_2O-$  predominante onde as unidades  $q$  estão ligadas aos grupos terminais  $CF_3-O-$  e intercaladas entre as unidades  $p$ . Há também unidades anômalas do tipo  $CF_3(CF_2)_n$  ( $n = 1$  a  $2$ ) e  $O-(CF_2)_n-O$  ( $n = 2$  a  $3$ ) presentes na estrutura química, mas a sua frequência é insignificante.

A relação entre as integrações dos grupos terminais  $CF_3O$ , as unidades  $q$ , os grupos anômalos  $CF_3/CF_2$  e as unidades  $p$  são: 1:2:3:22.

#### PFPE - SINTETIZADO

A figura 9 mostra o espectro de RMN de  $^{19}F$  do PFPE sintetizado no IPEN (PF-2).

A tabela 3 mostra os deslocamentos químicos dos vários picos associados às possíveis estruturas dos grupos de flúor existentes na cadeia polimérica do PFPE sintetizado

Pode-se perceber através do espectro de RMN de  $^{19}F$  que a unidade  $p$  é predominante.

É interessante notar que o flúor do grupo ácido  $-COF$  é encontrado por volta de  $\delta = -14$  ppm quando o grupo está ligado diretamente a um éter e por volta de  $\delta = 14$  ou  $26$  ppm quando ligado a um carbono. Por isso não foi observado diretamente no espectro. Mas, quando a unidade  $p$  está ligada ao grupo terminal ácido  $-COF$  são observadas bandas em  $\delta_{CF} \cong -78$  ppm e em  $\delta_{CF_3} \cong -143$  ppm. Comparando-se o espectro de RMN de  $^{19}F$  do produto comercial com o produzido no IPEN observam-se 2 bandas a mais ( $\delta = -75,3$  ppm e  $\delta = -143,8$  ppm) no sintetizado, indicando que o grupo

terminal ácido está ligado à unidade p. Também no espectro do PFPE sintetizado não se observa o singlete em  $\delta = -130,9$  ppm. É interessante notar que as formações anômalas,  $(\text{OCF}_2)_n\text{-O}$  (n = 2 a 3), e  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{-O}$  (n = 1 a 2) também aparecem na estrutura molecular do PFPE produzido no IPEN.

TABELA 3 - RMN de  $^{19}\text{F}$  do PFPE sintetizado: deslocamentos químicos dos diferentes grupos.

$\delta$ (ppm)	GRUPOS	TIPO DE CARBONO
-55,6	unidade q -(OCF <sub>2</sub> )-	C <sub>e</sub>
-56,7 -57,5	grupos terminais CF <sub>3</sub> O-	C <sub>d</sub>
-75,3	-C-C-OCOF   CF <sub>3</sub>	
-80,5 à	unidade p	C <sub>a</sub> e C <sub>c</sub>
-84,5	CF <sub>2</sub> /CF <sub>3</sub>	
-85,0 à	-O-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -O-	
-88,0	-O-CF <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	
-143,8	C-CF-OCOF   C	
-146,1	unidade p CF-	C <sub>b</sub>

No espectro do PFPE sintetizado (figura 9) a integração das bandas correspondentes às unidades q não foi feita pelo equipamento. Portanto, a relação entre os grupos terminais CF<sub>3</sub>O-,

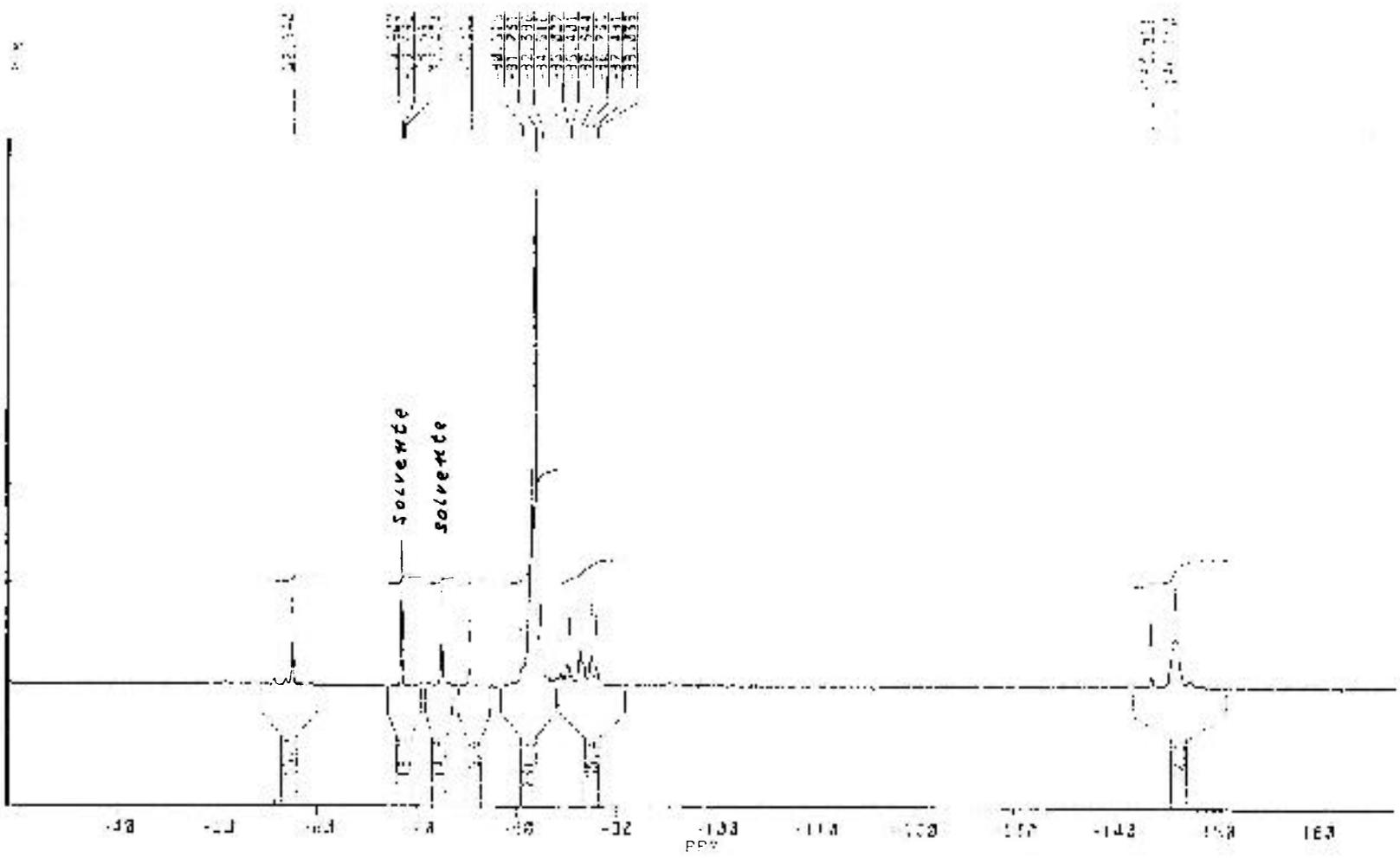


FIGURA 9 - Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  do PFPE sintetizado no IPEN (PF-2).

-COF, grupos anômalos e as unidades p é a seguinte: 1 : 2,5 : 5 : 22,4. Essa relação é a mesma que no comercial. No entanto, a viscosidade do sintetizado é maior que a do comercial. Cabe ressaltar, que o PFPE comercial é um corte proveniente de um fracionamento apresentando uma faixa restrita de pesos moleculares e desta forma os valores estimados pelas integrações aproximam-se dos valores médios para este produto. Enquanto que, o PF-2 é um produto bruto contendo uma ampla faixa de pesos moleculares tornando a estimativa das relações dos vários grupos por integração distante dos valores reais médios.

Observou-se que RMN de  $^{19}\text{F}$  mostra em maiores detalhes a constituição química do PFPE, porque no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  é muito difícil de definir a estrutura química dos grupos não predominantes.

É possível utilizar um estudo mais detalhado da RMN do PFPE para propor mecanismos de reação a partir das estruturas químicas melhores definidas.

De qualquer forma a RMN contribui para avaliar a estrutura química do PFPE produzido, com muito mais detalhes que a espectroscopia por IV.

## II.4 ANÁLISE ELEMENTAR DE C, E F DO PFPE.

### II.4.1 Introdução

Análise elementar, que é a determinação do percentual dos elementos que compõem uma substância, oferece informações que auxiliam o analista a definir a composição química de compostos sintetizados. Através da análise elementar o analista poderá definir a fórmula molecular do composto de interesse. Esta informação juntamente com outras técnicas, como por exemplo a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e infravermelho (IV), revelam a estrutura química do composto.

A análise elementar de C foi realizada na Central Analítica do IQ-USP. A metodologia desenvolvida para determinar a porcentagem de flúor elementar na molécula do PFPE foi baseada no método de Schöniger<sup>(24)</sup>. A porcentagem de O foi obtida por diferença.

### II.4.2 Análise Elementar de F

#### 4.2.1 Introdução

A análise elementar de compostos organofluorados apresenta dificuldades porque as principais características destes compostos são: a extrema estabilidade térmica e a resistência aos ataques químicos. Estas características são oriundas da força de ligação entre o carbono e o flúor<sup>(22)</sup>.

Os principais passos da determinação quantitativa do flúor nos compostos organofluorados são:

- a) decomposição do composto para quebrar a ligação covalente entre o flúor e o carbono;
- b) eliminação dos íons interferentes presentes no meio reacional;
- c) determinação da  $[F^-]$  em solução.

O método mais utilizado para a decomposição destes compostos é o método de Schöniger <sup>(21)</sup>, também chamado de método do frasco de combustão com oxigênio. Este método consiste na oxidação da amostra por combustão, na presença de oxigênio e a absorção dos produtos da combustão por uma solução absorvedora.

São utilizadas como soluções absorvedoras dos produtos de combustão a água ou soluções de variadas concentrações de amônia ou hidróxido de sódio. Também costuma-se utilizar agentes de combustão para facilitar a queima da amostra, tais como: glicose, sacarose, parafina, peróxido de sódio e ácido benzóico <sup>(24)</sup>.

Os produtos de combustão dos compostos organofluorados são o dióxido de carbono e o ácido fluorídrico. O ácido é absorvido imediatamente pela solução que está no interior do frasco e, desta forma, os íons fluoretos presentes são determinados.

Como os vapores quentes do ácido fluorídrico reagem com o vidro borossilicato é indicado realizar esta análise em frascos de quartzo, de polipropileno ou mesmo de polietileno <sup>(22)</sup>, especialmente em determinações microanalíticas.

O PFPE contém em sua estrutura molecular somente os elementos carbono, oxigênio, flúor e eventualmente traços de hidrogênio, portanto não existem quantidades de íons interferentes que mereçam um tratamento especial. Neste caso somente é utilizado um tampão ajustador da força iônica que complexará quaisquer íons polivalentes que poderiam interagir com o fluoreto mesmo que em quantidades muito pequenas.

Para a determinação da  $[F^-]$  em solução foi utilizado o método potenciométrico direto. Este método substituiu, a partir de 1966, com o trabalho de Frant e Ross <sup>(24)</sup>, a enorme variedade de outros métodos espectrofotométricos e titulométricos, como por exemplo, na presença de solução de nitrato de tório com a alizarina sulfonada para detectar o ponto final.

## 4.2.2 Parte Experimental

### *Aparelhagem*

- pH/ milivoltímetro digital (marca ORION) ;
- Eletrodo combinado de vidro para pH tipo Ag/AgCl (marca ORION, modelo 9104);
- Analisador específico para íons (marca ORION modelo SA - 720);
- Eletrodo sensível a fluoretos (marca ORION modelo 94-09);
- Eletrodo de referência Ag/AgCl de junção simples (marca ORION modelo 90-01).

### *Reagentes*

Foram utilizados os seguintes reagentes de grau analítico:

- NaOH (hidróxido de sódio - Merck);
- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (carbonato de sódio - Nuclear);
- [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na] (alaranjado de metila - Reagen);
- NaF (fluoreto de sódio - Nuclear);
- C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O (citrato de sódio dihidratado - Merck);
- NaCl (cloreto de sódio - Merck);
- HCl concentrado (37,0 % v/v - Merck);

### *Soluções*

Foram preparadas as seguintes soluções:

*Solução indicadora de alaranjado de metila* - Foi dissolvido 0,5 g de alaranjado de metila em água quente e após o resfriamento, filtrada e diluída com água até 100 mL.

*Solução padrão de ácido clorídrico 0,1 N -*

- a) solução 0,1 N de HCl: foi pipetado 8,3 mL de HCl concentrado e diluído com água destilada até um volume de 1000 mL em balão volumétrico.
- b) solução padrão primário: foi pesado 0,10-0,11 g, com aproximação de 0,1 mg, de carbonato de sódio tratado a 260-270 °C, durante 30 minutos até massa constante e transferido para um erlenmeyer de 250 mL. Foi adicionado 25 mL de água destilada e duas gotas da solução indicadora de alaranjado de metila.
- c) titulação da solução de HCl: a solução padrão foi titulada com a solução de HCl até o ponto final. Em seguida a solução é fervida por dois minutos para eliminar o CO<sub>2</sub> dissolvido. Quando a cor retornou à original foi então, retitulada, caso contrário, não houve necessidade.

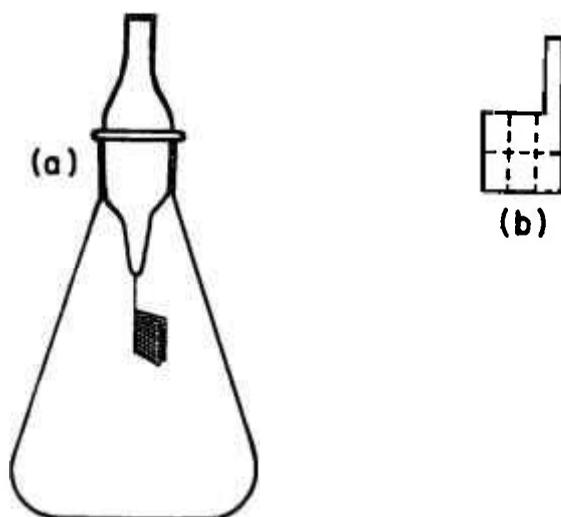
*Solução de hidróxido de sódio 0,1 N -* 4,0 g de NaOH foram diluídos com água destilada em um balão volumétrico de 1000 mL. Foram pipetados 25 mL da solução para um erlenmeyer de 250 mL. O título da solução foi determinado com uma solução padrão de HCl na presença do indicador alaranjado de metila.

*Tampão de ajuste da força iônica total (TAFIT) -* foram dissolvidos 57 mL de ácido acético glacial em 500 mL de água destilada mais 0,3 g de citrato de sódio dihidratado, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O, e 58 g de NaCl. O valor do pH foi ajustado entre 5 e 5,5 com uma solução 5 M de NaOH. O pH foi monitorado, sob agitação constante, com o auxílio do eletrodo de vidro combinado, calibrado e conectado ao medidor de pH. A solução foi transferida para um balão de 1000 mL e completado o volume.

*Soluções padrão de íons fluoreto -* Foram pesados, com aproximação de 0,1 mg, 2,2100 g de fluoreto de sódio anteriormente tratado em estufa à 110 °C durante duas horas e diluído em um balão volumétrico de 1000 mL. Desta solução A, que

contém 1000 ppm de íons fluoreto, foram pipetados 10 mL e diluídos em balão de 1000 mL para obter uma solução B. Desta solução B, que contém 10 ppm de  $F^-$ , 20 mL foram diluídos em um balão volumétrico de 100 mL obtendo-se a solução C, que contém 2 ppm de  $F^-$ . Soluções padrão D e E, que contém, respectivamente, 1 e 0,5 ppm de  $F^-$  foram obtidas diluindo-se 10 e 15 mL da solução B até 100 mL. Todas as soluções padrão de fluoreto foram estocadas em recipientes de polietileno ou polipropileno.

### Metodologia



FIGUA 1 - Arranjo experimental para análise elementar de flúor:  
a) frasco de combustão; b) papel de filtro utilizado para envolver a amostra.

A análise elementar de flúor em PFPE envolve duas etapas: a) decomposição quantitativa pelo método de combustão em sistema fechado; b) determinação quantitativa da  $[F^-]$  em solução. Na combustão quantitativa do PFPE foi utilizado um frasco cônico tipo erlenmeyer, de 500 mL de capacidade, com tampa, na qual foi adaptada uma cesta de platina presa por um fio de platina (Figura 1, a). A amostra é pesada em um papel de filtro que foi cortado e dobrado de forma a manter uma tira sobressalente (figura 1, b). Esta tira tem a função de iniciar a queima sem que a amostra seja atingida pelo fogo antes deste conjunto ser introduzido no frasco e ser fechado. A  $[F^-]$  em solução foi determinada pelo método potenciométrico direto, descrito no capítulo IV, item 2.3.

O procedimento experimental utilizado consiste dos seguintes passos:

- a) Pesou-se cerca de 3,0 mg do óleo com aproximação de 0,001 mg em um papel de filtro cortado de 3 cm por 3 cm;
- b) adicionou-se ao papel junto à amostra cerca de 10 mg de ácido benzóico;
- c) dobrou-se o papel contendo a amostra e o ácido e introduziu-se na cesta de platina;
- d) pipetou-se 20 mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 N no erlenmeyer de 500 mL;
- e) introduziu-se oxigênio no interior do frasco de modo a obter-se uma atmosfera de oxigênio antes da introdução da amostra;
- f) queimou-se o papel saliente e introduziu-se a cesta no interior do frasco, rapidamente, e fechou-se com a própria tampa;
- g) após a queima completa do papel com a amostra, agitou-se o frasco e deixou-se em repouso por 30 min.;
- h) adicionou-se duas gotas de alaranjado de metila e em seguida o ácido clorídrico 0,1 N com uma pipeta até a mudança de coloração;
- i) transferiu-se quantitativamente a solução para um balão volumétrico de 200 mL e completou-se até a marca com água destilada;
- j) retirou-se uma alíquota de 20 mL da solução e em um béquer de

100 mL e adicionou-se 20 mL da solução TAFIT;  
 k) a fem. em mV foi lida com o eletrodo ion seletivo calibrado.

#### 4.2.3 Resultados e Discussão

Inicialmente foi utilizado o FOMBLIN Y-VAC 25/5 com o intuito de verificar a reprodutibilidade e a exatidão do método uma vez que o valor teórico da porcentagem de flúor na composição deste produto é de 68,7 %.

O desenvolvimento da metodologia envolveu o estudo de alguns parâmetros os quais serão discutidos em seguida.

A literatura informa que a utilização de frascos de pyrex implica em um erro menor que 1 % <sup>(22)</sup>, o qual no entanto não é significativo na realização de ensaios preliminares com o objetivo de avaliar a reprodutibilidade e exatidão do método.

Os primeiros ensaios (Tabela 1) foram realizados de modo a avaliar a exatidão do método, como também a influência do catalizador da combustão (ácido benzóico).

TABELA 1 - Análise elementar de flúor pelo método de Schöniger no FOMBLIN Y-VAC.

ÁCIDO BENZÓICO	N <sup>o</sup> DE DETER. (n)	% FLÚOR			E <sub>r</sub> (%)	E <sub>a</sub> (%)
		TEÓRICA (X)	EXPER. - (X)	(S)		
PRESENÇA	04	68,7	40,9	10,0	24,4	40,5
AUSENCIA	05	68,7	38,6	5,35	13,9	43,8

$X$  = valor teórico da porcentagem de flúor para o FOMBLIN Y-VAC;

$\bar{X}$  = valor médio dos resultados experimentais;

$s$  = desvio padrão de  $\bar{X}$ ;

onde:

$$s = \left[ \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N - 1} \right]^{1/2} \quad (1)$$

$E_a$  = erro absoluto obtido através da seguinte equação:

$$E_a = \frac{\bar{X} - X}{X} \times 100 \quad (2)$$

$E_r$  = erro relativo obtido da seguinte maneira:

$$E_r = \frac{s}{\bar{X}} \times 100 \quad (3)$$

O erro absoluto da medida é a diferença percentual média em relação ao valor teórico. É relativo à exatidão dos resultados. O erro relativo é a dispersão percentual média dos resultados experimentais em relação à média encontrada. Indica a precisão dos resultados. <sup>(25)</sup>

As medidas mostram que tanto a exatidão quanto a precisão do método apresentam um erro de 15 a 45 %. Desta forma se iniciou o estudo da influência de cada parâmetro que poderia estar provocando erros elevados. A primeira questão a ser abordada foi a combustão. Na presença do catalizador, ácido benzóico, não se alterou significativamente a reprodutibilidade e a exatidão do método. A segunda questão abordada foi a possibilidade da presença de interferentes desconhecidos ou algum erro de equipamento. Com esse objetivo foi utilizado o método de adição de padrões que permite detectar a existência de interferentes no meio reacional, bem como avalia o desempenho do sistema de análise, que envolve o eletrodo de íon seletivo, o eletrodo de referência e o medidor da

atividade iônica.

*Teste de adição de padrões.*

Este método foi utilizado para detectar a presença de interferentes que pudessem estar modificando as medidas. Um interferente pode ocasionar a diminuição de íons fluoretos livres na solução provocando erros na leitura através, por exemplo, de reações de complexação.

O método consiste em adicionar soluções padrões, com quantidades conhecidas de fluoreto, à solução que contém a amostra a ser analisada.

Preparou-se uma solução de PFPE a ser analisado, conforme o procedimento descrito anteriormente, com a diferença que, após a combustão diluiu-se a solução dos produtos de combustão em um balão de 100 mL. Foram retiradas 4 alíquotas de 20 mL da solução mãe, onde uma delas é a amostra em branco. Nas outras 3 alíquotas foram adicionadas quantidades diferentes da solução padrão de concentração 100 ppm de  $[F^-]$  (Tabela 2).

TABELA 2 - Teste de adição de padrões: preparo de soluções.

ALÍQUOTA	VOLUME (mL)		VOLUME FINAL (mL)	$[F^-]$ (ppm)
	SOL. MÃE	SOL. PADRÃO (ppm)		
1	20	—	50	—
2	20	5	50	10
3	20	10	50	20
4	20	20	50	40

Em seguida, foram adicionados 20 mL da solução TAFIT a 20 mL de cada uma das 4 solução em um béquer e a leitura da f.e.m.

foi realizada com o eletrodo de íon seletivo. A curva da concentração de fluoretos adicionada à solução mãe *versus* a concentração em ppm lida no aparelho (Figura 1) é linear comprovando que não há interferentes e que o aparelho está reproduzindo eficientemente as medidas.

Na intersecção da reta com a ordenada o valor corresponde à concentração de fluoretos da solução mãe. Assim, verificou-se que as medidas obtidas por essa metodologia reproduzem quantitativamente as  $[F^-]$  em solução. Portanto, conclui-se que a falta de exatidão e de precisão do método é consequência da combustão incompleta ou da absorção incompleta dos produtos de combustão, pela solução absorvedora.

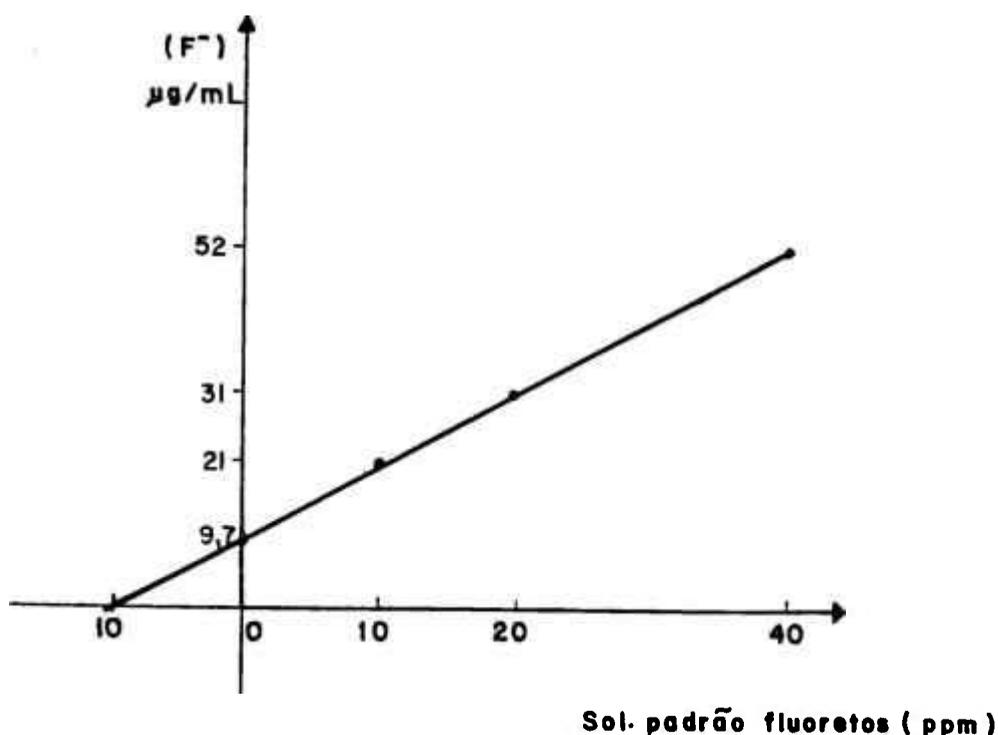


FIGURA 2 - Teste de adição de padrões: ausência de interferentes e metodologia reprodutiva.

Para observar a eficiência de absorção dos produtos da combustão, em função do tempo, foram realizados 3 experimentos com FOMBLIN Y-VAC, na ausência de ácido benzóico, onde o tempo de repouso da solução, após a combustão da amostra, variou de 30 a 120 minutos. Os resultados (Tabela 3) revelaram que a variação do tempo de absorção, após a combustão não melhora a precisão e nem a exatidão do método.

TABELA 3 - Influência do tempo de absorção na determinação da porcentagem de flúor no FOMBLIN Y-VAC

TEMPO (min)	N <sup>o</sup> DE DETER (n)	% FLÚOR			E <sub>r</sub> (%)	E <sub>a</sub> (%)
		TEÓRICA (X)	EXPERIM. (X)	(S)		
30	04	68,7	39,5	9,99	25,3	42,5
60	03	68,7	47,2	4,09	8,67	31,3
120	03	68,7	36,9	4,69	12,7	46,3

Com a eliminação das dúvidas quanto a interferentes e quanto à eficiência da absorção dos produtos de combustão, foi testada a eficiência da combustão que pode ser incompleta mesmo na presença de ácido benzóico.

Foi feita a mudança no papel de filtro isento de cinzas que envolvia a amostra substituindo o papel especial para análise, (TISSUE - paper for calorimeter, 3600 cal/g, Japão), por um papel de filtro analítico, também sem cinzas (WHATMAN Filter Paper - Ashless, 0,01 %), mas mais espesso. Observou-se que durante a queima o papel produziu uma chama muito mais intensa.

Inicialmente foram feitos experimentos com 2 tipos de frascos, pyrex e polipropileno, utilizando o FOMBLIN Y-VAC 25/5. Em seguida aplicamos o método no PFPE sintetizado. A metodologia analítica não sofreu modificações, exceto a troca do papel e a utilização permanente do catalizador.

TABELA 4 - Determinação de flúor pelo método de Schöniger: influência do tipo de frasco e da eficiência da combustão.

ÓLEO	TIPO DE FRASCO	N <sup>o</sup> DE DETER. (n)	% FLÚOR			E <sub>r</sub> (%)	E <sub>a</sub> (%)
			TEÓRICA (X)	EXPER. (X)	(S)		
FOMBLIN Y-VAC	PYREX	08	68,7	62,0	5,87	9,47	9,75
25/5	PP	06	68,7	69,4	5,16	7,44	1,02
PFPE	PP	05	—	63,8	1,64	2,58	—

Os resultados experimentais (tabela 4) mostram que a etapa de combustão é crítica neste método. Com uma chama mais intensa o E<sub>a</sub> foi de 1,02 % embora o E<sub>r</sub> de 7,44 é considerado elevado para um método analítico. Outro aspecto importante notado foi a variação dos resultados em função dos tipos de frasco utilizados. É conveniente utilizar frasco de polipropileno ao invés de pyrex, pois melhorou tanto a exatidão quanto a precisão do método.

Pode-se verificar também que o mesmo método aplicado aos dois compostos FOMBLIN e PFPE bruto, resulta em diferentes erros relativos o que induz a concluir-se que o método não é adequado a compostos perfluoropoliéteres.

#### 4.2.4 Conclusão

O método Schöniger empregado para determinação de flúor elementar em perfluoropoliéteres é mais eficiente quando se utiliza um frasco de combustão de polipropileno (tabela 4) e quando na presença de um catalizador para a combustão (tabela 1). Este método não é adequado para determinar a porcentagem de flúor em perfluoropoliéteres, porque a etapa da combustão é crítica e não encontrou-se condições suficientes para promover uma combustão completa e portanto quantitativa.

Existem outros métodos, para determinar a porcentagem de flúor em compostos orgânicos fluorados, que devem ser testados como o método da bomba de Parr <sup>(26)</sup>. Este método consiste na fusão da amostra na presença de peróxido de sódio,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , em um sistema fechado.

#### II.4.3 Análise Elementar de C do PFPE

As unidades repetitivas componentes dos perfluoropoliéteres sintetizados a partir da reação fotoquímica do hexafluoropropeno com o oxigênio tem a estrutura química mais provável igual a  $(-\text{C}_3\text{F}_8\text{O}-)_n$ , comprovada pelo estudo dos dados do infravermelho, RMN bem como através de reações <sup>(27)</sup>.

A análise elementar de carbono foi obtida instrumentalmente na Central analítica do IQ-USP. Os valores encontrados para o PFPE comercial e o sintetizado no IPEN são apresentados na tabela 5.

A porcentagem de O na molécula foi obtida pela diferença entre 100% e a soma da porcentagem de C com a porcentagem de F.

A tabela 5 apresenta as porcentagens de C, F e O calculadas para o FOMBLIN Y-VAC e as obtidas experimentalmente tanto para o PFPE comercial como para o sintetizado.

TABELA 5 - Composição química do PFPE comercial e do sintetizado.

	% CALCULADA			% EXPERIMENTAL*		
	C	F	O	C	F	O
FOMBLIN Y-VAC	21,69	68,67	9,64	21,13	69,4	9,46
PFPE	-	-	-	21,26	63,8	14,9

\* a % de F foi obtida pelo método de Schöniger como descrito no item 4.2, enquanto que a % de O foi obtida por diferença.

As unidades repetitivas principais nos perfluoropoliéteres sintetizados a partir da reação fotoquímica do hexafluoropropeno com o oxigênio são as unidades  $-(C_3F_6O)^-$ <sup>(27)</sup>.

Os valores da análise elementar sugerem a seguinte fórmula molecular para o PFPE sintetizado:  $-(C_3F_6O_{1,5})_n-$ . Isto indica que a cada 2 unidades p há um grupo peróxido ao invés de etérico, o que não pode ocorrer por 2 motivos principais:

1°) o PFPE foi sintetizado com uma lâmpada de alta pressão de Hg e não é esperada a presença de grupos peróxidos no produto final;

2°) a análise iodométrica dos grupos peróxidos indica que a cada 30 unidades p surge um grupo peróxido.

## II.5 - CONCLUSÃO

A espectroscopia de IV e RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{19}\text{F}$  mostrou que o composto sintetizado é um perfluoropoliéter, contendo grupos terminais ácidos do tipo  $-\text{COF}$ . Ficou também determinado que a unidade repetitiva principal é a unidade p,  $\text{C}_3\text{F}_8\text{O}$  tanto para o PFPE comercial quanto para o sintetizado.

Através da RMN de  $^{19}\text{F}$  estimou-se que a relação q / p é de 0,09 para o PFPE comercial, enquanto que para o sintetizado não foi possível determinar pois não foi feita a integração dos picos.

Verificou-se que além dos grupos conhecidos, p e q estão presentes na estrutura do PFPE comercial e do sintetizado grupos anômalos do tipo  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$  ( $n = 1$  a  $2$ ) e  $\text{O}(\text{CF}_2)_n-\text{O}$  ( $n = 2$  a  $3$ ). É interessante observar que a quantidade relativa destes grupos é superior a dos grupos q, conforme a relação das integrações, e na literatura estes grupos não aparecem como constituintes da fórmula química do FOMBLIN. Desta forma, sugere-se serem moléculas anômalas de baixo peso molecular misturadas que não fazem parte da estrutura do PFPE.

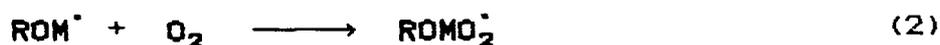
Através da análise elementar de F, C e O estimou-se uma fórmula molecular para o FOMBLIN que é  $(\text{C}_3\text{F}_8\text{O}_{1,003})_n$ , enquanto que não foi possível definir a fórmula molecular da unidade p para o PFPE sintetizado.

### III - GRUPOS PERÓXIDOS: ANÁLISE E TRATAMENTO

#### III.1 - INTRODUÇÃO

O perfluoropoliéter comercial é um copolímero perfluorado constituído predominantemente de unidades etéricas,  $-C_2F_6O-$ , que se repetem. Entretanto, durante a síntese do perfluoropoliéter, ocorre a formação de grupos peróxidos intercalados ao longo da cadeia polimérica. A presença desses grupos peróxidos na estrutura molecular dos perfluoropoliéteres comprometem sua estabilidade térmica e química. Quanto maior a proporção de ligações peroxídicas com relação às etéricas, maior será a instabilidade térmica e química dos produtos.

A formação desses grupos, que envolve a participação do oxigénio, ocorre através de um mecanismo de reações em cadeia, como descrito no Capítulo I, item 3. As principais reações responsáveis pela formação desses grupos são as seguintes:



onde M representa o monómero HFP e R representa grupos perfluoroalquílicos. As reações 1, 2 e 3 são reações de propagação. A reação 4 é uma reação de terminação. O conteúdo relativo entre esses grupos na cadeia polimérica varia conforme as condições de

síntese.

Segundo Sianesi et alii <sup>(10)</sup> o conteúdo de peróxido formado no perfluoropoliéter varia linearmente com a relação entre a concentração do monômero e o inverso da raiz quadrada da intensidade da radiação UV, segundo a equação empírica abaixo:

$$\frac{[\text{peróxido}]}{[\text{PFPE}]} = K \frac{[\text{C}_3\text{F}_8]}{I^{1/2}} \quad (5)$$

onde K é uma constante, que relaciona as constantes de velocidade das reações envolvidas e I é a intensidade da radiação UV.

É sabido que a radiação UV necessária para induzir a degradação dos grupos peróxidos deve ter comprimento de onda maior que 300 nm <sup>(19)</sup>. Quando é utilizada uma lâmpada de UV de baixa pressão de vapor de mercúrio, que pode ser considerada como uma fonte monocromática, emitindo radiações com comprimentos de onda igual a 254 nm, os grupos peróxidos formados não são destruídos. Portanto, são observados produtos poliméricos de fórmula  $-(\text{MO}_x)_n-$ , onde x é praticamente 2. Com este tipo de lâmpada são formados produtos que contém, praticamente, só grupos peróxidos. Entretanto, quando se utiliza uma lâmpada UV de média pressão de vapor de mercúrio, cujo espectro de radiações varia entre 200 nm e 600 nm, os grupos peróxidos são destruídos e os produtos formados apresentam uma estrutura,  $-(\text{MO}_x)_n-$ , onde  $2 > x > 1$ , com um alto conteúdo de peróxidos. A lâmpada UV de alta pressão de vapor de mercúrio, que difere da lâmpada UV de média pressão apenas nas intensidades das bandas, induz a formação de perfluoropoliéter que contém a fórmula  $-(\text{MO})_n-$ , onde o conteúdo de grupos peróxidos é insignificante. Radiações com comprimentos de onda igual a 254 nm promovem as reações de polimerização.

destroem os grupos peróxidos em maior proporção.

Como no IPEN o perfluoropoliéter foi obtido através

da fotooxidação do HFP, na fase condensada a  $-60^{\circ}\text{C}$ , induzida por raios UV provenientes de uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio (Hanau TQ 150,  $\lambda = 200-600\text{ nm}$ ), é esperada a formação de poucos grupos peróxidos intercalados na estrutura molecular. Esses grupos peróxidos foram quantificados por iodometria.

### III.2 - DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE PERÓXIDO

#### III.2.1 - Introdução

Os peróxidos são facilmente determinados devido às suas propriedades oxidativas. Entretanto é interessante notar que sua redutibilidade varia amplamente. Há peróxidos orgânicos que reagem violentamente enquanto outros são estáveis e somente são reduzidos com reagentes vigorosos e em condições drásticas.

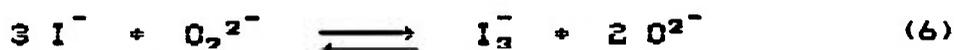
Dentre os vários métodos sugeridos pela literatura<sup>(28)</sup> para quantificar peróxidos orgânicos, o método iodométrico é o mais empregado devido à diversidade de condições em que a reação de oxi-redução pode ocorrer. Desta forma, este método pode analisar uma variedade de peróxidos orgânicos com diferentes reatividades e solubilidades.

A maioria dos métodos iodométricos, para compostos orgânicos, envolve a reação entre o íon iodeto,  $\text{I}^-$ , e o peróxido, em uma solução que contém o solvente mais adequado para cada tipo de composto a ser analisado, na presença ou na ausência de ácidos minerais. O iodo,  $\text{I}_2$ , liberado na reação com o peróxido orgânico pode ser quantificado por titulometria ou colorimetricamente.

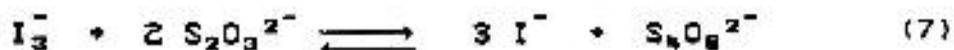
Nozaki<sup>(29)</sup>, analisando alguns peróxidos orgânicos na presença de anidrido acético,  $(\text{C}_2\text{CO})_2\text{O}$ , e na ausência de ácidos, mostrou algumas vantagens desse solvente com relação aos outros mais utilizados. Na presença de ácido acético a análise deve ser realizada em atmosfera de nitrogênio<sup>(30)</sup> ou de dióxido de carbono

<sup>(91)</sup>, porque o oxigênio do ar oxida rapidamente o iodeto,  $I^-$ , em meio ácido. Na presença de álcool isto não ocorre, mas a liberação de iodo,  $I_2$ , é lenta e há a necessidade de aquecimento <sup>(92)</sup>. A acetona reage com o iodeto na presença de água <sup>(92,99)</sup>. Outros solventes são descartados porque geram reações secundárias desfavoráveis ou ocasionam baixa solubilidade dos reagentes. O anidrido acético é um bom solvente tanto para os peróxidos como para os iodetos de sódio e potássio,  $NaI$  e  $KI$ , porque: a) não reage com o iodo; b) a reação pode ser feita na presença de ar e; c) a reação de oxi-redução entre iodeto e o peróxido é rápida.

Na titulação iodométrica a reação de oxi-redução responsável pela produção dos íons triiodeto,  $I_3^-$ , é a seguinte:



e a reação de titulação do íon triiodeto, com o tiosulfato de sódio é:



A quantificação dos grupos peróxidos em amostras de perfluoropoliéter bruto, sintetizado no IPEN, foi realizada pelo método de titulação iodométrica, na presença de anidrido acético, conforme o procedimento descrito no próximo segmento.

### III.2.2 - Parte Experimental

#### 2.2.1 Reagentes.

Os fluorocarbonos são os melhores solventes para o perfluoropoliéter. Esta classe de compostos, R-xyz, apresenta nomenclatura própria onde:

- z = número de átomos de F
- y = número de átomos de H - 1
- x = número de átomos de C + 1

Todos os outros átomos requeridos pelas leis químicas são átomos de cloro. Quando x = 0, x é omitido e o fluorocarbono é representado apenas por 2 números, R-zy.

Como solvente para o perfluoropoliéter foi utilizado o Freon R-113 (CF<sub>2</sub>Cl-CFCl<sub>2</sub>), da Du Pont.

Os outros reagentes químicos utilizados, de grau analítico, foram os seguintes:

- KI (iodeto de potássio - CAAL);
- Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O (tiosulfato de sódio - Berzog);
- KIO<sub>3</sub> (iodato de potássio);
- amido solúvel (CAAL);
- (C<sub>2</sub>CO)<sub>2</sub>O 97% (anidrido acético - Merck);
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (d = 1,77g/mL), 95-98% - Merck);

A ausência de iodato no iodeto de potássio, KI, foi observada adicionando-se H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A presença de iodato também oxida o íon iodeto, I<sup>-</sup>, em meio ácido, formando iodo, I<sub>2</sub>, conforme a reação 8.



### 2.2.2 Soluções

Foram preparadas as seguintes soluções:

*Solução indicadora de amido* - Foi feita uma pasta de 1 g de amido solúvel com 2-3 g de iodeto de potássio em um pouco de água. Foi, em seguida, adicionado 100 mL de água fervente, aos poucos e, mantido o aquecimento até que a solução ficou clara. Essa solução foi transferida, após esfriar, para um frasco de vidro com tampa esmerilhada.

*Solução de ácido sulfúrico, 1 M* - Foram utilizados 55,4 mL de ácido sulfúrico concentrado ( $d = 1.77 \text{ g/mL}$ ) para um litro de solução. A diluição foi feita em um balão volumétrico.

*Solução padrão de tiosulfato de sódio, 0,1N.* - Foram dissolvidos 25 g de tiosulfato de sódio em 1000 mL de água destilada, previamente fervida e depois esfriada. Adicionadas 3 gotas de clorofórmio. Para a padronização, foi pesado cerca de 1,5 g, com aproximação de 0,1 mg, do padrão primário (iodato de potássio seco a  $180^{\circ}\text{C}$  até massa constante), transferido para um balão volumétrico de 500 mL e diluído até a marca. Essa solução foi homogeneizada e 50 mL foram pipetados em um erlenmeyer de 500 mL, com tampa esmerilhada. 2 g de iodeto de potássio e 10 mL de ácido sulfúrico 1 M foram adicionados e, após 5 min., foi titulada com tiosulfato 0,1 N até a cor amarelo pálido. Em seguida, 5 mL da solução indicadora de amido foram adicionados e a titulação continuou até o desaparecimento da cor azul.

### 2.2.3 Procedimentos

Sianesi et alii <sup>(49)</sup> sugerem o seguinte procedimento para determinar o conteúdo de peróxidos em perfluoropoliéteres:

*Procedimento I:*

- a) Foram dissolvidos 0,2 g de PFPE, pesadas anteriormente com aproximação de 0,1 mg, com 5 mL de Freon R-113, em um erlenmeyer

de 100 mL com tampa esmerilhada.

- b) Foram adicionados 20 mL de anidrido acético e 2 g de iodeto de potássio e agitados vigorosamente por alguns minutos.
- c) Titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1N.

Dos 10 experimentos realizados com o procedimento descrito acima, não foi possível obter resultados satisfatórios. No entanto, foram observados os seguintes fatos que conduziram a mudanças experimentais:

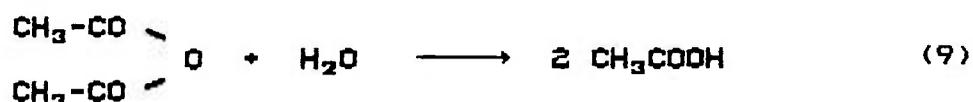
a) O Freon R-113, o óleo PFPE e o anidrido acético formam um sistema de duas fases. A solução que contém os compostos fluorados (óleo e solvente) permanecem na parte inferior devido à maior densidade destes compostos. Portanto, durante a análise, é necessário agitar frequentemente a mistura. Logo após a adição do iodeto de potássio, por exemplo, é necessário agitar-se o sistema permitindo que ele solubilize no anidrido acético.

b) Foi observada uma coloração amarelo forte na fase inferior do sistema. Esta foi uma evidência da formação do íon triiodeto pela reação dos grupos peróxidos com o iodeto de potássio adicionado ao meio reacional. Os íons triiodetos formados mantêm-se na fase fluorada. No início da titulação, com a adição de poucas gotas da solução titulante a intensidade da cor diminuiu bruscamente. A fase inferior adquiriu um tom amarelado fraco, que não desapareceu com a adição de mais titulante, inviabilizando a verificação do ponto final.

Siggia e Hanna<sup>(28)</sup> relataram em seus experimentos que a reação entre o tiosulfato de sódio e o íon triiodeto é muito mais lenta em soluções com concentrações de água inferiores à 10%. Sugerem então que, quando o volume da solução titulante adicionado não for razoavelmente grande, a solução contendo a amostra deve ser diluída anteriormente com água.

O anidrido acético em meio aquoso se hidroliza

produzindo ácido acético:



portanto, aumenta a velocidade da reação de formação do iodo:



Nas análises dos grupos peróxidos, presentes no perfluoropoliéter sintetizado no IPEN, as quantidades de titulante adicionadas não chegam a 4 mL, indicando que a solução de tiosulfato de sódio é muito concentrada para essas amostras e que a solução contendo a amostra deve ser diluída antes da titulação.

Nozak <sup>(20)</sup> sugere a adição de clorofórmio no meio reacional quando a amostra contém polímeros insolúveis em água. O clorofórmio tem a função de extrair o iodo <sup>(94)</sup> formado na fase organofluorada facilitando a sua solubilidade no meio aquoso. Desta forma, muitas vezes, é também utilizado como indicador do ponto final da titulação do iodo. O íon triiodeto é muito mais solúvel no clorofórmio do que em água e apresenta uma coloração típica mesmo em baixas concentrações.

Considerando os aspectos acima discutidos, o Procedimento I foi alterado com o objetivo de contornar os problemas encontrados. Assim o procedimento experimental estabelecido para determinar o conteúdo peróxido no PFPE foi o seguinte:

#### *Procedimento II*

- a) Foi pesado cerca de 0,2 g, com aproximação de 0,1 mg, e transferido para um erlenmeyer de 250 mL com tampa;

- b) dissolveu-se a amostra com 5 mL de Freon R -113;
- c) adicionou-se 15 mL de anidrido acético e 2 g de iodeto de potássio e, após agitar deixou-se em repouso por 15 minutos;
- d) foram adicionados 5 ml de clorofórmio e em seguida 70 mL de água destilada e agitou-se vigorosamente antes de iniciar a titulação;
- f) titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,01N agitou-se o frasco com a tampa a cada adição do titulante até a coloração do iodo desaparecer.

### III.2.3 - Resultados e Discussão

Conforme o Procedimento II descrito anteriormente, foram analisadas 7 amostras, da mesma partida de perfluoropoliéter sintetizado no IPEN.

Os valores de oxigênio ativos apresentados na tabela 1 foram calculados pela equação 13, obtida através dos passos relatados abaixo.

Conforme as reações 7 e 8, o número de equivalentes-grama gasto da solução titulante de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  é igual ao número de íons triiodeto como também ao número de equivalentes-grama do peróxido em solução, que é calculado conforme a equação 11:

$$N^{\circ} E_{\text{OO}} = \frac{N \times v \text{ (mL)}}{1000} \quad (11)$$

N = concentração da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (normalidade);

v = volume da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  usado na titulação do iodo em mL;

A massa de peróxido na amostra é calculada em gramas da seguinte forma:

$$m_{OO} = \frac{16 \times N \times v \text{ (mL)}}{1000} \quad (12)$$

$m_{OO}$  = massa de peróxido encontrada na amostra.

O número de oxigênios ativos por unidade de  $C_3F_8$  é calculado através da equação 13:

$$N^{\circ} \text{ OO}/C_3F_8 = \frac{N \times v \text{ (mL)} \times 182}{1000 \times m_{(a)} \times 2} \quad (13)$$

$m_{(a)}$  = massa da amostra em gramas;

mol  $C_3F_8O_2$  = 182 g.

Os resultados experimentais da tabela 1 a seguir apresentam os seguintes parâmetros estatísticos (foram calculados conforme as equações apresentadas no capítulo III, item 2):

a) valor médio,  $\bar{X} = 0,0327$

b) desvio padrão de  $\bar{X}$ ,  $s = 9,48 \times 10^{-4}$

c) erro relativo,  $Er = 2,90 \%$

TABELA 1- Conteúdo de peróxidos no perfluoropoliéter bruto sintetizado no IPEN.

N <sup>o</sup> DO EXPERIMENTO	VOL. DE Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> * (ml)	N <sup>o</sup> DE OXIGÊNIOS ATIVOS
1	7,72	0,0326
2	7,79	0,0317
3	7,42	0,0338
4	7,55	0,0340
5	7,34	0,0330
6	7,60	0,0325
7	9,11	0,0316

Título da solução de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,0102N

Este método apresentou um erro de 2,90% e se mostra excelente na determinação dos grupos peróxidos em perfluoropoliéteres brutos.

#### III.2.4 - Conclusão

O conteúdo de peróxidos determinado por esse método é expresso em número de grupos peróxidos, ou oxigênios ativos por unidade de C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>. Este valor determina a frequência de ocorrência do grupo peróxido na cadeia polimérica do perfluoropoliéter. Assim, a amostra analisada contém, em média, um grupo peróxido a cada 30 unidades C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>. Isto indica, também, que o polímero sintetizado apresenta a seguinte fórmula química  $-(C_3F_6O_{1,03})_n-$  com  $x \cong 1$ , o que é coerente com as condições de sua síntese, porque foi utilizada uma fonte de radiação UV de alta pressão de vapor de mercúrio, com comprimentos de onda que chegam até 600 nm, favorecendo a degradação completa dos peróxidos formados durante a fotooxidação.

### III.3 - TRATAMENTO DO PERFLUOROPOLIÉTER

A presença de grupos peróxidos na cadeia polimérica dos perfluoropoliéteres torna-os muito instáveis e quimicamente reativos. Esta instabilidade é proporcional à concentração dos grupos peróxidos presentes nas moléculas. Portanto, esses grupos devem ser convertidos em produtos estáveis através de um tratamento que consiste em remover as ligações peroxidicas. São citados na literatura dois tipos de tratamento <sup>(9,10)</sup>:

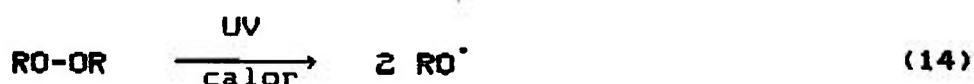
a) irradiação do perfluoropoliéter com radiação proveniente de uma lâmpada de média ou alta pressão de vapor de mercúrio ( $\lambda > 300$  nm), durante aproximadamente 8 horas.

b) aquecimento do PFPE acima de 200 °C, ocasionando a decomposição dos peróxidos.

O mecanismo de decomposição de grupos peróxidos, proposto por Sianesi et alii <sup>(9)</sup>, envolve várias etapas que serão descritas abaixo com reações, onde R representa os grupos perfluoroalquílicos.

#### *Iniciação*

A decomposição se inicia com uma clivagem homolítica da ligação -O-O- sob a ação da radiação UV de alta intensidade ou do calor (reação 14), com a formação de radicais prefluoroalcóxidos, RO<sup>•</sup>.



### *Fragmentação do Radical Perfluoroalcóxido RO<sup>•</sup>*

Os radicais perfluoroalcóxidos, RO<sup>•</sup>, sofrem fragmentação através de uma cisão da ligação β (reações 15, 16 e 17):



formando os compostos CF<sub>2</sub>O e CF<sub>3</sub>CFO, que apresentam caráter ácido, e radicais perfluoroalquílicos, R<sup>•</sup>.

### *Homólise Induzida*

Os radicais perfluoroalquílicos, R<sup>•</sup> podem também induzir a homólise de ligações peroxídicas:



### *Terminação*

A reação de terminação do mecanismo de degradação dos grupos peróxidos ocorre entre 2 radicais perfluoroalquílicos:



Portanto, os grupos peróxidos formados na síntese são

decompostos pela ação direta da radiação UV ou do calor e em seguida também pela indução homolítica dos radicais perfluoroalquílicos formados durante a foto-decomposição. É interessante notar que compostos de caráter ácidos são formados durante a foto-degradação dos grupos peróxidos.

A escolha do tratamento dependerá da quantidade de grupos peróxidos existentes no PFPE. Quando o conteúdo de peróxidos é muito alto e o polímero se aproxima de um poliperóxido, a irradiação com radiação UV deve ser utilizada, porque o poliperóxido se decompõe explosivamente acima de 200°C. Entretanto, o PFPE com conteúdo de peróxido menor que 4% de oxigênio ativo, pode ser tratado por aquecimento porque a decomposição é facilmente controlada.

Perfluoropoliéteres que contenham pequenas quantidades de peróxidos, resultantes de polimerizações com lâmpadas de alta pressão de mercúrio, como o produzido no IPEN, não necessitam de tratamento exclusivo para esses grupos. Os tratamentos subsequentes, como por exemplo, neutralização dos grupos ácidos tanto por fluoração direta como por hidróxido de potássio, são feitos com elevação da temperatura, provocando secundariamente a degradação desse peróxidos remanescentes da fotopolimerização.

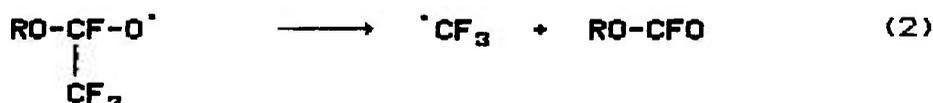
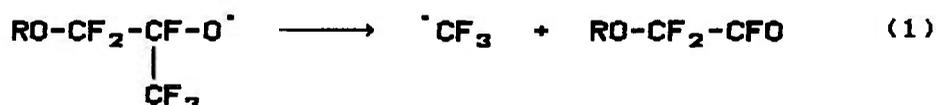
## IV. GRUPOS ÁCIDOS: ANÁLISE E TRATAMENTO

### IV.1. INTRODUÇÃO

Uma das características do perfluoropoliéter após sua síntese é a presença de grupos funcionais, de caráter ácido, nas extremidades das moléculas poliméricas.

Como descrito no Capítulo I, item 3, esses grupos ácidos são formados na foto-oxidação do HFP, a partir da degradação dos grupos peróxidos pela clivagem das ligações peroxídicas, -O-O-, presentes tanto nos radicais como nas moléculas poliméricas. Portanto, quando a fotooxidação é induzida com uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio, é esperada a presença de muitos grupos terminais ácidos no perfluoropoliéter.

Os grupos terminais ácidos também são formados durante a polimerização do perfluoropoliéter, na fase de propagação, quando ocorre a reação de fragmentação do radical perfluoroalcóxido ( $RO^{\cdot}$ ), pela clivagem da ligação carbono-carbono, -C-C-<sup>(9)</sup>. Assim são formados diferentes tipos de grupos terminais ácidos conforme as seguintes reações:



Nestas reações ocorre a clivagem da ligação entre o  $C_{\alpha}$  e o  $C_{\beta}$  do radical polimérico  $RO^{\cdot}$ , com formação do radical  $\cdot CF_3$  e de grupos terminais fluoretos de acila (-CFO) e fluoroformiatos (-O-CFO).

Outro grupo terminal ácido presente no perfluoropoliéter é o grupo carboxílico  $-\text{COOH}$ , que é formado pela hidrólise dos grupos ácidos terminais, simplesmente pelo contato com a umidade do ar, após a síntese (reação 3).



A presença desses grupos terminais ácidos no perfluoropoliéter produzido no IPEN foi observada através da espectroscopia de infravermelho (Cap. II, item 2). Os grupos ácidos fluorados, presentes em maior quantidade no perfluoropoliéter apresentam uma banda no espectro de infravermelho na região de frequência  $1885 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto que os ácidos carboxílicos, observados em menor quantidade, absorvem na frequência de  $1770 \text{ cm}^{-1}$ . É necessário quantificar e eliminar esses grupos terminais ácidos, indesejáveis no produto final.

## IV.2 DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO ÁCIDO

### IV.2.1 Introdução

Sianesi et alii<sup>(19)</sup> propõe quantificar os grupos ácidos através do peso equivalente ácido do PFPE (PEq<sub>ác.</sub>), que é determinado a partir do equivalente grama (Eq<sub>ác.</sub>) do óleo, sendo que este tem características ácidas.

A definição de equivalente grama de um composto ácido orgânico é a massa deste composto que libera 1 mol de uma base. Portanto, como a base liberada pelo PFPE é o  $\text{F}^-$ , tem-se que a massa é o próprio mol do PFPE. Como o PFPE é uma mistura de oligômeros onde o peso molecular é o valor médio dos pesos moleculares, o

Eq<sub>ác.</sub> varia para cada perfluoropoliéter.

Como não sabemos o valor do mol de cada mistura de oligômeros, o Eq<sub>ác.</sub> é determinado através da reação do óleo com produtos conhecidos.

O peso equivalente ácido (PEq<sub>ác.</sub>) do PFPE é definido como a razão entre a massa da amostra em gramas (m) e a diferença entre o número de equivalentes grama de ácido (n<sup>o</sup>Eq<sub>ác.</sub>) e o de íons fluoretos (n<sup>o</sup>Eq<sub>F<sup>-</sup></sub>) (equação 4). Esta diferença entre os equivalentes grama é justificada através da compreensão das reações envolvidas durante a análise (reações 5,6,e 7).

$$PEq_{ác.} = \frac{m}{n^{o}Eq_{ác.} - n^{o}E_{F^{-}}} \quad (4)$$

O método de determinação do PEq<sub>ác.</sub>, envolve três etapas:

a. Neutralização dos grupos ácidos fluorados com excesso de solução de hidróxido de sódio, NaOH, 0,1N, envolvendo as seguintes reações:

a.1. Hidrólise dos grupos ácidos R-CFO:



a.2. Neutralização dos produtos da hidrólise.



- b. Titulação do excesso de NaOH para determinar o número total de equivalentes grama de NaOH consumido nas etapas anteriores. A reação envolvida é a clássica neutralização ácido-base:



Através das reações (6) e (7) é possível concluir que o número total de equivalentes grama de NaOH consumido nestas duas etapas não é igual ao número de equivalentes grama do ácido R-CFO. Uma maneira de determinar o número de equivalentes grama do grupo ácido R-CFO é diminuindo o número de equivalentes grama de íons fluoretos do número total de equivalentes grama de NaOH consumidos nas reações (6) e (7). Por esta razão deve-se determinar os íons fluoretos em solução.

- c. Quantificação dos íons fluoretos.

O método mais utilizado para determinar o conteúdo de flúor em compostos orgânicos é a titulação por precipitação do íon fluoreto com nitrato de tório,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ . O método baseia-se na reação entre o  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  e o  $\text{F}^-$ , em pH controlado na presença de alizarina sulfonada contendo nitrato de zircônio<sup>(94)</sup>. O zircônio reage com a alizarina sulfonada deixando a solução com uma coloração violeta avermelhada. Com a adição dos  $\text{F}^-$  a coloração muda para amarelo-limão, porque o  $\text{F}^-$  remove o zircônio para formar o íon  $\text{ZrF}_6^{2-}$ . Com a adição do tório à solução forma-se o fluoreto de tório,  $\text{ThF}_4$ , que é solúvel. O ponto final é detectado pela formação de uma laca rosa resultante da complexação de íons tório com a alizarina sulfonada. A condição ideal para esta reação é com um pH igual a 3 onde a solução que contém  $\text{F}^-$  deve ser acidificada com HCl. Podem ser usados, também, ácidos orgânicos como por exemplo o ácido acético. O procedimento utilizado é uma técnica

convencional de titulometria onde o titulante é adicionado numa solução de fluoretos e o ponto final pode ser detectado visualmente com a mudança de coloração da solução de amarela para rosa.

#### IV.2.2 - Parte Experimental

##### *Aparelhagem*

- pH/ milivoltímetro digital;
- Eletrodo combinado de vidro para pH tipo Ag/AgCl (marca ORION, modelo 9104);
- Analisador específico para íons (marca ORION, modelo SA-720);
- Eletrodo sensível a íons fluoretos (marca ORION, modelo 94-09);
- Eletrodo de referência Ag/AgCl de junção simples (marca ORION, modelo 90-01).

##### *Reagentes*

Foram utilizados os seguintes reagentes de grau analítico:

- NaOH (hidróxido de sódio - Merck);
- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (carbonato de sódio - Nuclear);
- [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na] (alaranjado de metila - Reagen);
- Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 12 H<sub>2</sub>O (nitrato de tório - Vetec);
- C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H (alizarina sulfonada - Fluka);
- Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O (produto sintetizado no IPEN);
- NaF (fluoreto de sódio - Nuclear);
- C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O (citrato de sódio dihidratado - Merck);
- NaCl (cloreto de sódio - Merck);
- HCl concentrado (37,0 % v/v - Merck);

## *Soluções*

Foram preparadas as seguintes soluções:

*Solução indicadora de alaranjado de metila* - Foi dissolvido 0,5 g de alaranjado de metila em água quente e após o resfriamento, filtrada e diluída com água até 100 mL.

*Solução indicadora de alizarina* - solução A: 1,0 g de  $Zr(NO_3)_4 \cdot 5 H_2O$  foi dissolvido em 250 mL de água destilada; solução B: 1 g de alizarina sulfonada foi dissolvido em 100 mL de álcool etílico; solução indicadora: 3 partes da solução A foram misturadas com 2 partes da solução B.

*Solução padrão de ácido clorídrico 0,1 N* -

- a) solução 0,1 N de HCl: foi pipetado 8,3 mL de HCl concentrado e diluído com água destilada até um volume de 1000 mL em balão volumétrico.
- b) solução padrão primário: foi pesado 0,10-0,11 g, com aproximação de 0,1 mg, de carbonato de sódio tratado a 260-270 °C, durante 30 minutos até massa constante e transferido para um erlenmeyer de 250 mL. Foi adicionado 25 mL de água destilada e duas gotas da solução indicadora de alaranjado de metila.
- c) titulação da solução de HCl: a solução padrão foi titulada com a solução de HCl até o ponto final. Em seguida a solução é fervida por dois minutos para eliminar o  $CO_2$  dissolvido. Quando a cor retornou à original foi então, retitulada, caso contrário, não houve necessidade.

*Solução de hidróxido de sódio 0,1 N* - 4,0 g de NaOH foram diluídos com água destilada em um balão volumétrico de 1000 mL. Foram pipetados 25 mL da solução para um erlenmeyer de 250 mL. O título da solução foi determinado com uma solução padrão de HCl na presença do indicador alaranjado de metila.

*Solução padrão de nitrato de tório 0,1N* - com

aproximação de 0,1 mg foram pesados cerca de 17,04 g de  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  e dissolvidos em 1000 mL de água destilada. Para padronizá-la titulou-se com uma solução 0,1 N de NaF seco. O indicador foi o mesmo que o utilizado na titulação para determinar ions fluoretos.

*Tampão de ajuste da força iônica total (TAFIT)* - foram dissolvidos 57 mL de ácido acético glacial em 500 ml de água destilada mais 0,3 g de citrato de sódio dihidratado,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , e 58 g de NaCl. O valor do pH foi ajustado entre 5 e 5,5 com uma solução 5 M de NaOH. O pH foi monitorado, sob agitação constante, com o auxílio do eletrodo de vidro combinado, calibrado e conectado ao medidor de pH. A solução foi transferida para um balão de 1000 mL e completado o volume.

*Soluções padrão de ions fluoreto* - Foram pesados, com aproximação de 0,1 mg, 2,2100 g de fluoreto de sódio anteriormente tratado em estufa à 110 °C durante duas horas e diluído em um balão volumétrico de 1000 mL. Desta solução A, que contém 1000 ppm de ions fluoreto, foram pipetados 10 mL e diluídos em balão de 1000 mL para obter uma solução B. Desta solução B, que contém 10 ppm de  $\text{F}^-$ , 20 mL foram diluídos em um balão volumétrico de 100 mL obtendo-se a solução C, que contém 2 ppm de  $\text{F}^-$ . Soluções padrão D e E, que contém, respectivamente, 1 e 0,5 ppm de  $\text{F}^-$  foram obtidas diluindo-se 10 e 15 mL da solução B até 100 mL. Todas as soluções padrão de fluoreto foram estocadas em recipientes de polietileno ou polipropileno.

#### IV.2.3 Resultados e Discussão

O método descrito na literatura<sup>(49)</sup> para determinação do Eq4c. do perfluoropoliéter é:

### Procedimento I

- a) Foi pesado com aproximação de 0,1 mg cerca de 0,4 g do perfluoropoliéter;
- b) adicionou-se exatamente 20 mL de solução de NaOH 0,1N e foi agitado durante 2 h;
- c) titulou-se com solução padrão de HCl 0,1N;
- d) titulou-se a mesma solução com solução de  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,1N.

Foram realizadas 6 determinações conforme o Procedimento I descrito acima, com dois óleos perfluoropoliéteres denominados PF-2 e PF-3, provenientes de sínteses diferentes. Os resultados, apresentados na Tabela 2, mostram dois problemas, os quais serão discutidos em seguida:

TABELA 1 - Determinação do  $n^{\circ}\text{Eqác.}$  por grama de PFPE.

AMOSTRA DE PFPE	$n^{\circ}\text{Eqác./g}$ DE ÓLEO ( $10^{-4}$ )	VALOR <sup>(*)</sup> MÉDIO ( $10^{-4}$ )	S <sup>(*)</sup> ( $10^{-4}$ )	Er <sup>(*)</sup> (%)
PF-2	10,46 8,153	9,308	1,631	17,53
PF-3	5,357 3,181 5,518 4,420	4,619	1,074	23,25

\* Valores estatísticos calculados conforme equações 11 e 12, Capítulo II, item 3.

PROBLEMA 1: Falta de reprodutibilidade dos resultados obtidos na titulação do excesso de NaOH com solução padrão de HCl.

Isto indica que os grupos ácidos do óleo não reagem quantitativamente com o NaOH, o que poderia ser consequência da insolubilidade do óleo na água.

A primeira medida tomada foi aumentar a dispersão do óleo na água, sem ter que adicionar solventes orgânicos na solução porque implicaria em mudanças no método de determinação do excesso de NaOH. Para aumentar a dispersão alteramos as condições de agitação: tanto o número de rotações por segundo como o tamanho da barra magnética foram aumentados.

Outra medida consistiu em estudar o tempo de reação do óleo ácido com a solução aquosa neutralizante. Durante o tempo de reação, que variou de 0 a 6 horas, a amostra permaneceu em constante agitação.

PROBLEMA 2: Impossibilidade de quantificar os íons fluoretos por titulação com o nitrato de tório.

Quando as determinações da  $[F^-]$  foram feitas com solução de  $Th(NO_3)_4 \cdot 12H_2O$ , na presença de alizarina com zircônio como indicador, foi impossível detectar visualmente o ponto final da titulação. Desta forma, foi adotado um outro método para quantificar os  $F^-$  em solução.

Sabe-se da existência de uma grande variedade de métodos espectrofotométricos e titulométricos para determinação de fluoretos. Mas em 1966 foi introduzido um novo método que consiste na utilização de um eletrodo seletivo de íons, específico para íons fluoreto. Este método foi originalmente proposto por Frant e Ross<sup>(96)</sup> para ser utilizado em determinações potenciométricas diretas de fluoretos. Depois Lingane<sup>(97)</sup> utilizou este método em titulações potenciométricas de íons fluoreto.

A determinação de íons fluoreto pelo método potenciométrico direto, com a utilização de uma curva simples de

calibração, é muito vantajosa. Trata-se de uma técnica simples, onde não há fatores de grande interferência nas medições. É um procedimento analítico que pode ser utilizado para análises em série, necessárias em linha de produção <sup>(98)</sup>.

Esta determinação envolve o uso de um eletrodo íon seletivo em conjunção com um medidor de atividade iônica. O eletrodo é calibrado utilizando-se soluções cuja concentração de  $F^-$  é conhecida. Em vista da influência da força iônica sobre os coeficientes de atividade, é importante que as soluções teste como as soluções padrão tenham a mesma força iônica. Com essa finalidade adiciona-se um tampão ajustador de força iônica às soluções.

A calibração do eletrodo seletivo de íons é feita através de uma curva de calibração, onde são necessárias de 5 a 6 medidas obtidas com soluções padrão, cujas concentrações são diferentes e conhecidas <sup>(99)</sup>.

A curva é obtida pela leitura da f.e.m. das soluções padrão de fluoretos. Fazem-se as medidas uma a uma utilizando-se, por exemplo, 25 mL de uma solução padrão de fluoretos mais a mesma quantidade de solução TAFIT em um béquer de 100 mL montado em um agitador magnético. Utilizamos o sistema de eletrodo de íon fluoreto-eletrodo de referência para medir a f.e.m.

O gráfico é montado com os valores de f.e.m. versus as concentrações das soluções padrão, usando um papel semilogarítmico que cubra quatro ciclos; lançam-se as concentrações no eixo de "log", estando as concentrações em termos de concentração do íon fluoreto (ppm ou  $\mu g/mL$ ). Obter-se-á um gráfico de linha reta (curva de calibração) com diluição crescente das soluções. Usando-se o gráfico de calibração, pode-se deduzir a concentração do íon fluoreto na solução da amostra.

Foram utilizadas as soluções padrões de fluoreto com as seguintes concentrações 10; 2,0; 1,0; 0,5; ppm ou  $\mu g/mL$ . No procedimento II, este método foi utilizado para dar continuidade às análises, a fim de eliminar os problemas encontrados na determinação da  $[F^-]$ .

Para a realização deste conjunto de experimentos foi utilizado o óleo PF-2, conforme o seguinte procedimento experimental:

#### *Procedimento II*

- a) Foi pesado com aproximação de 0,1 mg cerca de 0,4 g da amostra;
- b) adicionou-se um volume exato de 20 mL de solução de NaOH 0,1N, e manteve-se sob agitação durante um tempo determinado;
- c) titulou-se o excesso de NaOH com solução padrão de HCl 0,1N com fenoftaleína como indicador;
- d) após a neutralização esta solução foi diluída em balão volumétrico de 250 mL;
- e) foi retirada uma alíquota de 25 mL da solução que contém a amostra e adicionamos 25 mL de TAFIT em um béquer de 100 mL de polipropileno ou polietileno;
- f) foram feitas as leituras da f.e.m. correspondente às  $[F^-]$  mantendo a solução sob constante agitação.

A tabela 2 apresenta os resultados experimentais obtidos na determinação do PE<sub>q</sub> do PFPE / PF-2, em função do tempo de reação do óleo com a solução 0,1 N de NaOH. Nestes experimentos a  $[F^-]$  em solução foi determinada potenciométricamente com o auxílio de um eletrodo seletivo de íons fluoreto, após a neutralização dos grupos ácidos, R-CFO.

TABELA 2 - Determinação do PEq<sub>ác.</sub> em função do tempo de reação entre o óleo PF-2 e a solução 0,1 N de NaOH.

N <sup>o</sup> DE DETER (n)	TEMPO DE REAÇÃO (h)	nEq <sub>ác.</sub> DE AMOSTRA (10 <sup>-4</sup> )	S <sup>(*)</sup> (10 <sup>-5</sup> )	Er <sup>(*)</sup> (%)	nE <sub>F</sub> DE AMOSTRA (X 10 <sup>-4</sup> )	PEq <sub>ác.</sub> DO PFPE (g)	S <sup>(*)</sup>	Er <sup>(*)</sup> (%)
2	0	1,529	1,640	10,7	0,750	12.811	760,9	5,94
4	0,25	3,958	2,766	6,99	1,285	3.795	526,0	13,9
4	0,5	4,566	8,345	18,3	1,445	2.870	289,9	10,1
2	1	5,365	4,533	8,44	1,405	2.548	335,2	13,2
6	2	5,929	8,364	14,1	2,108	2.346	201,5	8,59
4	3	6,167	3,220	5,22	1,840	2.504	146,3	5,84
4	4	6,269	4,767	7,60	1,793	2.248	203,9	9,08
3	5	5,372	1,463	2,72	1,663	2.700	105,9	3,92
8	6	5,362	6,591	12,3	1,910	2.963	536,4	18,1

\* Valores estatísticos calculados conforme equações 1, 2 e 3 do Capítulo II, item 4.2.3.

As curvas da figura 1 foram obtidas a partir da Tabela 2. É interessante notar que ocorre um aumento do consumo de NaOH e da  $[F^-]$ , em função do tempo de reação do óleo com a solução aquosa. Porém, as curvas atingem um patamar a partir de 2 horas de reação, embora a precisão do método não melhore. O fato do desvio padrão variar entre 2,73 e 18,36 % na etapa de determinação do Eq<sub>ác.</sub>, mostra que a reação de neutralização do PFPE ácido não é quantitativa, porque ocorre a insolubilidade do óleo em solução aquosa, dificultando a solvatação das moléculas polietericas na água. Desta forma, pode ocorrer um impedimento espacial, onde os

grupos terminais ácidos ficam impedidos do contato com as partículas iônicas do NaOH ou mesmo do contato com as moléculas de água, que têm a função de hidrolisá-los (reação 5).

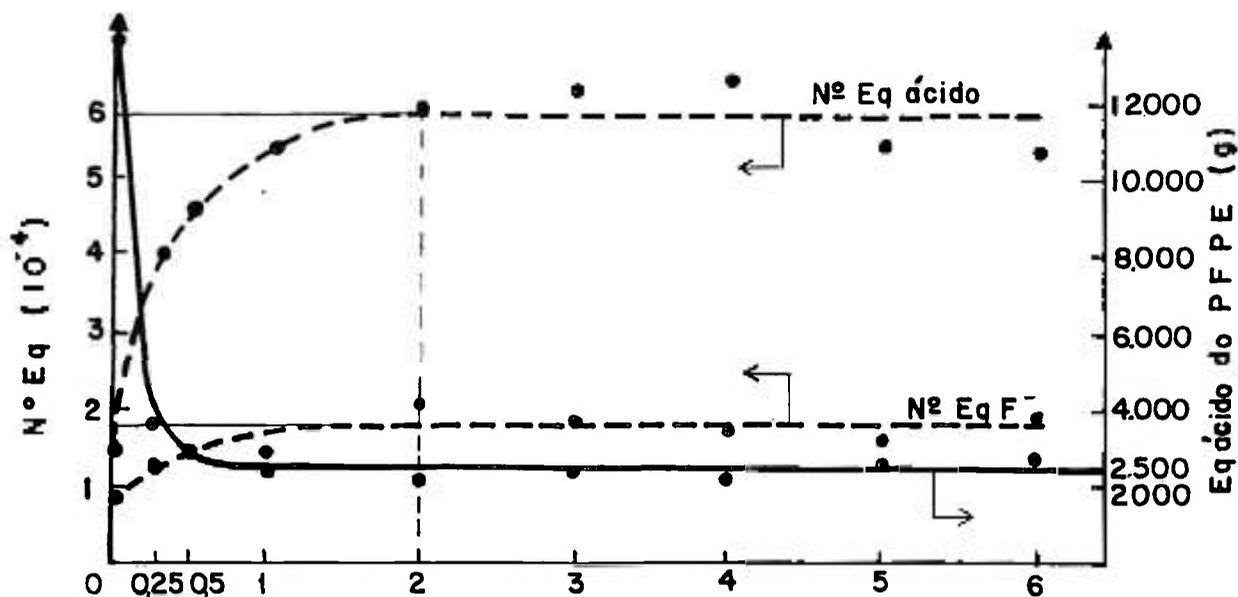


FIGURA 1 - Determinação do PEq<sub>ác.</sub> em função do tempo de reação de neutralização do PFPE / PF-2.

A variação observada na determinação da  $[F^-]$  em solução é um reflexo da primeira etapa da análise, que consiste em neutralizar os grupos ácidos. Como a hidrólise desses grupos ácidos é responsável pela presença de  $F^-$  na solução e é incompleta, as determinações da  $[F^-]$  em solução também não apresentarão reprodutibilidade.

A figura 1 também mostra a variação do peso equivalente ácido PEq<sub>ác.</sub> do PFPE, calculado a partir da equação 4, em função do tempo de reação com o NaOH. O PEq<sub>ác.</sub> do PFPE decresce

até atingir um patamar em 2500, que é o valor aproximado do peso molecular médio do polímero.

Sianesi et al.<sup>(19)</sup> apresentam uma tabela com valores do  $PEq_{\Delta c}$  de algumas frações de um PFPE obtido nas mesmas condições de síntese do PFPE do IPEN, e seus respectivos valores de viscosidade ( $\eta$ ), medidos em cp, à 24 °C. Obteve-se os valores das viscosidades cinemáticas das mesmas frações a partir da equação 9:

$$\eta_{cin} = \frac{\eta}{d} \quad (9)$$

onde,

$\eta_{cin}$  = viscosidade cinemática (Stokes);

$\eta$  = viscosidade (poises);

$d$  = densidade do PFPE.

A tabela 3 apresenta os valores de  $PEq_{\Delta c}$  obtidos na literatura e os experimentais, os quais permitem estimar o valor do  $PEq_{\Delta c}$  do PFPE sintetizado no IPEN a partir da viscosidade.

Tabela 3 -  $PEq_{\Delta c}$  e viscosidades dos PFPE encontrados em literatura<sup>(19)</sup>.

$PEq_{\Delta c}$	$\eta$ (cpoises)	$\eta_{cin}$ (cSt)	$\log PEq_{\Delta c}$	$\log \eta_{cin}$
497	6,4	348,2	2,70	2,54
1044	11,0	598,5	3,02	2,78
1477	15,5	843,3	3,13	2,93
(*) 2500	—	856,2	3,40	2,93
2640	22,9	1245,9	3,42	3,10
2832	32,8	1784,5	3,45	3,25

(\*) Valores obtidos experimentalmente neste trabalho.

A equação que relaciona  $PEq_{ác}$  com a viscosidade, obtida através do método de mínimos quadrados é a seguinte:

$$\log \eta_{cin} = 0,88 \log M + 0,153 \quad (10)$$

cuja correlação linear de 0,99 é significativa.

Portanto, foi encontrado um valor de  $PEq_{ác} = 1.431$ , correspondente à viscosidade medida do PFPE PF/2 (856,2 cSt). No entanto, o  $PEq_{ác}$  obtido experimentalmente foi de 2500. A metodologia desenvolvida para determinar o peso equivalente ácido do PFPE forneceu um valor 75% maior confirmando que a reação de neutralização não foi quantitativa.

#### IV.2.4 - Conclusão

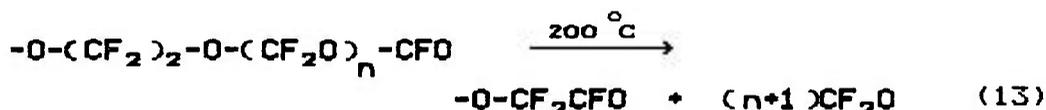
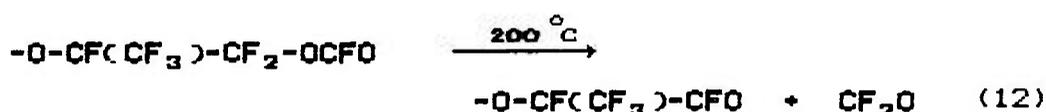
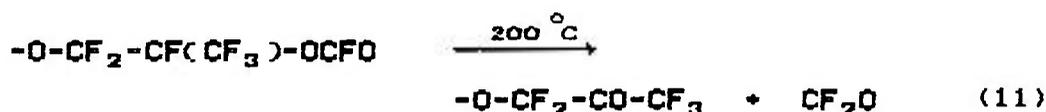
A determinação do  $PEq_{ác}$  do PFPE envolve uma reação de neutralização dos grupos ácidos do óleo com uma solução de NaOH. Tanto a quantidade de NaOH consumida na neutralização dos ácidos presentes em solução como a  $[F^-]$ , também presente na solução, é função do tempo de reação com NaOH. Foi observado que o tempo mínimo de reação, sob agitação constante é de 2 horas e que essa reação não é quantitativa. Por isso os 2 métodos analíticos empregados nesta determinação não apresentaram reprodutibilidade.

Portanto sugere-se alterar o procedimento experimental de neutralização dos grupos ácidos. É conveniente adicionar solventes orgânicos capazes de solubilizar o óleo e solvatar as partículas de óleo na solução alcalina. A titulação do excesso de NaOH poderá ser feita potenciométricamente desde que o método possibilite o uso de solventes orgânicos.

### 3. TRATAMENTO DO PERFLUOROPOLIÉTER

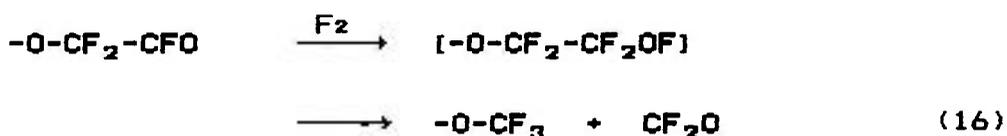
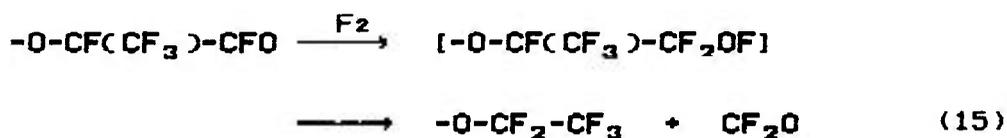
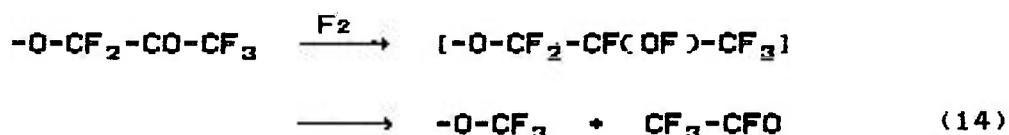
Após a síntese do perfluoropoliéter é necessário submeter o produto a um tratamento de neutralização dos grupos terminais de caráter ácido.

Os dois principais métodos de tratamento, são a fluoração direta e a neutralização com KOH. Estes métodos envolvem temperaturas de 200 °C, onde os grupos fluoroformatos, -OCFO, são decompostos pela ação térmica com formação de novos grupos cetônicos e fluoretos de acila <sup>(9)</sup> conforme as seguintes reações:



Em seguida será apresentada uma breve noção do que consiste cada método, lembrando que o tratamento dos grupos ácidos do PFPE não foi desenvolvido neste trabalho:

**Fluoração** - Consiste em tratar o óleo ácido com flúor elementar. Os grupos ácidos terminais são transformados em grupos perfluoroalcóxidos. Segundo a literatura <sup>(41)</sup> a temperatura freqüentemente utilizada na fluoração é da ordem de 200°C. As reações envolvidas formam compostos intermediários com o grupamento fluoroxi, -OF:

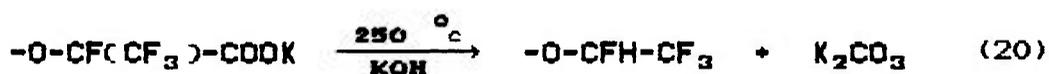
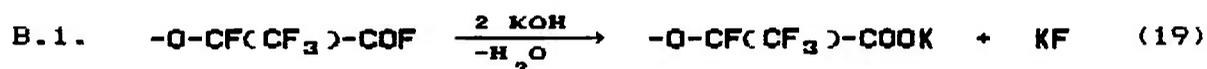
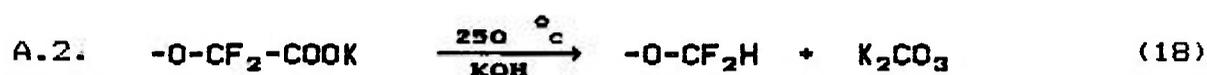
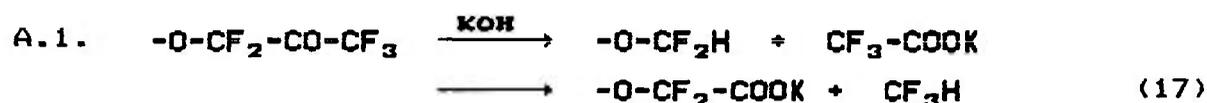


A fluoração tem a desvantagem de apresentar a velocidade da reação muito lenta, exigindo temperaturas elevadas durante o tratamento, que causam a diminuição do peso molecular devido à decomposição dos PFPE. Por isso, esta técnica é inadequada para produtos de baixo peso molecular. Na maioria dos casos a fluoração à temperatura elevada não é eficiente porque a neutralização não é total <sup>(44)</sup>. Outras possibilidades são: a) fluoração sob pressão, que é considerada extremamente perigosa; b) fluoração na presença de radiação UV ( $\lambda = 200 - 500 \text{ nm}$ ) em temperaturas baixas de até  $100^\circ\text{C}$ , considerada um dos melhores métodos, pois apresenta um melhor rendimento que a fluoração a quente. É um método mais recente <sup>(44)</sup>.

**Neutralização com KOH:** A neutralização dos grupos ácidos e cetônicos ocorre através da reação com agentes alcalinos, em excesso, NaOH ou KOH sólidos, à temperatura elevada ( $130 \text{ à } 250^\circ\text{C}$ ). Este tratamento

envolve a introdução de átomos de hidrogénio na molécula, com formação de grupos indesejáveis do tipo  $-\text{CF}_2\text{H}$ ,  $-\text{CFH}-\text{CF}_3$ .

Durante o tratamento ocorrem as seguintes reações nas extremidades da molécula dos poliéteres, enquanto o restante da cadeia permanece inerte ao tratamento<sup>(12)</sup>:



As reações de cisão alcalina dos grupos cetónicos podem seguir dois caminhos diferentes: o passo 1 é a salificação da carbonila enquanto que o passo 2 é a descarboxilação do sal, o qual requer temperatura de  $250^\circ\text{C}$  até seu término. Outra possibilidade é a formação de perfluoroéteres vinílicos ao invés da substituição do grupo carbonila por um hidrogénio:



Portanto, após este tratamento tem-se uma mistura de oligômeros perfluoropoliéteres com grupos do tipo  $-OCF_3$ ,  $-OCF_2H$ , e  $-O-CFH-CF_3$  em menor concentração.

A análise dos grupos ácidos, além de fornecer o equivalente grama dos PFPE, e, portanto, o peso molecular médio aproximado, deve ser utilizada no acompanhamento de qualquer tipo de tratamento de eliminação dos grupos ácidos. É possível estabelecer a eficiência da técnica de tratamento adotada para o PFPE, porque a análise permite comparar o equivalente grama ácido por grama de óleo, antes e após o tratamento escolhido.

## V - FRACIONAMENTO E DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO PESO MOLECULAR DO PFPE\*

### V.1 - INTRODUÇÃO

O FOMBLIN Y-VAC é um perfluoropoliéter pertencente a uma classe conhecida de óleos lubrificantes. Existem vários tipos de óleos FOMBLIN Y-VAC que são diferenciados por uma nomenclatura numérica. Essa nomenclatura é formada por um conjunto de dois números separados por uma barra. O primeiro é referente ao valor da viscosidade cinemática do óleo, em centi Stokes, dividido por 10. O segundo número é o expoente do valor da pressão de vapor do óleo, multiplicado por -1. Tanto a viscosidade cinemática quanto a pressão de vapor são obtidas à 20 °C. Por exemplo, FOMBLIN Y-VAC 06/6 é um óleo cuja viscosidade cinemática, à 20 °C, é de 60 cSt e, a pressão de vapor, também à 20 °C, é da ordem de  $10^{-6}$  mm Hg<sup>(49)</sup>.

A presença de átomos de oxigênio intercalados na cadeia carbônica, o torna líquido em uma ampla faixa de temperatura (-120 à 250 °C). Conseqüentemente, o PFPE apresenta um desempenho excepcional como lubrificante, fluido hidráulico e isolante elétrico<sup>(6,48)</sup>.

Durante a polimerização do PFPE as condições da reação de fotooxidação do  $C_3F_8$  (vazão de  $O_2$ , temperatura, comprimento de onda da lâmpada de UV, etc.) são fatores determinantes na formação dos radicais livres, favorecendo a formação de unidades  $-(OC_3F_8)_p-$  ou  $-(OCF_2)_q-$ <sup>(5)</sup>. Estas unidades estão dispostas aleatoriamente na cadeia principal e a razão entre elas, q/p, pode variar entre 0 e 0,1<sup>(6)</sup>. O grau de polimerização p+q do PFPE bruto sintetizado, varia entre 30 e 40<sup>(6)</sup>.

\* Este capítulo foi publicado na Revista Polímeros Ciência e Tecnologia (Ano II - n°4 out./dez. 1992).

O uso do PFPE como lubrificante em sistemas de alto vácuo foi proposto, pela primeira vez por Baker et alii., no início dos anos 70 <sup>(44-46)</sup>. Embora o peso molecular e a razão q/p entre as unidades  $-(OC_3F_8)_p-$  e  $-(OCF_2)_q-$  possam ser controlados pelas condições de síntese, a utilização do PFPE nas várias aplicações da tecnologia de vácuo, só ocorreu após a obtenção de frações de PFPE com uma distribuição de pesos moleculares estreita. As propriedades físico-químicas dependem, também, da faixa de peso molecular <sup>(46)</sup>. A destilação fracionada do PFPE bruto, em alto vácuo, permite a obtenção dessas frações com faixas de pesos moleculares estreitas e crescentes <sup>(12)</sup>.

O IPEN desenvolveu a síntese do PFPE, pelo método da foto-oxidação do hexafluoropropeno <sup>(4)</sup>, com o objetivo de substituir o óleo comercial da Montefluos, FOMBLIN Y-VAC, utilizado como lubrificante em sistemas de vácuo.

Este trabalho consistiu em montar um sistema de destilação a vácuo, eficiente no fracionamento do FOMBLIN Y-VAC, que permitisse determinar a distribuição dos pesos moleculares de 3 tipos de PFPE comerciais, 06/6, 18/8 e 25/5, com o objetivo de fracionar adequadamente o PFPE bruto sintetizado no IPEN.

## V.2 - PARTE EXPERIMENTAL

A destilação fracionada, a vácuo, de cada um dos 3 tipos de FOMBLIN Y-VAC (06/6, 18/8 e 25/5), foi realizada em um intervalo de pressão de  $10^{-1}$  a  $10^{-2}$  mm Hg em um sistema que consiste basicamente de (Figura 1):

1. Sistema de destilação de vidro pyrex (norma ASTM D-1160), contendo um balão de 500 mL de capacidade, um condensador refrigerado a água e 5 coletores individuais de 50 mL de capacidade. A norma ASTM D-1160 é específica para a destilação a pressão reduzida de produtos de petróleo.

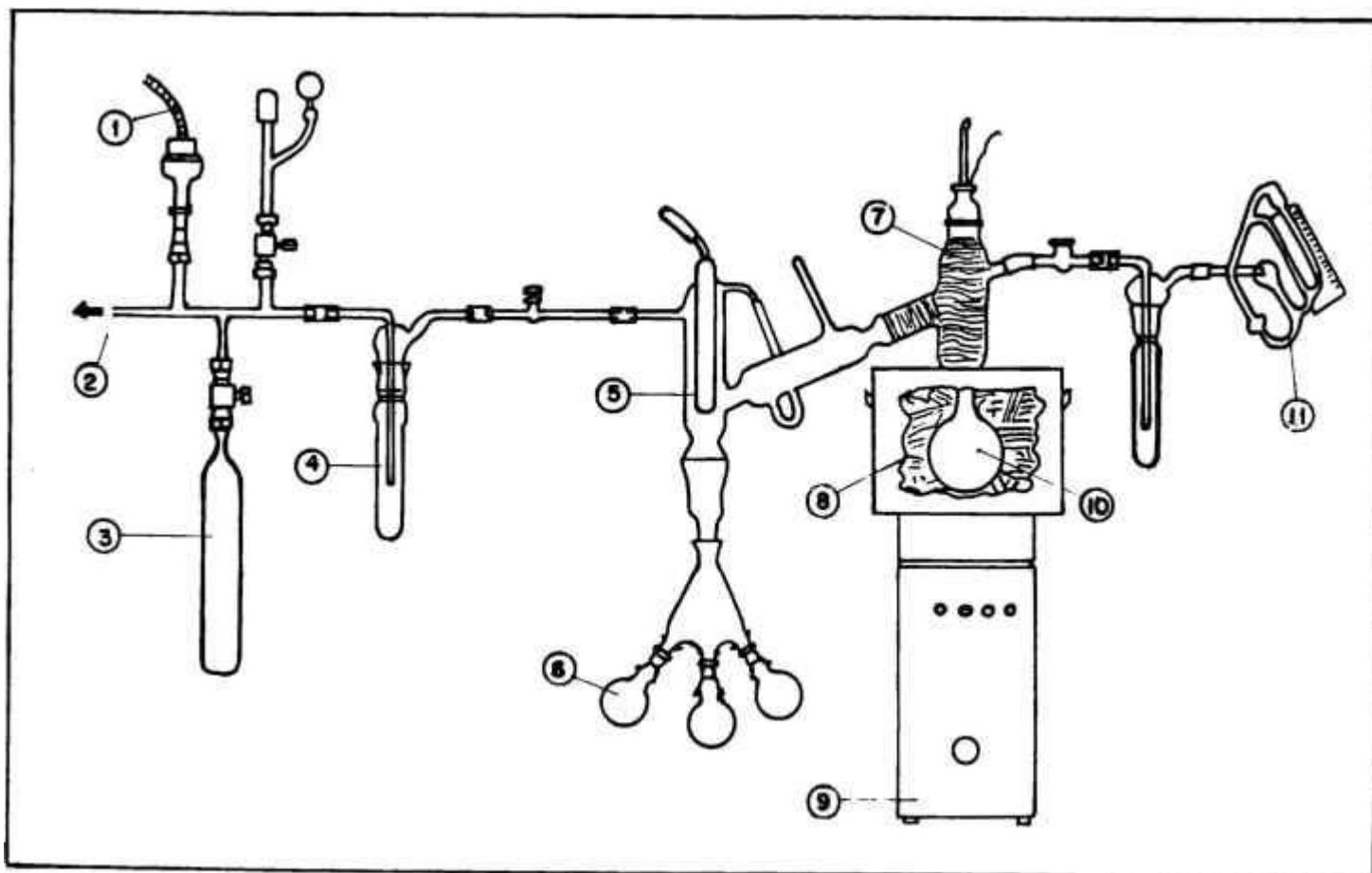


FIGURA1-Sistema de destilação fracionada a vácuo. 1) transmissor capacitivo eletrônico; 2) saída do sistema de vácuo; 3) cilindro metálico; 4) trap; 5) câmara de condensação; 6) coletores das frações; 7) isolamento (amianto); 8) isolamento (fiberflex) da coluna de destilação; 9) forno; 10) balão destilador; 11) vacuômetro.

2. Sistema de alto vácuo que consiste de uma linha de alto vácuo conectada a uma bomba mecânica de duplo estágio, que atinge a pressão mínima de  $1 \times 10^{-9}$  mm Hg. Um manômetro McLeod foi utilizado para medir as pressões durante a destilação.
3. Sistema de aquecimento que consiste de um forno contendo resistências. A temperatura é ajustada por um controlador contendo um tiristor (TRIAC), que é um semicondutor. A função do tiristor é controlar a velocidade de aquecimento de forma contínua.
4. Sistema de medição de temperatura com três termopares, tipo K, acoplados a um registrador de três canais marca YEM modelo 3066. Os três termopares foram instalados de forma a medir a temperatura do sistema de aquecimento, do óleo a ser destilado e a de destilação (topo da coluna de destilação). A temperatura do sistema de aquecimento e a pressão da linha de vácuo são fatores determinantes das condições de operação, como também indicadores de segurança do sistema. A temperatura do óleo informa a variação da quantidade de calor fornecida pelo sistema de aquecimento, permitindo determinar a velocidade de aquecimento.

A viscosidade cinemática de cada fração de óleo comercial destilada foi medida, a  $20^{\circ}\text{C}$  em cSt, com um viscosímetro de Ostwald padronizado.

A distribuição de pesos moleculares de cada tipo de óleo comercial, foi determinada a partir da curva viscosidade versus volume da fração, utilizando-se uma função logística.

## V.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### V.3.1 - Destilação Fracionada

Os três tipos de óleo comercial FOMBLIN Y-VAC 06/6, 18/8 e 25/5, foram destilados separadamente, no sistema esquematizado na figura 1, segundo o método ASTM D-1160. Os parâmetros de destilação estão apresentados na tabela 1.

TABELA 1 - PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DE DESTILAÇÃO DO FOMBLIN Y-VAC.

PARÂMETROS	TIPOS DE FOMBLIN Y-VAC		
	25/5	18/8	06/6
TEMPO DE DESTILAÇÃO (h)	25	14	29
NÚMERO DE FRAÇÕES	13	09	11
VOLUME MÉDIO DA FRAÇÃO (mL)	20	25	15
VOLUME DA AMOSTRA (mL)	280	240	205
INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)	120-250 (190-290)*	130-210 (200-230)*	110-170 (130-210)*
INTERVALO DE PRESSÃO (mm Hg)	$10^{-1}$ - $10^{-2}$ (0,3-0,4)*	$10^{-1}$ - $10^{-2}$ (0,2)*	$10^{-1}$ - $10^{-2}$ (0,3-0,4)*
VELOCIDADE DE AQUECIMENTO DURANTE A DESTILAÇÃO (°C/h)	9	8	4
VELOCIDADE MÉDIA DE DESTILAÇÃO (mL/h)	14	18	8

\*Valores da literatura (47,48).

Frações de 15 a 25 mL de destilado foram recolhidas para determinar o peso molecular através das medidas de viscosidade cinemática, que estão representadas na tabela 2.

TABELA 2 - Valores das viscosidades ( $\eta$ ) das várias frações dos diferentes FOMBLIN Y-VAC.

N <sup>o</sup> DA FRAÇÃO	$\eta$ (cSt)		
	TIPOS DE FOMBLIN Y-VAC		
	25/5	18/8	06/6
01	55,8	113	34,1
02	74,2	123	39,4
03	97,7	131	43,0
04	124	140	50,0
05	156	147	56,7
06	243	160	67,2
07	357	179	88,9
08	433	198	92,0
09	491	386	107
10	577	-	133
11	705	-	176
12	869	-	-
13	1280	-	-

Na destilação fracionada a vácuo, a pressão e a velocidade de aquecimento definem as condições de destilação. A pressão da linha de vácuo foi de  $1 \times 10^{-3}$  mm Hg, mas o intervalo de variação da pressão durante a destilação foi mantida entre  $10^{-1}$  e  $10^{-2}$  mm Hg.

A figura 2 mostra a temperatura média de aquecimento do óleo, em função do tempo que foi de: 9 °C/h (06/6), 8 °C/h (18/8) e 4 °C/h (25/5).

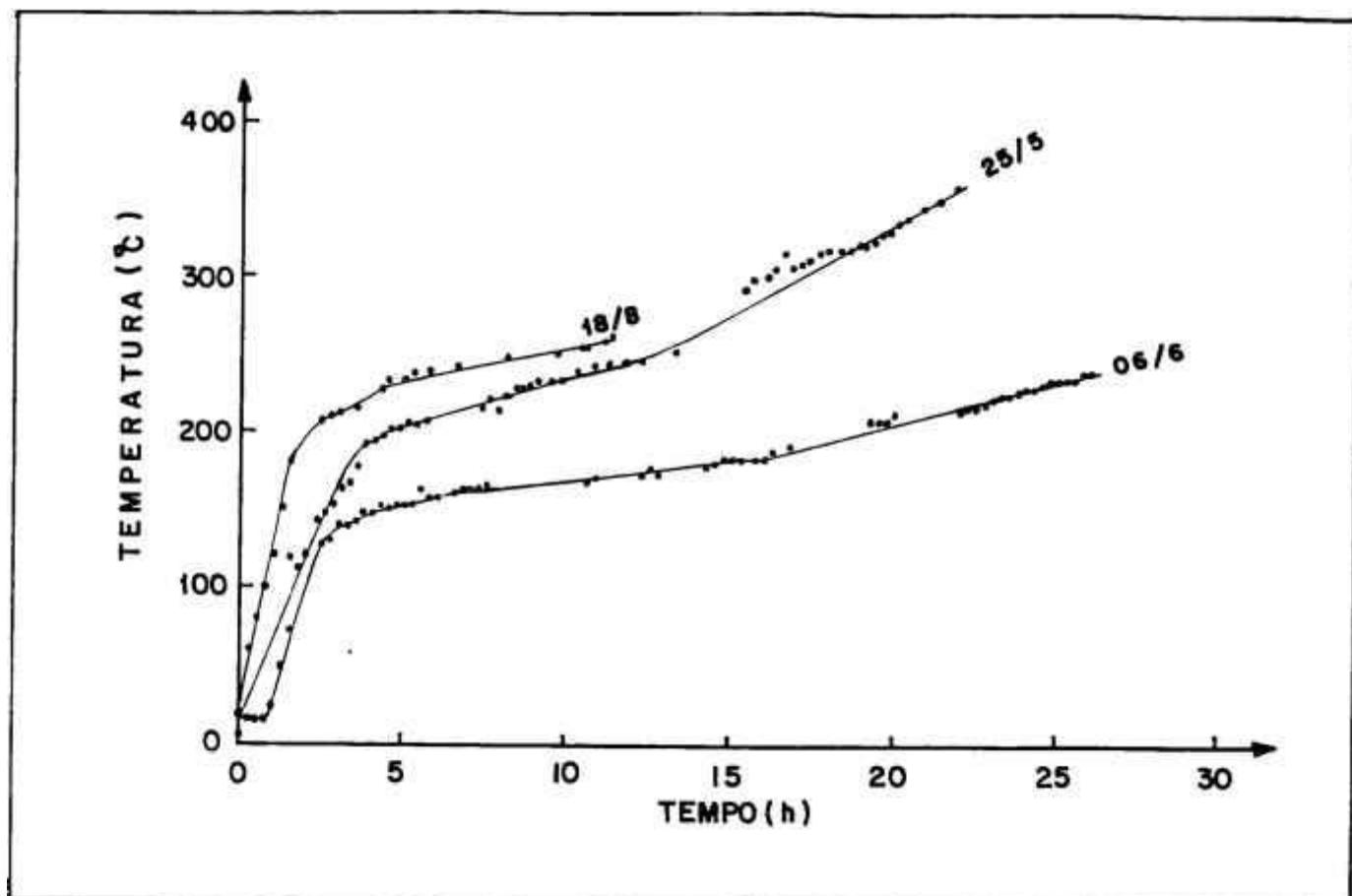


FIGURA 2 - Velocidade de aquecimento na destilação fracionada a vácuo dos óleos comerciais FOMBLIN Y-VAC.

Para os 3 tipos de óleo FOMBLIN Y-VAC, as temperaturas de destilação, inicial e final foram inferiores àquelas obtidas pelo fabricante Montedison (tabela 1). A faixa de pressão utilizada na destilação desses óleos ( $10^{-1}$  -  $10^{-2}$  mm de Hg) foi menor que a

do fabricante (0,2 - 0,4 mm de Hg).

A Figura 3 mostra o volume de óleo destilado em função do tempo de destilação e, também, permite calcular a velocidade média de destilação para cada óleo: 8 mL/h (06/6), 18 mL/h (18/8) e 14 mL/h (25/5).

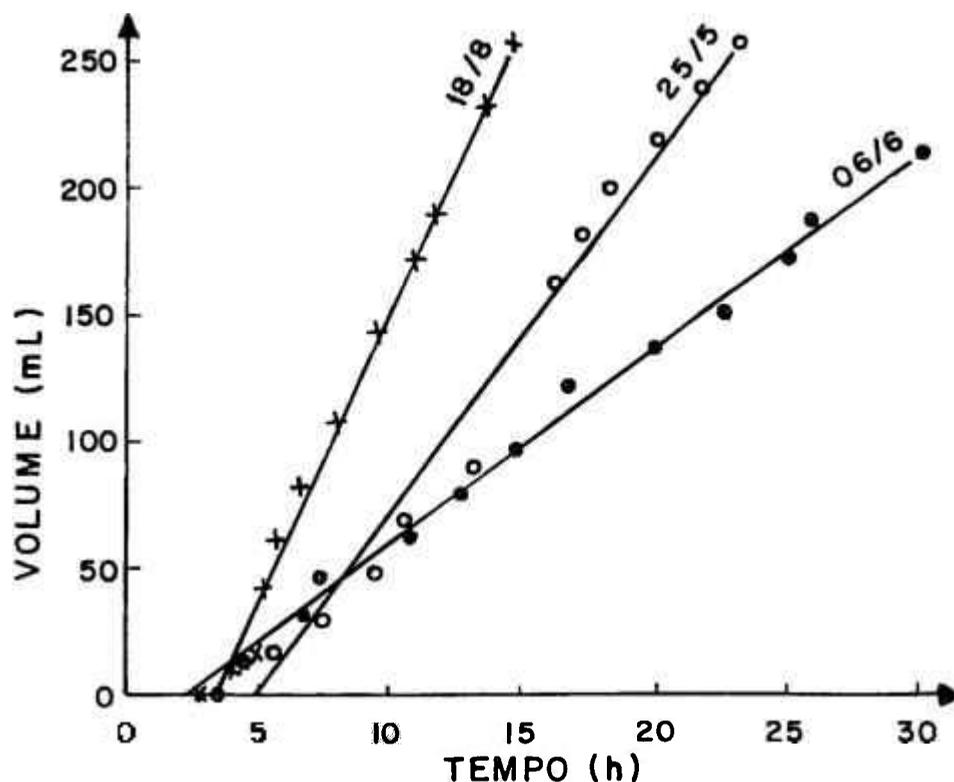


FIGURA 3 - Velocidade de destilação dos óleos comerciais FOMBLIN Y-VAC.

O arranjo experimental utilizado apresentou um bom desempenho, a nível de laboratório, na destilação fracionada dos óleos comerciais FOMBLIN Y-VAC 06/6, 18/8 e 25/5.

### V.3.2 - Determinação do Peso Molecular

O PFPE bruto apresenta uma larga distribuição de pesos moleculares (1.000-10.000) e, podem ser obtidas por destilação fracionada a vácuo, frações com pesos moleculares estreitos e crescentes.

Caporiccio et al.<sup>(42)</sup> determinaram experimentalmente a relação entre a viscosidade cinemática ( $\eta$ ) e o peso molecular numérico médio ( $\bar{M}_n$ ) dos vários tipos de FOMBLIN Y-VAC. Os autores obtiveram os valores das viscosidades cinemáticas a 20°C, em cSt, e os pesos moleculares numéricos médios foram determinados através da osmometria de pressão de vapor. Com esses resultados propuseram uma curva de  $\log \bar{M}_n$  versus  $\log \eta$ , demonstrando que a relação dilogarítmica entre as duas grandezas é linear e, pode ser expressa assim:

$$\eta_{20^\circ\text{C}} = 5,3 \times 10^{-7} \bar{M}_n^{2,474} \quad (1)$$

Desta forma, em nosso trabalho, as viscosidades cinemáticas de cada uma das frações a 20°C, foram medidas com um viscosímetro de Ostwald, e os pesos moleculares correspondentes, foram calculados segundo a equação 1<sup>(42)</sup>. A tabela 3 apresenta os valores médios calculados das várias frações do FOMBLIN a partir das respectivas viscosidades.

Nos polímeros líquidos, o entrelaçamento molecular e o efeito da ramificação fazem com que uma molécula arraste a outra e, conseqüentemente, a dependência da viscosidade com o peso molecular é alterada<sup>(43)</sup> a partir do peso molecular crítico,  $M_c$ . Abaixo do  $M_c$  as moléculas se movimentam livremente.

TABELA 3 - Pesos moleculares médios ( $\bar{M}_n$ ) e viscosidades ( $\eta$ ) das frações dos FOMBLIN Y-VAC.

N° DA FRAÇÃO	TIPOS DE FOMBLIN Y-VAC					
	25/5		18/8		06/6	
	$\eta$ (cSt)	$\bar{M}_n$	$\eta$ (cSt)	$\bar{M}_n$	$\eta$ (cSt)	$\bar{M}_n$
01	55,8	1748	113	2323	34,1	1433
02	74,2	1962	123	2406	39,4	1519
03	97,7	2193	131	2471	43,0	1574
04	124	2419	140	2540	50,0	1673
05	156	2647	147	2583	56,7	1760
06	243	3168	160	2673	67,2	1885
07	357	3704	179	2801	88,9	2111
08	433	4001	198	2916	92,0	2140
09	491	4213	386	3820	107	2276
10	577	4495	-	-	133	2486
11	705	4873	-	-	176	2783
12	869	5304	-	-	-	-
13	1280	6128	-	-	-	-

Quano et alii.<sup>(50)</sup> relataram um valor de  $M_c = 3.000$  para o Krytox, que é uma classe de lubrificantes muito semelhante ao FOMBLIN Y-VAC. O peso molecular foi determinado por cromatografia de exclusão por tamanho. Cantow et alii.<sup>(51)</sup> estimaram, teoricamente,  $M_c = 75.000$ , utilizando a constante K da equação Mark-Houwink-Staudinger-Sakurada (MHSS). Marchioni et alii.<sup>(52)</sup> estimaram  $M_c = 5.000-6.000$ , para o FOMBLIN Y-VAC, a partir da temperatura de transição vítrea utilizando a equação de Williams-Landel e Ferry, que relaciona a viscosidade com o volume livre. Sugeriram, também, definir  $M_c$  experimentalmente. Entretanto, não se dispõe de PFPE de altíssimos pesos moleculares. A curva  $\log \bar{M}_n$  versus  $\log \eta$ , determinada experimentalmente por Caporiccio et

al.<sup>(42)</sup>, apresenta uma única inclinação mostrando que  $M_c > 10.000$ .

Segundo o fabricante (tabela 4), o maior peso molecular médio (3.400), corresponde ao FOMBLIN Y-VAC 25/5. Como esse peso molecular médio é menor que 10.000, foi possível calcular  $\bar{M}_n$ , a partir das medidas de viscosidade cinemática utilizando a equação 1, obtida experimentalmente por Caporiccio<sup>(42)</sup>.

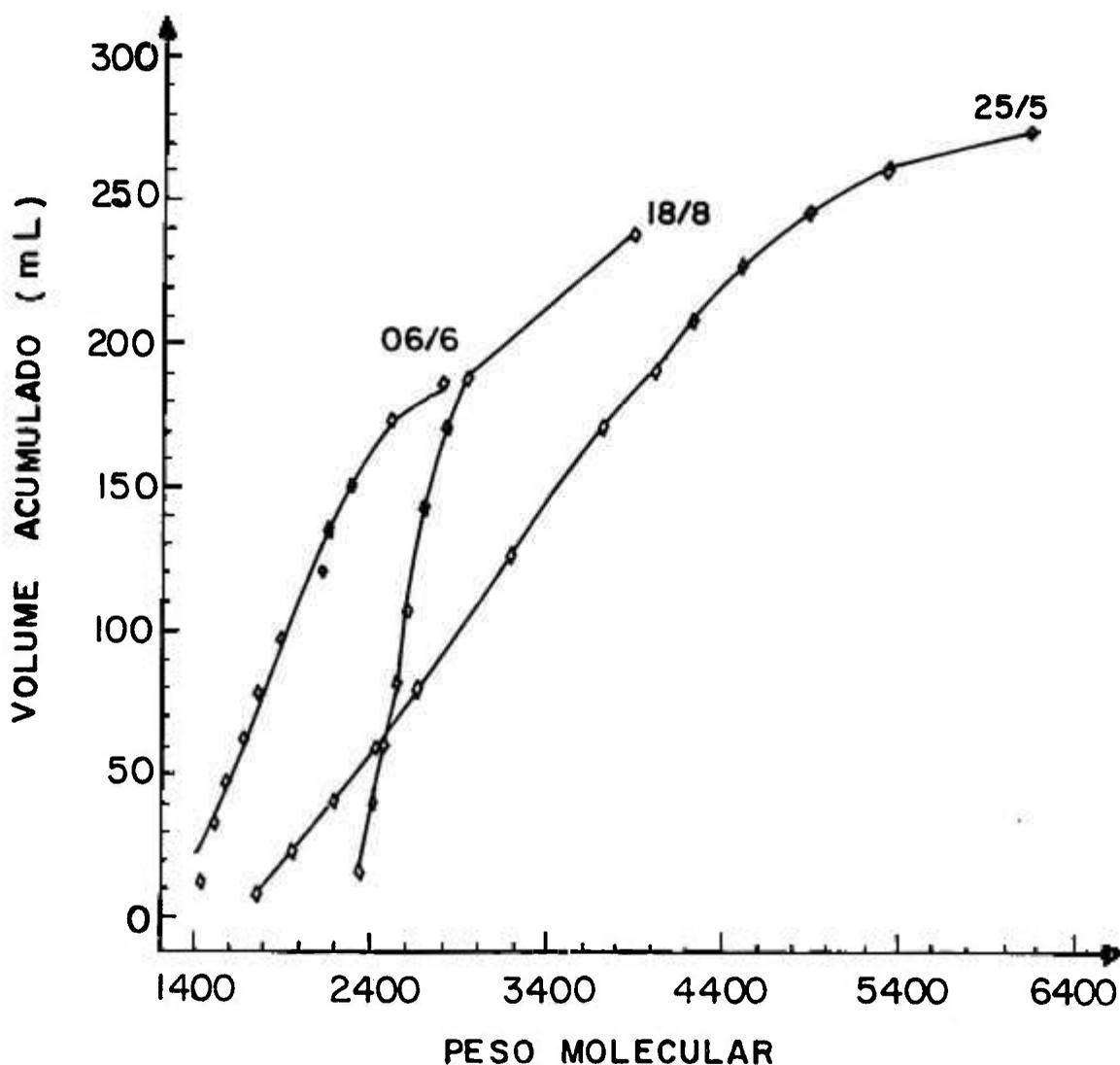


FIGURA 4 - Peso molecular médio das frações destiladas de cada tipo de FOMBLIN Y-VAC.

### 3.3. Distribuição do Peso Molecular

O perfil das curvas de volume destilado *versus* peso molecular, para os 3 tipos de óleo comercial FOMBLIN Y-VAC (figura 4), sugere a aplicação de um método analítico estatístico de distribuição, para a interpretação dos resultados experimentais. Assim, foi utilizada uma função logística <sup>(59)</sup> para o ajuste das curvas e, a sua derivada para a obtenção das curvas de distribuição dos pesos moleculares. O desenvolvimento deste método, auxiliado pela utilização da Versão 2.6 do programa Statgraph, permitiu obter as Figuras 4 e 5.

As curvas da Figura 4 foram ajustadas com a função logística (equação 2), onde a e b representam os valores assintóticos superior e inferior, respectivamente; c é o valor de X quando  $y(c) = (a+b)/2$  e d é um termo exponencial.

$$y(X) = \frac{a - b}{[1 + (X/c)^d]} + b \quad (2)$$

Empregando-se esta função como modelo analítico da distribuição de pesos moleculares, os parâmetros algébricos tem os seguintes significados: a representa a quantidade total de óleo utilizado em cada experimento, b é igual a zero, c é o peso molecular médio do óleo e d está associado ao grau de distribuição do peso molecular. Portanto,  $a = 100\%$ ,  $b = 0$ ,  $c = \bar{M}_{50}$  (peso molecular médio do óleo),  $X = \bar{M}$  (peso molecular médio de cada fração) e, a equação 2 pode ser reescrita assim:

$$D(M) = \frac{V_T}{[1 + (\bar{M}/\bar{M}_{50})^d]} \quad (3)$$

onde  $D(M)$  é a função de distribuição do peso molecular,  $V_T$  é o volume total do óleo destilado ou frequência 100%. Derivando-se a equação 3, tem-se:

$$\frac{dD(M)}{dM} = - \frac{d \bar{M}^{d-1}}{V_T (\bar{M}_{50})^d} D^2 \quad (4)$$

A equação 4 é a função derivada, que mostra a distribuição de pesos moleculares, para cada tipo de FOMBLIN Y-VAC (figura 5), obtida a partir dos pesos moleculares de cada fração destilada.

Pode-se observar que os tipos 06/6 e o 18/8 apresentam distribuições mais estreitas de pesos moleculares, enquanto que o 25/5 apresenta uma faixa mais ampla, abrangendo também a faixa de pesos moleculares dos outros dois tipos. Por isso, apresentam propriedades diferentes e, conseqüentemente, aplicações diferentes. Por exemplo, o tipo 06/6 é utilizado, preferencialmente, em bombas turbomoleculares; o tipo 18/8 em bombas de difusão para alto vácuo e o tipo 25/5 em bombas mecânicas para vácuo<sup>(47)</sup>. As distribuições de pesos moleculares e o peso molecular médio para cada tipo de óleo comercial, obtidas com o sistema esquematizado da figura 1, são comparados com outros valores da literatura (tabela 4).

TABELA 4 - COMPARAÇÃO DOS PESOS MOLECULARES OBTIDOS COM OS DA LITERATURA.

FOMBLIM Y-VAC	PESO MOLECULAR		FAIXA DE PESO MOLECULAR	
	DESTILAÇÃO FRACIONADA	FABRICANTE (47)	DESTILAÇÃO FRACIONADA	$\bar{M}_n$ (*)
25/9	—	—	—	2750-4000
25/5	3450	3400	1800-6200	—
18/8	2620	2700	2350-3800	2350-3150
06/6	1920	1920	1450-2800	1500-2350

\*Valores obtidos por osmometria de pressão de vapor (42).

As faixas de pesos moleculares dos 3 óleos destilados ( $\bar{M}_{06/6} = 1450-2800$ ,  $\bar{M}_{18/8} = 2350-3800$  e  $\bar{M}_{25/5} = 1800-6200$ ) estão com os valores máximos um pouco acima da faixa citada pela literatura ( $\bar{M}_{06/6} = 1500-2350$ ,  $\bar{M}_{18/8} = 2350-3150$  e  $\bar{M}_{25/5} = 2750-4000$ ).

Os pesos moleculares médios coincidem com os resultados obtidos pelo fabricante:  $\bar{M}_{06/6} = 1920$ ,  $\bar{M}_{18/8} = 2620$  e  $\bar{M}_{25/5} = 3450$ , o que mostra que o sistema de destilação a alto vácuo, apresentou um excelente desempenho na determinação da distribuição dos pesos moleculares do PFPE comercial. Portanto, este método pode ser utilizado não só na determinação da distribuição dos pesos moleculares, como também para separar as frações de interesse do PFPE sintetizado no IPEN.

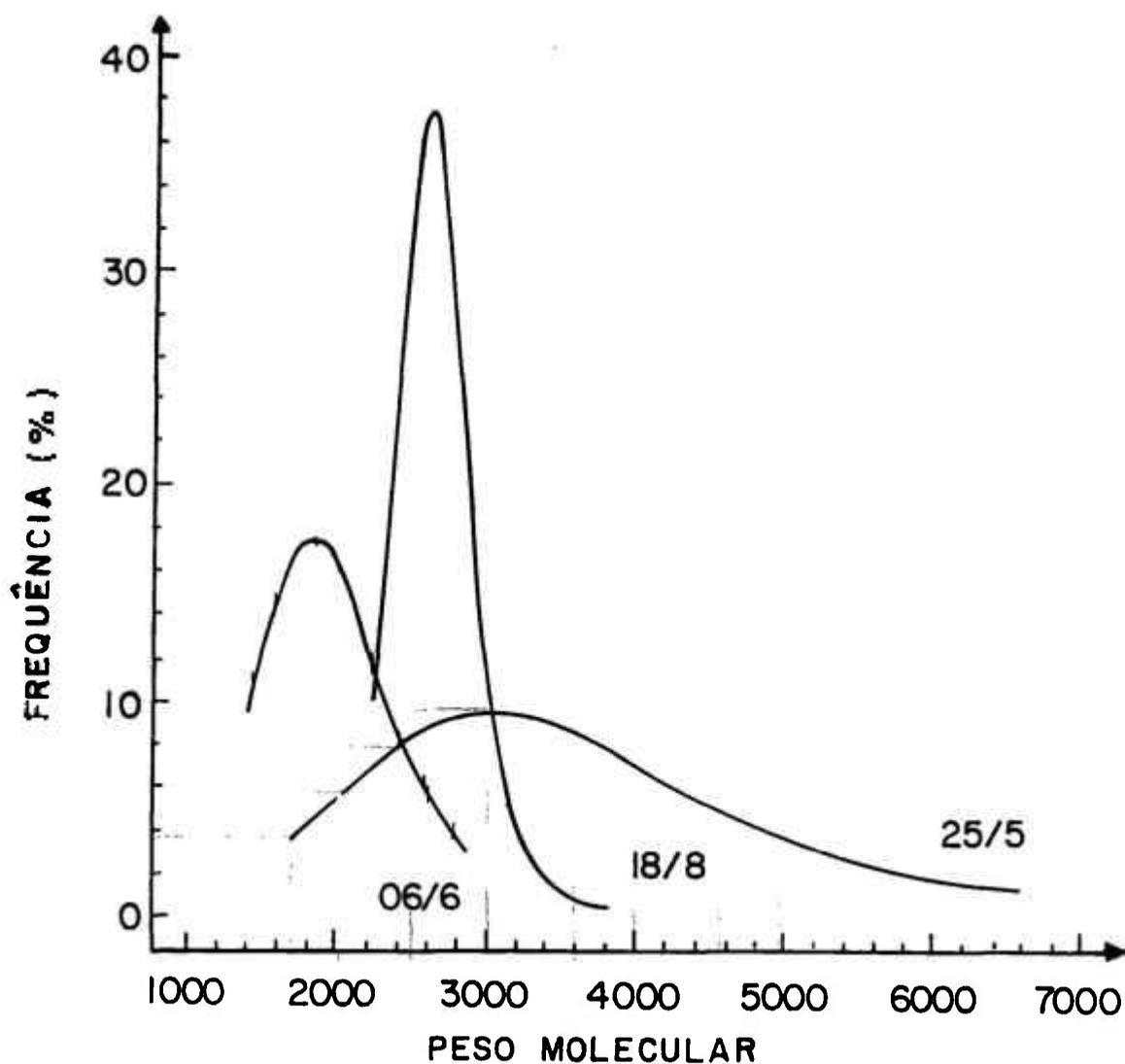


FIGURA 5 - Distribuição dos pesos moleculares dos 3 tipos de FOMBLIN Y-VAC.

#### V.4 - CONCLUSÃO

O método de destilação fracionada em alto vácuo, associado a um método analítico estatístico para ajuste de curvas, pode ser utilizado para determinar a distribuição de pesos moleculares e, para separar óleos lubrificantes,

perfluoropoliéteres, em frações de pesos moleculares estreitos e crescentes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 - FLAHAUT, J.; VIEL, C. The life and scientific of Henri Moissan. *J.Fluorine Chem.*, 33, 27-42, 1986.
- 02 - ABRÃO, A.; IKUTA, A.; WIRKNER, F.M.; SILVA, F.P. *Produção de Flúor Elementar no IPEN*, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1981, (IPEN/INF-6).
- 03 - LUGÃO, A.B. *Produção de Politetrafluoroetileno Mediante a Polimerização Induzida por Radiação Gama*. São Paulo, 1986. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- 04 - LUGÃO, A.B.; SILVA, L.G.A.; DIKAWA, H. Perfluoropolyether production. III. Hexafluoropropylene photooxidation and polymerization. IV Macromol. Colloq. Freiburg-Porto Alegre, nov/1990, Gramado, Resumo em Anais.
- 05 - SIANESI, D. Perfluoropolyethers from the photooxidation of fluoroolefins. *Am. Chem. Soc. Polym. Prep.*, 12, 411-419, 1971.
- 06 - CAPORICCIO, G. Perfluoropolyether fluids: properties and applications *J. Fluorine Chem.*, 33, 314-320, 1986.
- 07 - ARAKAWA, K.; NAKANISHI, H.; MORISHITA, N.; SODA, T.; HAYAKAWA, N.; YAGI, T.; MACHI, S. *Data on Radiation Resistance of Lubricating Oil*, Japão, Japan Atomic Energy Research Institut, setembro 1987. (Jaeri-M 87-141).

- 08 - KADDO, H.; LUGÃO, A.B.; OIKAWA, H. *Produção do politetrafluoroetileno (PTFE). I- Obtenção do tetrafluoroetileno (TFE)*. In: Polímeros Anais do 5º Seminário Brasil-Chile, Rio de Janeiro 28 de julho - 1 de agosto, 1986, Rio de Janeiro.
- 09 - SIANESI, D.; PASETTI, A.; FONTANELLI, R.; BERNARDI, G.C.; CAPORICCIDIO, G. *Perfluoropolyethers by photooxidation of fluoroolefins. La Chimica e L'Industria*, 55(2), 206-222, 1973.
- 10 - BARR, D.A.; FRANCIS, W.C.; HASZELDINE, R.N. *Nature*, 177, 785, 1956 apud SIANESI, D.; PASETTI, A.; FONTANELLI, R.; BERNARDI, G.C.; CAPORICCIDIO, G. *Perfluoropolyethers by photooxidation of fluoroolefins. La Chimica e L'Industria*, 55(2), 206-222, 1973.
- 11 - ROBERTS, H.L. *J. Chem. Soc.*, 4538, 1964 apud SIANESI, D.; PASETTI, A.; FONTANELLI, R.; BERNARDI, G.C.; CAPORICCIDIO, G. *Perfluoropolyethers by photooxidation of fluoroolefins. La Chimica e L'Industria*, 55(2), 206-222, 1973.
- 12 - SIANESI, D. *Sintesi e caratterizzazione di una nuova classe di fluidi inerti. Chim. Ind. (Milan)*, 50(2), 206-214, 1968.
- 13 - ESTADOS UNIDOS. US Patent Office 3.442.942. *Fluorinated oxygen containing acyl fluorides*. SIANESI, D.; PASETTI, A.; CORTI, C. May 6, 1969.
- 14 - VENTURI, T.; TOSI, C. *Spectroscopic studies on the carboxylic acids of some carbonyl fluoride telomers. J. Mol. Structure*, 14, 293-302, 1972.

- 15 - PACANSKY, J.; WALTMAN R.J.; WANG, C. Irradiation of poly(perfluoropropylene oxide) by a 175 KV electron beam: the formation and hydrolysis of acid fluoride groups. *J. Fluorine Chem.*, 32, 283-297, 1986.
- 16 - SIANESI, D.; PASETTI, A.; CORTI, C. Photooxidation of perfluoroolefins; polyperoxides and polyethers of hexafluoropropene. *Die Makromol. Chem.*, 86, 308-311, 1965.
- 17 - BERNEY, C.V. Infrared, Raman and near-ultraviolet spectra of  $CF_3CO_2$  compounds - I Trifluoroacetyl chloride. *Spectrochim. Acta* 20, 1437-1443, 1964.
- 18 - TIERS, G.V.D. Fluorine N.M.R. spectroscopy. VIII. Coupling constants in normal and isotopic  $C_3F_8$ . *J. Phys. Chem.*, 66, 945-992, 1962.
- 19 - DUNGAN, C.H.; VAN WAZER, J.R. *Compilation of Reported  $^{19}F$  NMR Chemical Shifts*, Wiley-Interscience, New York, 1970.
- 20 - CIAMPELLI, F.; VENTURI, M.T.; SIANESI, D. The  $^{19}F$  chemical shift in oxygen containing carbonyl fluoride products. *Org. Magnetic Resonance*, 1, 281-293, 1969.
- 21 - MACDONALD, A.M.G. The present status of methods for the microdetermination of fluorine in organic compounds. *Pure & Appl. Chem.*, 45(1), 33-37, 1976.
- 22 - DAVIES, G.J.; LEONARD, M.A. Semi-micro determination of fluorine in organic compounds by oxygen silica-flask combustion and gran-type potentiometric titration of fluoride with lanthanum nitrate. *Analyst*, 110: 1205-1207, 1985.

- 23 - RUSH, C.A.; CRUIKSHANK, S.S.; RHODES, E.J.H. Microanalysis of perfluoro compounds. *Mikrochim. Acta*, 1-6, 858-862, 1956.
- 24 - FRANT, M.; ROSS, J.W. *Anal. Chem.*, 40, 1169, 1968 apud MACDONALD, A.M.G. The present status of methods for the microdetermination of fluorine in organic compounds. *Pure & Appl. Chem.*, 45(1), 33-37, 1976..
- 25 - BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; BARONE, J.S. *Química Analítica Quantitativa Elementar*, São Paulo, Ed. Edgar Blücher Ltda., 1979.
- 26 - SMITH e SHRINER *The Examination of New-Organic Compounds: Macro and Semimicro Analytical Methods: a Laboratory Manual*, Wiley, N.Y., 1956 apud MEITTES, L. *Handbook of Analytical Chemistry*, N.Y., McGraw-Hill Book Company, Inc., 1963.
- 27 - SIANESI, D.; FONTANELLI, R Perfluoro polyether. Their structure and reaction with aluminum chloride. *Die Makromol. Chem.*, 102, 115-124, 1967.
- 28 - SIGGIA, S. & HANNA, G. *Quantitative Organic Analysis Via Functional Groups*, New York, Interscience, 1979.
- 29 - NOZAKI, K. Iodometric method of analysis for organic peroxides. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, 583, 1946.
- 30 - FRENCH, R. B.; OLCOTT, H. S.; MATTILL, H. A. *Ind. Eng. Chem.*, 27, 724, 1935 apud NOZAKI, K. Iodometric method of analysis for organic peroxides. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, 583, 1946.

- 31 - LIEBHAFSKY, H. A. & SHARKEY, W. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 190, 1940 apud NOZAKI, K. Iodometric method of analysis for organic peroxides. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, 583, 1946.
- 32 - KOKATNUR, H. A. & JELLING, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1432, 1941 apud NOZAKI, K. Iodometric method of analysis for organic peroxides. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, 583, 1946.
- 33 - GELISSEN, H. & HERMANS, P. H. *Ber.*, 59, 63, 1926 apud NOZAKI, K. Iodometric method of analysis for organic peroxides. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, 583, 1946.
- 34 - WELCHER, F.J. *Organic Analytical Reagents*, vol.1, Princeton, N.J., Ed. Van Nostrand, 1955.
- 35 - MA, T.S. Determination of fluorine in quantitative organic microanalysis. *Anal. Chem.*, 30(9), 1557-1560, 1958.
- 36 - FRANT, M.; ROSS, J.W. *Anal. Chem.*, 40, 1169, 1968 apud MACDONALD, A.M.G. The present status of methods for the microdetermination of fluorine in organic compounds. *Pure & Appl. Chem.*, 45(1), 33-37, 1976.
- 37 - LINGANE, J.J. A study of the lanthanum fluoride membrane electrode for end point detection in titrations of fluoride with thorium, lanthanum, and calcium. *Anal. Chem.*, 39(8), 881- 887, 1967.
- 38 - COVINGTON, A.K. *Ion-Selective Electrode Methodology*, vol.II, Boca Raton, Fl, CRC Press., 1979.

- 39 - BASSET, J.; DENNEY, R.C.; JEFFREY, G.H.; MENDHAM, J.; VOGEL  
*Análise Inorgânica Quantitativa*, Rio de Janeiro, Ed.  
 Guanabara, 1978.
- 40 - MARCHIONNI, G.; AJROLDI, G.; RIGHETTI, M.C.; PEZZIN, G.  
 Perfluoropolyethers: critical molecular weight and  
 molecular weight dependence of glass transition  
 temperature. *Polymer Communications*, 32(3), 71-73, 1991.
- 41 - EUROPA. European Patent 0 193 028. *Process for neutralizing  
 perfluoropolyethers*. MARCHIONNI, G.; TOMMASO, V.G. 1986.
- 42 - CAPORICCIDO, G.; STEENROD, R.A. Properties and use of  
 perfluoro polyethers for vacuum applications. *J. Vac. Sci.  
 Technol.*, 15(2), 775-778, 1978.
- 43 - CAPORICCIDO, G.; CORTI, C.; SOLDINI, S.; CARNISELLI, G.  
 Perfluoropolyether fluids for vacuum technologies. *Ind.  
 Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 21, 515-519, 1982.
- 44 - BAKER, M. A.; HOLLAND, L.; LAURENSEN, L. The use of  
 perfluoropolyether fluids in vacuum pumps. *Vacuum*, 21,  
 479-481, 1971.
- 45 - HOLLAND, L.; LAURENSEN, L.; HURLEY, R. E.; WILLIAMS, K.  
*Nucl. Instrum. Meth.*, 3, 555, 1973 apud LAURENSEN, L.;  
 DENNIS, N.T.M.; NEWTON, The vacuum use of perfluoro  
 polyether. *Vacuum*, 29, (11/12), 433-437, 1979.
- 46 - LAURENSEN, L.; DENNIS, N.T.M.; NEWTON, The vacuum use of  
 perfluoro polyether. *Vacuum*, 29, (11/12), 433-437, 1979.
- 47 - FOMBLIN Y-VAC "Fluorinated Fluids for Vacuum Industry" -  
 Montedison Spa., Italy, 1978.

- 48 - FOMBLIN "Fluidos Fluorados", Montedison Spa., Italia 1978.
- 49 - HIEMENENZ, P.C. "Polymer Chemistry", New York, Marcel Dekker Inc., 1984.
- 50 - QUANO, A.C.; APPELT, B. Poly(perfluoropolyethers): viscosity, density and molecular weight relationships. *Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc.*, 46, 230-236, 1981.
- 51 - CANTOW, M.J.R. LARRABEE, R.B; BARRAL II, E.M.; BUTNER, R.S.; COTTS; P.LEVY, F; TING T.Y Molecular weights and molecular dimensions of perfluoropolyether fluids. *Makromol. Chem.* 187, 2475-2481, 1986.
- 52 - MARCHIONNI, G.; AJROLDI, G.; PEZZIN, G. Molecular weight dependence of some rheological and thermal properties of perfluoropolyethers. *Eur. Polym. J.*, 24(12), 1211-1216, 1988.
- 53 - BLISS, C.I. *The Statistics of Bioassay*, Academic Press Inc., New York, 1952.