



KATERYNA
CHEREVKO

**DETERMINAÇÃO DE MASSA
MOLECULAR MÉDIA DE
COPOLÍMEROS DE ACRILONITRILO
POR VISCOSIMETRIA CAPILAR**

Relatório de Estágio do Mestrado em Engenharia
Biológica e Química

ORIENTADOR

Professora Doutora Nilmara Russo Braz dos
Santos Dias

SUPERVISOR

Doutor Engenheiro Paulo Fernando Martins de
Magalhães Correia

Maio de 2021

KATERYNA
CHEREVKO

**DETERMINAÇÃO DE MASSA
MOLECULAR MÉDIA DE
COPOLÍMEROS DE ACRILONITRILO
POR VISCOSIMETRIA CAPILAR**

JÚRI

Presidente: Professora Doutora Maria de Lurdes de Figueiredo Gameiro, ESTBarreiro/IPS

Orientador: Professora Doutora Nilmara Russo Braz dos Santos Dias, ESTBarreiro/IPS

Vogal: Engenheira Anabela Luís Coelho, SGL Carbon, S.A.

Maio de 2021

Done is better than perfect.

- Sheryl Sandberg

AGRADECIMENTOS

Estou muito grata à SGL Composites, S.A pela oportunidade e privilégio de realizar o meu estágio curricular nas suas instalações. Não tenho dúvidas de que este estágio é um excelente ponto de partida na minha carreira profissional. Por isso, irei guardar com carinho os momentos passados aqui.

Um agradecimento especial ao meu orientador de estágio Doutor Paulo Correia pelo grande apoio e disponibilidade e ao Engenheiro João Caetano pela cumplicidade e confiança depositada em mim. O meu grande obrigado à equipa de Laboratório pela ajuda, prestabilidade e acolhimento.

Quero também agradecer à Escola Superior de Tecnologia do Barreiro do Instituto Politécnico de Setúbal pela formação, apoio e oportunidade de realizar este estágio. Agradeço também a minha orientadora Professora Nilmara Dias pelo interesse e disponibilidade durante este percurso.

Um obrigado especial vai para a minha mãe por todo o apoio incondicional nas horas mais difíceis, e, claro, aos meus colegas de estágio pela alegria e bom ambiente. Sem eles não seria a mesma coisa.

RESUMO

No âmbito do tema central deste trabalho, foram realizados ensaios, sob diferentes condições, para verificar a robustez do método de medição de número de viscosidade NSP (parâmetro interno da SGL Composites) para os polímeros produzidos pela empresa. O método de medição de NSP é correntemente usado no laboratório de controlo de Qualidade da empresa sendo que por vezes os resultados podem influenciar a tomada de decisões na área de produção. Dos resultados obtidos, constatou-se que o método correntemente utilizado é robusto, uma vez que não se verificaram desvios significativos dos resultados obtidos em condições normais, quando as mesmas foram submetidas a perturbações impostas. A massa molecular média viscosimétrica destes polímeros foi também determinada por viscosimetria capilar. Os resultados obtidos para a massa molecular média viscosimétrica (M_V) são comparáveis com a massa molecular média (M_W) obtida por GPC (*Gel Permeation Chromatography*). Deste modo, a viscosimetria capilar é uma boa alternativa aos métodos absolutos.

Foi também estudada a utilização potencial de microscopia ótica do tipo *hot stage* com o objectivo de monitorizar a dissolução dos polímeros produzidos pela empresa. Contudo, não foi possível implementar o método num contexto prático devido à ineficiência da transferência uniforme de calor do *hot stage* para a amostra no equipamento utilizado.

Foi ainda dado suporte analítico a testes industriais na área de polimerização contínua para otimizar o caudal de água de lavagem na etapa de filtração da suspensão de polímero, tendo-se definido o ótimo com sucesso.

Iniciou-se também um segundo conjunto de testes fabris para otimização do caudal de água de processo injetada na coluna durante a separação dos monómeros não reagidos da mistura reacional à saída do reator de polimerização por destilação, cujo final irá ocorrer em janeiro de 2021.

PALAVRAS-CHAVE: Acrilonitrilo, Viscosidade, Massa molecular média, Hot stage, Caudal de água

ABSTRACT

In the context of the main theme of the present work, trials under different conditions were carried out to verify the robustness of the NSP viscosity number (SGL Composites internal parameter) evaluation method for the polymers produced by the company. The NSP measure method is currently used at Quality Control laboratories and often the results may influence the production area. From the obtained results, it was found that the method currently used is robust since there were no significant deviations from the results obtained in normal conditions, when perturbations were imposed. The viscosimetric average molecular weight of these polymers was also obtained by capillary viscosimetry. The average viscosimetric molecular weight (M_V) are comparable with the weight average molecular weight (M_W) obtained by GPC. Thus, capillary viscosimetry is indeed a good alternative to absolute methods.

The potential usage of hot stage microscopy to monitor dissolution of the polymers produced by the company was also studied. However, it was not possible to implement the method in a practical context due to the inefficiency of uniform heat transfer from the hot stage to the sample in the used equipment.

Analytical support was also done to industrial trials in the continuous polymerization area to optimize the process washing water flow rate in the polymer slurry filtration. The optimum flowrate was successfully achieved.

Analytical support to a second series of industrial trials for the optimization of the process water flow rate injected in the column during the separation of unreacted monomers from the reaction mixture at the outlet of the polymerization reactor by distillation was also started. The end of the trials is expected to occur in January 2021.

KEYWORDS: Acrylonitrile, Viscosity, Average molecular weight, Hot stage, Water flow

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 ENQUADRAMENTO DO TRABALHO	1
1.2 APRESENTAÇÃO DA EMPRESA SGL COMPOSITES, S.A.	1
1.2.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO FABRIL DA <i>SGL COMPOSITES</i>	2
1.2.2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO	7
1.3 DESCRIÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS	11
1.3.1 VISCOSIMETRIA	11
1.3.2 TITULAÇÃO DE KARL-FISCHER	20
1.3.3 GRANULOMETRIA	24
1.3.4 CROMATOGRAFIA GASOSA	27
1.3.5 CROMATOGRAFIA IÓNICA	31
2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
2.1 DETERMINAÇÃO DO NSP	34
2.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ACRILONITRILO	36
2.2.1 PROCEDIMENTOS COMPLEMENTARES E TRATAMENTO DE DADOS	39
2.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR EM SÓDIO	40
2.4 GRANULOMETRIA	41
2.5 OBSERVAÇÃO MICROSCÓPICA DA DISSOLUÇÃO DE POLÍMERO	42

3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
3.1	NSP.....	44
3.1.1	ROBUSTEZ DO MÉTODO	44
3.1.2	INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA DO P2 NO NSP	49
3.1.3	DETERMINAÇÃO DE MASSA MOLECULAR MÉDIA DE COPOLÍMEROS DE ACRILONITRIL 51	
3.2	VAHEAT: ESTUDO DA DISSOLUÇÃO DO POLÍMERO P2	56
3.3	OTIMIZAÇÃO DO CAUDAL DE ÁGUA NA ÁREA CP1: VARIAÇÃO DO TEOR DE AN E Na⁺ ..	58
3.3.1	CONSUMOS DE DIW E VAPOR.....	61
3.3.2	CUSTOS	63
4	CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE MELHORIA.....	69
5	BIBLIOGRAFIA	71
5.1	BIBLIOGRAFIA DE IMAGENS	72
6	ANEXOS	74
6.1	RESULTADOS DE VERIFICAÇÃO DA ROBUSTEZ DO MÉTODO PARA POLÍMERO L3	74
6.2	RESULTADOS DE VERIFICAÇÃO DA ROBUSTEZ DO MÉTODO PARA POLÍMERO P2	75
6.3	VISCOSIDADE DO L3.....	76
6.4	VISCOSIDADE DO P2.....	77
6.5	CONSTANTES K E A BIBLIOGRÁFICAS [4].....	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Formação do radical que dará início à polimerização.	8
Figura 2: Exemplo de polimerização de poliacrilonitrilo (em cima) e polimerização entre monómero de acrilonitrilo radicalar com acetato de vinilo (em baixo).	9
Figura 3: Terminação por transferência.	9
Figura 4: Terminação por recombinação.....	10
Figura 5: Terminação por dismutação.....	10
Figura 6: Tipos de viscosímetros capilares [1].	13
Figura 7: Extrapolação gráfica da relação entre a viscosidade reduzida e a concentração [1].	15
Figura 8: Relação gráfica entre viscosidade reduzida e viscosidade inerente com a variação da concentração [1].	15
Figura 9: Volume hidrodinâmico do polímero no mau, médio e bom solvente [1].....	16
Figura 10: As constantes K e a são obtidas pela extrapolação gráfica do logaritmo da viscosidade intrínseca versus logaritmo da massa molecular conhecida do polímero. K é ordenada na origem e a é o declive [1].	18
Figura 11: Quando $a \geq 1$, o polímero possui morfologia de um bastão rígido, o que indica que existe grande interação entre o polímero e o solvente [1].	19
Figura 12: O polímero ramificado é mais denso e mais compacto, ocupa menor volume que um polímero linear do mesmo tamanho e apresenta uma viscosidade intrínseca menor [1].	20
Figura 13: KF Volumétrico v.s. K.F Coulométrico [2].	23
Figura 14: O tipo de Karl-Fischer a ser utilizado depende da humidade prevista da amostra e da sua quantidade [3].	24
Figura 15: Diâmetro de Heywood: a área da projeção da partícula num plano (área de cor verde) é igual a área do círculo de cor amarela, e que tem o diâmetro D [4].	25

Figura 16: Diâmetros de Feret [4].	25
Figura 17: Diâmetro de Martin [4].	26
Figura 18: Componentes principais de um cromatógrafo gasoso [5].	27
Figura 19: O composto A tem menor afinidade com a coluna que o composto B. Logo, tem menor tempo de retenção e é o primeiro a chegar ao detetor [6].	30
Figura 20: Etapas de um processo de eluição [7].	32
Figura 21: Exemplo de cromatografia de permuta aniônica [8].	33
Figura 22: KF da Mettler Toledo [9].	34
Figura 23: Equipamento de medição automática de viscosimetria Xylem Analytics, AVS® Pro III [10].	35
Figura 24: Conjunto de filtros de vidro [11].	37
Figura 25: Agilent Technologies Gas Chromatograph, 7683 Series [12].	38
Figura 26: Cromatógrafo iônico Prominence UFLC da Shimadzu [13].	40
Figura 27: Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer Partica LA – 960, HORIBA [14].	41
Figura 28: VAHEAT – unidade de controlo de temperatura, Linnowave GmbH [15].	42
Figura 29: Smart substrate do VAHEAT [15].	42
Figura 30: Equipamento utilizado no estudo da dissolução do P2 no hot stage.	43
Figura 31: Smart substrate com amostra alojado no adaptador de microscópio.	43
Figura 32: Distribuição de tamanho de partícula do L3 sujeito a moagem manual.	45
Figura 33: Distribuição de tamanho de partícula do P2 sujeito a moagem manual.	47
Figura 34: Impacto da moagem progressiva mecânica na distribuição de tamanho de partícula do P2.	49
Figura 35: Extrapolação gráfica do NSP versus concentração do L3.	51
Figura 36: Extrapolação gráfica das linhas de Huggins e de Kraemer (L3).	52

Figura 37: Extrapolação gráfica do NSP versus concentração do P2 considerando os dados todos.....	54
Figura 38: Extrapolação gráfica do NSP versus concentração do P2 desprezando o 1º valor.	54
Figura 39: Extrapolação gráfica das linhas de Huggins e de Kraemer (P2).....	55
Figura 40: Dissolução de uma suspensão de polímero P2 no hot stage.....	57
Figura 41: Análise estatística através do software Minitab da relação entre a razão DIW/Pol e o teor de AN nos wet pellets, desde 1 de julho de 2020 a 23 de setembro de 2020.	59
Figura 42: Modelo da relação entre a razão DIW/Pol e o teor de AN nos wet pellets.....	60
Figura 43: Análise estatística através do software Minitab da relação entre a razão DIW/Pol e o teor de Sódio no pó de polímero, desde 1 de julho de 2020 a 23 de setembro de 2020. ...	61
Figura 44: Análise estatística através do software Minitab da relação entre o consumo de vapor e a soma dos caudais de entrada de águas de filtrado da coluna MS, desde 1 de julho de 2020 a 23 de setembro de 2020.	62
Figura 45: Custos referentes ao AN perdido com o polímero e ao consumo de DIW de lavagem do bolo, para os regimes de funcionamento mais comuns do processo CP1 em 2020.....	64
Figura 46: Valor total dos custos referentes ao AN perdido com o polímero e ao consumo de DIW de lavagem do bolo, para os regimes de funcionamento mais comuns do processo CP1 em 2020.....	64
Figura 47: Análise estatística do efeito da redução do caudal de DIW1 aos chuveiros da coluna SS no teor de AN da suspensão na cauda da coluna SS.	65
Figura 48: Análise estatística através do software Minitab do efeito da redução do caudal de DIW1 aos chuveiros da coluna SS no teor de AN dos wet pellets.....	66
Figura 49: Teor de AN da suspensão na cauda da coluna SS para os diferentes regimes produtivos deste teste.....	67
Figura 50: Teor de AN nos pellets húmidos para os diferentes regimes produtivos deste teste.	67
Figura 51: Valores de K e α para temperaturas e solventes diferentes.	76

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Diferenças principais entre a coluna capilar e coluna de empacotamento [13].	29
Tabela 2: Impacto da moagem progressiva mecânica no NSP do P2.	50
Tabela 3: Impacto dos finos no NSP do P2.	50
Tabela 4: Variação do NSP do polímero L3 a diferentes concentrações.	51
Tabela 5: Massa molecular média calculada para polímero L3.	53
Tabela 6: Variação do NSP do polímero P2 a diferentes concentrações.	53
Tabela 7: Massa molecular média calculada para polímero P2.	56
Tabela 8: Determinação de <i>MN</i> , <i>MW</i> e PDI por Cromatografia de Permeação em Gel.	56
Tabela 9: Estimativa do custo do consumo de vapor na coluna MS, no período desde 1 de julho de 2020 a 23 de setembro de 2020.	62
Tabela 10: Preço da DIW1 e do AN considerados na análise económica deste trabalho.	63
Tabela 11: Valores médios dos teores de AN na suspensão da cauda da coluna e nos pellets húmidos para os diferentes regimes produtivos deste teste.	67
Tabela 12: Parâmetros estudados para o polímero L3 e a sua influência no NSP.	74
Tabela 13: Parâmetros estudados para o polímero P2 e a sua influência no NSP.	75
Tabela 14: Valores de viscosidade obtidos para o polímero L3 a concentrações diferentes.	76
Tabela 15: Valores de viscosidade obtidos para o polímero P2 a concentrações diferentes.	77

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AN – Acrilonitrilo

CB – Corte e Embalagem (*Cut and Baling*)

CP – Polimerização Contínua (*Continuous Polimerization*)

CR - Dimetilacetamida

DIW 1 – Água destilada

DIW 2 – Água desionizada

DMF – Dimetilformamida

DP – Preparação de Xarope (*Dope Preparation*)

M_W – Massa molecular média mássica

M_N – Massa molecular média numérica

M_V – Massa molecular média viscosimétrica

MB – Mistura de Monómeros

MS – Monomer Stripping

NSP – Parâmetro para a determinação da viscosidade específica

RM – Recovered Monomers (Monómeros Recuperados)

SS – Slurry Stripping

Símbolos Gregos

μ viscosidade, $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$

ρ densidade, kg.m^{-3}

1. INTRODUÇÃO

1.1 ENQUADRAMENTO DO TRABALHO

O tema base do presente trabalho consistiu em avaliar a robustez do método utilizado pela entidade SGL Composites, S.A. para a medição de viscosidade de copolímeros de acrilonitrilo, um dos parâmetros essenciais de controlo de qualidade, bem como determinar a massa molecular média de copolímeros de acrilonitrilo por viscosimetria capilar.

Paralelamente ao tema central, foi também realizado um estudo de gestão de caudal de água de processo na área fabril de polimerização contínua como parte inerente à engenharia de processo.

Foi ainda testado um novo método potencial para o controlo de qualidade utilizando *hot stage* e microscopia ótica.

1.2 APRESENTAÇÃO DA EMPRESA SGL COMPOSITES, S.A.

SGL Composites, S.A., é uma empresa produtora de fibras acrílicas que pertence ao grupo SGL desde 2012 [1]. A empresa antecessora da SGL Composites, S.A. era a FISIFE, S.A. fundada em 1973, fruto de um *joint-venture* entre a *Companhia União Fabril (CUF)* e o grupo japonês *Mitsubishi Rayon Company*. Em 1976, a unidade fabril arrancou com a produção de tipos básicos de rama e cabo acrílico. Em 1980, iniciou a produção de fibras acrílicas *FISIVON*, destinadas a melhorar o desempenho no setor têxtil. Nos anos de 1990, foi iniciada a produção da segunda fibra: *Black FISIVON*. Em 1999, foi implementada a Instalação Piloto (*IP*), para trabalhos de investigação e desenvolvimento de fibras têxteis e tecnológicas dentro da empresa. Do trabalho realizado na *IP* resultou a criação de mais quatro tipos de fibras novas (*Flat*, *Pil-Clean*, *Colour FISIVON* e *Pluma*) num espaço de cinco anos. Todas estas fibras eram destinadas a diversas aplicações da indústria têxtil, tais como malhas, fio para tricot, vestuário desportivo e de trabalho, artigos de pelo e decoração [2].

Em 2005, ocorreu a saída da *FISIPE* do grupo *CUF*, sendo, a partir desta data e num espaço de 5 anos, desenvolvidos e comercializados mais sete novos tipos de fibra, dos quais seis no setor de fibra técnica: *Asphal+* (utilizada na construção de vias rodoviárias), *Binder+* (para materiais de construção civil), *Filter+* (utilizada para criar filtros industriais), *Pulp+* (usada em materiais de fricção na indústria automóvel, nomeadamente em travões e discos de embraiagem), *Paper+* (para aplicação em pasta de papel) e *White+* (para aplicações com intencionalidade de brancura ou para melhores tingimentos). No setor têxtil, foi também desenvolvida a fibra *Sunlast*, com maior resistência aos raios UV, destinada à produção de artigos têxteis para uso exterior [2].

Para dar continuidade à inovação da produção das fibras técnicas na empresa, a *IP* foi ampliada em 2010 para testar precursores de fibra oxidada e desenvolver novas fibras de carbono. Graças a esta inovação, o grupo *SGL* tornou-se o principal parceiro tecnológico da empresa, adquirindo posteriormente no ano de 2012 a totalidade das ações da *FISIPE*. Em 2018, ocorreu o seu *rebranding*, passando a ser oficialmente reconhecida como *SGL Composites, S.A* [1].

Atualmente a fibra precursora de carbono está a ser produzida em paralelo com a fibra têxtil, embora o objetivo seja apostar mais na primeira, devido ao seu elevado valor económico e ao facto de as fibras de carbono serem de primeira importância para o grupo *SGL*. Das 60kton de fibra acrílica produzida anualmente, a *SGL Composites, S.A* exporta mais de 99% do seu produto para os quarenta países dos quatro maiores continentes: Ásia (Síria, Paquistão e China), América (EUA, Canadá, México e Brasil), África (Marrocos, Egito, África do Sul, Quênia e Nigéria) e Europa (Itália, Espanha, Turquia e Escócia) [2].

O Grupo *SGL Carbon* procura manter e garantir a excelência no seu desempenho pela implementação da metodologia *Six Sigma*⁴ em toda a sua atividade, visando um crescimento no desenvolvimento sustentável, baseado no equilíbrio entre a proteção ambiental, responsabilidade social e crescimento económico [1].

1.2.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO FABRIL DA *SGL COMPOSITES*

A unidade fabril está dividida em três grandes setores: Produtos Intermédios, que é composto pelas áreas da polimerização contínua (CP), preparação de xarope (DP) e extrusão (SP); Serviços e Utilidades, que é composto pelas áreas de recuperação do

solvente (SR) e utilidades (UT); e Produtos Acabados, que é composto pelas áreas de Corte e Embalagem (CB) e Conversão de Cabo (TT). No âmbito da compreensão geral da produção da fibra acrílica, serão consideradas 4 áreas essenciais da unidade fabril: área CP, área DP, área SP e ainda a área CB [3].

1.2.1.1 CP – Área de Polimerização Contínua

Nesta área é onde se faz a conversão de matéria prima principal – acrilonitrilo – com formação de polímero nos reatores, separação dos monómeros não reagidos, filtração, peletização, secagem e moagem para posteriores operações [3].

Atualmente esta área é dividida em duas partes: CP1 e CP2. Na área CP1, ocorre a formação do polímero L3 que se destina à indústria têxtil. Na área CP2, produz-se polímero P2, a partir do qual se forma a fibra precursora de carbono [3].

Descrição geral do processo:

No tanque de preparação de monómeros, faz-se a mistura de monómeros provenientes dos tanques de armazenagem com os monómeros que não reagiram e que foram recuperados. Ao reator é alimentada a mistura de monómeros, água e aditivos. Os aditivos, que consistem em agente oxidante, redutor, catalisador e regulador de pH, são adicionados ao reator de tal forma, que entram dentro do mesmo na forma de solução com a concentração pretendida [3].

Quando a reação atinge o máximo da sua conversão, a suspensão aquosa (designada por 1ª suspensão) trasborda do reator, sendo transportada por uma tubagem para o *Direct Slurry Feed*. Para evitar que a reação de polimerização prossiga, é adicionada uma solução aquosa diluída de inibidor à suspensão [3].

Seguidamente, a 1ª suspensão segue para uma coluna de destilação designada por coluna de *Slurry Stripping* (SS), a fim de separar o produto dos reagentes que não reagiram, i.e., separar o polímero dos monómeros e água. Do topo da coluna sai a corrente rica em monómeros, que segue para um decantador a fim de separar a fase orgânica (monómeros) da fase aquosa (água). Os monómeros provenientes do topo do decantador são reaproveitados, seguindo para o tanque de preparação de monómeros para serem de novo alimentados ao reator. A água segue para o tanque de refluxo de modo a retornar para o topo da coluna com o propósito de limpeza de incrustações no topo da coluna, pois tem o $\text{pH} \approx 2$ devido à presença de SO_2 dissolvido. Na base da coluna

sai a 2ª suspensão, constituída por polímero (cerca de 20%), água, aditivos e resíduos de monómeros, sendo encaminhada para o tanque de 2ª suspensão [3].

No tanque de 2ª suspensão, sob agitação constante, adiciona-se um agente tensioativo que irá favorecer a formação de *pellets*. Seguidamente, esta mistura passa por processo de filtração e lavagem para remover a água e outros resíduos, sendo obtida uma massa branca no final [3].

A massa de polímero húmido é alimentada a um peletizador para se obter porções idênticas de polímero (*pellets* húmidos) para facilitar o processo de secagem. Os *pellets* húmidos têm aspeto cilíndrico. Após a saída do peletizador, os *pellets* húmidos são distribuídos uniformemente sobre a tela do secador, formando uma camada de aproximadamente 7cm, e procede-se então ao processo de secagem com uma corrente de ar quente no sentido descendente [3].

Os *pellets* secos são armazenados em silos de pesagem, até se alcançar a capacidade máxima dos silos, e moídos num moinho de martelos para se obter o polímero em pó. Finalmente, o polímero é transportado para os silos de armazenagem, para o consumo pela Área DP [3].

As águas de lavagem do polímero, contendo na sua composição monómeros que são arrastados no filtrado, são enviadas para um tanque de armazenagem, designado por tanque de Filtrado e Águas de Lavagem. Do tanque, estas águas são enviadas para a coluna de *Monomer Stripping (MS)* para separar a água dos monómeros. No topo da coluna são removidos os monómeros com uma certa quantidade de água na forma de vapor, sendo encaminhados para a alimentação da coluna SS, para serem recuperados definitivamente. Na base da coluna sai a água quente, que, após passar por dois permutadores de calor, de modo a se fazer o aproveitamento energético, vai para efluente industrial [3].

É importante notar que embora o processo de produção nas áreas CP1 e CP2 seja semelhante, há umas diferenças notórias tais como o uso de comonómeros e aditivos diferentes.

1.2.1.2 DP – Área de preparação de xarope

O polímero proveniente da área CP é misturado com solvente, dando origem a uma solução viscosa designada por xarope que é sujeito à extrusão na área de *spinning* (SP). O xarope é obtido por dissolução do polímero, na forma de pó, no solvente orgânico Dimetilacetamida (DMAc). Também, com o propósito de aproveitamento de recursos, o xarope, polímero e a DMAc provenientes de operações de purga e de lavagens ao longo de todo o processo são recuperados, produzindo-se a partir deles um outro xarope - Xarope Regenerado -, posteriormente incorporado nas produções de fibra escura [3]. À semelhança da área CP, a área DP também se encontra dividida em duas partes: DP1 (destinada para a produção do polímero L3) e DP2 (para o polímero P2). Excetuando algumas diferenças, o processo de produção geral é semelhante em ambas as áreas DP1 e DP2.

Descrição geral do processo:

O polímero em pó é transportado pneumáticamente para a Área DP onde é armazenado num silo tampão. De seguida é doseado continuamente em balanças de pesagem, sendo posteriormente misturado com um caudal controlado de CR arrefecido. O solvente é adicionado de modo garantir uma molhagem mais homogénea do polímero. A suspensão resultante é descarregada em tanques tampão, dos quais é enviada para um tanque de desaerificação, para remover bolhas de ar, passando depois por dois permutadores de calor onde é aquecida para dissolução do polímero no solvente e obtenção do xarope. Após a dissolução do polímero, o xarope obtido passa pelos filtros prensa onde ficam retidas impurezas, partículas sólidas de polímero não dissolvido e géis. Na área DP2 o xarope passa adicionalmente pelos filtros duplex, uma segunda etapa de filtração, antes de ser alimentado à área SP2. Este é o produto final da Área DP [3].

Nesta área também são preparadas suspensões de TiO_2 (para remover o brilho das fibras), Negro de Fumo (pigmento para fibra preta pigmentada) e dispersão de pigmentos. Estas preparações são posteriormente adicionadas na alimentação de Xarope Brilhante às máquinas de *spinning* [3].

Finalmente, o xarope é enviado para a área SP para a produção de fibra.

1.2.1.3 SP – Área de spinning

O xarope recebido da área DP é extrudido, formando, deste modo, as fibras. Nesta área, ainda se faz lavagem, estiramento, neutralização, aplicação de acabamento, secagem e frisagem [3].

Descrição geral do processo:

O xarope é aquecido nos permutadores de calor, sendo depois distribuído a cada uma das máquinas de *spinning* através do respetivo coletor. Nesta etapa, pode ser injetada uma suspensão de dióxido de titânio (para produzir fibra mate) ou de pigmentos (para produção de fibra pigmentada). Através do doseamento do caudal adequado através de bombas de carretos, o caudal de xarope atravessa os *candles* até aos *spinnerets* que são uma espécie de passadores compostos por várias dezenas de milhar de orifícios com diâmetro da ordem das dezenas de micra, que dificilmente podem ser vistos a olho nu [3].

O xarope, devido à pressão gerada pelas bombas, atravessa os *spinnerets*, que estão imersos na cuba de coagulação. Esta contém uma solução aquosa de solvente em recirculação. O xarope coagula em contacto com esta solução, originando um feixe de filamentos, cujo agrupamento forma uma fita. As seis fitas são retiradas da cuba de coagulação pelos primeiros rolos, para depois serem sujeitas a diversas etapas de lavagem com água (para retirar o CR) e estiramento (que condiciona as propriedades físicas da fibra), conseguido pela diferença de velocidades entre os rolos [3].

Em algumas máquinas de *spinning*, existem cubas de *gel-dyeing*, onde a fibra pode ser tingida por aplicação de uma mistura de corantes catiónicos, preparada para obter a cor pretendida [3].

Após a lavagem, as fitas sofrem uma aplicação de acabamento para a proteção da fibra, numa cuba que contém uma emulsão aquosa de produtos de acabamento, e procede-se a secagem das fitas num conjunto de rolos secadores aquecidos com vapor. Após a secagem, as fitas são condicionadas por contato com vapor vivo, para prepará-las para a operação de frisagem. Esta operação ocorre num *crimper*, constituído por um par de rolos mordentes que forçam a fibra para uma caixa de saída restringida. À saída do *crimper*, a fibra (designada agora por *spun tow*) é disposta em zigue-zague, mais ordenada e mais fácil de manusear. Por fim, o *spun tow* cai num distribuidor que o deposita num contentor metálico (na Área CB) [3].

Nesta área, também se produz fibra de segunda qualidade com o xarope regenerado e xarope mal processado, ambos provenientes da Área DP [3].

1.2.1.4 CB – Área de corte e embalagem

A fibra é cortada de acordo com as especificações do cliente e embalada, seguindo posteriormente para o armazém até a expedição [3].

Descrição geral do processo:

Antes da embalagem e armazenamento do produto final, a fibra ainda tem que passar por alguns processos, necessários para cumprir os requisitos do cliente. Portanto, nesta área, existem basicamente 5 tipos de produtos finais:

- a) Cabo têxtil: o *spun tow* proveniente da área de *spinning* é recozido, prensado, embalado, pesado e etiquetado;
- b) Rama: o *spun tow* é recozido, refrisado, cortado, prensado, embalado, pesado e etiquetado;
- c) Ramas retráteis: o *spun tow* é recozido, refrisado, estirado, cortado, prensado, embalado, pesado e etiquetado;
- d) Produção das ramas técnicas: o *spun tow* é alimentado diretamente ao cortador sendo cortado, ensacado, paletizado, pesado e etiquetado;
- e) Produção de precursores de fibra oxidada e carbono: a fibra precursora é colocada diretamente nas caixas, sendo submetida apenas às etapas de prensagem, embalagem e etiquetagem.

O processo de recozimento tem como objetivo melhorar as características físico-químicas das fibras e, conseqüentemente, o seu desempenho na indústria têxtil. Consiste num tratamento com vapor saturado sob pressão e é efetuado no autoclave de forma a que seja assegurada a penetração completa do vapor no *spun tow* [3].

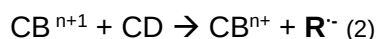
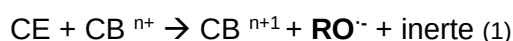
1.2.2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO

A polimerização em causa é a polimerização radicalar de crescimento de cadeia ou de adição. Nela participam não só monómeros e comonómeros, mas também outros

compostos auxiliares (adicionados em solução aquosa) que irão dar início e fim à reação. O processo de polimerização de adição é dividido em 3 grandes etapas: iniciação, propagação e terminação [4].

1.2.2.1 Iniciação

Nesta primeira etapa formam-se os radicais, através do mecanismo redox, para atacar as moléculas de monómero, que envolve o ganho e perda de iões hidrogénio (H^+). Para tal, é utilizado um oxidante (solução CE), um redutor (solução (CD) e um catalisador (solução CB). O oxidante e o redutor ao se dissolverem na água transformam-se em iões, que ao entrarem em equilíbrio catalítico com os iões do catalisador formam, respetivamente, dois tipos de radicais. O processo pode ser descrito pelas equações químicas seguintes:



Uma vez formados os radicais, dá-se então o início da polimerização. A cadeia dupla entre átomos de carbono de um monómero de acrilonitrilo é quebrada e é cedido um eletrão ao radical. Como um eletrão do acrilonitrilo acaba por ficar desemparelhado, forma-se um novo composto radicalar com o outrora radical inicial numa ponta, e monómero transformado em radical noutra [4]. É a partir deste momento que efetivamente começa a polimerização. O processo pode ser descrito pela equação química seguinte (Fig.1):

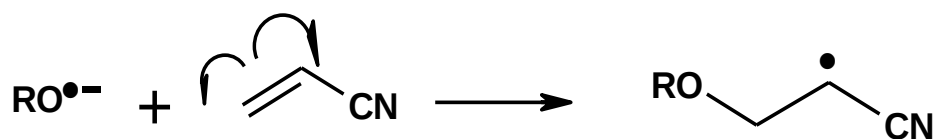


Figura 1: Formação do radical que dará início à polimerização.

1.2.2.2 Propagação

A polimerização ocorre pelo mesmo princípio de ligação do radical inicial e o primeiro monómero: a ligação dupla que une os dois átomos de carbono do monómero de AN é quebrada, um eletrão é cedido ao radical e outro fica desemparelhado, transformando o monómero em radical. Deste modo, continua-se com um composto

radicalar, mas desta vez com dois monómeros de AN ligados, sendo o monómero da extremidade um radical. Devido à grande tendência de os radicais reagirem com outros compostos para que todos os elétrons fiquem emparelhados, outros monómeros são agregados à cadeia polimérica (no momento radicalar) contribuindo para o seu crescimento. Estes monómeros são designados por unidades de repetição, e são o “corpo” do polímero, podendo repetir-se n vezes dentro de uma cadeia [4]. Para o caso dos monómeros acrilonitrilo e acetato de vinilo, o processo pode ser descrito pelas equações químicas seguintes (Fig.2):

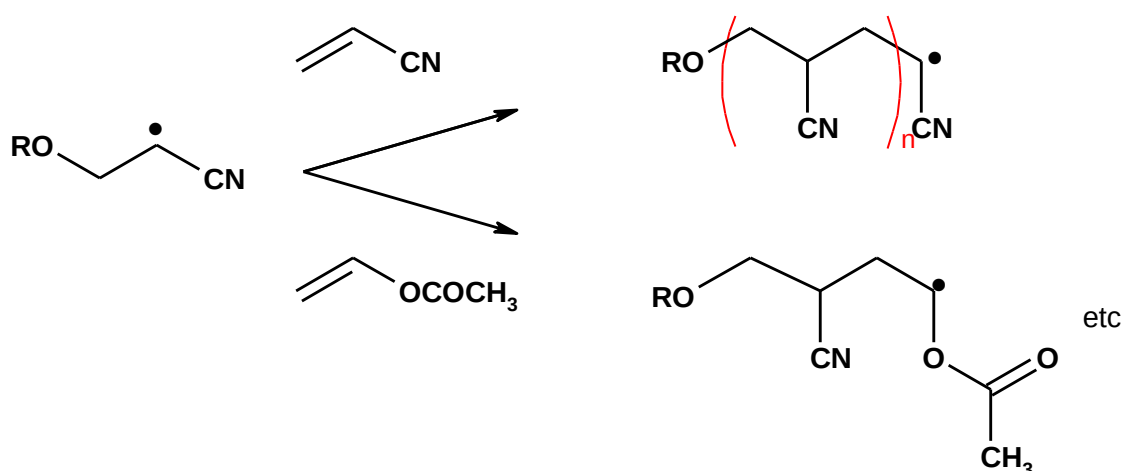


Figura 2: Exemplo de polimerização de poliacrilonitrilo (em cima) e polimerização entre monómero de acrilonitrilo radicalar com acetato de vinilo (em baixo).

1.2.2.3 Terminação:

A terminação de polimerização é um fenómeno aleatório, e geralmente pode ocorrer de duas maneiras: por transferência ou por recombinação. A terminação por transferência ocorre quando ao polímero radicalar junta-se um composto aniônico (resultante do equilíbrio do sistema catalítico) que cede o eletrão que tem a mais à cadeia, transformando-se ele próprio em radical. Daí a terminologia desta reação: devido à transferência de elétrons. Neste caso, a cadeia polimérica é mais curta e a viscosidade é menor. O processo pode ser descrito pela equação química seguinte (Fig.3):

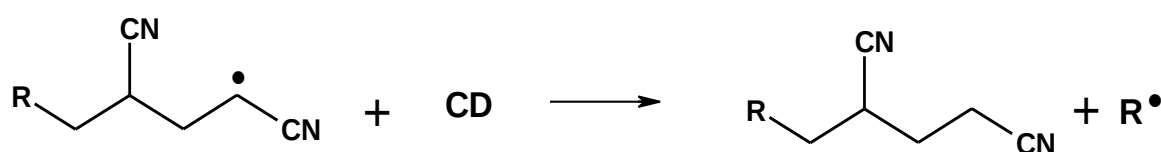


Figura 3: Terminação por transferência.

A terminação por recombinação consiste na junção de duas cadeias poliméricas radicais. Como ambas possuem um eletrão desemparelhado, ao se juntarem formam uma ligação covalente, passando a ser um composto eletricamente neutro, e o ciclo se fecha. O processo pode ser descrito pela equação química seguinte (Fig.4):

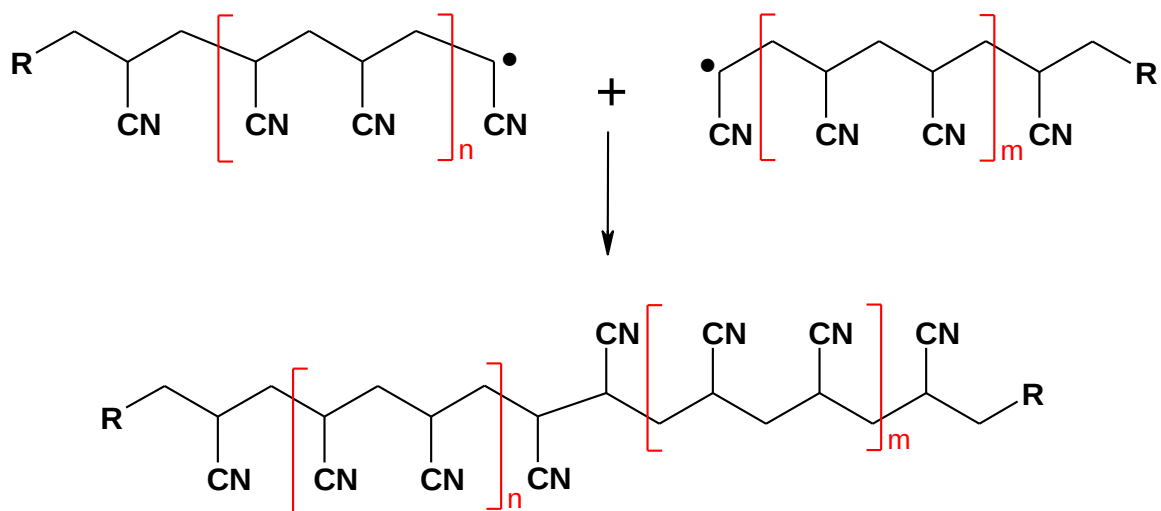


Figura 4: Terminação por recombinação.

Nesta situação, a cadeia polimérica é maior, uma vez que consiste na junção de duas cadeias com m e n unidades repetitivas, e a viscosidade é maior.

Existe também uma outra forma menos comum de terminação: dismutação. Quando as duas cadeias poliméricas radiculares se encontram, a cadeia m recebe um hidrogénio da cadeia n , faz com ele uma ligação dupla e fecha-se deixando de ser um radical. Quanto a cadeia n , após ter cedido um hidrogénio à cadeia m , também deixa de ser radical uma vez que deixa de ter um eletrão desemparelhado. O processo pode ser descrito pela equação química seguinte (Fig.5):

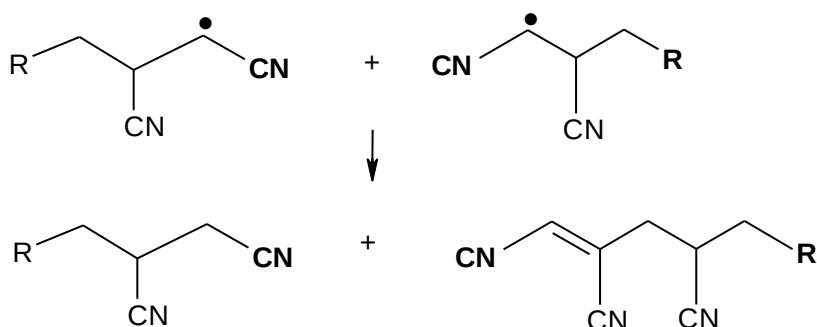


Figura 5: Terminação por dismutação.

Enquanto que nas terminações de transferência e de recombinação nas extremidades das cadeias poliméricas encontram-se resíduos do iniciador e/ou do terminador, na terminação por dismutação tem-se numa extremidade um iniciador e noutra extremidade uma ligação dupla entre um átomo de carbono e um átomo de hidrogénio ou entre dois átomos de carbono [4].

1.3 DESCRIÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS

1.3.1 VISCOSIMETRIA

O estudo da viscosidade é um ramo da reologia. O estudo reológico dos materiais no estado sólido ou em solução permite obter informações muito importantes a respeito das propriedades de escoamento e deformação dos materiais. A medida de viscosidade é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de macromoléculas numa solução. A viscosidade de uma solução depende da concentração, massa, tamanho e forma molecular do soluto. Através do estudo da reologia, pode-se avaliar duas componentes que atuam na deformação de um material sob a influência de uma tensão mecânica, que, em geral, atuam concomitantemente: a elasticidade e a viscosidade. Um sólido perfeito é completamente elástico, enquanto que um líquido perfeito é completamente viscoso. A caracterização reológica dos polímeros no estado sólido ou no estado fundido permite avaliar determinadas propriedades mecânicas e que estão associadas diretamente à capacidade de processamento termomecânico de materiais poliméricos, como por exemplo a injeção, extrusão, sopro, calandragem, etc. A viscosidade, representada pela letra grega η , pode ser considerada como a medida da resistência de um material à fluência. A unidade de viscosidade no sistema CGS (Centimetre-Gram-Second) é o Poise (P), que corresponde a dyne.s.cm^{-2} . A unidade no sistema SI é o Pascal-segundo (Pa.s), que corresponde a N.s.m^{-2} . A relação entre as duas unidades é: $10 \text{ Poise} = 1 \text{ Pa.s}$ [5].

A viscosidade de uma solução polimérica é devida à interação de solvente com partículas isoladas de soluto, bem como da temperatura (o aumento da temperatura diminui a viscosidade, enquanto que a diminuição da temperatura aumenta a viscosidade). A viscosimetria pode então fornecer informações sobre as dimensões da cadeia polimérica, formato e tamanho da partícula de polímero e sua massa molecular.

No entanto, o cálculo da massa molecular através da viscosimetria não é absoluto, pelo que serão necessárias técnicas secundárias [5].

Vários métodos para medir viscosidade de sólidos e líquidos já foram propostos. As medidas de viscosidade de líquidos em geral são bastante simples, e os métodos mais comuns são: (i) medidas baseadas na resistência à fluência através de um capilar, (ii) medidas baseadas na rotação de um cilindro concêntrico imerso no líquido e (iii) medidas baseadas na retenção do tempo de queda de uma esfera através de um líquido viscoso [5].

Com relação às medidas baseadas na resistência à fluência através de um capilar, a lei de Poiseuille permite estabelecer uma relação entre o tempo de fluência e a viscosidade de um líquido através de um capilar:

$$\eta = \frac{\pi R^4 P}{8lQ} = \frac{\pi R^4 P t}{8lV} \quad (3)$$

Em que R é o raio do capilar, P é a diferença de pressão entre as extremidades do capilar, l é o comprimento do capilar, $Q = V/t$ é o caudal volumétrico; V é volume do líquido e t é tempo de fluência. As variáveis R , l e V são relativas ao viscosímetro, e P depende da densidade do líquido. Em medidas de viscosidade relativa, os termos se cancelam se as soluções forem bem diluídas, quando a variação da concentração com a densidade das soluções é desprezível. No entanto, medidas únicas de viscosidade necessitam do conhecimento rigoroso de tais variáveis. Estes termos podem ser englobados numa única constante, necessitando apenas de ser efetuada a calibração do viscosímetro com um líquido de viscosidade definida [5].

Normalmente a diferença de pressão nas extremidades do capilar é dada pela diferença de alturas dos níveis das mesmas extremidades quando a fluência é induzida pela força da gravidade, e, portanto, depende da densidade da solução [5].

1.3.1.1 Tipos de viscosímetros capilares (Fig.6):

- a) **Viscosímetro de Ostwald:** É o mais simples de todos. A pressão exercida sobre o fluido (fazendo com que desça pelo capilar) é proporcional à diferença de altura dos dois níveis e a densidade do fluido. Para garantir a reprodutibilidade das medidas, é necessário usar exatamente o mesmo volume de solução para todas as medidas.

- b) **Viscosímetro de Cannon-Fenske:** A inclinação observada permite que o centro das duas superfícies estejam sempre na mesma linha vertical mesmo que o viscosímetro esteja posicionado com uma leve inclinação. Isto diminui erros decorridos pela diferença das alturas devido a um leve desnivelamento do viscosímetro entre uma medida e outra. No entanto, também tem a mesma limitação quanto ao volume fixo de carga.
- c) **Viscosímetro de Ubbelohde:** Neste caso, não há necessidade de volume constante de carga, devido a equalização da pressão na extremidade inferior do capilar pelo terceiro “braço”. O volume que flui através do capilar é fixo (restrito pelos dois meniscos). Outra vantagem deste viscosímetro é que podem ser realizadas diluições sucessivas no interior do viscosímetro sem a necessidade de descarga [5].

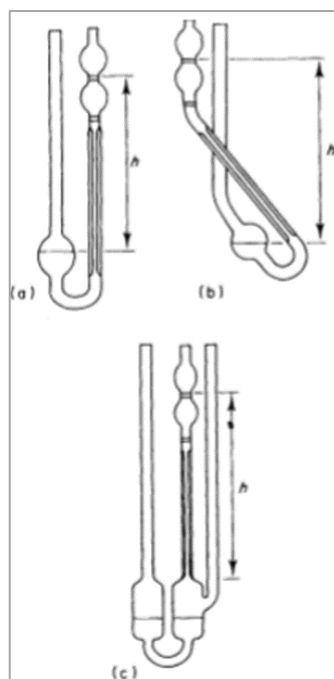


Figura 6: Tipos de viscosímetros capilares [1].

1.3.1.2 Termos viscosimétricos:

Como a viscosimetria pode fornecer informações importantes a respeito da morfologia da partícula hidrodinâmica, os termos viscosimétricos concernem principalmente à contribuição do soluto no incremento de viscosidade do solvente [5].

O primeiro termo, refere-se à relação entre a viscosidade da solução η_{sol} e do solvente puro η_0 , portanto $\eta_{rel} > 1$ e é adimensional. Medido em viscosímetro capilar, η_r é obtido pela relação entre o tempo de fluência da solução e o tempo do solvente:

$$\textbf{Viscosidade relativa: } \eta_{rel} = \frac{\eta_{sol}}{\eta_0} = \frac{t_{sol}}{t_0} \quad (4)$$

Os parâmetros viscosimétricos dizem respeito principalmente à contribuição do soluto no aumento de viscosidade do solvente. A viscosidade relativa é, portanto, a relação entre o tempo de fluência da solução e o tempo de fluência do solvente [6].

Outro termo é a viscosidade específica:

$$\textbf{Viscosidade específica: } \eta_{sp} = \frac{\eta_{sol} - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1 \quad (5)$$

Ao utilizar a equação 4 e subtraindo-a por uma unidade obtém-se a viscosidade específica, que corresponde à divisão da diferença entre a viscosidade de uma solução diluída e a viscosidade do solvente com a viscosidade do solvente. Este parâmetro de viscosidade é adimensional e depende da concentração do soluto [6].

Ao dividir a viscosidade específica pela concentração do polímero na solução c , obtém-se a viscosidade reduzida [6].

$$\textbf{Viscosidade reduzida: } \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (6)$$

A unidade da viscosidade reduzida é em cm^3/g (CGI) ou m^3/kg (SI) [5].

Assim, a viscosidade intrínseca é obtida pela extrapolação gráfica da relação entre a viscosidade reduzida e a concentração (Fig. 7 e Eq. 7). A sua unidade é cm^3/g (CGI) ou m^3/Kg (SI). Este parâmetro de viscosidade exprime o efeito de uma partícula isolada (sem influências de interações intermoleculares) sobre a viscosidade do solvente [5].

$$\textbf{Viscosidade intrínseca: } [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (7)$$

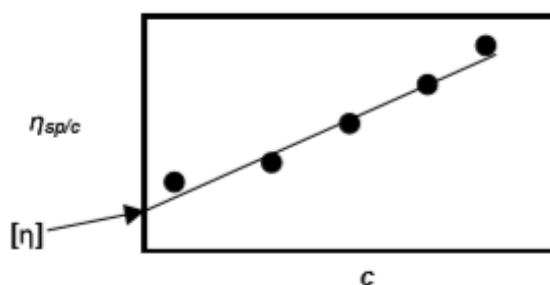


Figura 7: Extrapolação gráfica da relação entre a viscosidade reduzida e a concentração [1].

Outras relações de viscosidade:

Equação de Huggins: $\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c$ (8)

Equação de Kraemer: $\frac{\eta_{rel}}{c} = [\eta] + k''[\eta]^2 c$ (9)

Onde k' e $k'' \sim 0,5$. As equações acima, em geral foram obtidas a partir da expansão em série da relação de η_{sp}/c e $[\eta]$ e fazendo-se algumas aproximações. As equações de Huggins e Kraemer podem ser verificadas experimentalmente pela relação gráfica da viscosidade reduzida ou da viscosidade inerente com a variação da concentração (Fig.8) [5]:

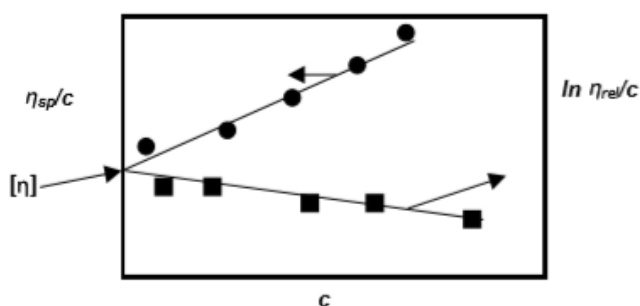


Figura 8: Relação gráfica entre viscosidade reduzida e viscosidade inerente com a variação da concentração [1].

Sendo expressa em unidade de volume por unidade de massa, a $[\eta]$ está diretamente relacionada ao volume hidrodinâmico da partícula. Quanto maior for o volume hidrodinâmico, maior será $[\eta]$. Portanto, $[\eta]$ depende da massa molecular e da interação entre os segmentos do polímero e das moléculas do solvente. Quanto maior for esta interação, tanto maior (mais “inchado”) será o novelo polimérico (Fig. 9) [5].

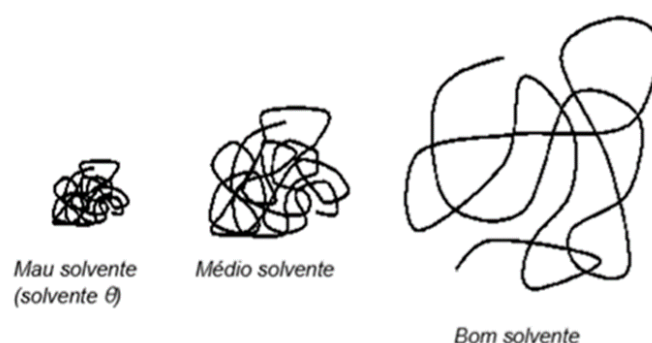


Figura 9: Volume hidrodinâmico do polímero no mau, médio e bom solvente [1].

As cadeias poliméricas podem assumir inúmeras conformações. A melhor representação da morfologia de uma partícula polimérica é a de um novelo aleatório, que pode rodar em torno do seu próprio eixo pelo processo de fluência do solvente. A dependência de $[\eta]$ com a forma molecular deve-se ao movimento de rotação da molécula, ou seja, do coeficiente de atrito que cada segmento do polímero exerce ao centro de massa da partícula durante o processo de fluência do solvente [5].

Quando as interações entre polímero e solvente são mínimas ou nulas, a partícula adquire a morfologia aproximada de uma esfera rígida. Nesta condição, o volume hidrodinâmico da partícula é mínimo. Esta condição é denominada de “estado θ ”, e a solução tem um comportamento ideal em baixas concentrações. No estado θ , define-se que a partícula hidrodinâmica tem dimensões não-perturbadas. Para um dado sistema polímero – solvente θ , existe uma temperatura crítica que limita o estado θ , denominada de Temperatura θ (T_θ) [5].

1.3.1.3 Determinação de massa molecular média

A massa molecular de um polímero tem uma forte influência nas propriedades da fibra acrílica, sendo um dos parâmetros de controlo de qualidade. A massa molecular deve ser suficientemente baixa para que o polímero seja facilmente solúvel nos solventes de *spinning*, porém elevada o suficiente para conferir boas propriedades físicas à fibra. Os polímeros com alta fração da massa molecular elevada podem formar microgéis insolúveis, o que impossibilitará a formação de fibra acrílica, sobretudo devido ao entupimento dos *spinnerets*. Outra propriedade da fibra acrílica que depende do peso molecular é a sua tingibilidade, uma vez que esta depende da presença de grupos iniciadores sulfonato e sulfato nas extremidades das cadeias poliméricas [4].

Comparados com moléculas pequenas, nos polímeros as propriedades morfológicas, térmicas, mecânicas, reológicas, óticas e várias outras se destacam por uma ou outra peculiaridade. Os polímeros não possuem massa molecular única; a maior parte de materiais poliméricos compreendem uma mistura de moléculas de diferentes tamanhos. A distribuição de massa molecular é devida à natureza aleatória do processo de polimerização. Portanto, para a maioria dos polímeros, há uma variação de massa molecular, e a representação do valor deste é dado por médias [5].

Média numérica da massa molecular ($\overline{M}_N$):

$$\overline{M}_N = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum W_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}} \quad (10)$$

M_N corresponde à massa molecular de uma cadeia polimérica de tamanho médio, considerando que todas as cadeias possuem o mesmo tamanho. Os polímeros a partir dos quais as fibras acrílicas são produzidas possuem a massa molecular média numérica (M_N) de 40000 – 60000 Dalton, o que indica um grau de polimerização de 1000 unidades de repetição [4].

Média mássica da massa molecular ($\overline{M}_W$):

$$\overline{M}_W = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} \quad (11)$$

M_W é uma espécie de indicador de como a massa de um polímero é distribuída ao longo de toda a distribuição mássica. A média mássica da massa molecular (M_W) é tipicamente de 90000 – 140000 Dalton [4].

A polimerização de adição radicalar proporciona uma distribuição de massas moleculares, e o indicador da amplitude desta distribuição é a razão entre M_W e M_N , sendo este indicador designado por índice de polidispersividade (DPI). Polímeros que têm valores de DPI próximos de 1 são ditos monodispersos e só são obtidos através de técnicas especiais de polimerização, onde os processos de iniciação da polimerização e de crescimento das cadeias são sincronizados. A maioria dos polímeros comerciais são polidispersos, isto é, possuem PDI geralmente entre 1,5 a 5; valores bem maiores do que 10 também são comuns, como é o caso do polietileno e polipropileno de alta densidade. A dispersão de massas moleculares tem uma profunda influência sobre as propriedades dos polímeros no estado sólido [5].

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ se relaciona com a massa molecular de um polímero monodisperso pela equação semi-empírica de Mark-Houwink [5]:

$$[\eta] = KM^a \quad (12)$$

Onde **K** e **a** são constantes que dependem do polímero, do solvente e da temperatura. Estas variáveis são calculadas através de medidas viscosimétricas de diversas frações monodispersas de um determinado polímero. Caso não estejam disponíveis frações de distribuição estreita de massa molecular, deve-se fracionar um polímero de distribuição larga. Isto pode ser conseguido através de diferentes técnicas. A mais usual é designada por precipitação fracionada e faz-se pela adição gradativa de um não-solvente a uma solução de polímero. A cada adição, as cadeias maiores precipitam e são recolhidas. Os valores de M_N ou M_W destas frações são medidas através de um método absoluto de determinação de massas moleculares tais como: *light scattering*, osmometria, quantificação de grupos terminais, ultracentrifugação, etc. Através de um gráfico de $\log[\eta]$ vs. $\log M$, determinam-se as constantes **K** e **a** (Fig.10) [4][5]:

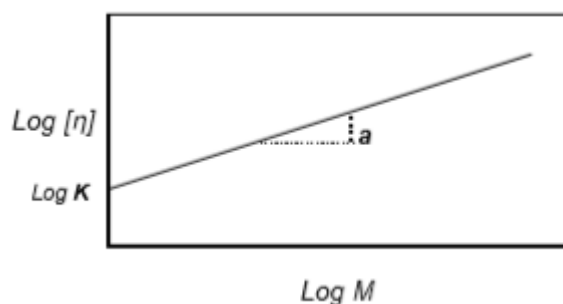


Figura 10: As constantes K e a são obtidas pela extrapolação gráfica do logaritmo da viscosidade intrínseca versus logaritmo da massa molecular conhecida do polímero. K é ordenada na origem e a é o declive [1].

Os valores de **a** variam normalmente entre 0,5 a 0,8, dependendo da forma hidrodinâmica da partícula. Um valor igual a 0,5 equivale à morfologia de esfera rígida. Tal é o caso de sistemas polímero – solvente - temperatura no estado θ . Neste caso, $[\eta]$ praticamente não varia com a massa molecular do polímero. O valor de **a** aumenta a medida que a interação polímero-solvente aumenta. Valores ≥ 1 equivalem à morfologia de um bastão rígido. Este é o caso típico de morfologia assumida pelos polieletrólitos em solventes de alta polaridade devido às repulsões eletrostáticas entre segmentos iônicos vizinhos (Fig. 11) [5].

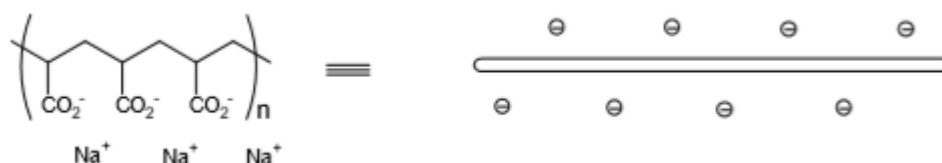


Figura 11: Quando $a \geq 1$, o polímero possui morfologia de um bastão rígido, o que indica que existe grande interação entre o polímero e o solvente [1].

Uma vez estabelecidas as constantes viscosimétricas para um determinado sistema polímero solvente-temperatura, a massa molecular de outras amostras do mesmo polímero pode ser determinada, necessitando apenas o conhecimento da viscosidade intrínseca obtida nas mesmas condições. A massa molecular obtida por este método é *viscosimétrica média* (M_V), e pode ser descrita da seguinte forma (equação 13):

$$\overline{M}_V = \left[\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a} \quad (13)$$

Verifica-se que M_V depende de a tanto como da distribuição molecular da espécie. M_V é frequentemente usado no lugar de M_W pois é geralmente apenas 10 – 20% menor e é muito mais fácil de determinar. Note que se quando $a = 1$, $M_V = M_W$. Na maioria das vezes, M_V está mais perto de M_W do que de M_N . Portanto, outro cuidado que deve ser tomado quanto à determinação das constantes viscosimétricas, é a utilização de métodos primários de determinação de massas moleculares das frações que forneçam dados de M_W [5].

1.3.1.4 Polímeros Ramificados

Uma outra variação estrutural que os polímeros podem assumir inerente ao processo de obtenção é a ramificação (Fig.12). As relações dos parâmetros viscosimétricos e a estrutura da partícula de polímero em solução vistas acima só são válidas para polímeros lineares, ou que, no máximo, tenham pequenas ramificações. A ramificação tem um efeito de aumentar a densidade do novelo polimérico. Portanto, um polímero ramificado ocupa um volume menor do que um polímero linear de mesmo tamanho, consequentemente apresenta uma viscosidade intrínseca menor [5].



Figura 12: O polímero ramificado é mais denso e mais compacto, ocupa menor volume que um polímero linear do mesmo tamanho e apresenta uma viscosidade intrínseca menor [1].

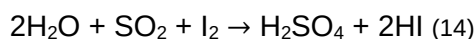
Quando uma solução tem baixa concentração de soluto, a sua viscosidade é em função da forma molecular e flexibilidade. A elevadas concentrações de soluto, a viscosidade é devida às interações entre as moléculas de soluto [5].

1.3.2 TITULAÇÃO DE KARL-FISCHER

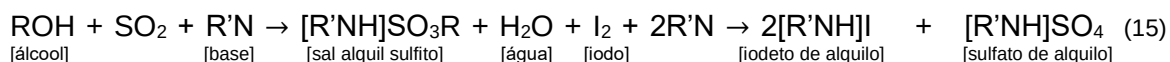
A titulação de Karl-Fischer foi desenvolvida pelo químico alemão Karl Fischer (1901 – a1958) em 1935 para determinar o teor de água presente em amostras, sendo o mais utilizado mundialmente em diferentes áreas [7].

O princípio fundamental do método é baseado na reação de Bunsen entre iodo e dióxido de enxofre num meio aquoso. Karl Fischer descobriu que a reação pode ser modificada para ser usada na determinação de água em sistemas não aquosos, contendo dióxido de enxofre em excesso. O álcool primário (metanol) foi usado como solvente, e a base (piridina) como agente tampão [8].

Reação de Bunsen:



Reação Karl-Fischer:



O álcool reage com o dióxido de enxofre (SO_2) e a base para formar um sal alquil sulfito intermediário que será oxidado pelo iodo, formando sal alquilsulfato. Esta reação consome água. O álcool tipicamente usado na reação é metanol ou 2-(2-etoxietoxi)etanol também conhecido por dietilenglicol monoetil éter, ou outro álcool apropriado. Os

reagentes clássicos de Karl-Fischer continham piridina, um agente carcinógeno como base. Atualmente, os reagentes mais frequentemente usados contêm imidazol ou aminas primárias como substituto da piridina [8].

Princípio de funcionamento:

Água e iodo são consumidos na proporção 1:1. Uma vez que toda a água presente é consumida na totalidade, o excesso de iodo é detetado voltametricamente pelo eletrodo indicador do titulador que sinaliza o fim da titulação. Portanto, o cálculo da quantidade de água presente numa amostra é baseado na concentração de iodo no reagente de Karl-Fischer na quantidade deste reagente consumido na titulação [8].

Influência do pH:

A velocidade da reação depende do pH do solvente ou do meio. A reação decorre normalmente quando o pH é entre 5 e 8. A pH menor que 5 a velocidade da titulação é muito baixa; por outro lado, quando o pH é acima de 8 a velocidade da titulação é elevada devido à interferência da esterificação lateral da reação que produz água. Deste modo, para a reação de Karl-Fischer, a gama de pH ideal é de 5 a 8. Em situações de desvio do pH dessa gama, o meio deve ser tamponado para o pH estar dentro da especificação [8].

Tipos de titulação de Karl-Fischer (KFT):

1) KFT volumétrico

Durante a titulação de Karl-Fischer volumétrico, o iodo é adicionado ao solvente contendo a amostra através da bureta tituladora. A água é quantificada baseando-se no volume de reagente de Karl-Fischer consumido. Este método é o mais adequado para a gama de 100 ppm a 100%. Há dois tipos de sistemas de reagentes KFT volumétricos:

- a) KF volumétrico de um componente: o reagente titulador (também conhecido por compósito) contém todos os químicos necessários para a reação Karl-Fischer, nomeadamente iodo, dióxido de enxofre e a base dissolvida num álcool adequado (tipicamente metanol). Este sistema é o mais fácil de usar, e é mais barato que o sistema de dois componentes;
- b) KF volumétrico de dois componentes (conhecido por titrante) contém apenas iodo e metanol, enquanto que o solvente utilizado como um meio de trabalho na célula de titulação contém outros reagentes de Karl-Fischer. Este sistema de dois reagentes tem uma melhor estabilidade a longo prazo e a titulação é mais rápida. Porém, são mais caros e têm menor capacidade de solvente.

Princípio de funcionamento do KFT volumétrico:

- i. O reagente titulador KF contendo iodo na sua composição é libertado para dentro da célula através de uma bureta;
- ii. O ponto final da titulação (*endpoint*) é detetado através de um eléctrodo indicador (*pin* duplamente platinado);
- iii. O resultado é calculado à base de volume de reagente KF dispensado, através de um microprocessador integrado.

2) KFT coulométrico

Durante a titulação de Karl-Fischer coulométrico o iodo é gerado electroquimicamente *in situ*. A água é quantificada baseando-se na carga total passada (Q), medida pela corrente (amperes) e tempo (segundos), de acordo com a seguinte relação:

$$Q = 1C \text{ (Coulomb)} = 1 \text{ A} \times 1 \text{ s} \text{ (16)}$$

onde $1\text{mg H}_2\text{O} = 10,72 \text{ C}$

Coulometria é mais adequada para a determinação do teor de água numa gama de 1 ppm a 5%.

Há dois tipos de sistemas de reagentes KFT coulométricos:

- a) Convencional: um diafragma (ou *frit* – composição cerâmica) separa o ânodo do cátodo que forma a célula eletrolítica, conhecida por eléctrodo gerador. O propósito deste *frit* é prevenir que o iodo gerado no ânodo seja reduzido no cátodo em vez de reagir com água.
- b) KF coulométrico sem o diafragma: um *design* inovador da célula incorpora uma série de fatores que impede que o iodo à saída do ânodo seja reduzido no cátodo, i.e., não há contato entre o ânodo e o cátodo. As vantagens deste sistema sem o *frit* são as seguintes: é utilizado apenas um reagente (redução de custos em reagentes); a célula de titulação é mais fácil de limpar (redução de custos de manutenção); valor de desvio de longo prazo (*drift*) mais estável (o reagente pode ser usado durante mais tempo sem ser mudado), reabastecimento de eletrólito é adequado para automação (redução de tempo de paragem, aumento de segurança no laboratório).

Princípio de funcionamento do KFT coulométrico:

- i. O iodo é gerado no cátodo da célula de titulação ao invés de ser dispensado o reagente KF, como na titulação volumétrica;
- ii. O ponto final da titulação (*endpoint*) é detetado através de um eletrodo indicador (*pin* duplamente platinado);
- iii. O resultado é calculado à base da carga total passada (Q) em Coulombs, através de um microprocessador integrado [8].

Na Figura 13 podem ser observadas as principais diferenças entre KF Volumétrico e KF Coulométrico:

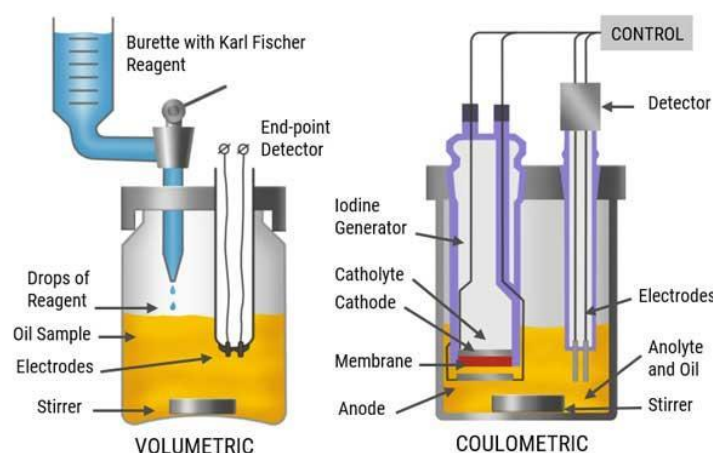


Figura 13: KF Volumétrico v.s. K.F Coulométrico [2].

Avaliação do desempenho do Titulador:

O uso de material padronizado (Standard Reference Materials – NIST) [9], na forma de seringa descartável permite a monitorização do desempenho do titulador. Adicionalmente, na volumetria e durante a titulação de Karl-Fischer, em que se usa um forno ou evaporador de sólidos, também podem ser usados sólidos padronizados [8].

Tamanho de amostra a ser usado:

O tamanho da amostra depende da quantidade de água prevista; num pó haverá menor quantidade de água do que, por exemplo, em *wet pellets*. Na Figura 14, está apresentada a quantidade de amostra a ser utilizada e o tipo de KF recomendado, consoante o teor de água:

SAMPLE WATER CONTENT	VOLUMETRIC SAMPLE SIZE	COULOMETRIC SAMPLE SIZE
100%	0.02 to 0.05 g	NOT RECOMMENDED
50%	0.05 to 0.25 g	0.01 g
10% (100,000 PPM)	0.25 to 0.50 g	0.01 to 0.05 g
5% (50,000 PPM)	0.50 to 2.50 g	0.05 to 0.10 g
1% (10,000 PPM)	2.50 to 5.00 g	0.10 to 0.50 g
0.5% (5,000 PPM)	5.00 to 7.50 g	0.20 to 1.00 g
0.1% (1,000 PPM)	7.50 to 10.0 g	1.00 to 2.00 g
0.01% (100 PPM)	10.0 to 15.0 g	2.00 to 5.00 g
0.001 (10 PPM)	15.0 to 20.0 g	5.00 to 10.0 g
0.0001% (1 PPM)	NOT RECOMMENDED	10.0 g OR MORE

Figura 14: O tipo de Karl-Fischer a ser utilizado depende da humidade prevista da amostra e da sua quantidade [3].

1.3.3 GRANULOMETRIA

Uma partícula é um objeto tridimensional em que são descritos parâmetros tais como altura, largura e comprimento. O desafio da granulometria é descrever esta partícula 3D com um único valor. Para tal, existe apenas um objeto geométrico que pode ser descrito desta forma: a esfera. Se uma esfera for descrita como uma esfera de 50 μm , seria uma descrição correta pois seja qual for o ponto de partida da medição, o diâmetro ou raio será sempre igual. Porém, o mesmo princípio não poderá ser aplicado, por exemplo, a um cubo uma vez que pode ser feita uma medida do lado ou da diagonal. Portanto, para se fazer a medição única de uma partícula de forma geométrica irregular deve-se aproximá-la ao máximo a uma esfera: teoria do diâmetro da esfera equivalente. Esta aproximação consiste em transformar um parâmetro da partícula em questão em diâmetro equivalente de uma esfera. Por exemplo: o peso de uma partícula pode ser convertido no peso da esfera e, a partir daí determinar o raio/diâmetro dessa esfera que será o equivalente a partícula (Eq. 17). Mas para tal é preciso conhecer a densidade da partícula, que também será densidade equivalente da esfera [10].

$$massa = \frac{4}{3}\pi r^3 \times \rho \quad (17)$$

Existem muitas outras vias de calcular o diâmetro equivalente considerando características da partícula tais como:

- Dimensão máxima e mínima;
- Superfície da partícula; velocidade de sedimentação;
- Volume;

- Área da projeção da partícula num plano (diâmetro de Heywood) (Fig.15);
- Média da distância entre duas linhas paralelas tangentes à projeção da partícula (diâmetro de Feret) (Fig.16);
- Diâmetro geométrico médio (média do comprimento das cordas que são tiradas nas três direções ortogonais da partícula: diâmetro de *Chang*);
- Média do comprimento de duas cordas tiradas em duas direções da projeção da partícula, tiradas no ponto em que as áreas da projeção, para um lado e para o outro da corda são iguais: diâmetro de Martin (Fig.17);
- Diâmetro da esfera que possui uma relação volume/superfície igual ao da partícula: diâmetro de Sauter [11].



Figura 15: Diâmetro de Heywood: a área da projeção da partícula num plano (área de cor verde) é igual a área do círculo de cor amarela, e que tem o diâmetro D [4].

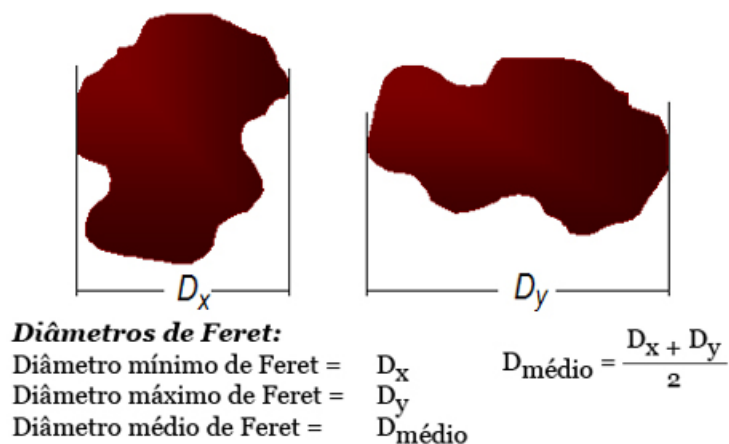


Figura 16: Diâmetros de Feret [4].

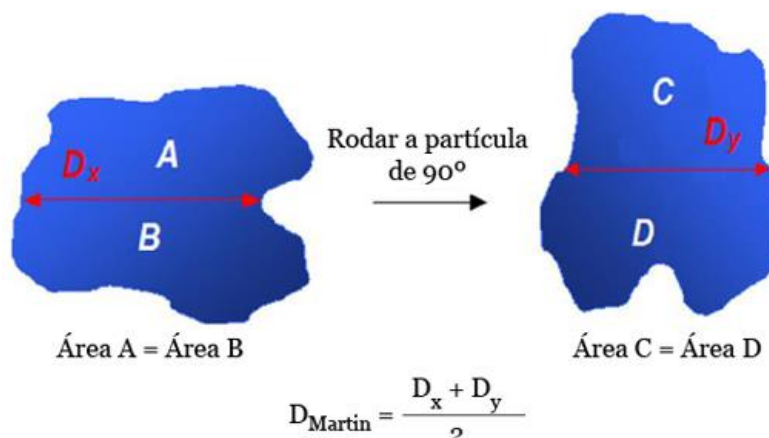


Figura 17: Diâmetro de Martin [4].

Para além de existirem diversos critérios para definir as dimensões das partículas, existem também vários métodos para a sua determinação; os mais importantes são os seguintes: análise de imagem; difração de raios laser; difusão de raios X em ângulos pequenos; difusão dinâmica da luz; interação de luz com partículas simples; método da zona de deteção elétrica; métodos acústicos; mobilidade elétrica diferencial; peneiração e sedimentação [10].

O método utilizado na medição de partículas de polímero foi de difração a *laser*, também conhecida como espectroscopia de difração a *laser*. Esta técnica tem sido a mais utilizada na indústria para a caracterização e controlo de qualidade. A instrumentação tem evoluído ao longo de décadas, e o método baseia-se no facto de que o ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho de partícula. Os componentes deste método são: *laser* como fonte de luz intensa e coerente a um comprimento de onda fixo, detetor e meio de passagem de amostra. A difração a *laser* tem as seguintes vantagens: o método é absoluto e não necessita de calibração; elevada gama de medição (0,1 - 2000 μm); versatilidade da amostra, podendo ser medidos *sprays*, pós secos, suspensões líquidas e emulsões; possibilidade de medição de toda a amostra e não apenas parte da mesma; o método é não destrutivo; a distribuição do volume é gerada diretamente e é igual à distribuição mássica, se a densidade for constante; rapidez de resposta (menos de 1 minuto); alta repetibilidade e alta resolução [10].

1.3.4 CROMATOGRAFIA GASOSA

Cromatografia gasosa é uma técnica de separação de componentes voláteis presentes numa amostra, e ocorre entre duas fases: fase estacionária e fase móvel. Quanto à classificação de fase estacionária, esta pode ser sólida em cromatografia gás-sólido (GSC), ou líquida em cromatografia gás-líquido (GLC). Durante a separação numa cromatografia gasosa, a amostra é vaporizada e é transportada por um gás inerte através da coluna. A amostra vaporizada e o gás que a transporta é considerada a fase móvel e a coluna é a fase estacionária [12].

Os componentes principais do sistema de um cromatógrafo gasoso são: reservatório de gás de arraste, controladores de caudal gasoso e de pressão, injetor (vaporizador) da amostra, coluna cromatográfica e forno da coluna, detetor, amplificador de sinal e registador de sinal (Fig.18) [12][13].

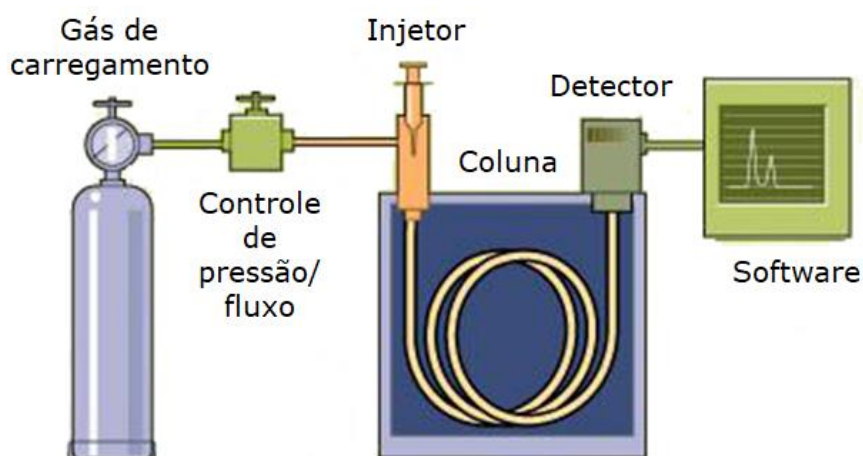


Figura 18: Componentes principais de um cromatógrafo gasoso [5].

Gás

O gás de arraste (*carrier gas*) desempenha um papel fundamental e depende do tipo de CG. Deve ser seco, livre de oxigénio e quimicamente inerte. O gás mais usado é o hélio por ser o mais seguro e compatível com muitos detetores. Azoto, árgon e hidrogénio também são utilizados, dependendo do detetor a ser usado e do desempenho desejado. Hélio e hidrogénio são comumente usados em detetores tradicionais, levam menos tempo com a análise, e as temperaturas de eluição da amostra são mais baixas, devido a altas taxas de escoamento e baixa massa molecular. O gás encontra-se num tanque pressurizado, com reguladores de pressão, controladores e medidores de caudal, para

controlar meticulosamente a corrente de gás. A pureza do gás deve rondar os 99.995%-99.9995%, e a quantidade de oxigênio e hidrocarbonetos totais não deve ser superior a 0.5 ppm [12].

Injetor

É onde a amostra é volatilizada e quantitativamente introduzida no sistema de gás de arraste. Geralmente, é usada uma seringa para injetar a amostra no porte de injeção. As amostras podem ser injetadas manualmente ou automaticamente através de dispositivos mecânicos, normalmente localizados no topo do cromatógrafo gasoso [13].

Coluna

A coluna é considerada a parte central do cromatógrafo, pois é onde ocorre efetivamente a separação de componentes da amostra. As colunas podem ser classificadas em dois tipos: de empacotamento ou capilares [13]. As diferenças entre estas colunas são apresentadas na Tabela 1. Uma vez que a coluna capilar é a mais utilizada atualmente, será então descrita com mais detalhe. Eis os 4 parâmetros que definem uma coluna capilar que devem ser especificados:

1. Fase estacionária: é o parâmetro que vai determinar a resolução final obtida, e irá influenciar outros parâmetros. A mudança de fase estacionária altera a seletividade numa cromatografia gasosa.
2. Comprimento: é relacionado com a eficiência geral da coluna e o tempo de análise. Uma coluna mais longa aumenta a resolução e a qualidade da separação, mas também aumenta o tempo de análise. Frequentemente, numa separação em cromatografia gasosa, tem de se escolher entre a rapidez da análise e a resolução.
3. Diâmetro interno da coluna: pode influenciar a eficiência da mesma (e consequentemente a resolução) e também a capacidade da coluna (quantidade máxima de amostras que se consegue analisar de uma vez). Ao diminuir o diâmetro interno, podem ser alcançadas melhores separações, mas corre-se o risco de sobrecarregar a coluna e reduzir a resolução (o que poderá gerar controvérsia quanto à interpretação dos resultados).
4. A espessura do filme que cobre a coluna: é outro parâmetro que influencia a capacidade da mesma. Além disso, a retenção dos componentes da amostra também será afetada, o que dará lugar ao aumento do tempo de retenção. Menor

tempo de análise e resolução mais alta podem ser conseguidos usando filmes mais finos. No entanto, há que ter em conta que a capacidade será menor [13].

Tabela 1: Diferenças principais entre a coluna capilar e coluna de empacotamento [13].

Tipo de coluna	Coluna de empacotamento	Coluna Capilar
História	Primeira a ser usada na cromatografia gasosa.	Tecnologia moderna. Atualmente a mais utilizada.
Composição	Empacotamento com partículas de sílica, às quais a fase estacionária é revestida.	Feita com sílica quimicamente tratada, coberta uniformemente com fina camada de fase líquida.
Eficiência	Baixa	Alta
Diâmetro externo	2 – 4 mm	0.4 mm
Comprimento da coluna	2 – 4 m	15 – 16 m
Vantagens	Custo baixo, adequada para amostras abrangentes.	Mais rápida, adequada para misturas complexas.

Detetor

O detetor capta uma propriedade físico-química do analito e manda uma resposta, que é amplificada e convertida num sinal elétrico para produzir um cromatograma. No total, têm sido cerca de 60 detetores usados em GC. Alguns detetores realçam a resposta a certos tipos de analito, sendo conhecidos por detetores seletivos [13].

Antes de ser vaporizado, o gás é pré-aquecido, filtrado através de um peneiro molecular para remover água e impurezas, e flui ao longo do injetor arrastando a amostra vaporizada ao longo da coluna. A separação é baseada na pressão de vapor relativa dos compostos e na sua afinidade com a fase estacionária. A afinidade de uma substância a uma fase estacionária pode ser descrita em termos químicos como uma constante de equilíbrio, denominada por constante de distribuição K_c , sendo também designada por coeficiente de partição. K_c é obtida pelo quociente entre a concentração do composto A na fase estacionária – $[A]_s$ e a concentração do composto na fase móvel – $[A]_m$ (Eq. 18).

$$K_c = [A]_s / [A]_m \quad (18)$$

A constante de distribuição K_c controla o movimento dos diferentes compostos ao longo da coluna, por isso as diferenças nas constantes de distribuição permitem a separação cromatográfica. K_c é dependente da temperatura e da natureza química da fase estacionária. Portanto, para melhorar a separação de compostos diferentes pode ser utilizada a variação de temperatura ou uma fase estacionária diferente [13].

Cromatograma

No início tem que se criar um método de preparação (protocolo) da amostra que permita a separação dos compostos que se pretende analisar e deve ser criada uma curva de calibração. Para tal, devem ser estabelecidas condições de funcionamento da coluna (pressão, temperatura, entre outros) e são preparadas e analisadas soluções (contendo o composto a ser estudado) a concentrações diferentes. Estes procedimentos têm o propósito de determinar o tempo de retenção de um dado analito e a verificar a capacidade máxima do cromatógrafo, i.e., a concentração máxima do analito que o cromatógrafo consegue determinar sem comprometer a viabilidade dos resultados (saturação).

Os resultados são obtidos do seguinte modo: os diferentes compostos têm tempo de retenção diferentes; tal é devido à afinidade dos analitos com a fase estacionária. Por isso, compostos com menor afinidade têm menor tempo de retenção, logo chegam primeiro ao detetor; compostos com maior afinidade têm maior tempo de retenção, por isso chegam mais tarde. Tal pode ser visualizado através de picos (Fig.19).

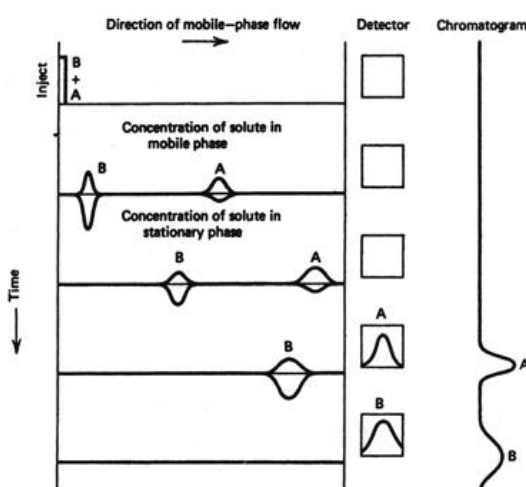


Figura 19: O composto A tem menor afinidade com a coluna que o composto B. Logo, tem menor tempo de retenção e é o primeiro a chegar ao detetor [6].

A concentração do analito é diretamente proporcional à altura ou à área da curva. A integração (determinação da área interna da curva) é um método mais fidedigno para o cálculo da concentração do composto. No entanto, há duas situações que poderão induzir em erro: a curva poderá não ter limites bem delimitados e as curvas correspondentes aos compostos diferentes podem estar parcialmente sobrepostas, tendo o aspeto de bossas. Na primeira situação, tem que ser feita a integração manualmente, i.e., delimitar a curva para que o resultado seja o mais próximo do verdadeiro. A segunda situação ocorre devido aos tempos de retenção próximos (os compostos poderão ter saído da coluna quase ao mesmo tempo). Neste caso, deve-se indicar o tempo de retenção conhecido e verificado de cada composto para que seja feita a separação entre as duas curvas. Há que verificar a calibração do equipamento através ensaios regulares com amostras padrões (ou antes de cada análise, se o rigor e precisão de resultados for de primeira importância) e as condições de funcionamento.

1.3.5 CROMATOGRAFIA IÓNICA

Cromatografia iónica (IC) é usada para determinar a presença e concentração de iões presentes numa amostra, sendo utilizada em diferentes aplicações como por exemplo em análises ambientais para a determinação de aniões PO_4^{3-} , Cl^- , NO_3^- , entre outros, em águas [14].

As colunas de permuta iónica usadas em aplicações cromatográficas possuem um ião covalentemente ligado ao suporte sólido que é empacotado dentro da coluna, consistindo em fase estacionária. A fase estacionária é uma resina polimérica reticulada, geralmente divinilbenzeno reticulado com poliestireno com grupos iónicos funcionais covalentemente ligados. A fase móvel bombeada ao longo da coluna utiliza água como solvente. O ião fixado no suporte deve ter a carga oposta ao ião da fase móvel para que ocorra a ligação iónica entre ambos [15].

O processo básico de cromatografia iónica pode ser descrito em 5 passos (Fig. 20): carregamento do eluente, injeção da amostra, separação da amostra, eluição do analito A⁻ e eluição do analito B⁻. Eluição é um processo em que o ião de interesse é movido ao longo da coluna, e ocorre devido ao bombeamento constante do ião eluente.

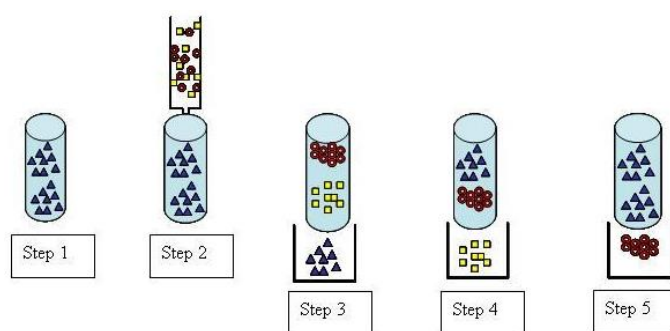


Figura 20: Etapas de um processo de eluição [7].

Passo 1: Passagem do ião eluente ao longo da coluna para remover outros iões ligados à resina. Este procedimento satura a superfície da resina de modo a que apenas o ião eluente fica ligado à resina. Para obter resultados reproduzíveis, é essencial que todos os locais da coluna sejam ocupados por iões eluentes antes de começar a análise.

Passo 2: Uma pequena amostra contendo iões de interesse A^- e B^- é injetada dentro da coluna. Na prática, numa amostra podem estar presentes muitos iões diferentes.

Passo 3: Após a adição da amostra, adiciona-se continuamente o ião eluente na fase móvel que “empurra” os iões A^- e B^- e os faz mover ao longo da coluna por um processo de troca iónica.

Passo 4: À medida que o eluente é adicionado, A^- é movido ao longo da coluna em banda, e por fim, elui da coluna.

Passo 5: Após a eluição de A^- , o eluente também elui o B^- para fora da coluna [14].

Se a fase estacionária tiver superfície interna coberta com um catião imobilizado, haverá atração electrostática por aniões. Se uma solução contendo na sua composição grupos carregados positivamente e negativamente fluir ao longo do tubo, os aniões se ligarão à superfície e os catiões eluirão. Neste caso, a cromatografia é designada por permuta aniónica (Fig.21). Se a fase estacionária for coberta com aniões, então a cromatografia é designada por permuta catiónica [15].

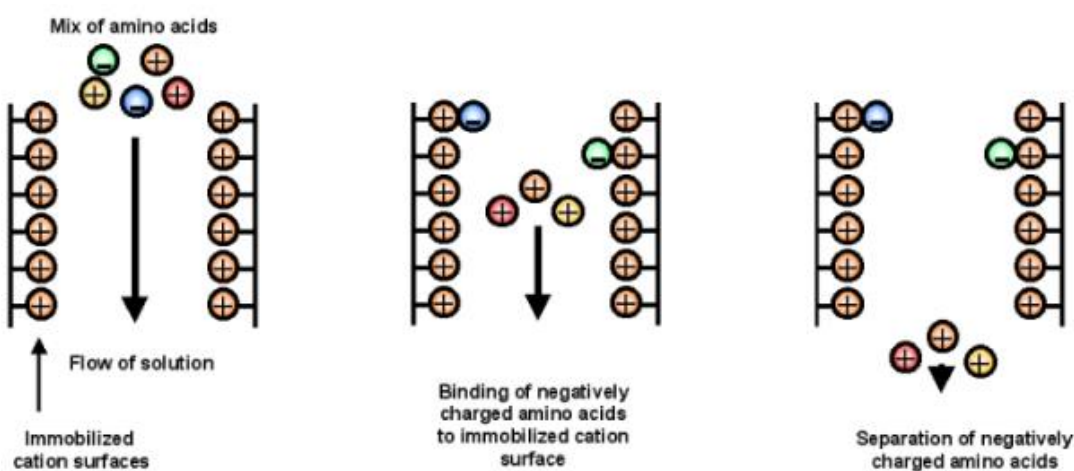


Figura 21: Exemplo de cromatografia de permuta aniônica [8].

A força da ligação pode ser afetada por pH e concentração de sal no tampão. As espécies iônicas “presas” na coluna podem ser removidas (i.e., eluídas) e coletadas por mudança de uma das condições acima referidas. Por exemplo, ao reduzir o pH do tampão os aniões podem ser protonados e deixaria de haver atração electrostática com os catiões imobilizados à superfície da coluna. Ou, ao aumentar a concentração de sal no tampão, os aniões do sal competiriam com os aniões ligados à superfície catiónica. Todos estes procedimentos fazem parte da definição de condições da coluna [15].

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 DETERMINAÇÃO DO NSP

NSP é designação interna do número viscosimétrico, e faz parte do controlo de qualidade diário do polímero. Uma vez que a viscosidade é uma forma indireta de se verificar a massa molecular média do polímero, a medição regular de NSP permite evitar problemas de processo, nomeadamente na área de *Spinning*. Se o NSP for demasiado elevado, possui massa molecular médio também é elevada, pois trata-se de cadeias poliméricas muito longas. A consequência é a não dissolução total do polímero no solvente durante a preparação de xarope e o posterior entupimento de filtros e *spinnerets* durante a etapa de extrusão da fibra. Por outro lado, se o NSP for demasiado baixo, a massa molecular é menor e as cadeias poliméricas são mais curtas; isto compromete a integridade e características físicas da fibra.

Em primeiro lugar, é determinada a quantidade de água na amostra através de KF volumétrico. A SGL Composites, S.A dispõe de dois aparelhos de KF volumétrico da marca Mettler Toledo, iguais ao que está apresentado na Figura 22.



Figura 22: KF da Mettler Toledo [9].

Este procedimento é realizado essencialmente por dois motivos: controlo de qualidade (uma vez que a humidade influencia o NSP) e para efeitos de cálculo, que será visto adiante. A amostra tanto pode ser em pó como em suspensão. Neste último caso, a suspensão é filtrada e lavada com água e etanol, e após ser transferida para um vidro de relógio, é posta a secar numa estufa a 105°C durante 20 minutos. A amostra em pó é usada tal como vem, sem tratamento preliminar.

Após a determinação da percentagem de água no polímero, eis os seguintes passos na determinação do NSP:

Preparação da amostra:

1. Dentro de um frasco reagente de boca estreita com tampa de borracha de silicone e rosca pesam-se cerca de 0,4980 – 0,5030g de polímero, embora correntemente é pesado um valor central que é aproximadamente 0,5000g;
2. Ao polímero contido no fundo do frasco pipeta-se 100 ml de DMF (Dimetilformamida), inclinando a pipeta de modo a que o solvente caia diretamente sobre o polímero, agitando o frasco para evitar que o polímero molhado adira ao fundo;
3. Após garantir que o frasco está bem fechado, o mesmo é colocado numa estufa rotativa a 70°C durante 40 minutos para dissolver o polímero;
4. Decorrido o tempo de dissolução, deixa-se a solução arrefecer até a temperatura ambiente. Esta é a solução amostra.

Medição de NSP:

A solução amostra é transferida para um frasco, e é colocada dentro de um equipamento de medição automática de viscosidade. Para este efeito, a empresa dispõe de um aparelho da marca Xylem Analytics, AVS® Pro III (Fig. 23).



Figura 23: Equipamento de medição automática de viscosimetria Xylem Analytics, AVS® Pro III [10].

O AVS® Pro III é um instrumento automatizado para a determinação de viscosidade e é controlado através de um *software* [16]. Tem 4 viscosímetros de Cannon-Fenske instalados e tem a capacidade total de medição de 16 amostras, sendo internamente usadas as primeiras 4 posições para a medição de brancos (somente DMF) e as últimas 4 posições para fazer lavagem de viscosímetros no final da operação. Este instrumento fornece resultados com elevada precisão e reprodutibilidade, possibilitando realizar ensaios durante 24 horas [16]. Para além disso, requer muito menos tempo do que a medição de viscosidade manual (que pode levar um dia de trabalho de um analista). Além disso, os resultados são fornecidos diretamente, sem haver necessidade de realizar cálculos.

Antes de se começar a medição, devem ser realizados cálculos para assumir que a massa da amostra é 100% polímero, ou seja, deve ser descontado o contributo mássico da humidade. Para este efeito, é usada a equação 19:

$$massa\ corrigida = massa\ pesada \times \left(\frac{100 - \%H_2O}{100} \right) \quad (19)$$

A massa corrigida deve ser inserida no programa do equipamento para que os cálculos sejam obtidos automaticamente. Se todo este procedimento for realizado manualmente, obtém-se valor de NSP através de uma equação proprietária da SGL Composites.

A diferença entre resultados obtidos entre método manual e método automático é insignificativa, como se pode comparar em ANEXO.

2.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ACRILONITRILLO

A quantidade de AN nos *pellets* húmidos que não reagiu está relacionada com a eficiência de lavagem e filtração do polímero e permite ter noção da quantidade de acrilonitrilo desperdiçado. O preço deste composto oscila no tempo de acordo com a lei de oferta e de procura, sendo o preço de estudo de mercado da ordem de US\$1760/ton [17] pelo que é importante haver o mínimo possível deste desperdício para minimizar os custos de produção.

Este método utiliza cromatografia gasosa, e é sujeito a duas etapas: preparação da amostra e análise no cromatógrafo. A preparação da amostra a partir dos *pellets* húmidos é feita através da filtração, descrita nos seguintes passos:

1. Um balão volumétrico de 100 ml é colocado no interior do frasco de filtração (tipo Witt);
2. No orifício lateral do frasco de filtração é inserido um acessório de borracha e plástico que fará ligação entre todo o sistema de filtração e a mangueira da bomba de sucção;
3. No orifício da tampa do frasco de filtração é colocada uma ponta de vidro, semelhante à de uma pipeta volumétrica, com um selador de borracha na extremidade mais larga de modo a selar o orifício do frasco. Esta ponta de vidro deverá estar inserida dentro do balão volumétrico; o seu propósito é transferir o filtrado do filtro para o interior do balão;
4. O filtro de vidro é encaixado no selador de borracha (que tem forma de um cone opaco), sendo colocado um filtro de membrana de nitrocelulose, Whatman de 0,45 μm (da marca GE Healthcare Life Sciences);
5. Em cima do filtro de vidro é colocado um copo de filtração, sendo estes dois acessórios presos com um segurador metálico [Fig.24];



Figura 24: Conjunto de filtros de vidro [11].

6. Dentro de um copo são pesados rigorosamente 10 g de *pellets* húmidos, são adicionados cerca de 20 cm^3 de água desionizada (DIW II) e mistura-se até se obter uma suspensão homogênea;
7. Após ligar a bomba de vácuo, o filtro Whatman é molhado com água para aderir ao filtro de vidro e transfere-se a suspensão de *pellets* húmidos para o copo de filtração.
8. O filtrado escorre pela ponta de vidro para dentro do balão volumétrico. No final, acerta-se o balão com água até perfazer 100 ml. Esta é a solução amostra.

Há que garantir perfeita lavagem do polímero adicionando água desionizada ao copo durante o processo de filtração. No final, deve-se garantir a remoção total da água presente na mistura, obtendo-se uma massa de polímero compacta no fundo do copo de filtração.

No caso da suspensão proveniente dos reatores de polimerização, a preparação da amostra também é feita através da filtração, mas de forma diferente:

1. Faz-se recolha da suspensão com uma seringa e procede-se à filtração usando um filtro de seringa de 0,20 μm para dentro de um copo;
2. Para dentro de um balão de 1000 ml são pipetados 10 ml de filtrado usando uma pipeta volumétrica;
3. Adiciona-se água desionizada até perfazer o volume do balão. Esta é a solução amostra.

Posto isto, a amostra é transferida para dois *vials* e posta no cromatógrafo gasoso para ser analisada. No entanto, antes da análise de amostras, é analisado padrão AN de 10 ppm para verificar se o equipamento está calibrado. Os critérios de rigor e viabilidade de resultados consistem na integração correta e consistente de curvas e concordância de valores obtidos para uma amostra e seu respetivo duplicado.

O cromatógrafo gasoso usado para este efeito pela *SGL Composites, S.A.* é da marca Agilent Technologies, 7683 Series, igual ao que está apresentado na Figura 25. O controlo do processo e análise de resultados é realizado através de *software*.



Figura 25: Agilent Technologies Gas Chromatograph, 7683 Series [12].

2.2.1 PROCEDIMENTOS COMPLEMENTARES E TRATAMENTO DE DADOS

Para os *pellets* húmidos, determina-se ainda o teor de água, não só como controlo de qualidade, mas também como parte inerente de tratamento de dados obtidos no cromatógrafo para obtenção do resultado final. A %H₂O é obtida de seguinte modo:

1. Uma cápsula de vidro é retirada da estufa e posta a arrefecer dentro de um exsiccador durante meia hora;
2. Pesagem: registar o valor de pesagem na balança da cápsula vazia (P1); colocar cerca de 10 g de *pellets* húmidos e pesar novamente (P2);
3. Pôr o frasco com os *pellets* húmidos dentro da estufa a 105°C durante 2 horas;
4. Decorrido o tempo de secagem, deixar o frasco arrefecer dentro do exsiccador durante 30 minutos;
5. Pesar o frasco com *pellets* secos e registar o valor (P3).

O teor de humidade é então obtido através da equação 20:

$$\text{Humidade \%} = \frac{P2-P3}{P2-P1} \times 100 \quad (20)$$

A determinação do teor de água é importante uma vez que vai ser necessário para calcular o fator de correção FC (equação 21).

$$FC = \frac{10\,000}{100 - \%H_2O} \quad (21)$$

O cálculo do fator de correção (ou fator de diluição) é importante, pois aos 10 g de *pellets* húmidos que por si só tem elevada percentagem de água são adicionados cerca de 100 ml de água desionizada, o que dilui o AN contido na amostra. Quando se obtém os dois resultados do cromatógrafo (que devem ser concordantes, *i.e.*, a diferença entre ambos não pode ser superior a 1 ppm), faz-se média entre ambos e multiplica-se pelo fator de correção calculado (Eq.22).

$$AN \text{ (ppm)} = FC \times \bar{x} \text{ (AN analisado no cromatógrafo)} \quad (22)$$

Feitos todos estes cálculos, obtém-se o resultado final.

2.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR EM SÓDIO

O propósito deste método é extrair com água em ebulição o sódio contido no polímero e determinar o seu teor por cromatografia iônica.

A preparação de amostra é feita do seguinte modo:

1. São pesados 5 g de polímero em pó para um Erlenmeyer (em duplicado) de 300 ml e são adicionados 100 ml de DIW 2. Para outro Erlenmeyer são transferidos 100 ml de água desionizada (ensaio em branco);
2. São montados condensadores nos Erlenmeyers que são colocados num banho de água;
3. O sódio é extraído durante 1 hora com a água do banho em ebulição;
4. Após a extração, os Erlenmeyers são retirados do banho e arrefecidos até a temperatura ambiente;
5. As soluções da amostra e o ensaio em branco são filtradas usando uma seringa e um filtro de 0,20 μm para os *vials*, sendo estes primeiramente lavados com solução filtrada e só depois cheios.

Para além das amostras, são também enchidos dois *vials* com amostras padrão de 5 ppm e de 10 ppm respetivamente. Deste modo, são analisados 2 padrões, 1 branco, 2 amostras do 1º Ensaio e 2 amostras do 2º Ensaio.

O cromatógrafo iónico usado pela empresa é da marca *Shimadzu Prominence UFLC*, igual ao que está representado na Fig.26. A identificação de amostras, acompanhamento, controlo do processo e análise de resultados é realizada através de um *software*.



Figura 26: Cromatógrafo iónico Prominence UFLC da Shimadzu [13].

Com os resultados obtidos no cromatógrafo para as amostras, faz-se a média que é depois aplicada na equação 23 para calcular o resultado final.

$$Teor Na^+(ppm) = (Amostra - Branco) \times (100/5) \quad (23)$$

2.4 GRANULOMETRIA

O tamanho de partículas é um dos parâmetros de elevada importância, pois o tamanho e a forma das partículas influenciam o fluxo de propriedades de compactação; quanto maiores e mais esféricas forem as partículas, maior será a sua fluidez. As partículas menores dissolvem com mais facilidade que leva a maiores viscosidades [19]. A análise de distribuição de partículas é um dos parâmetros de controlo de qualidade, pois permite prever o comportamento do polímero durante a sua dissolução no solvente para formar o xarope, na área DP.

Para este efeito, é utilizado um equipamento de difração a laser da marca HORIBA, Partica LA - 960 (Fig.27). Este equipamento tem dois modos de funcionamento: modo seco e modo húmido. No modo seco, faz-se a análise ao polímero em pó e, no modo húmido, à suspensão. Os resultados são obtidos com o suporte de um *software*, na forma de uma curva de distribuição de tamanhos de partícula, dispondo também de uma série de variáveis tais como média, desvio padrão, variância, entre outros.



Figura 27: Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer Partica LA – 960, HORIBA [14].

No modo seco a amostra é colocada num suporte metálico que se encontra instalado na parte superior do equipamento, sendo depois aspirada para a análise que é feita durante a aspiração, momento durante o qual a amostra atravessa o laser e é feita a medição do tamanho de partícula. No modo húmido a suspensão de polímero é colocada dentro de um reservatório de água que se encontra dentro do equipamento, sendo a análise feita de acordo com o mesmo princípio que na amostra seca. A importância desta análise é

prever a viscosidade do polímero e a sua dissolubilidade no CR durante a formação de xarope.

2.5 OBSERVAÇÃO MICROSCÓPICA DA DISSOLUÇÃO DE POLÍMERO

Visando a criação de um método que possa diferenciar polímero P2 de boa qualidade do de má qualidade, em termos de dissolução deste no solvente, foi testado um equipamento da marca Linnowave: VAHEAT [18] (Fig.28). VAHEAT é composto essencialmente por três elementos: unidade de controlo, adaptador de microscópio e *smart substrate*.



Figura 28: VAHEAT – unidade de controlo de temperatura, Linnowave GmbH [15].

Tal como consta na Fig.28, este equipamento é portátil, leve e de pequenas dimensões. O seu propósito é aquecer uma amostra que é colocada no *smart substrate* (Fig.29) para que se possam observar ao microscópio alterações na amostra provocadas pelo aumento da temperatura, definida pela unidade de controlo.

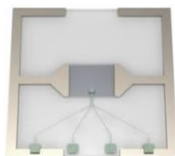


Figura 29: Smart substrate do VAHEAT [15].

No VAHEAT existe a possibilidade de definir perfis de temperatura, tais como: definição de gamas de temperatura (pode ir da temperatura ambiente até 100°C ou mesmo até 300°C), taxa de aquecimento °C/s e duração de *plateau* da temperatura. Este instrumento tem aplicações em Biologia, Medicina, Ciências de Materiais, Física e Indústria.

Tendo em vista o desenvolvimento de um novo método para eventual implementação no controlo de qualidade que permita distinguir o P2 de boa qualidade do P2 de má qualidade, procedeu-se à dissolução do mesmo no *hot stage*, observando-se as etapas de dissolução por microscopia ótica. A ideia desta metodologia promissora era averiguar a taxa de dissolução de partículas de uma amostra. Primeiramente foram realizados vários testes para uma mesma amostra e comparados entre si para verificar a robustez

do método. Depois, realizando os mesmos procedimentos, foram realizados testes para amostras de polímeros P2 diferentes. O objetivo deste estudo consistia em observar a taxa de dissolução do polímero P2 e fazer a comparação entre diferentes campanhas para estabelecer as diferenças. A dissolução completa e homogênea do P2 no solvente na área DP2 é um dos grandes desafios na Engenharia de Processo, pois partículas de polímero mal dissolvidas ou formação de géis promovem o entupimento dos filtros, o que encurta o ciclo de utilização, motivando ciclos de limpeza mais frequentes e a redução da vida útil dos filtros, com consequências nefastas par ao custo de produção da fibra.

A amostra consistia numa suspensão de polímero. A preparação da suspensão era dentro de um tubo de centrífuga *Falcon*: era pesado o polímero e adicionado solvente, até perfazer 10 g. A mistura era posta num agitador vortex durante 1 minuto, após o qual era deixada em repouso durante 5 a 10 minutos para homogeneizar. A suspensão obtida tinha aspeto esbranquiçado e consistência bastante viscosa. Com uma agulha, uma gota de suspensão era então colocada no quadrado cinzento do *smart substrate*, era colocado um fragmento de lamela por cima e pressionado para fixar e espalhar ao máximo a amostra. O adaptador de microscópio com o *smart substrate* alojado era colocado na platina do microscópio. Ligava-se o aquecimento da unidade de controlo previamente programada e começava então o processo de dissolução. O ponto de partida de aquecimento era a temperatura de 30°C e a amostra era aquecida até 100°C. O processo de dissolução podia ser visto através do *software* Scope Photo.

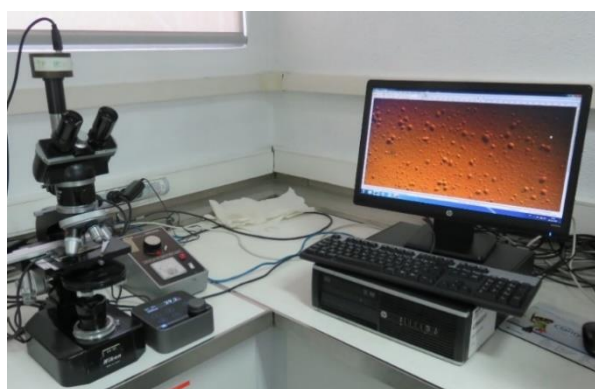


Figura 30: Equipamento utilizado no estudo da dissolução do P2 no hot stage.



Figura 31: Smart substrate com amostra alojado no adaptador de microscópio.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 NSP

O NSP é um parâmetro interno da SGL Composites proporcional à viscosidade específica, consistindo num número adimensional. Foram realizados diversos ensaios de medição de NSP para polímeros L3 e P2 sob condições diferentes, no âmbito da verificação da robustez do método correntemente utilizado. Através do NSP foi possível determinar a massa molecular média de copolímeros de acrilonitrilo, e também compreender o impacto da granulometria no NSP.

3.1.1 ROBUSTEZ DO MÉTODO

Neste estudo foram feitas medições de NSP sob condições diferentes das correntemente usadas para verificar se existe alguma alteração nos resultados se for feito um desvio no método. As variáveis de estudo abrangidas foram: granulometria, pesagem, temperatura e tempo de dissolução do polímero na estufa, humidade e temperatura do banho no qual os viscosímetros estavam inseridos.

O teor de água obtido para o polímero L3 foi de 0,78% e para o P2 foi de 1,31%. Existem também valores de NSP mínimo, ideal e máximo admitidos para o polímero PI, L3 e P2, que servem de referência para controlo de qualidade. O polímero PI (Padrão Interno) é o L3 com características conhecidas, sendo usado como referência no controlo de qualidade no que diz respeito à estabilidade do método e calibração do equipamento.

3.1.1.1 Estudo da robustez do método para L3

Na Tabela 12 (ANEXOS), estão apresentados todos os valores de NSP obtidos para o polímero L3 sob diferentes condições tais como granulometria, pesagem, temperatura de dissolução de polímero, tempo e temperatura de dissolução de polímero e humidade. No estudo da granulometria, foi feita uma moagem manual do L3 num almofariz. Pode-se observar um ligeiro aumento no NSP com a progressão da moagem, embora não seja significativo. Para que o impacto de um determinado fator seja considerado significativo, deve haver uma diferença de 0,002 entre o resultado realizado sob uma condição diferente e o resultado que foi obtido dentro de condições normais. Feita a granulometria do L3 normal, L3 moído e L3 moído duas vezes. Pode-se verificar na Fig.32 que a

moagem não teve impacto praticamente nenhum na distribuição de tamanho de partículas.

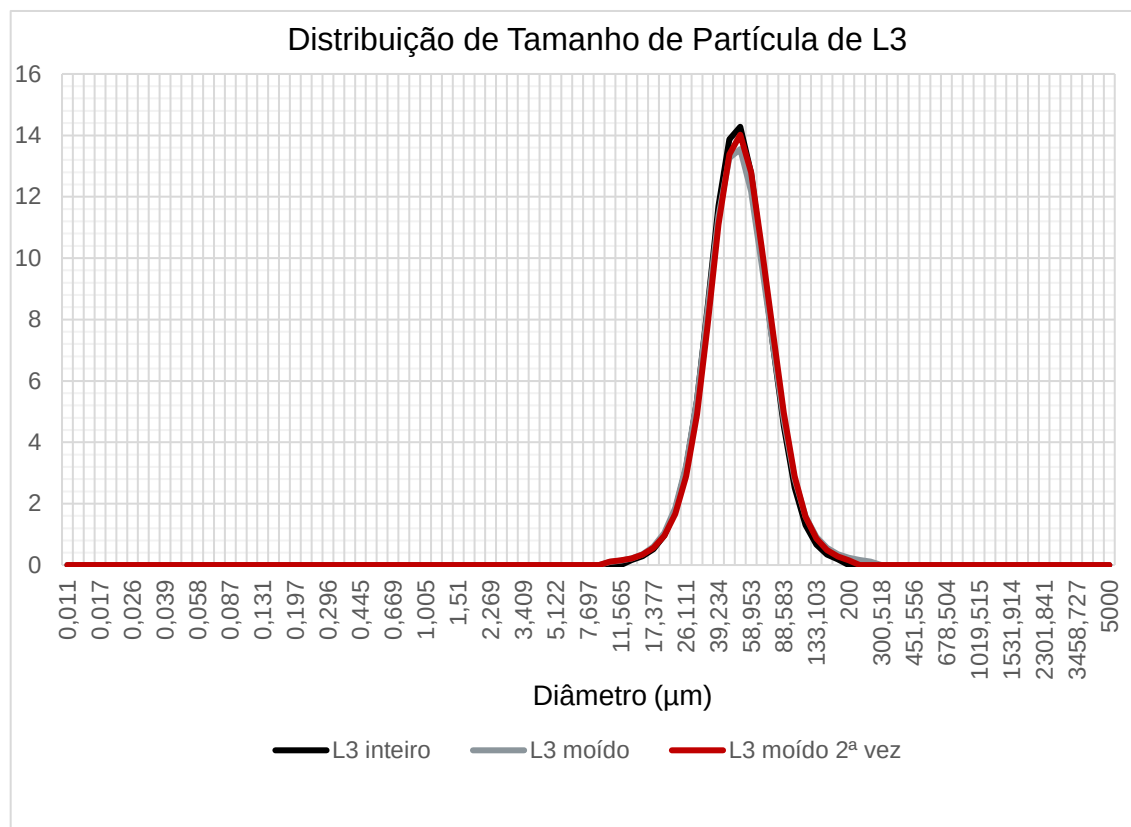


Figura 32: Distribuição de tamanho de partícula do L3 sujeito a moagem manual.

Para a variação da massa de polímero pesada, foi assumida uma margem de 10% relativamente ao valor central, sendo então realizados ensaios com fortes desvios da massa correntemente usada. Esperava-se obter uma descida considerável no NSP para $m = 0,4465$ g e aumento no NSP para $m = 0,5459$ g, no entanto, isso não se verificou. Para o valor de massa central o NSP obtido foi ideal, de acordo com os parâmetros estabelecidos.

Quanto a temperatura de dissolução de polímero, foi mudada a temperatura da estufa rotativa de 70°C para 50°C e 90°C sendo mantidas as restantes condições (0,5000 g de polímero e 40 minutos de permanência na estufa). Verificou-se que a alteração da temperatura na estufa não influencia a dissolução do L3 e consequentemente o NSP também não altera.

Uma vez não se verificou impacto na temperatura de dissolução, foram realizados ensaios para ver se o tempo de dissolução provoca algumas alterações no NSP. Para tal, nas

condições normais, o tempo de permanência dos frascos com solução foi de 30, 40 e 50 minutos onde uma vez mais não foram verificadas quaisquer alterações no NSP.

O teor de água é um fator que decerto irá influenciar o NSP pois afeta significativamente a massa efetiva do polímero na solução, sendo inversamente proporcional ao NSP; portanto, quanto maior é o teor de água no polímero, menor é o NSP que se espera obter. Foi medido o NSP do polímero L3 normal, seco (na estufa durante 24 horas para retirar ao máximo a água presente) e húmido (a amostra foi propositadamente humidificada com água desionizada). Para o valor central da massa pesada igual e teor de água diferente, observam-se, de facto, variações nos valores de massa corrigida. Quanto aos NSP, estes também variam: a amostra mais seca tem maior NSP e amostra mais húmida tem menor NSP. No entanto, estas variações, apesar de realmente existirem, não são consideradas significativas precisamente para estes valores de percentagem de água. Foi realizado um outro ensaio, com o teor de água ainda maior, e desta vez pretendeu-se que o valor da massa corrigida fosse aproximadamente igual aos valores em que %H₂O está dentro da norma; deste modo, a variável “massa pesada” da equação 20 foi posta em evidência. Assim sendo, foram medidos os NSP para valores de massa corrigida ligeiramente acima e abaixo dos valores comuns. Mesmo assim, apesar de se ter verificado uma subida ligeira nos NSP, as alterações não foram relevantes. Para que se chegue a uma conclusão mais consistente, devem ser realizados mais ensaios para se possa saber qual é o teor de água admissível numa amostra sem que os resultados sejam adulterados, considerando-se o valor central de pesagem do polímero.

Uma outra variável que foi alvo deste estudo foi a temperatura do banho em que os viscosímetros estão mergulhados. A temperatura normal é de 25°C, porém este estudo foi realizado para tentar averiguar se existirá variação no NSP caso houver, por exemplo, uma alteração ambiental que provoque alterações na temperatura do banho. Os valores de NSP obtidos com a temperatura do banho a 24°C, 25°C e 26°C são semelhantes. De salientar que termostato está calibrado para 25°C, pelo que independentemente da temperatura ambiente (que varia de acordo com as estações do ano), a temperatura do banho é mantida constante. Portanto, a variação de 1°C no banho não afetará significativamente os resultados.

Em suma, verificou-se que o comportamento do polímero L3 sob diferentes variações no método manteve-se estável, não havendo alterações significativas no NSP.

Para que tal aconteça, tem de ocorrer um desvio extremamente grande do método; tirando isso, para o polímero L3 o método correntemente utilizado pode ser considerado robusto.

3.1.1.2 Estudo da robustez do método para P2

Para o polímero P2 foram estudadas as mesmas variáveis que para o L3. Na Tabela 13 (ANEXOS), pode ser observado o impacto da mudança de condições de determinação do NSP.

No estudo da granulometria, não houve impacto significativo do aumento da distribuição de tamanho de partículas no NSP do P2. No entanto, ao observar a Figura 33, verifica-se formação de bossas com a moagem progressiva, i.e., aumenta a quantidade de partículas de menores dimensões. Embora não se tenha verificado alterações no NSP, a granulometria tem indubitavelmente impacto no mesmo (ver secção 3.1.2), simplesmente neste caso a distribuição de partículas não é heterogénea o suficiente para que se possam observar grandes alterações.

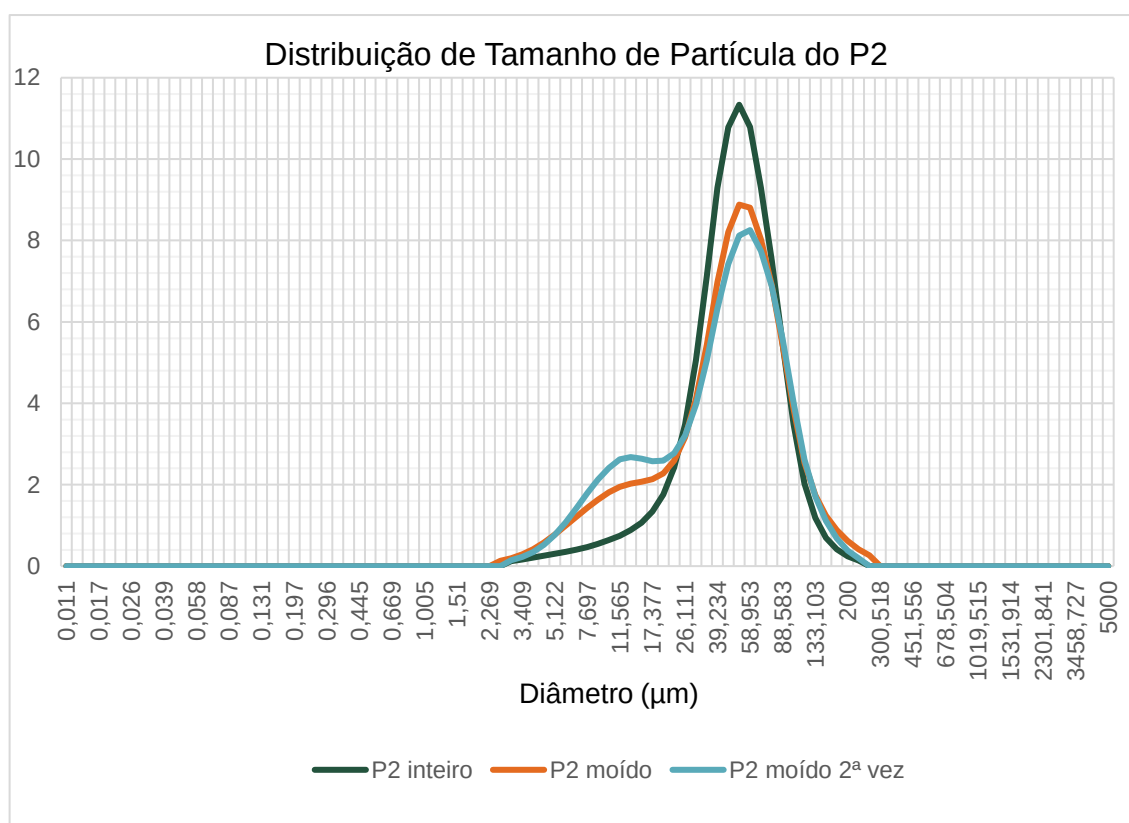


Figura 33: Distribuição de tamanho de partícula do P2 sujeito a moagem manual.

No impacto da pesagem no polímero P2 não se verificam grandes alterações sobretudo para os valores de pesagem que estão dentro da gama recomendada; mesmo

para as massas pesadas 10% acima e 10% abaixo do valor central, apesar de existirem diferenças, estas não são significativas.

Quanto à temperatura de dissolução, poder-se-ia dizer que o aumento da temperatura favorece a dissolução de polímero de tal forma que as suas moléculas ficam perfeitamente dispersas no solvente, promovendo o aumento de viscosidade da solução. No entanto, atendendo à diluição desta solução, as diferenças não são consideráveis.

Para o tempo de dissolução do polímero P2, se forem tidos em conta os pequenos pormenores nos resultados, pode-se averiguar que 30 minutos são suficientes para a dissolução satisfatória do P2 e 50 minutos promovem a sua dissolução originando uma pequena diminuição na viscosidade. Porém, como são consideradas apenas 3 casas decimais, verifica-se que a diferença é de facto insignificante.

Para a influência da humidade no polímero, as conclusões que se podem tirar ao observar os resultados obtidos são os mesmos que para o polímero L3: o principal fator que o teor de água influencia é o decréscimo da massa de polímero efetiva. No entanto, tal conclusão não invalida a necessidade da realização de estudos mais detalhados para se saber qual a percentagem máxima de água permitida numa amostra com valor central de massa (0,5000 g) sem que haja grandes desvios nos resultados.

E por fim, para os resultados do NSP do P2 obtidos para diferentes temperaturas do banho esperavam-se obter maiores valores de NSP quando o banho estava a 24°C e menores valores para o banho a 26°C. No entanto, à semelhança do L3, isto não se verificou. É interessante notar que, mesmo quando se fazem várias medições do NSP de uma mesma amostra e nas mesmas condições, o resultado nem sempre é exatamente o mesmo. Tal facto não invalida os resultados posteriores, desde que não haja desvios superiores a 0,002. Em suma, para o polímero P2, a diferença de temperatura no banho equivalente a 1°C não influencia drasticamente os resultados, tal como para o polímero L3.

Considerando os resultados obtidos, pode-se afirmar que o método correntemente utilizado é robusto uma vez que os desvios e alterações não muito grandes não afetam substancialmente os resultados obtidos. Para que tal aconteça, deve ser feito algo fora de comum e propositado. Neste contexto, a robustez do método verificada é um facto positivo, pois, para o controlo de qualidade, é algo deveras importante e amenizam-se

certos desvios provocados por erro humano ou alteração involuntária de condições acima estudadas.

3.1.2 INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA DO P2 NO NSP

Ao contrário do polímero L3, o P2 é menos estável, sendo verificadas algumas variações nas características do mesmo ao longo do processo. Na área CP2, o NSP da suspensão à saída do reator é 0,221; o NSP do polímero moído é 0,224 e quando o mesmo chega à área DP2 por transporte pneumático o NSP desce para 0,220. Este fenômeno acontece por razões desconhecidas, sendo uma das hipóteses para tal acontecer a variação da granulometria. Quando o P2 é transportado dos silos de armazenagem da área CP2 para a área DP2, pode ocorrer quebra mecânica de partículas de polímero promovendo o aumento da distribuição de partícula que poderá influenciar o NSP. O impacto da granulometria do NSP do P2 foi então estudado com mais detalhe para compreender as variações do NSP ao longo do processo. Para estudar este caso, uma amostra de polímero P2 da campanha 3/2020 foi moída num moinho de martelos piloto Apex 248 para se obterem quatro categorias de distribuição de partícula: P2 bruto (amostra que não foi submetida a moagem), P2 grosso, P2 médio e P2 fino. Os resultados podem ser observados na Fig. 34.

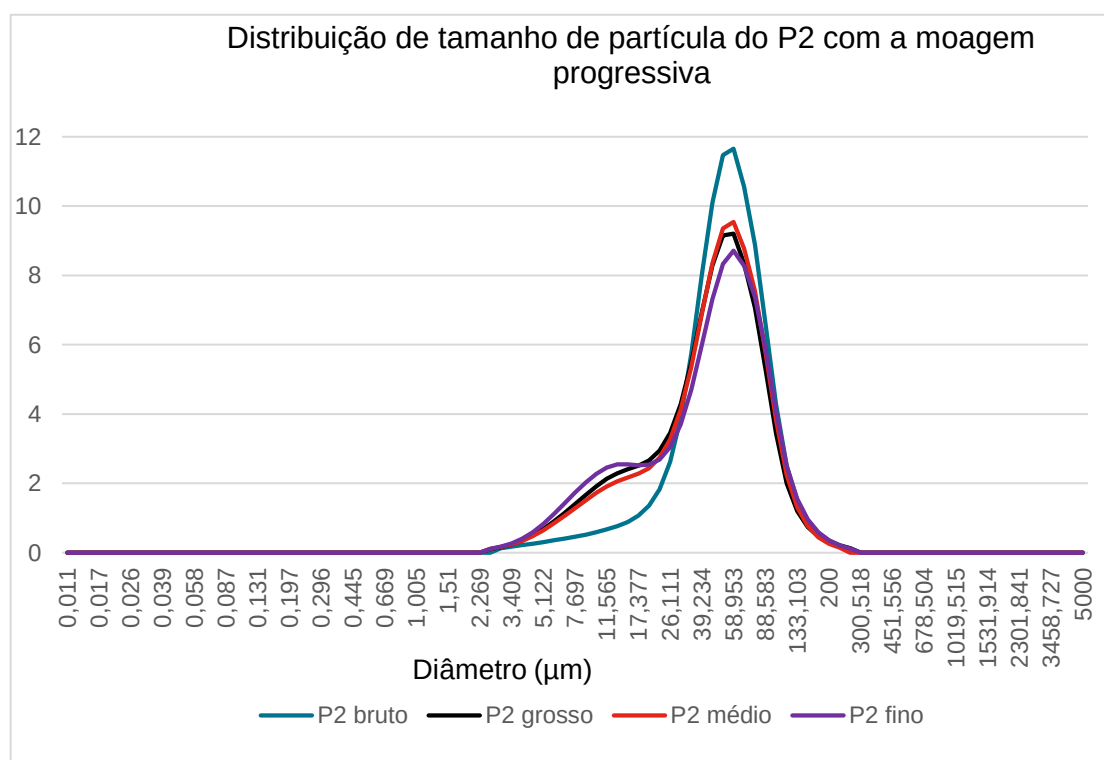


Figura 34: Impacto da moagem progressiva mecânica na distribuição de tamanho de partícula do P2.

Verifica-se de facto, em termos gerais, o aumento da distribuição de partículas pelo aumento das bossas secundárias. Quanto aos NSP obtidos para cada um dos ensaios, os resultados podem ser observados na Tabela 2:

Tabela 2: Impacto da moagem progressiva mecânica no NSP do P2.

	Granulometria P2 & NSP				
	Massa da Amostra (g)	%H ₂ O	Massa corrigida (g)	NSP	NSP arredondado
P2 BRUTO	0,5002	1,03	0,4950	0,2251	0,225
P2 GROSSO	0,5005	1,04	0,4953	0,2250	0,225
P2 MÉDIO	0,5004	1,02	0,4953	0,2247	0,225
P2 FINO	0,5002	1,06	0,4949	0,2249	0,225

Tal como verificado no caso da moagem manual do P2 (Tabela 13 (ANEXOS) e Fig.33), na moagem mecânica foram obtidos resultados semelhantes: verifica-se de facto que quebra de partículas na moagem progressiva contribui para o aumento de distribuição de partículas, mas não é o suficiente para influenciar o NSP. Foi também determinado o teor de água em cada uma das amostras para averiguar se existe alguma correlação entre %H₂O e granulometria, embora tal não se tenha verificado. Assim sendo, para estudar o impacto dos finos no valor de NSP, a amostra P2 fino foi peneirada num agitador de peneiros vibratório Fritsch Analysette 3 (na Instalação Piloto) para separar as partículas mais grossas das partículas mais finas. Como resultado, foram obtidas 3 amostras com diferentes gamas de tamanho: 0,080 - 0,220 µm, 0,032 - 0,080 µm e P2 < 0,032 µm. Eis os resultados de NSP obtidos (Tabela 3):

Tabela 3: Impacto dos finos no NSP do P2.

	Partículas finas do P2 & NSP				
	Massa da Amostra (g)	%H ₂ O	Massa corrigida (g)	NSP	NSP arredondado
P2 0,080 - 0,220 µm	0,5005	1,29	0,4940	0,2263	0,226
P2 0,032 - 0,080 µm	0,5004	1,27	0,4940	0,2236	0,224
P2 < 0,032 µm	0,5003	1,27	0,4939	0,2193	0,219

Segundo os resultados, foi comprovada a teoria do impacto dos finos no NSP: as partículas mais finas dissolvem-se melhor no solvente, tornando a solução menos viscosa. No entanto, dado os resultados anteriores, a quantidade de finos deve ser considerável para possa ser visto o real efeito no NSP. Foi também medida a %H₂O destas três amostras, mas não houve diferenças pelo que se pode concluir que a redução da granulometria não influenciou o teor de humidade das amostras resultantes.

3.1.3 DETERMINAÇÃO DE MASSA MOLECULAR MÉDIA DE COPOLÍMEROS DE ACRILONITRILLO

Tal como descrito nas secções 1.3.1.2 e 1.3.1.3, é possível determinar a massa molecular média de um polímero a partir da viscosidade.

3.1.3.1 Massa molecular média de polímero L3

Em primeiro lugar foram preparadas soluções de polímero L3 a concentrações diferentes e determinados os valores de NSP. Como foi discutido na secção 3.1.1.1, as variações na pesagem de polímero só teriam um impacto notório no NSP se fossem cometidos desvios muito fortes, como se pode ver na Tabela 4.

Tabela 4: Variação do NSP do polímero L3 a diferentes concentrações

NSP do polímero L3 a concentrações diferentes				
Massa pesada (g)	Massa Corrigida (g)	Concentração (g/ml)	NSP	NSP arredondado
0,1003	0,0995	0,001	0,1496	0,150
0,2005	0,1989	0,002	0,1567	0,157
0,3004	0,2981	0,003	0,1635	0,164
0,4005	0,3974	0,004	0,1752	0,171
0,5002	0,4963	0,005	0,1786	0,179
0,6005	0,5958	0,006	0,1854	0,185
0,7001	0,6946	0,0069	0,1938	0,194
0,8003	0,7941	0,0079	0,2014	0,201

É importante verificar a viabilidade dos resultados a partir da extrapolação gráfica (Fig.35). Como nesta situação a regressão linear é elevada, não há necessidade de desprezar dados.

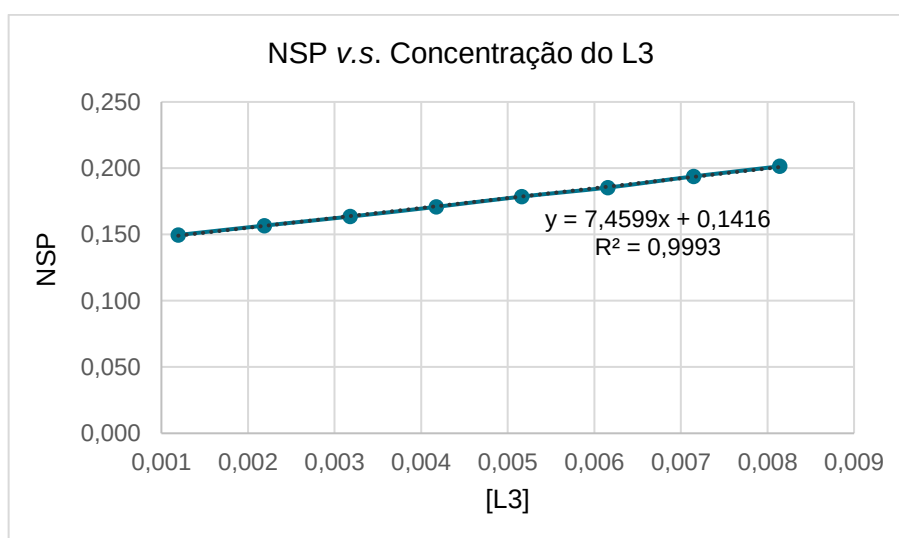


Figura 35: Extrapolação gráfica do NSP versus concentração do L3.

Para determinar a massa molecular média de acrilonitrilo através da viscosidade, recorreu-se às relações de Huggins e Kraemer. Para tal, foi calculada viscosidade reduzida e viscosidade inerente (ver ANEXOS) e foi feita extrapolação dos gráficos obtidos (Fig.36).

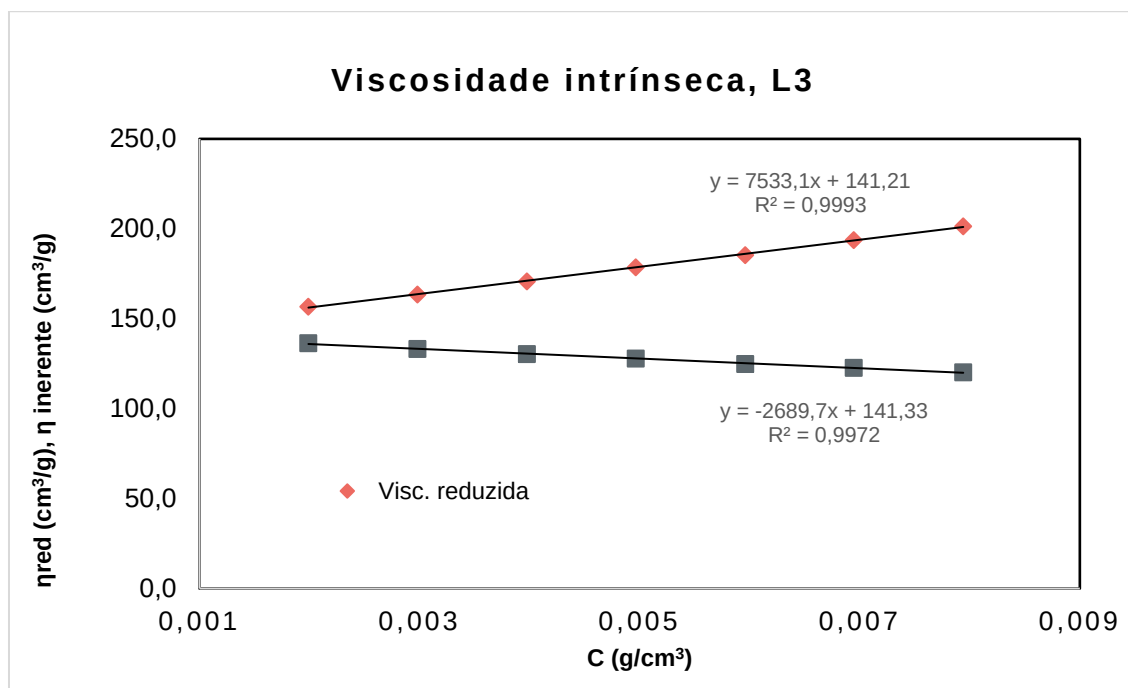


Figura 36: Extrapolação gráfica das linhas de Huggins e de Kraemer (L3).

Da extrapolação da linha de Huggins (η_{red} vs. C), tem-se que:

Para $C = 0 \text{ g/cm}^3 \Rightarrow [\eta] = 141,21 \text{ cm}^3\text{/g}$;

Da extrapolação da linha de Kraemer ($\eta_{inerente}$ vs. C), tem-se que:

Para $C = 0 \text{ g/cm}^3 \Rightarrow [\eta] = 141,33 \text{ cm}^3\text{/g}$;

A $[\eta]$ média = $\frac{141,21+141,33}{2} = 141,27 \text{ cm}^3\text{/g}$.

A partir de valores **K** e **a** obtidos da bibliografia e $[\eta]$ média calculada, foi então possível calcular a massa molecular média do L3, usando a equação Mark-Houwink (eq.10). De salientar que a massa molecular média a ser determinada é a viscosimétrica, pelo que ao se realizarem os cálculos a variável M_w da equação 10 posta em evidência foi substituída por M_v . Na Tabela 5 estão apresentados os resultados de M_v calculados para cada uma das constantes.

Tabela 5: Massa molecular média calculada para polímero L3

	K [4]	a [4]	Mw calc (g/mol)
Mw: $5,0 \times 10^3$ - $2,7 \times 10^5$	0,0166	0,81	71 085
Mw: $3,0 \times 10^4$ - $2,5 \times 10^5$	0,0243	0,75	104 534
Mw: $3,0 \times 10^3$ - $1,0 \times 10^6$	0,0392	0,75	55 252
			$\bar{x} = 76\,957 \text{ g/mol}$

Os valores de **K** e **a** tiveram origem na bibliografia (ver ANEXOS, Fig.51): estas constantes foram determinadas sob diferentes condições experimentais para poderem ser aplicadas aos diversos estudos posteriores. Uma vez determinadas estas constantes para uma espécie polimérica, recorrendo a métodos absolutos, podem ser então aplicadas em determinações relativas de massa molecular média viscosimétrica. É importante notar que **K** e **a** só podem ser aplicadas a estudos que ocorrem nas mesmas condições em que estas constantes foram determinadas (como por exemplo o solvente utilizado e a temperatura de medição da viscosidade). Assim sendo, as constantes **K** e **a** utilizadas foram obtidas utilizando-se dimetilformamida como solvente e a viscosidade foi medida a 25°C para diferentes gamas de peso molecular de acrilonitrilo (ver Tabela 5), determinadas com métodos absolutos, tais como sedimentação e difusão, *light scattering* e osmometria.

3.1.3.2 Massa molecular média de polímero P2

Para o polímero P2, os resultados de NSP obtidos para diferentes concentrações estão apresentadas na Tabela 6:

Tabela 6: Variação do NSP do polímero P2 a diferentes concentrações

NSP do polímero P2 a concentrações diferentes				
Massa pesada (g)	Massa Corrigida (g)	Concentração (g/ml)	NSP	NSP arredondado
0,1005	0,0992	0,00099	0,2228	0,223
0,2000	0,1974	0,0020	0,2052	0,205
0,3000	0,2961	0,0030	0,2083	0,208
0,4000	0,3948	0,0039	0,2161	0,216
0,5004	0,4938	0,0049	0,2249	0,225
0,6001	0,5922	0,0059	0,2339	0,234
0,6999	0,6907	0,0069	0,2444	0,244
0,8001	0,7896	0,0079	0,2518	0,252

Ao contrário do primeiro valor de NSP obtido a concentração de polímero mais baixa, verifica-se que o NSP é diretamente proporcional à concentração. Graficamente, os resultados podem ser visualizados na Fig. 37.

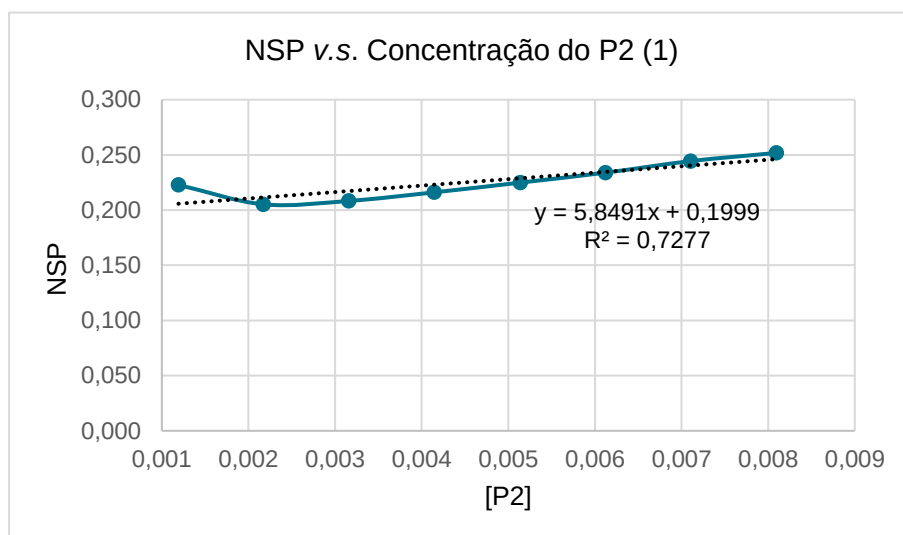


Figura 37: Extrapolação gráfica do NSP versus concentração do P2 considerando os dados todos.

Na Fig.37 está claramente explícito que o primeiro valor é um *outlier* por o valor de NSP ser mais elevado do que era suposto, fazendo diminuir a regressão linear. Isto acontece devido à saturação do método: quando a concentração é demasiado baixa ou demasiado elevada, os resultados obtidos não são fiáveis. Quando isto acontece, devem-se desprezar os *outliers* e considerar apenas os resultados viáveis (Fig.38).

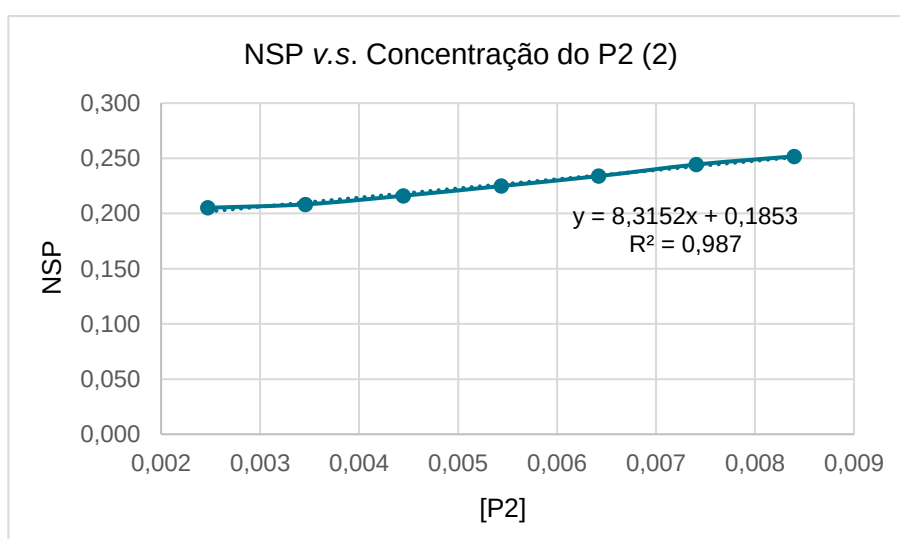


Figura 38: Extrapolação gráfica do NSP versus concentração do P2 desprezando o 1º valor.

Portanto, ao desprezar o primeiro dado, verifica-se que a regressão linear aumentou e os dados estão agrupados em linha reta. Assim sendo, para cálculos posteriores só serão tidos em consideração valores a partir do segundo ponto.

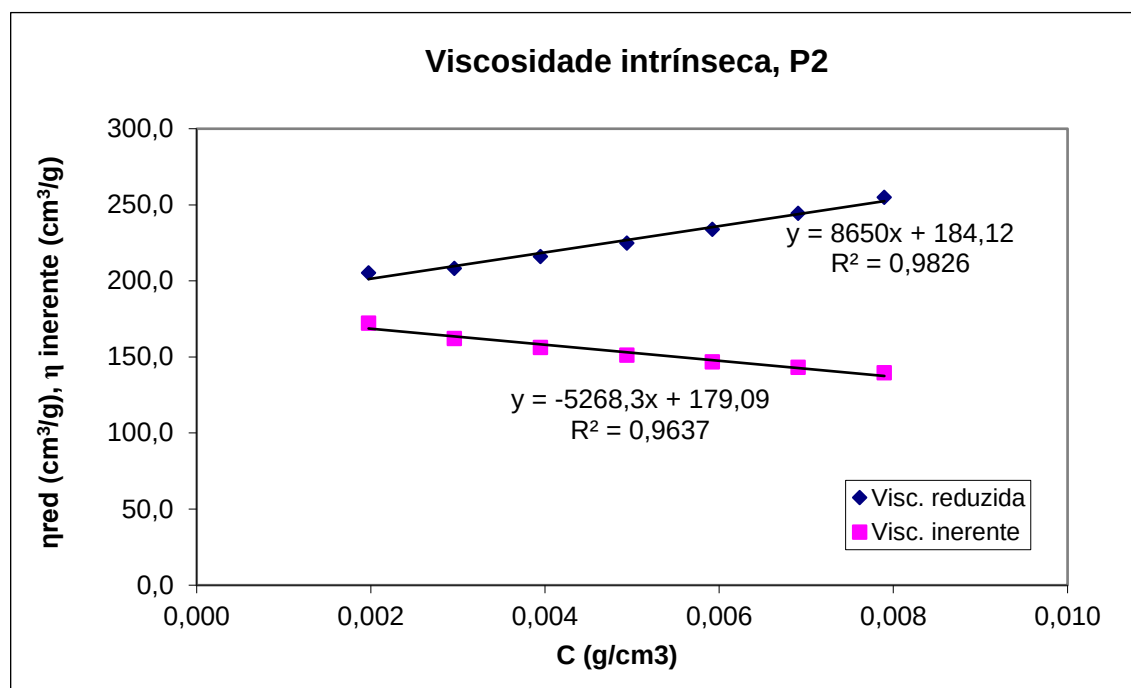


Figura 39: Extrapolação gráfica das linhas de Huggins e de Kraemer (P2).

Tendo em conta a Fig.39, da extrapolação da linha de Huggins (η_{red} vs.C) tem-se que:

Para $C = 0 \text{ g/cm}^3 \Rightarrow [\eta] = 184,12 \text{ cm}^3/\text{g}$;

Da extrapolação da linha de Kraemer ($\eta_{inerente}$ vs. C) tem-se que:

Para $C = 0 \text{ g/cm}^3 \Rightarrow [\eta] = 179,09 \text{ cm}^3/\text{g}$;

A $[\eta]$ média = $\frac{184,12+179,09}{2} = 181,605 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Aplicando a equação de Mark-Houwink, os resultados obtidos são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Massa molecular média calculada para polímero P2

Gama de Mw	K [4]	a [4]	Mw calc (g/mol)
$5,0 \times 10^3 - 2,7 \times 10^5$	0,0166	0,81	96 927
$3,0 \times 10^4 - 2,5 \times 10^5$	0,0243	0,75	146 115
$3,0 \times 10^3 - 1,0 \times 10^6$	0,0392	0,75	77 231
			$\bar{x} = 106\,758 \text{ g/mol}$

Como o polímero P2 tem sido alvo de estudo mais detalhado, foi também determinada a M_W por GPC (Coluna de Permeação em Gel) para a comparação com o M_W viscosimétrico. Através desta técnica foi também determinada M_N e calculado o PDI. Os resultados podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8: Determinação de M_N , M_W e PDI por Cromatografia de Permeação em Gel

	Valor obtido por GPC para P2
M_N	48 000 g/mol
M_W	106 000 g/mol
PDI	2,2

Com a base nos valores obtidos, pode-se afirmar que a determinação da massa molecular média de copolímeros de acrilonitrilo por viscosimetria é um método viável e bastante fidedigno, uma vez que não difere muito do resultado obtido por GPC, um método absoluto.

3.2 VAHEAT: ESTUDO DA DISSOLUÇÃO DO POLÍMERO P2

Neste ensaio, foi imposta uma variação de temperatura em rampa entre 30°C e 100°C. Quando atingida temperatura de 100°C, a temperatura mantinha-se constante durante 2 minutos para garantir a dissolução total do polímero (temperatura *plateau*), e de 10°C em 10°C era tirada uma fotografia para registar e fixar o ponto da situação do processo de dissolução. Da Fig. 40, pode-se averiguar que a dissolução efetiva começa a partir dos 90°C, e uma vez atingido o *plateau*, não acontecia mais nada. Em alguns casos verificava-se o aparecimento de lacunas vazias provocadas pela evaporação de

solvente, e na maioria das vezes migração de partículas ao longo da dissolução devido à convecção. Verificou-se também que a dissolução é mais eficiente perto dos elétrodos do *smart substrate*, embora aconteça que por este motivo o solvente evapore o polímero não se dissolve. Foi também posto em causa o facto de o polímero só se dissolver a partir dos 90°C devido à distribuição ineficiente do calor, e como a imagem que chega a ser observada é referente à camada superior da suspensão, eventualmente a dissolução é mais eficiente na parte de baixo, mas próxima do *smart substrate*. Foi então realizado um ensaio com o adaptador de microscópio virado ao contrário, contudo, não foram observadas diferenças. Posto isto, deve ser considerada a hipótese de que há dissipação de calor para o meio: o calor proveniente do *smart substrate* é infinitamente pequeno face ao meio ambiente.

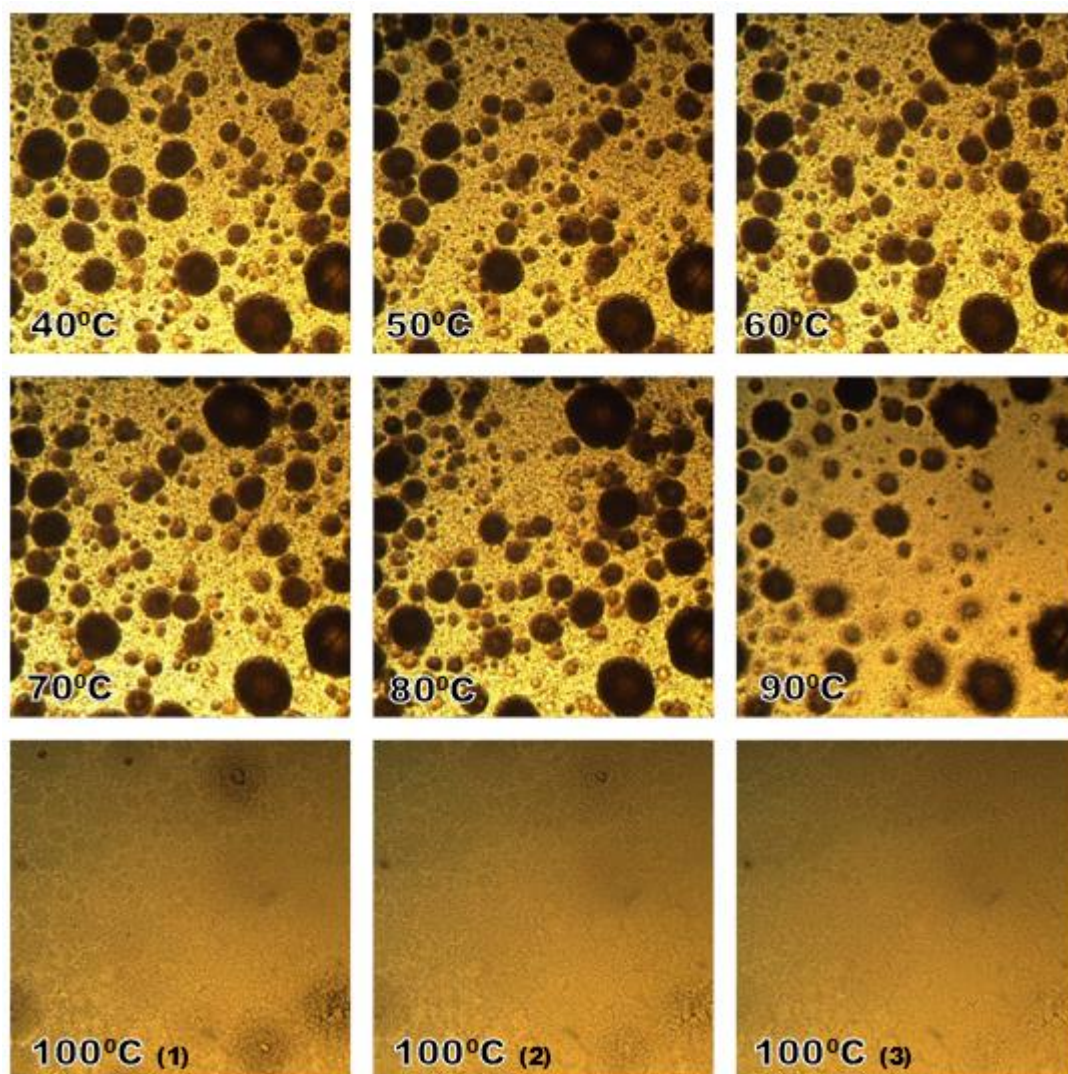


Figura 40: Dissolução de uma suspensão de polímero P2 no *hot stage*.

As imagens obtidas dos ensaios eram enviadas para o laboratório da *SGL Carbon*, na Alemanha, para fazer a comparação entre as imagens através da contagem de partículas de polímero utilizando um *software* de análise de imagens. Primeiro foi testada a robustez do método e depois foi feita comparação entre os polímeros de campanhas diferentes. Constatou-se que o método não é o mais adequado: VAHEAT poderá ser a melhor opção para amostras de origem biológica, mas não para a dissolução de polímero.

3.3 OTIMIZAÇÃO DO CAUDAL DE ÁGUA NA ÁREA CP1: VARIAÇÃO DO TEOR DE AN E Na^+

Quando o polímero L3 sai do tanque de 2ª suspensão, passa pelo filtro rotativo onde é filtrado, lavado com DIW, seco por sucção e descarregado numa calha vertical, sendo conduzido para o peletizador. Um dos desafios na Engenharia de Processo consistia em determinar o caudal de água utilizado na lavagem do polímero na medida certa, sem gastar água a mais e sem comprometer a eficiência de lavagem de polímero. Para este efeito, foi realizado um teste com diferentes regimes de funcionamento (1 reator de 8 m³, 1 reator de 12 m³, ou 2 reatores um de 8 m³ e um de 12 m³) na área CP1 desde 1 de julho de 2020 até 23 de setembro de 2020, e dentro de cada regime diferentes caudais de DIW de lavagem do bolo. Diariamente, era recolhida uma amostra de *wet pellets* para determinar o teor de AN por cromatografia gasosa, e polímero L3 moído para determinar o teor de Na^+ por cromatografia iónica. Os resultados obtidos eram o indicativo da influência da mudança de caudal e do funcionamento do processo em regimes diferentes. Até então, o caudal era regulado empiricamente no painel de controlo sendo uma das motivações da realização deste estudo é tornar esta variável independente. Com dados obtidos, foi possível obter uma variedade grande de razões DIW/Pol no filtro, que permitiram perceber qual o impacto desta razão no teor de AN (Fig.41) e de Sódio (Fig.43).

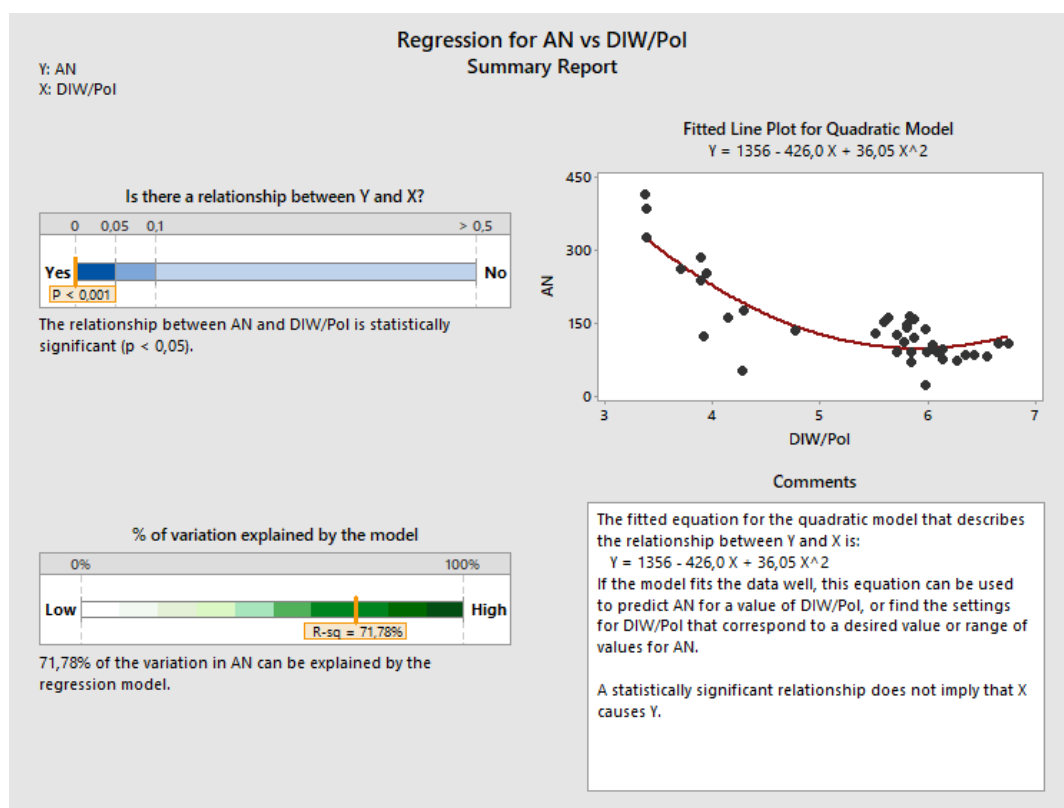


Figura 41: Análise estatística através do software Minitab da relação entre a razão DIW/Pol e o teor de AN nos wet pellets, desde 1 de julho de 2020 a 23 de setembro de 2020.

No caso do AN existe uma correlação estatística bastante significativa, descrita por um modelo com uma equação quadrática, em que o teor de AN decresce com razões DIW/Pol maiores, atingindo um ponto em que a lavagem já não consegue remover mais AN. Assim, pode-se prever qual será a razão DIW/Pol que poderá minimizar a quantidade de AN nos *wet pellets* e assim, garantir que a recuperação de AN pelas águas do filtrado no filtro rotativo é a mais eficaz possível. Determina-se assim que a razão DIW/Pol que permitirá recuperar mais AN no filtrado é uma razão DIW/Pol = 5,85 (Fig.42).

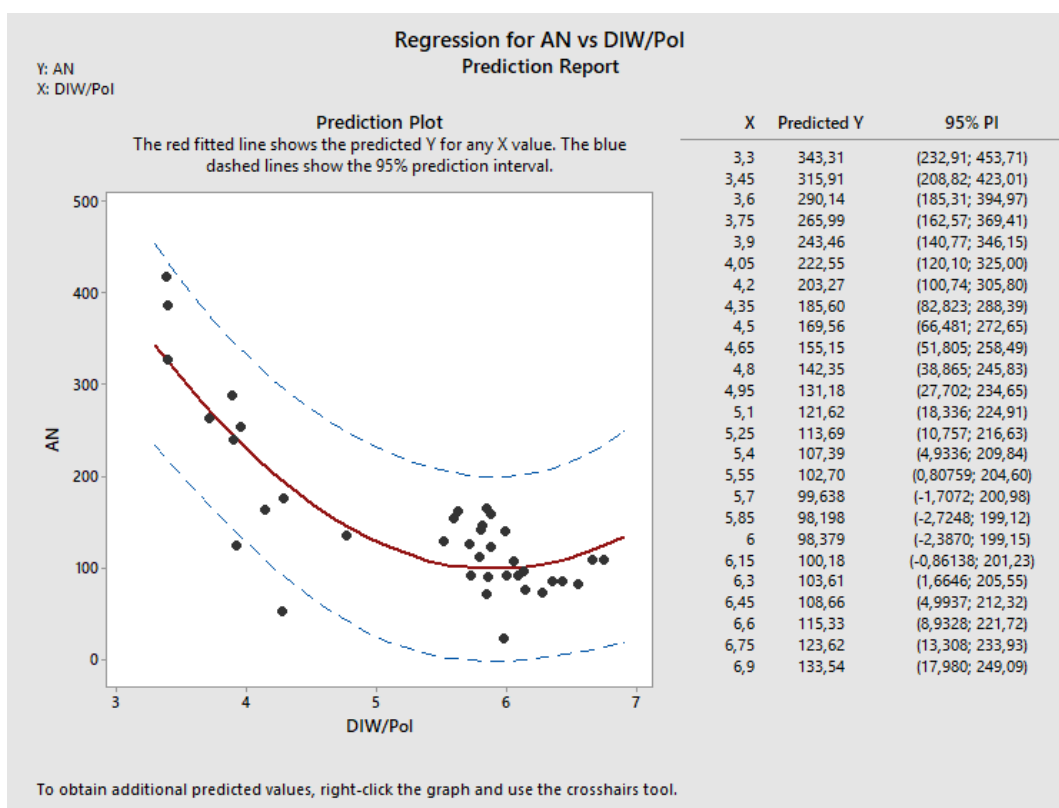


Figura 42: Modelo da relação entre a razão DIW/Pol e o teor de AN nos wet pellets.

Para o Sódio, à semelhança do que aconteceu com AN, seria de esperar que o teor deste fosse menor com razões DIW/Pol maiores. Contudo, não foi encontrada uma correlação estatística entre estes dois parâmetros (Fig. 43).

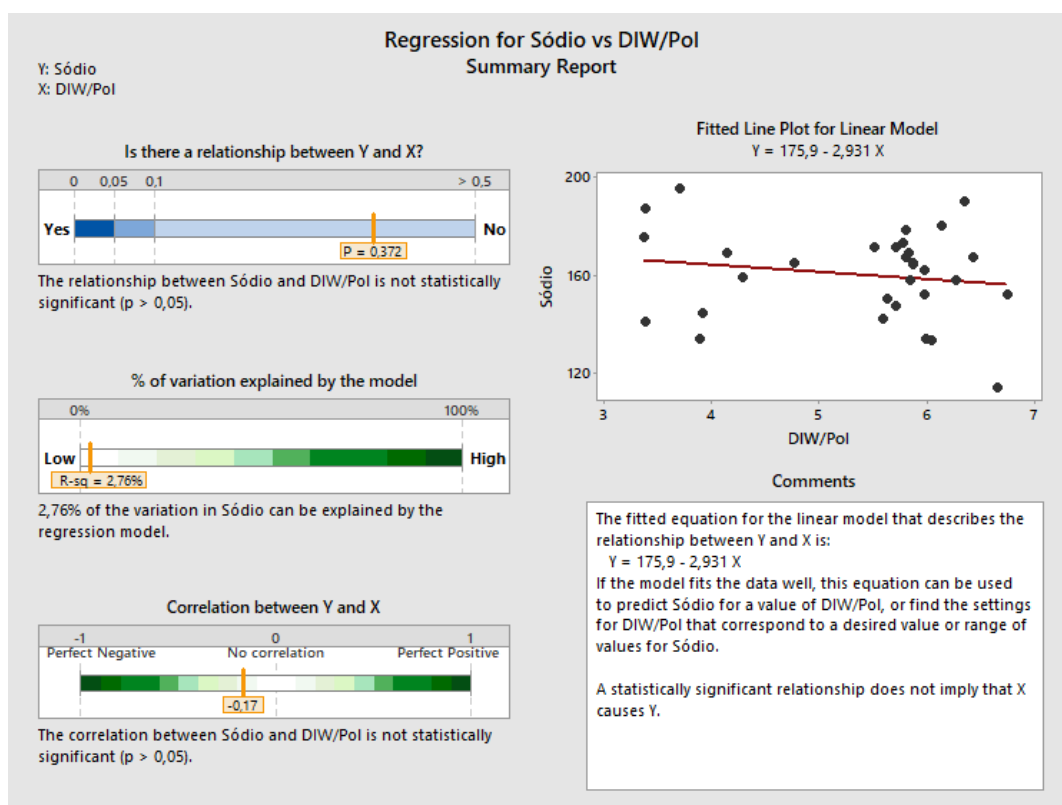


Figura 43: Análise estatística através do software Minitab da relação entre a razão DIW/Pol e o teor de Sódio no pó de polímero, desde 1 de julho de 2020 a 23 de setembro de 2020.

Para o Sódio, portanto, não foi encontrada nenhuma oportunidade de melhoria, pois para a gama de razões DIW/Pol observadas não foi encontrada uma correlação que permita concluir que uma razão DIW/Pol mais alta resultará em teores de Sódio menores.

3.3.1 CONSUMOS DE DIW E VAPOR

As águas de filtrado e lavagem dos filtros rotativos dos processos CP1 e CP2 são alimentadas à coluna MS, onde os monómeros (em que se inclui o AN) são recuperados pelo topo para serem enviados para a coluna SS do processo CP1. A utilização de razões DIW/Pol maiores implica a alimentação de maior quantidade de DIW ao filtro rotativo e, por isso, maior caudal de líquidos a serem enviados para a coluna MS, o que deveria implicar maior consumo de vapor no aquecimento da coluna MS. Para perceber o efeito destes caudais no consumo de vapor da coluna MS, foi estudada a relação entre o consumo de vapor e a soma dos caudais de entrada de águas de filtrado da coluna MS, provenientes dos tanques de águas de filtrado e lavagem dos dois processos (Fig.44):

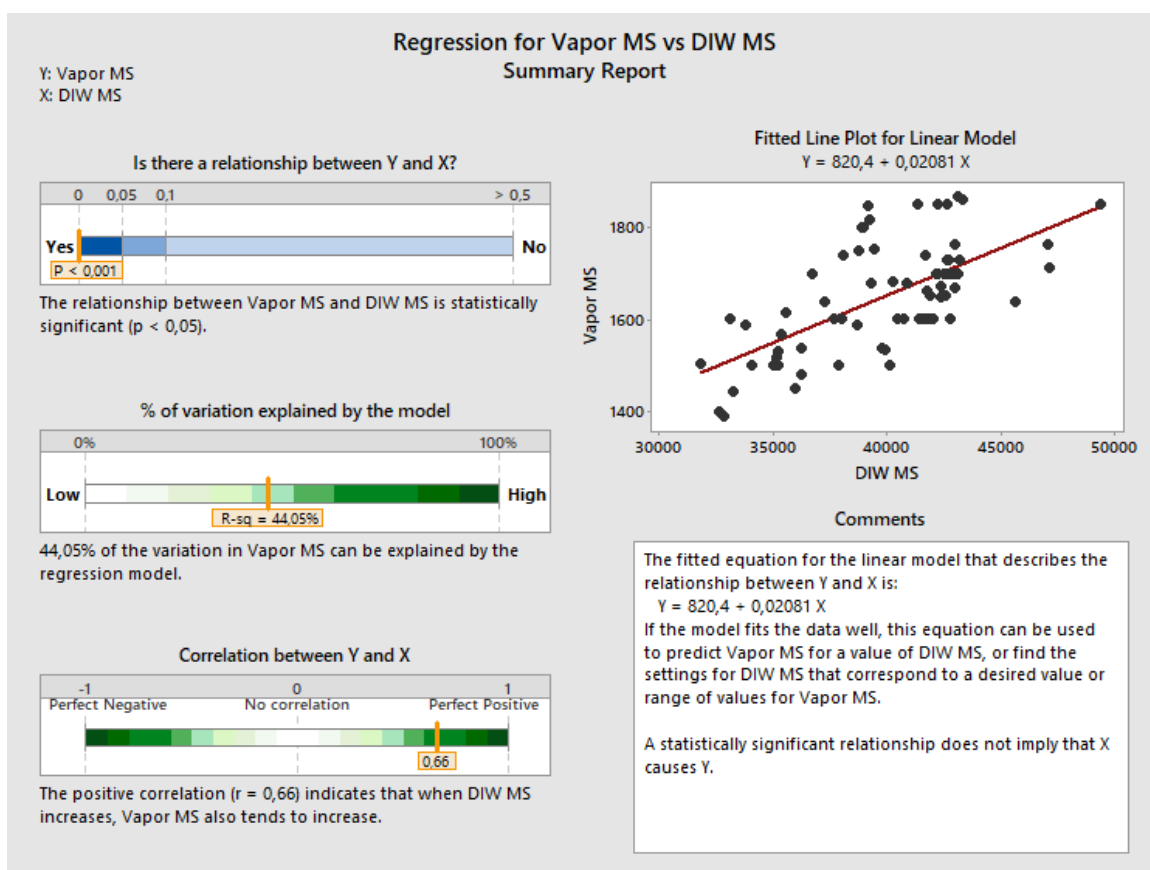


Figura 44: Análise estatística através do software Minitab da relação entre o consumo de vapor e a soma dos caudais de entrada de águas de filtrado da coluna MS, desde 1 de julho de 2020 a 23 de setembro de 2020.

Tal como seria de esperar, existe uma correlação estatisticamente significativa. Assim, a variação entre o menor e maior consumo de vapor na coluna MS tem um custo aproximado tal como descrito na Tabela 9:

Tabela 9: Estimativa do custo do consumo de vapor na coluna MS, no período desde 1 de julho de 2020 a 23 de setembro de 2020.

Custo do vapor	18 €/ton	
Custo do consumo de vapor	1400 kg/h	605 €/dia
	1900 kg/h	821 €/dia
	(1900 kg/h - 1400 kg/h)	216 €/dia

Sendo a diferença entre o custo do menor e maior consumo de vapor registados neste período desprezável face aos custos apresentados de seguida, o custo decorrente do consumo de vapor foi desprezado nesta análise.

3.3.2 CUSTOS

Tendo em conta os pressupostos da Tabela 10, bem como o modelo da Fig.42, foi possível determinar, para cada razão DIW/Pol, qual seria o custo decorrente do consumo de DIW na lavagem do bolo, bem como a perda de AN pelo polímero (Fig.45). Este aspeto é especialmente crítico para produções maiores, como por exemplo no regime de funcionamento de 2 reatores, em que no ano de 2020 foram utilizadas razões DIW/Pol $\approx$ 3, sendo que se tivessem sido utilizadas razões DIW/Pol $\approx$ 6 a poupança total com essa alteração poderia ser de cerca de 5000 €/dia. Analisando os valores da Figura 46, obtidos através da soma dos valores da Figura 45, facilmente se percebe que a maior recuperação de AN pelas águas de filtrado compensa largamente o custo decorrente de ser utilizada mais DIW na lavagem do bolo (razões DIW/Pol maiores), devido ao elevado custo do AN face à DIW1.

Tabela 10: Preço da DIW1 e do AN considerados na análise económica deste trabalho

	Preço
DIW 1	0,45 €/m ³
AN	1500 €/ton

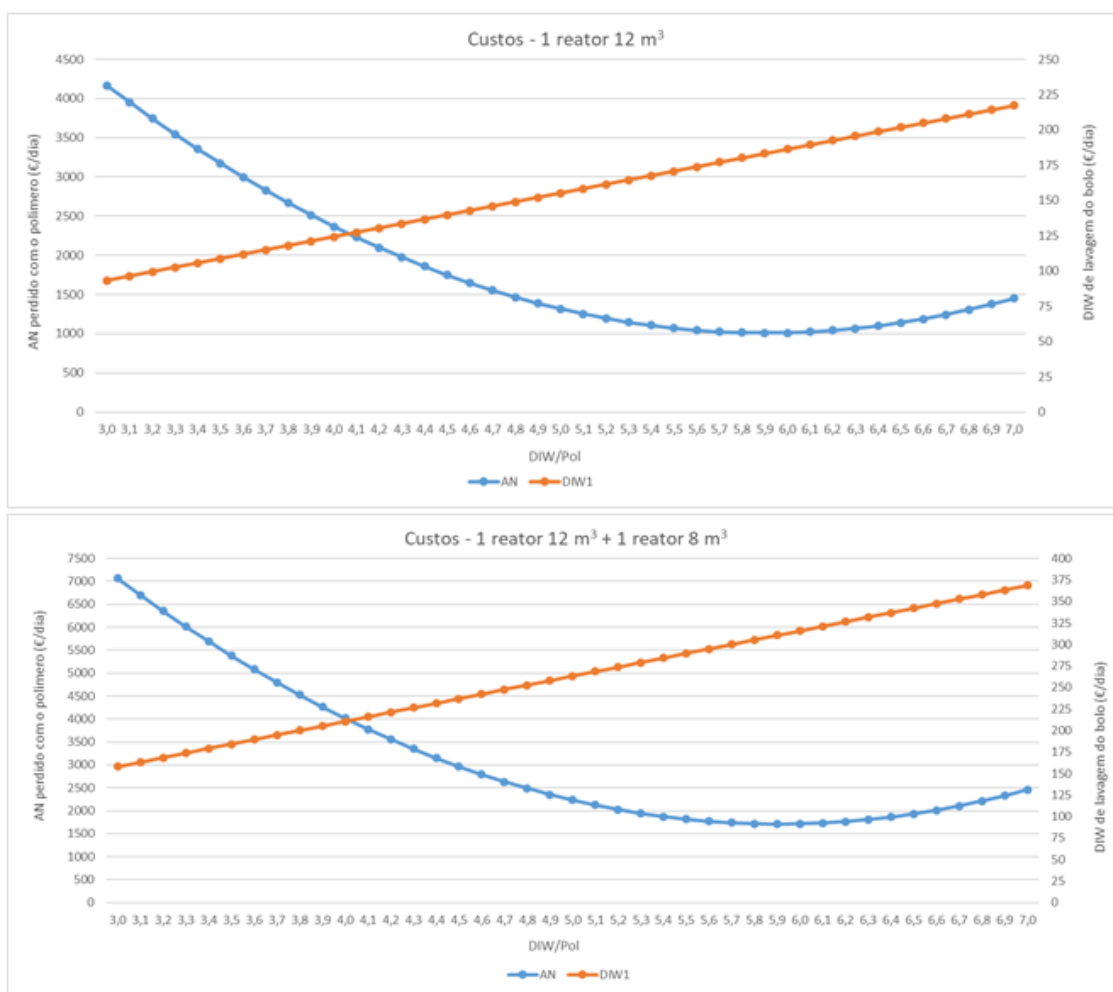


Figura 45: Custos referentes ao AN perdido com o polímero e ao consumo de DIW de lavagem do bolo, para os regimes de funcionamento mais comuns do processo CP1 em 2020.

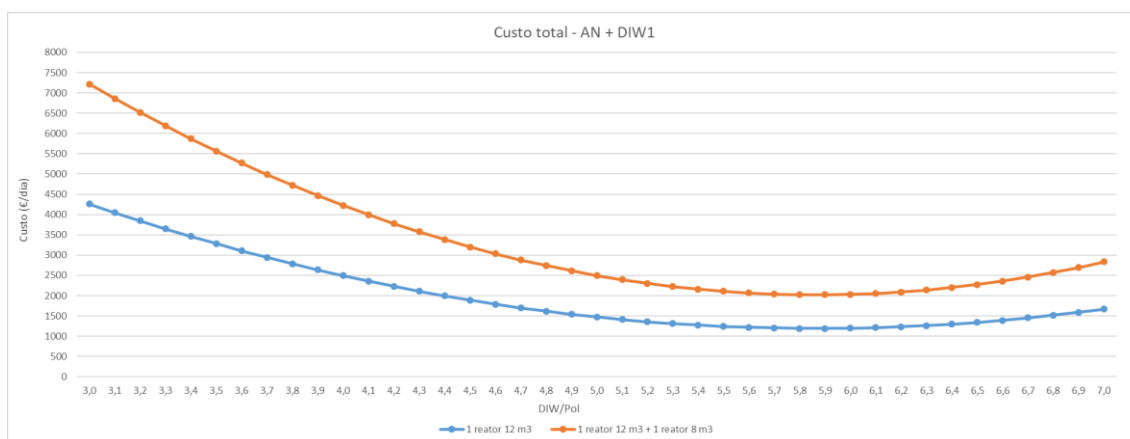


Figura 46: Valor total dos custos referentes ao AN perdido com o polímero e ao consumo de DIW de lavagem do bolo, para os regimes de funcionamento mais comuns do processo CP1 em 2020.

Posto isto, em termos económicos, compensa investir mais no aumento do caudal de água, uma vez que se vai receber o retorno na forma de poupança de AN, que substancialmente é mais caro que a DIW.

4.3 OTIMIZAÇÃO DE LAVAGEM DA COLUNA SS

Para a coluna SS da área CP1, é utilizado um caudal de água para evitar a formação de incrustações no prato de alimentação e zonas circundantes que podem causar o encravamento da coluna. O 7º e o 8º prato possuem pulverizadores que permitem a sua lavagem, automática e alternada, com água desionizada [3]. De forma a perceber qual o efeito da redução de caudal de DIW 1 aos chuveiros na recuperação de AN e na lavagem do polímero, foi feita uma amostragem reforçada da suspensão na cauda da coluna SS (Fig.47) e nos *wet pellets* (Fig. 48) e analisado o teor de AN.

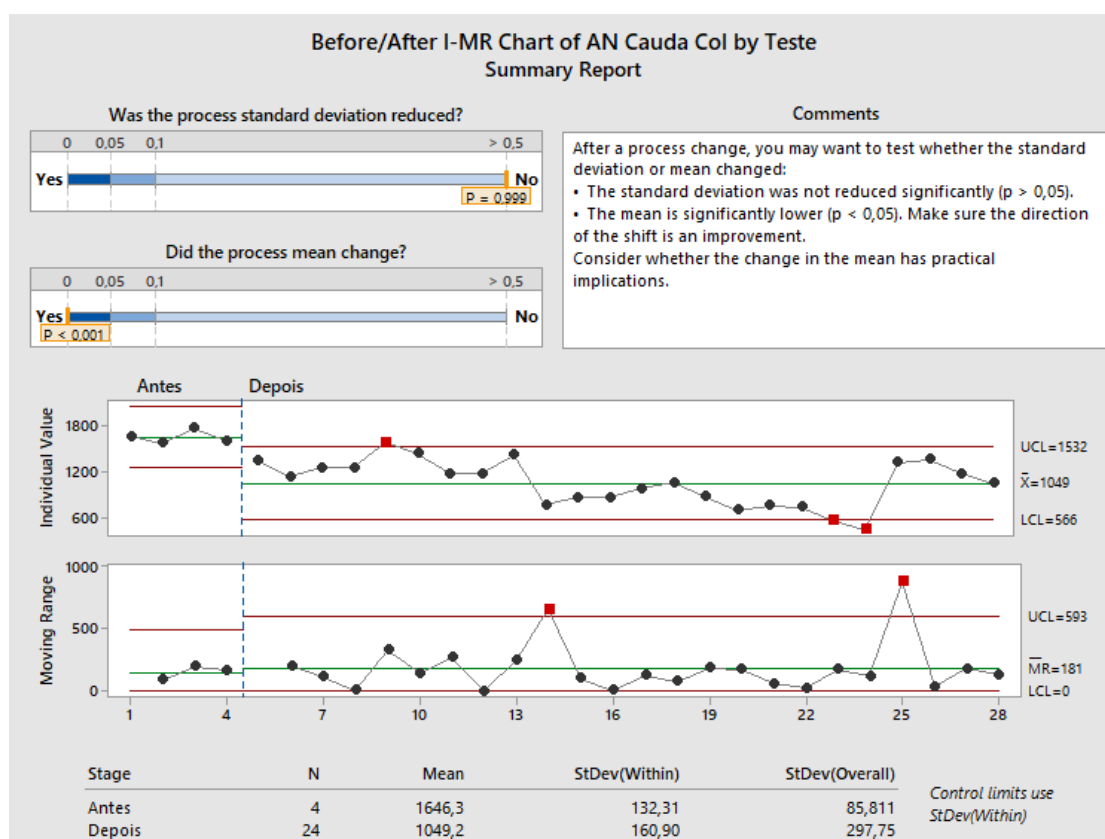


Figura 47: Análise estatística do efeito da redução do caudal de DIW1 aos chuveiros da coluna SS no teor de AN da suspensão na cauda da coluna SS.

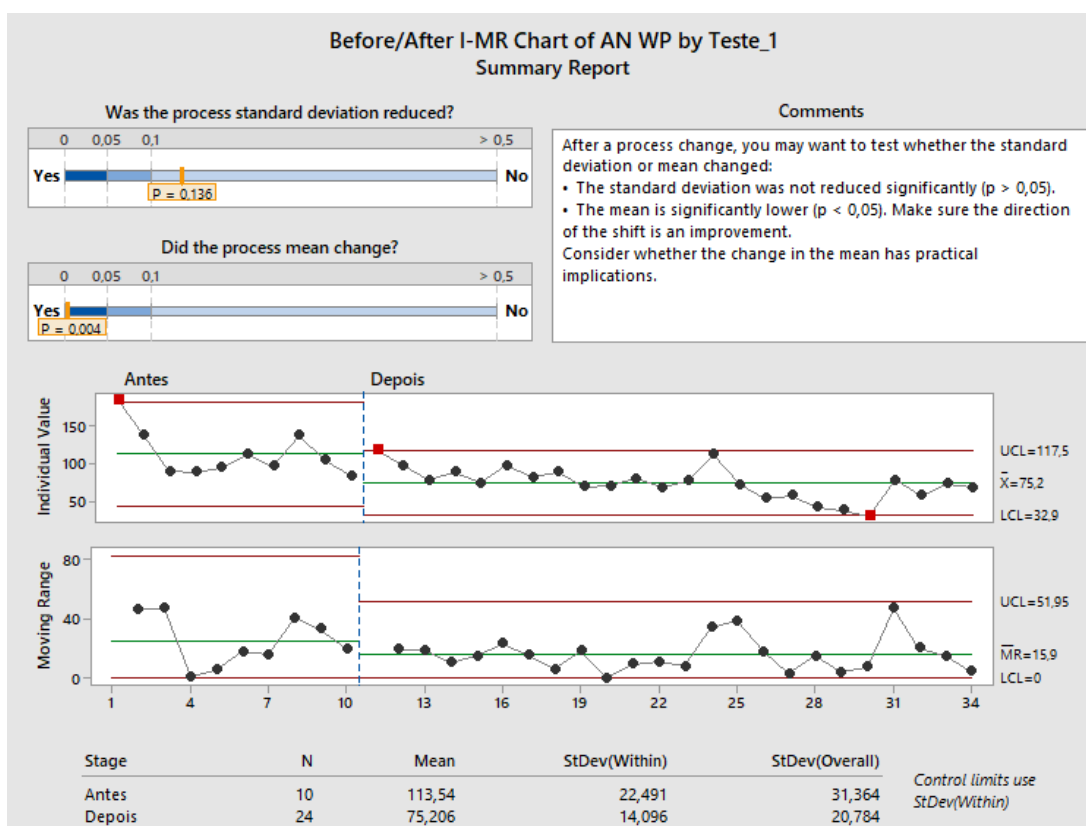


Figura 48: Análise estatística através do software Minitab do efeito da redução do caudal de DIW1 aos chuveiros da coluna SS no teor de AN dos wet pellets.

Em ambos os casos, o valor médio do teor de AN foi menor após o início do teste. Isto indica que ao diminuir o caudal de DIW 1 aos chuveiros, existe menor arrastamento de AN com a suspensão e haverá uma maior quantidade de AN a ir para o topo da coluna SS e, conseqüentemente, para o RM. Havendo menor teor de AN na 2ª suspensão, será normal que, não alterando significativamente as condições de filtração, o teor de AN nos *pellets* húmidos também seja menor.

Adicionalmente, é possível observar que existe um período do teste com teores de AN mais baixos (Fig.49 e Fig.50), principalmente na suspensão da cauda da coluna SS. Este período corresponde ao funcionamento de um 2º reator.

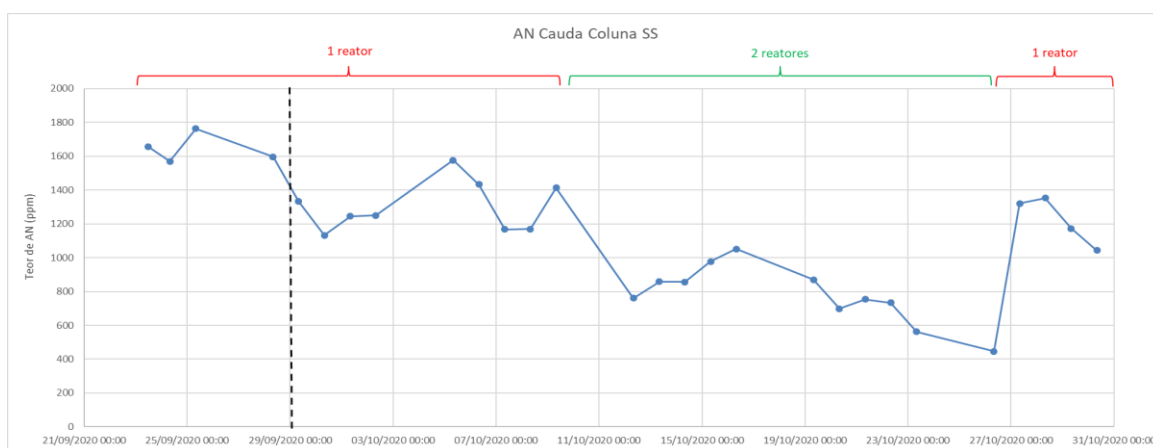


Figura 49: Teor de AN da suspensão na cauda da coluna SS para os diferentes regimes produtivos deste teste.

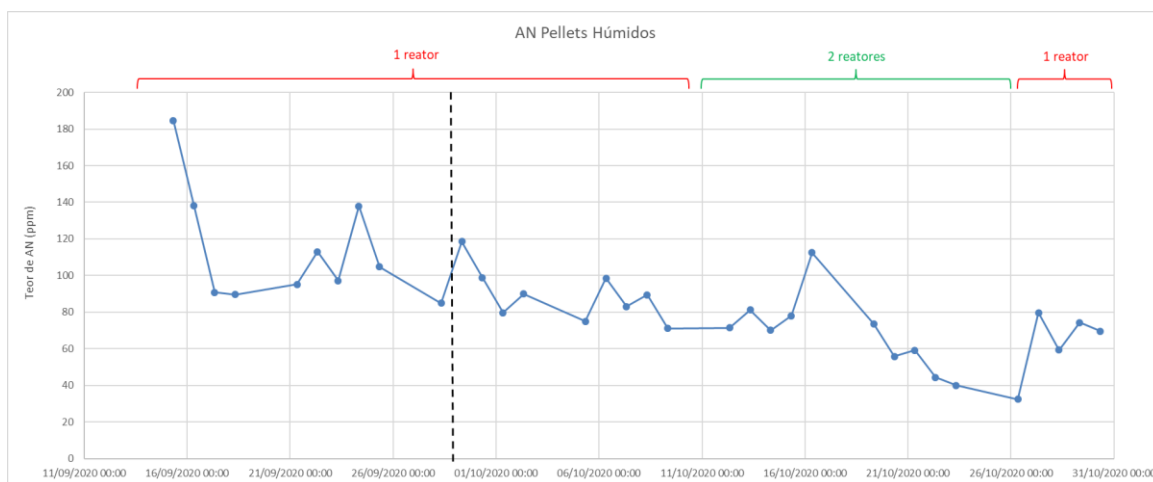


Figura 50: Teor de AN nos pellets húmidos para os diferentes regimes produtivos deste teste.

O resumo dos valores médios pode ser observado na Tabela 11.

Tabela 11: Valores médios dos teores de AN na suspensão da cauda da coluna e nos pellets húmidos para os diferentes regimes produtivos deste teste.

Teste	Regime de funcionamento	AN suspensão da Cauda Coluna SS (ppm)	AN pellets húmidos (ppm)
Antes	1 reator	1646	114
Durante	1 reator	1303	89
Durante	2 reatores	779	65
Durante	1 reator	1222	71

A razão pela qual o teor de AN com o regime de funcionamento de 2 reatores (reator B e reator C) é menor face ao regime de funcionamento de 1 reator (reator B) prende-se com o facto do reator C ser um reator com um histórico de conversão (86% - 89%) maior do que o reator B (83% - 85%). Por isso é de esperar que quando o reator C arranca, para a mesma razão água/monómero (W/M) nos caudais de alimentação aos dois reatores, a suspensão a alimentar à coluna SS acabe por ter uma menor concentração em AN e assim a remoção deste composto na coluna torna-se mais eficaz.

Para além da recuperação de AN, outro aspeto importante a ter em conta é o encravamento dos pratos da coluna SS, sendo a função principal da DIW alimentadas aos chuveiros da coluna impedir a deposição de suspensão e de polímero nos pratos 7 e 8. Para isso, a perda de carga da coluna, monitorizada em DCS (*Distributed Control System*), serve como um indicador de encravamento nos pratos. No decorrer deste teste não foi observado nenhum impacto na perda de carga, tanto para um regime de funcionamento com 1 reator como com um regime de funcionamento com 2 reatores. No entanto, este teste será estendido até meados de janeiro, pelo que os resultados referentes à perda de carga na coluna ainda não são conclusivos.

Neste teste, foi reduzida a pressão da DIW1 aos chuveiros da coluna SS de 4,3 bar para 2,5 bar. Isto resultou num decréscimo do caudal de 2300 kg/h para 1500 kg/h nos chuveiros inferiores e de 3200 kg/h para 2700 kg/h nos chuveiros superiores. Observou-se que a recuperação de AN na coluna foi mais eficaz com a utilização de menor caudal de DIW1. Também se observou que, para um regime de produção maior, arrancando com um segundo reator, não só a recuperação de AN não piorou, como até melhorou. Por fim, não foi detetado até então nenhum impacto na perda de carga da coluna SS, indicando que a lavagem dos pratos 7 e 8 da coluna continua a ser eficaz.

4 CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE MELHORIA

Inicialmente foi estudada a robustez do método correntemente utilizado no controlo de qualidade para a determinação do número adimensional viscosimétrico NSP, sendo os alvos de estudo o polímero da produção têxtil L3 e polímero da fibra precursora de carbono P2. As variáveis estudadas que poderiam influenciar o NSP foram granulometria, pesagem, temperatura de dissolução, tempo de dissolução, humidade e temperatura do banho. Em suma, para ambos os polímeros estudados, verificou-se que o método é robusto devido à consistência de resultados e para que ocorra uma alteração nos mesmos, deve ser cometido um desvio do método bastante grande. A variável que se destaca mais no estudo da robustez, dentro do intervalo estudado, é a humidade uma vez que esta afeta a massa efetiva do polímero. Sugere-se, portanto, que se faça um estudo mais detalhado quanto a percentagem máxima de humidade admissível numa amostra de polímero de $\pm 0,5000\text{g}$ (valor de pesagem central) sem que haja influência significativa nos resultados.

Para a determinação de massa molecular média de copolímeros de acrilonitrilo no polímero L3, foram obtidos $76\,957\text{ g/mol}$. Quanto ao polímero P2, foram obtidos $106\,758\text{ g/mol}$ e como este tem sido alvo de estudo mais detalhado, foi também determinada a sua massa molecular média por GPC, cujo resultado foi de $106\,000\text{ g/mol}$. A conclusão imperativa que se pode tirar é que a determinação de massa molecular média usando a viscosimetria capilar não só é mais acessível, mas também fiável devido ao pequeno desvio entre o método absoluto (GPC) e método relativo (viscosimetria).

O estudo da dissolução da suspensão do polímero P2 recorrendo ao *hot stage* e microscopia ótica na perspetiva de criação de um novo método para a implementação no controlo de qualidade não teve o sucesso esperado. O facto de o polímero só começar a dissolver a partir dos 90°C e nem sempre se dissolver na totalidade, leva a conclusão de que a potência do *hot stage* não é a suficiente para dissolver as partículas de polímero pelo que se deve buscar um meio de aquecimento mais adequado para este fim.

O estudo da otimização de caudal de água utilizada na lavagem de polímero no filtro da área CP1 foi positivamente relevante sobretudo para os custos da produção. Verificou-se que para que se possa extrair ao máximo o AN do polímero, deve ser usada uma razão DIW/Pol de 5,85. Até então o caudal de água era regulado empiricamente, chegando-se

a usar uma razão DIW/Pol igual a 3, o que implicava maiores perdas de AN e consequentemente aumento dos custos porque AN é uma matéria-prima bastante cara. Portanto, apesar de aumentar o caudal de água na lavagem do polímero L3 no filtro, poupa-se mais em AN porque este é recuperado e reutilizado.

Para o estudo da otimização da coluna SS os resultados também foram satisfatórios, embora no momento de finalização do estágio e do presente trabalho, este estudo ainda esteja em aberto e só termine em janeiro de 2021. Mesmo assim, com os resultados obtidos, verificou-se que a recuperação de AN na coluna SS é mais eficaz quando a produção tem lugar nos dois reatores e com a utilização de menor caudal de DIW 1. Uma das hipóteses para tal acontecer é o facto de que há menor arrastamento de AN pelas águas de lavagem da coluna, facilitando deste modo a sua recuperação. A diminuição do caudal de lavagem pode comprometer o estado da coluna SS através do encravamento dos 7º e 8º pratos. O indicativo do nível de encravamento destes pratos é a perda de carga da coluna que desde o início do teste não teve variações significativas. Porém, o impacto da redução do caudal de lavagem da coluna só foi visto e conclusões finais tiradas quando foi feita a limpeza dos pratos (em janeiro de 2021).

Além da continuação do teste fabril relativo à operação da coluna SS, sugere-se, como trabalho futuro, a procura no mercado e o teste de modelos de *hot stage* mais adequados para a monitorização da dissolução da solução de polímero, uma vez que esta propriedade, à semelhança do NSP, cuja robustez foi assegurada no decurso do trabalho apresentado, são críticas para a qualidade das fibras produzidas pela SGL Composites.

5 BIBLIOGRAFIA

- [1] DRH, SGL Carbon. Manual de Acolhimento - SGL Composites, S.A. 2020.
- [2] SGL Composites, S.A (antiga FISIFE) – Apresentação 2010. Disponível em: <<https://bit.ly/2GZDRPA>>. Acedido a: 17 de julho de 2020
- [3] SGL Composites, SA. Manual Geral e Descritivo A. Lavradio, Portugal: SGL Carbon. 2ª revisão 2017.
- [4] Masson, J.C. “*Acrylic Fiber Technology and Applications*”. Marcel Decker, Inc., New York, 1995
- [5] Pinto, M. R. “*Viscosidade de Soluções Diluídas de Polímeros*”. Instituto de Química UNICAMP, Departamento de Físico-Química. Cód.: QF732
- [6] Proposta de Tema de Estágio para o Mestrado em Engenharia Biológica e Química, “*Determinação de massa molecular média de acrilonitrilo por viscosimetria capilar*”. Escola Superior de Tecnologia do Barreiro – Instituto Politécnico de Setúbal, 2020
- [7] Lucio, A., “*How It Works: The Karl Fischer titration*”. 03/07/2013. Disponível em: <<https://is.gd/HRBYJi>>. Data de acesso: 12 de agosto de 2020.
- [8] EMD Chemicals Inc., “*Karl – Fischer Titration Basis*”. Disponível em: <<https://is.gd/jUnFsi>>. Data de acesso: 12 de agosto de 2020.
- [9] <https://www.nist.gov/srm> Data de acesso: 14 de agosto de 2020.
- [10] Malvern Instruments Limited, “*Basic Principles of Particle Size Analysis*” Disponível em: <<https://is.gd/ok0shc>> Data de acesso: 18 de agosto de 2020.
- [11] CTB – Ciência e Tecnologia da Borracha, “*Tamanho das Partículas e sua Distribuição*”. Disponível em: <<https://is.gd/ozUEuO>> Data de acesso: 20 de agosto de 2020.
- [12] Kyaw Thet (UC Davis), Nancy Woo (UC Davis); Chemistry Libretexts, Gas Chromatography. Disponível em: <<https://is.gd/FVvG9>> Data de acesso: 16 de julho de 2020.

[13] Pavan M.V. Raja & Andrew R. Barron; Chemistry Libretexts, Principles of Gas Chromatography. Disponível em: <<https://is.gd/JGQgJ7>> Data de acesso: 16 de julho de 2020.

[14] Disponível em: <<https://is.gd/cKO7pz>> Data de acesso: 18 de julho de 2020.

[15] Disponível em: <<https://is.gd/heHObP>> Data de acesso: 18 de julho de 2020.

[16] Disponível em: <<https://is.gd/e406kl>> Data de acesso: 21 de outubro de 2020.

[17] Disponível em: <<https://is.gd/DT03eB>> Data de acesso: 27 de dezembro de 2020.

[18] Disponível em: <<https://linnowave.com/vaheat/>> Data de acesso: 22 de outubro de 2020.

[19] Fonte: PABST, W.; GREGOROVÁ, E. (2007), "Characterization of Particles and Particle Systems", ICT Prague, Prague, pág. 1, 18, 21-24.

5.1 BIBLIOGRAFIA DE IMAGENS

[1] Pinto, M. R., "*Viscosidade de Soluções Diluídas de Polímeros*". Instituto de Química UNICAMP, Departamento de Físico-Química. Cód.: QF732

[2] Disponível em: <<https://is.gd/iz5zJq>> Data de acesso: 2 de outubro de 2020.

[3] EMD Chemicals Inc., "*Karl – Fischer Titration Basis*". Disponível em: <<https://is.gd/jUnFsi>>. Data de acesso: 12 de agosto de 2020.

[4] CTB – Ciência e Tecnologia da Borracha, "*Tamanho das Partículas e sua Distribuição*". Disponível em: <<https://is.gd/ozUEuO>> Data de acesso: 20 de agosto de 2020.

[5] Disponível em: <<https://is.gd/8HjiCP>> Data de acesso: 3 de setembro de 2020.

[6] Disponível em: <<https://is.gd/JGQgJ7>> Data de acesso: 16 de julho de 2020.

[7] Disponível em: <<https://is.gd/cKO7pz>> Data de acesso: 18 de julho de 2020.

[8] Disponível em: <<https://is.gd/heHObP>> Data de acesso: 18 de julho de 2020.

[9] Disponível em: <<https://is.gd/DFClkp>> Data de acesso: 12 de agosto de 2020.

- [10] Disponível em: < <https://is.gd/Oj9GvC> > Data de acesso: 11 de outubro de 2020.
- [11] Disponível em: < <https://is.gd/5Wptan> > Data de acesso: 17 de outubro de 2020.
- [12] Disponível em: < <https://is.gd/WwtYu8> > Data de acesso: 19 de outubro de 2020.
- [13] Disponível em: < <https://is.gd/38Z1uz> > Data de acesso: 21 de outubro de 2020.
- [14] Disponível em: < <https://is.gd/xl20Jz> > Data de acesso: 23 de outubro de 2020.
- [15] Disponível em: < <https://is.gd/vHakng> > Data de acesso: 28 de outubro de 2020.

6 ANEXOS

6.1 RESULTADOS DE VERIFICAÇÃO DA ROBUSTEZ DO MÉTODO PARA POLÍMERO L3

Tabela 12: Parâmetros estudados para o polímero L3 e a sua influência no NSP.

Parâmetro estudado (L3)		NSP
Granulometria	L3	0,179
	L3 moído	0,180
	L3 moído 2ª vez	0,181
Pesagem (g)	0,4465	0,177
	0,4962	0,178
	0,5459	0,182
Temperatura de dissolução de polímero	50°C	0,179
	70°C	0,179
	90°C	0,180
Tempo de dissolução de polímero	30 min.	0,180
	40 min.	0,179
	50 min.	0,179
Humidade do polímero	0,69%	0,182
	0,78%	0,179
	14,50%	0,175
	25,19%	0,181
	25,19%	0,182
Temperatura do banho para o L3	24°C	0,180
	25°C	0,181
	26°C	0,179

6.2 RESULTADOS DE VERIFICAÇÃO DA ROBUSTEZ DO MÉTODO PARA POLÍMERO P2

Tabela 13: Parâmetros estudados para o polímero P2 e a sua influência no NSP.

Parâmetro estudado (P2)		NSP
Granulometria	P2	0,225
	P2 moído	0,225
	P2 moído 2ª vez	0,224
Pesagem (g)	0,4441	0,219
	0,4918	0,225
	0,4928	0,224
	0,4938	0,226
	0,4947	0,224
	0,4957	0,226
	0,4964	0,224
	0,5430	0,229
Temperatura de dissolução de polímero	50°C	0,224
	70°C	0,225
	90°C	0,226
Tempo de dissolução de polímero	30 min.	0,225
	40 min.	0,225
	50 min.	0,224
Humidade do polímero	0,93%	0,226
	1,31%	0,225
	27,53%	0,214
	33,08%	0,230
	33,08%	0,237
Temperatura do banho para o P2	24°C	0,226
	25°C	0,227
	26°C	0,225

6.3 VISCOSIDADE DO L3

Tabela 14: Valores de viscosidade obtidos para o polímero L3 a concentrações diferentes.

L3												
Massa pesada	%H ₂ O	Massa Corrigida	Concentração	t Branco	t Amostra	NSP	NSP arredondado	η Relativa	η Específica	η Reduzida	η Inerente	η Intrínseca
0,1003	0,78	0,0995	0,0010	227,04	260,84	0,1496	0,150	1,149	0,149	150,0	140,0	150,0
0,2005	0,78	0,1989	0,0020	227,08	297,87	0,1567	0,157	1,312	0,312	160,0	140,0	160,0
0,3004	0,78	0,2981	0,0030	228,71	340,18	0,1635	0,164	1,487	0,487	160,0	130,0	160,0
0,4005	0,78	0,3974	0,0040	221,00	371,03	0,1752	0,171	1,679	0,679	170,0	130,0	170,0
0,5002	0,78	0,4963	0,0050	231,01	435,80	0,1786	0,179	1,886	0,886	180,0	130,0	180,0
0,6005	0,78	0,5958	0,0060	221,2	465,53	0,1854	0,185	2,105	1,105	190,0	120,0	190,0
0,7001	0,78	0,6946	0,0069	228,53	536,11	0,1938	0,194	2,346	1,346	190,0	120,0	190,0
0,8003	0,78	0,7941	0,0079	221	574,48	0,2014	0,201	2,599	1,599	200,0	120,0	200,0

6.4 VISCOSIDADE DO P2

Tabela 15: Valores de viscosidade obtidos para o polímero P2 a concentrações diferentes.

P2												
Massa pesada	%H ₂ O	Massa Corrigida	Concentração	t Branco	t Amostra	NSP	NSP arredondado	η Relativa	η Específica	η Reduzida	η Inerente	η Intrínseca
0,1005	1,31	0,0992	0,0010	227,37	277,62	0,2228	0,223	1,221	0,221	220,0	200,0	220,0
0,2000	1,31	0,1974	0,0020	228,62	321,24	0,2052	0,205	1,405	0,405	210,0	170,0	210,0
0,3000	1,31	0,2961	0,0030	221,18	357,57	0,2083	0,208	1,617	0,617	210,0	160,0	210,0
0,4000	1,31	0,3948	0,0039	231,16	428,34	0,2161	0,216	1,853	0,853	220,0	160,0	220,0
0,5004	1,31	0,4938	0,0049	227,37	479,88	0,2249	0,225	2,111	1,111	220,0	150,0	220,0
0,6001	1,31	0,5922	0,0059	228,62	545,27	0,2339	0,234	2,385	1,385	230,0	150,0	230,0
0,6999	1,31	0,6907	0,0069	221,18	594,49	0,2444	0,244	2,688	1,688	240,0	140,0	240,0
0,8001	1,31	0,7896	0,0079	231,16	696,53	0,2518	0,252	3,013	2,013	250,0	140,0	250,0

6.5 CONSTANTES K E a BIBLIOGRÁFICAS [4]

Temp. (°C)	$K' \times 10^3$ (mL/g)	α	Mol. wt. range $MW \times 10^{-4}$	Method ^a	Prep. ^b F,P	Ref.
-Butyrolactone						
20	34.3	0.730	4-40	LV(LS)	F	117
30	57.2	0.67	4-30	SA	F	118
30	34.2	0.70	6-30	SA	F	118
30	40.0	0.69	15-53	LS	P	119
50	28.7	0.74	4-40	LS	F	117
Dimethylformamide						
20	17.7	0.78	7-30	LS	F	120
25	16.6	0.81	5-27	SD	F	121
25	24.3	0.75	3-25	LS	P	122
25	39.2	0.75	3-100	OS	P	123
Deionized Dimethylformamide						
25	15.5	0.80	3-10	LS,SD	F,P	124
25	39.6	0.75	4-30	OS	P	125
25	44.3	0.70	2-20	LS	P	125
25	69.8	0.65	8-140	LS	P	126
30	29.6	0.74	4-30	SA	F	118
30	33.5	0.72	16-48	LS	P	119
35	27.8	0.76	3-58	DV	F	127
35	31.7	0.746	9-76	LS	F	117
50	30.0	0.752	4-102	LV	F	117
Dimethylacetamide						
20	30.7	0.761	2-40	LV	F	117
Acrylonitrile-Methylacrylate Copolymer in Dimethylformamide						
25	21.3	0.74	5-53	—	—	128

^aMethods: osmometry (OS), light scattering (LS), limiting viscosity number-molecular weight relationship (LV), Archibald's method for approaching sedimentation equilibrium (SA), sedimentation and diffusion (SD), diffusion and viscosity (DV)

^bPreparation of samples: fractionation (F), polymerization (P).

Source: Data by Kurata et al. [116].

Figura 51: Valores de K e a para temperaturas e solventes diferentes.