



**TECNOLOGIA  
BARREIRO**

ESCOLA SUPERIOR  
POLITÉCNICO SETÚBAL

MIGUEL  
ALEXANDRE  
MALATO LOPES

**ESTUDO DE MÉTODO ALTERNATIVO  
PARA A DETERMINAÇÃO DE  
PRODUTOS DE ACABAMENTO EM  
EMPRESA PRODUTORA DE FIBRAS  
ACRÍLICAS**

Relatório de Estágio do Mestrado em  
Engenharia Biológica e Química

**ORIENTADORA**

Professora Doutora Susana Piçarra

**SUPERVISOR**

Mestre Luís Sérgio Vale

Dezembro de 2024

MIGUEL  
ALEXANDRE  
MALATO LOPES

**ESTUDO DE MÉTODO ALTERNATIVO  
PARA A DETERMINAÇÃO DE  
PRODUTOS DE ACABAMENTO EM  
EMPRESA PRODUTORA DE FIBRAS  
ACRÍLICAS**

**JÚRI**

*Presidente:* Professora Doutora Raquel Alexandra  
Galamba Duarte, ESTBarreiro/IPS

*Supervisor:* Mestre Luís Sérgio Vale, SGL  
Composites, S.A., SGL Carbon

*Vogal:* Doutora Inês Alexandra Morgado do  
Nascimento Matos, LAQV – FCT/NOVA

*A river cuts through rock, not because of its power, but because of its persistence*

*James N. Watkins*



## **AGRADECIMENTOS**

Com a conclusão deste estágio curricular queria deixar os meus agradecimentos às pessoas envolvidas no mesmo, direta ou indiretamente, neste percurso académico.

Gostaria inicialmente por agradecer à professora Susana Piçarra pela sua orientação, disponibilidade e acessibilidade sempre que necessário durante o estágio curricular. Fico muito contente pela oportunidade que tive de trabalhar com a professora.

Agradeço também à Professora Lurdes Gameiro pela sua dedicação e apoio na organização deste estágio, mostrando sempre disponibilidade para eventuais dúvidas do estágio.

Deixo um grande agradecimento aos meus supervisores na SGL, Mestre Luís Vale e Mestre Ricardo Santos. Agradeço pelo excelente acolhimento que me proporcionaram na empresa e no laboratório, e pela posterior oportunidade que me proporcionaram. Espero poder continuar a trabalhar ao vosso lado na longevidade.

Quero também agradecer à empresa SGL Composites, S.A. por me ter disponibilizado a possibilidade de fazer este estágio curricular.

Um obrigado muito grande a todos os colegas do laboratório, por me fazerem sentir integrado desde o primeiro dia. Agradeço pela paciência, pela dedicação, e pelo apoio durante a minha estadia no laboratório, agradeço ainda os conhecimentos e praticas laboratoriais que me transmitiram.

Por último queria deixar um agradecimento final à minha família por todo o apoio e motivação que me deram ao longo dos 4 meses de estágio.



## **RESUMO**

O presente estágio curricular, realizado no âmbito da tese do mestrado em Engenharia Biológica e Química, foi desenvolvido nas instalações da SGL Composites, S.A. no Lavradio.

Esta tese teve como objetivo principal o desenvolvimento de um novo método de determinação do teor de acabamento de fibras acrílicas pigmentadas, de forma a substituir o método interno atual, método BEHR, podendo levar até oito horas totais, por uma metodologia mais rápida e igualmente confiável.

O trabalho iniciou-se com um estudo dos conceitos teóricos de suporte a extrações sólido-líquido e dos métodos adotados para uso interno no laboratório. Após a realização dos estudos introdutórios iniciou-se a parte prática onde inicialmente se tentou desenvolver um novo procedimento que apresente estabilidade e confiança nos resultados obtidos. Ao fim de algumas tentativas e respetivos afinamentos foi desenvolvido um procedimento, ML4, que engloba os procedimentos já existentes para a determinação de humidade e do teor de acabamento pelo método Vortex. Este procedimento apresenta repetibilidade e, numa fase inicial, conduziu a resultados significativamente próximos dos obtidos pelo método BEHR.

Seguiu-se a realização de múltiplos ensaios com o objetivo de validar o novo método. O primeiro ensaio pretendeu avaliar a confiança dos resultados obtidos, tendo sido para isso analisadas cinquenta fibras diferentes pelos dois métodos, BEHR e o método em desenvolvimento, ML4. Os valores obtidos pelos dois métodos foram comparados utilizando um software de análise estatística e que permitiu concluir que, não obstante o facto de os valores não coincidirem, medida a medida, os resultados globalmente obtidos pelos dois métodos eram estatisticamente semelhantes. A diferença de valores, caso a caso, não permite, contudo, a validação do método. Foram, assim, efetuados mais ensaios, com vista ao estudo da reprodutibilidade dos resultados, avaliação da diferença entre uma amostra cardada ou não, entre outros. No final de todos os ensaios os resultados obtidos mostraram-se inconclusivos, tendo-se obtido valores idênticos pelos dois métodos para umas fibras e com diferenças muito significativas para outras.

No final dos ensaios não foi possível validar o método desenvolvido devido à falta de coerência e repetibilidade do mesmo. O trabalho irá ser continuado, já fora do âmbito deste estágio, dadas as inúmeras possibilidades que ainda precisam de ser exploradas. Foram levantadas algumas hipóteses para justificar as diferenças obtidas, como a do pigmento utilizado na fibra ter alguma influência na remoção do acabamento pelo método desenvolvido, por exemplo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fibras acrílicas pigmentadas, extração sólido-líquido, teor de acabamento, metodologia de Randall.



## **ABSTRACT**

The present curricular internship, conducted as part of the master's thesis in Biological and Chemical Engineering, was carried out at the facilities of SGL Composites, S.A. in Lavradio, Portugal.

The primary objective of this thesis was to develop a new method for determining the finish content of pigmented acrylic fibers, aiming to replace the current internal method, the BEHR method, which can take up to eight hours in total, with a faster yet equally reliable methodology.

The work began with a theoretical study to support solid-liquid extraction concepts and the methods currently adopted for internal use in the laboratory. Following this introductory study, the practical component started, initially focused on developing a new procedure that ensures stability and reliability in the results obtained. After several attempts and corresponding adjustments, a new procedure (ML4) was established, incorporating the existing method for determining moisture and finish content, the Vortex method. This procedure, ML4, demonstrated repeatability and, in the initial phase, yielded results significantly close to those obtained with the BEHR method.

Subsequently, multiple trials were conducted to validate the new method. The first trial aimed to evaluate the reliability of the results, analyzing fifty different fiber samples using both the BEHR method and the method under development, ML4. The values obtained by the two methods were compared using statistical analysis software, which allowed the conclusion that, although the values did not match on a case-by-case basis, the overall results of the two methods were statistically similar. However, the case-by-case differences did not permit validation of the method.

Further trials were conducted to explore reproducibility, the differences between carded and uncarded samples, and others. At the conclusion of all the trials, the results were inconclusive, with some fibers producing similar values across both methods, while others showed significant discrepancies.

In the end, it was not possible to fully validate the developed method (ML4) due to its lack of consistency and repeatability. The work will continue outside the scope of this internship, given the numerous possibilities that still need to be explored. Some hypotheses were raised to justify the observed differences, such as the potential influence of the pigment used in the fibers on the removal of the finish by the developed method, for example.

**KEYWORDS:** Pigmented acrylic fibers, Solid-liquid extraction, Finishing content, Randall methodology.



## **ÍNDICE GERAL**

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	i
<b>RESUMO</b> .....	iii
<b>ABSTRACT</b> .....	v
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS DO ESTÁGIO</b> .....	2
<b>3. CARACTERIZAÇÃO DA INSTITUICAO DE ACOLHIMENTO</b> .....	3
<b>3.1. SGL COMPOSITES, S. A.</b> .....	3
<b>3.2. LOCALIZAÇÃO</b> .....	4
<b>3.3. MISSÃO</b> .....	5
<b>3.4. PROCESSO DE PRODUÇÃO</b> .....	5
3.4.1. ÁREA DE POLIMERIZAÇÃO CONTINUA (CP) .....	6
3.4.2. ÁREA DE PREPARAÇÃO DE XAROPE (DP) .....	7
3.4.3. ÁREA DE SPINNING (SP) .....	7
3.4.4. ÁREA DE CORTE E EMBALAGEM (CB) .....	8
3.4.5. ÁREA DE CONVERSÃO TOW-TO-TOP (TT) .....	8
3.4.6. ÁREA DE RECUPERAÇÃO DE SOLVENTE (SR) .....	8
3.4.7. ÁREA DAS UTILIDADES (UT) .....	9
3.4.8. PARQUE DE TANQUES (TF) .....	9
3.4.9. INSTALAÇÃO PILOTO (IP) .....	9
3.4.10. MANUTENÇÃO .....	10
3.4.11. LABORATÓRIO .....	10

<b>4. ATIVIDADES DESENVOLVIDAS</b> .....	11
<b>5. CRONOGRAMA DO ESTÁGIO</b> .....	12
<b>6. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	13
<b>6.1. FIBRAS</b> .....	13
<b>6.2. FIBRAS ACRÍLICAS</b> .....	14
<b>6.3. ACABAMENTO</b> .....	16
<b>6.4. EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO</b> .....	17
6.4.1. MÉTODO DE SOXHLET .....	18
6.4.2. MÉTODO DE RANDALL .....	19
<b>7. METODOLOGIAS E PROCEDIMENTOS</b> .....	20
<b>7.1. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ACABAMENTO PELO MÉTODO BEHR</b> .....	21
7.1.1. PRINCÍPIO.....	21
7.1.2. MATERIAL.....	21
7.1.3. EQUIPAMENTO .....	21
7.1.4. REAGENTES.....	22
7.1.5. PROCEDIMENTO .....	22
7.1.6. CÁLCULOS.....	24
<b>7.2. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ACABAMENTO PELO MÉTODO VORTEX</b> .....	25
7.2.1. PRINCÍPIO.....	25
7.2.2. MATERIAL.....	25
7.2.3. EQUIPAMENTO .....	25
7.2.4. REAGENTES.....	26
7.2.5. PROCEDIMENTO .....	26
7.2.6. CÁLCULOS.....	27
<b>7.3. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HUMIDADE DA FIBRA</b> .....	28

7.3.1. PRINCÍPIO.....	28
7.3.2. MATERIAL.....	28
7.3.3. EQUIPAMENTO .....	28
7.3.4. PROCEDIMENTO.....	29
7.3.5. CÁLCULOS.....	29
<b>8. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>30</b>
8.1. PRIMEIRO ENSAIO .....	32
8.2. SEGUNDO ENSAIO .....	33
8.3. TERCEIRO ENSAIO.....	34
8.4. QUARTO ENSAIO .....	35
8.5. QUINTO ENSAIO .....	36
8.6. SEXTO ENSAIO .....	37
8.7. ENSAIOS EM SÉRIE .....	39
8.8. ENSAIO DE REPETIBILIDADE DO MÉTODO <b>ML4</b> .....	43
8.9. ENSAIO DE REPETIBILIDADE DOS MÉTODOS <b>ML4</b> E <b>BEHR</b> .....	46
8.10. ENSAIO DE REPETIÇÃO .....	48
8.11. ENSAIO DE ALTERAÇÃO DO TEMPO DE AGITAÇÃO.....	50
8.12. ENSAIO COM AMOSTRA CARDADA .....	51
<b>9. Conclusão .....</b>	<b>53</b>
<b>10. Bibliografia .....</b>	<b>54</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Instalações da SGL ao redor do mundo.....	4
<b>Figura 2</b> - Vista aérea das instalações da fábrica do Lavradio da SGL Composites S.A. e área envolvente .....	4
<b>Figura 3</b> - Processo fabril da produção de fibra acrílica.....	5
<b>Figura 4</b> - Representação esquemática da hidrólise da molécula de DMAc. ....	8
<b>Figura 5</b> - Ilustração de região cristalina e amorfa de um polímero .....	14
<b>Figura 6</b> - Fórmula química do acrilonitrilo .....	14
<b>Figura 7</b> - Fibra acrílica pigmentada.....	15
<b>Figura 8</b> - Fibra acrílica gel dye .....	15
<b>Figura 9</b> - Acabamento extraído de uma fibra gel dye.....	16
<b>Figura 10</b> - Acabamento extraído de uma fibra pigmentada.....	16
<b>Figura 11</b> - Ilustração de uma montagem laboratorial para uma extração sólido-líquido. ....	17
<b>Figura 12</b> – Etapas de extração do método pelo Soxhlet. ....	18
<b>Figura 13</b> - Etapas de extração pelo método de Randall.....	19
<b>Figura 14</b> – Equipamento de extração sólido-líquido BEHR .....	22
<b>Figura 15</b> – Tubos de centrifuga de 200 mL.....	26
<b>Figura 16</b> - Equipamento de agitação Vortex .....	26
<b>Figura 17</b> - Estufa de secagem BINDER.....	28
<b>Figura 18</b> – Representação gráfica dos valores médios e desvio padrão de acabamento do quinto ensaio pelo método ML3 e BEHR .....	37
<b>Figura 19</b> - Representação gráfica dos valores médios do teor em acabamento no sexto ensaio pelo método ML4 e BEHR.....	39
<b>Figura 20</b> - Análise estatística da comparação das médias com recurso ao software Minitab® .....	42

<b>Figura 21</b> - Análise estatística da distribuição dos dados com recurso ao software Minitab®. ....	42
<b>Figura 22</b> - Representação gráfica dos valores médios de teor em acabamento, do ensaio de repetibilidade do método ML4. ....	46
<b>Figura 23</b> - Representação gráfica dos valores médios e desvio padrão obtidos no ensaio de repetibilidade, pelo método ML4 e BEHR. ....	48
<b>Figura 24</b> - Representação gráfica dos valores médios do teor em acabamento do ensaio de alteração do tempo de agitação.....	51
<b>Figura 25</b> - Representação gráfica dos valores médios do teor em acabamento do ensaio com amostra cardada e por cardar.....	52



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Cronograma do estágio realizado na SGL Carbon de março a julho .....	12
<b>Tabela 2</b> - Valores do teor de acabamento do primeiro ensaio pelo método BC.....	32
<b>Tabela 3</b> - Valores médios do teor em acabamento do primeiro ensaio, pelo método BC e BEHR. ....	32
<b>Tabela 4</b> - Valores do teor de acabamento do segundo ensaio pelo método BC.....	33
<b>Tabela 5</b> - Valores médios do teor em acabamento do segundo ensaio, pelo método BC e BEHR. ....	33
<b>Tabela 6</b> - Valores médios do teor em acabamento do terceiro ensaio, pelo método ML1 ..	34
<b>Tabela 7</b> - Valores das médias de acabamento do terceiro ensaio pelo método ML1 e BEHR.....	34
<b>Tabela 8</b> - Valores do teor de acabamento no quarto ensaio, pelo método ML2.. ....	35
<b>Tabela 9</b> - Valores médios do teor em acabamento no quarto ensaio, pelo método ML2 e BEHR.....	35
<b>Tabela 10</b> - Valores do teor de acabamento obtidos no quinto ensaio pelo método ML3.....	36
<b>Tabela 11</b> - Valores médios do teor em acabamento do quinto ensaio, pelo método ML3 e BEHR.....	37
<b>Tabela 12</b> - Valores do teor de acabamento do sexto ensaio pelo método ML4.. ....	38
<b>Tabela 13</b> - Valores médios do teor em acabamento do sexto ensaio, pelos métodos ML4 e BEHR.....	38
<b>Tabela 14</b> - Comparação dos valores de teor de acabamento obtidos pelo método ML4 e BEHR, consoante a cor.....	41
<b>Tabela 15</b> - Valores do teor de acabamento do 1º ensaio de repetibilidade pelo método ML4. ....	44
<b>Tabela 16</b> - Valores do teor de acabamento do 2º ensaio de repetibilidade pelo método ML4. ....	45
<b>Tabela 17</b> - Valores médios do teor em acabamento do ensaio de repetibilidade pelo método ML4.....	45

<b>Tabela 18</b> - Valores do teor de acabamento do ensaio de repetibilidade, pelo método ML4 e BEHR. ....	47
<b>Tabela 19</b> - Valores médios do teor em acabamento do ensaio de repetibilidade, pelos métodos ML4 e BEHR. ....	47
<b>Tabela 20</b> - Valores do teor de acabamento do ensaio de repetição pelo método ML4.....	49
<b>Tabela 21</b> - Comparação dos valores de acabamento do ensaio em série e do ensaio de repetição.....	49
<b>Tabela 22</b> - Valores do teor de acabamento obtidos utilizando 1 e 2 minutos de agitação..	50
<b>Tabela 23</b> - Valores médios do teor em acabamento obtidos com 1 e 2 minutos de agitação .....	50
<b>Tabela 24</b> - Valores do teor de acabamento da amostra não cardada e da amostra cardada. ....	52
<b>Tabela 25</b> - Valores médios do teor em acabamento da amostra não cardada e da amostra cardada.....	52

## ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação (1) - Cálculo do teor de acabamento pelo método de BEHR .....	24
Equação (2) - Cálculo do teor de acabamento pelo método de Vortex.....	27
Equação (3) - Cálculo do teor de humidade .....	29



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AC    Ácido acético

AN    Acrilonitrilo

AV    Acetato de vinilo

DMA   Dimetilamina

DMAc  Dimetilacetamida

MEK   Metiletilcetona

VF    Teor de acabamento, % mássica





# 1. INTRODUÇÃO

O presente relatório de estágio foi desenvolvido no âmbito da unidade curricular de Estágio Curricular, no último semestre do curso de mestrado em Engenharia Biológica e Química – Ramo de Processos Químicos, da Escola Superior de Tecnologia do Barreiro, do Instituto Politécnico de Setúbal.

O estágio foi realizado no laboratório da empresa SGL Composites, S.A., tendo uma duração de 720 horas. Iniciou-se no dia 4 de março de 2024, concluindo-se a 25 de julho de 2024. A supervisão e orientação foi realizada pelo Mestre Luís Vale e pela Professora Doutora Susana Piçarra, respetivamente.

O objetivo principal do estágio consiste no estudo e desenvolvimento de um novo método laboratorial que possa ser aplicado na determinação do teor de acabamento nas fibras produzidas pela SGL Composites.

A formação teórica e prática ficou a cargo do supervisor de estágio e dos colegas de laboratório, de forma a permitir uma maior e mais rápida integração na área de estudo e no laboratório.

Para o devido acompanhamento do processo de produção da fibra é necessário o acompanhamento de diversos parâmetros das matérias-primas, do produto intermédio e do produto final, sendo um destes parâmetros o teor de acabamento. Por acabamento entende-se o agente responsável por determinadas características físicas das fibras tais como a suavidade e a coesão.

O método utilizado no laboratório para a determinação do teor de acabamento baseia-se na metodologia de Randall e utiliza um equipamento da marca BEHR, que, embora eficiente, possui pontos negativos significativos, como um considerável número de etapas e um prolongado tempo de espera. A partir deste ponto, este procedimento será denominado como método BEHR. Com o desenvolvimento de um novo método de análise, pretende-se contornar estes problemas.

## **2. OBJETIVOS DO ESTÁGIO**

Durante o presente estágio curricular foram definidos como objetivos:

- Conhecimento do processo fabril referente à produção e controlo da qualidade das fibras e outras matérias nas diferentes etapas de produção (matérias-primas, produtos intermédios e produtos finais);
- Conhecimento detalhado dos protocolos aplicados no controlo da qualidade das fibras acrílicas;
- Aperfeiçoamento de técnicas laboratoriais envolvidas na caracterização e determinação de acabamentos para efeitos de controlo da qualidade;
- Desenvolvimento e estudo de um novo método de caracterização do acabamento de fibras acrílicas.

### **3. CARACTERIZAÇÃO DA INSTITUIÇÃO DE ACOLHIMENTO**

O estágio curricular para a tese de dissertação no mestrado de Engenharia Química e Biológica foi realizado na SGL Composites, S. A.

#### **3.1. SGL COMPOSITES, S. A.**

A SGL Composites, S. A., conhecida também pelo seu antigo nome, “FISIPE”, é uma empresa de referência em Portugal na área da produção de fibras acrílicas, sendo pioneira e a maior produtora de fibra acrílica em Portugal.

A empresa foi fundada em 1973, como resultado de um empreendimento conjunto entre a Companhia União Fabril (CUF) e duas empresas do grupo Japonês Mitsubishi, tendo sido inicialmente designada por FISIPE – Fibras Sintéticas de Portugal S.A.R.L.

A empresa caracterizou-se, no seu início, como uma produtora de fibras têxteis standard, conjugando a experiência industrial e têxtil portuguesa com a avançada tecnologia japonesa. Com o objetivo de se destacar pela qualidade dos seus produtos, apostou sempre na inovação e no desenvolvimento de novas fibras, diversificando a gama de produtos e acrescentando valor económico às mesmas, de forma a ir-se enraizando e solidificando a sua presença nos mercados internacionais.

Ao longo dos anos, com o aumento da procura e das aplicações de fibras sintéticas, a fábrica foi sentindo necessidade de aumentar faseadamente a sua capacidade de produção, totalizando atualmente 50.000 toneladas de fibra anual. Para além do aumento de capacidade, a unidade fabril veio também a sofrer constantes acréscimos, como as instalações piloto de *gel dyeing*, a unidade para o desenvolvimento de fibra de carbono, sistemas de cogeração dedicados, entre outros.

Em setembro de 2012 a FISIPE viu 100% do seu capital adquirido pelo grupo alemão SGL, o maior produtor de fibras de carbono a nível Europeu. Em novembro de 2018 deu-se por concluído o processo de *rebranding* passando assim de FISIPE – Fibras Sintéticas de Portugal S.A.R.L. para SGL Composites, S. A.

Atualmente, a SGL Composites, S. A. é uma empresa que atua exclusivamente a nível internacional tendo uma taxa de exportação dos seus produtos de 99%. As exportações são realizadas para todos os mercados globais, como União Europeia, Ásia, América do Norte, América Latina e África, focando-se na qualidade e sofisticação dos produtos comercializados e não na quantidade.

### 3.2. LOCALIZAÇÃO

O grupo SGL Carbon durante o decorrer deste estágio curricular possuía 29 instalações: 27 fábricas de produção e uma sede na Alemanha e outra sede nos Estados Unidos (ver Figura 1).



Figura 1: Instalações da SGL ao redor do mundo. [1]

O estágio foi realizado na fábrica SGL Composites, S. A. do Lavradio, Portugal. Esta encontra-se localizada na Rua 53 do Parque Empresarial da Quimiparque, apartado 5 e código postal 2836-908 Lavradio (ver Figura 2).

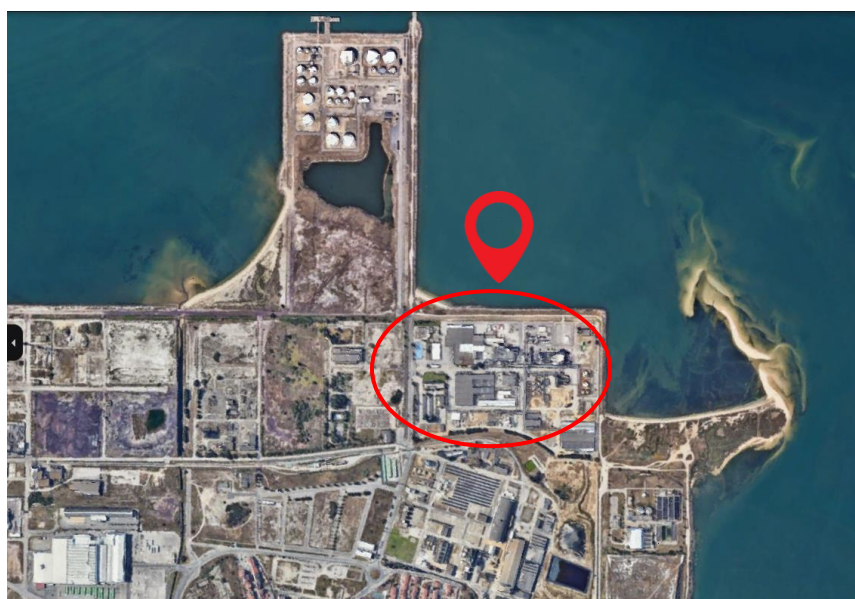


Figura 2: Vista aérea das instalações da fábrica do Lavradio da SGL Composites S.A. e área envolvente. [2]

### 3.3. MISSÃO

A empresa tem como sua missão criar valor através do desenvolvimento e aperfeiçoamento de fibras acrílicas inovadoras, que consigam satisfazer de forma eficaz os requisitos técnicos e económicos dos mercados alvo, têxteis e técnicos, à escala mundial, fomentando a sua competitividade e a dos seus clientes.

### 3.4. Processo de produção

Dentro da instalação fabril há diversas áreas específicas que promovem a otimização, conversão e integração do processo de produção. Na figura 3 é possível observar a linha do processo de produção que percorre as diversas áreas produtivas.

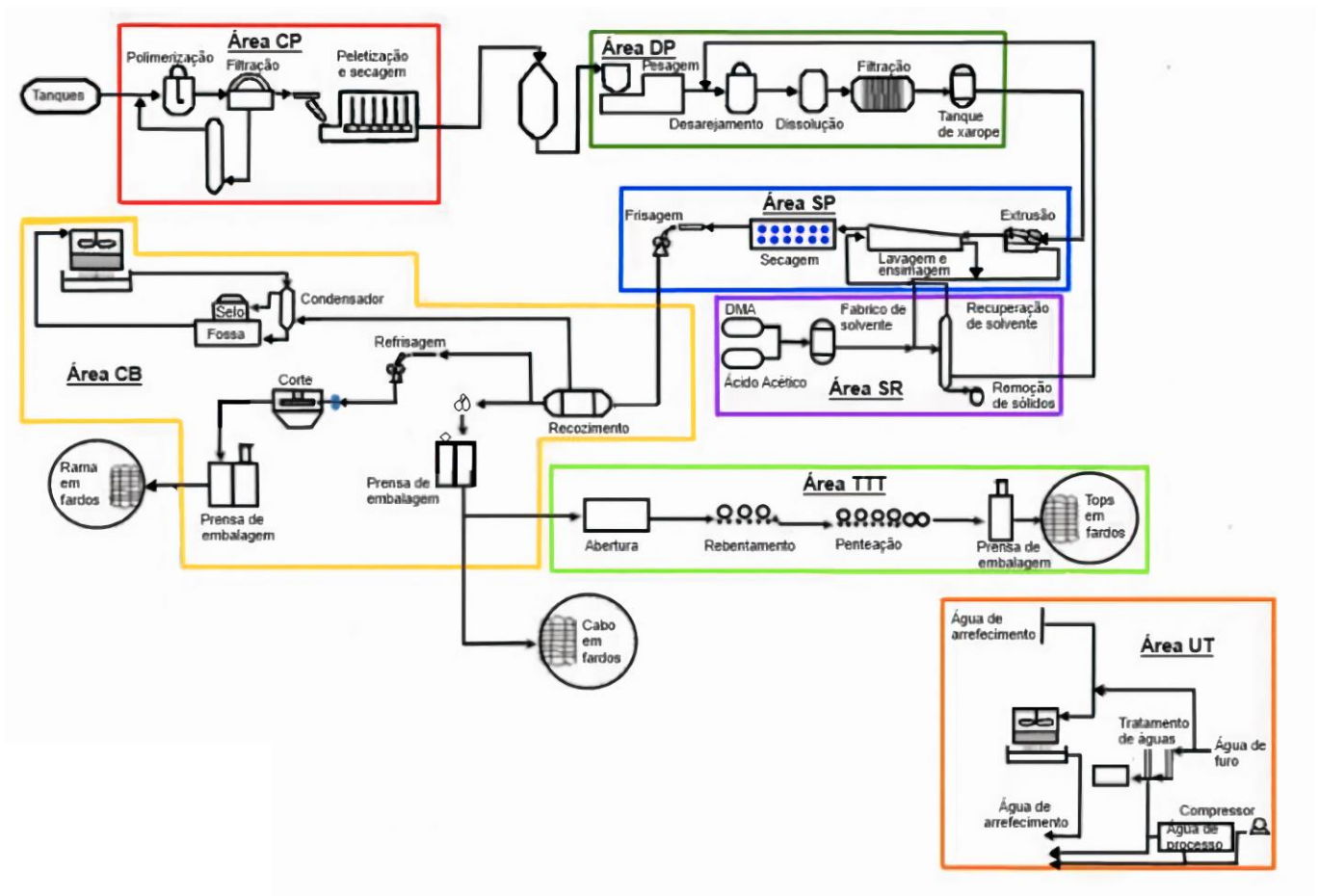


Figura 3: Processo fabril da produção de fibra acrílica.

O processo descrito no diagrama inicia-se com a polimerização na Área CP, onde monómeros de acrilonitrilo (AN) e acetato de vinilo (AV) são misturados com aditivos em reatores, resultando num polímero. Este polímero é então filtrado, lavado e seco.

De seguida, o polímero seco é transferido para a Área DP, onde ocorre a preparação do xarope. Nesta área, o polímero é dissolvido em dimetilacetamida (DMAc), o solvente do processo, formando uma solução viscosa, que é posteriormente filtrada.

Na Área SP, o xarope é processado, sendo coagulado ao entrar em contato com água, formando as fibras. Estas fibras são então lavadas, estiradas, tingidas (ou não) e secas, com a aplicação de um produto de acabamento para garantir a qualidade final.

Na Área CB, as fibras produzidas são cortadas e embaladas em diferentes formas, como fardos de fibras ou em cabos contínuos. A Área TT também está associada à Área CB, com o foco em produzir mechas de fibra de menor densidade.

Além dessas áreas, o diagrama apresenta outras como a Área SR e a Área UT, que desempenham funções essenciais para garantir o bom funcionamento do processo de produção das fibras acrílicas. A Área SR está relacionada à recuperação de solventes e ao tratamento de resíduos, enquanto a Área UT lida com as utilidades da fábrica.

Fora da linha de produção, a fábrica conta com instalações de apoio, como o laboratório, uma instalação piloto, uma oficina de manutenção e armazéns.

#### 3.4.1. Área de polimerização contínua (CP)

É na área de Polimerização Contínua que ocorre a polimerização dos monómeros, obtendo-se polímero seco, em pó, que se armazena em silos até posterior utilização na preparação do xarope. O processo inicia-se com o bombeamento da matéria-prima (monómeros de AN e AV provenientes dos respetivos tanques de armazenamento) para tanques de mistura. A mistura obtida destina-se a alimentar os reatores onde, sob parâmetros controlados de temperatura, pH, agitação, concentração e na presença de alguns aditivos, se produz o polímero. A descarga é feita por transbordo, sendo recolhida numa tubagem de descarga. São então injetados inibidores, que determinam o fim da reação de polimerização, evitando a formação de cadeias poliméricas demasiado longas que poderiam influenciar a produção com o aumento da viscosidade.

Numa coluna de *stripping* são retirados os monómeros por reagir, permitindo posterior reintrodução no processo. Posteriormente a solução será enviada para um filtro de vácuo de tambor rotativo onde ocorrerá uma filtração e a lavagem do polímero.

O polímero húmido assim obtido é direcionado para um *peletizador* onde será transformando em *peletes* de polímero que serão secos num secador. Os *peletes* secos são então desfeitos num moinho de martelos e posteriormente armazenados em silos na forma de polímero moído.

### 3.4.2. Área de preparação de xarope (DP)

O polímero resultante do processo produtivo da área CP é armazenado em silos, sendo depois misturado em contínuo com DMAc arrefecida (solvente recuperado a partir do processo de extrusão). A suspensão é aquecida, permitindo a dissolução do polímero no solvente, originando assim uma solução de elevada viscosidade denominada de xarope. Este xarope será posteriormente filtrado através de um conjunto de filtros prensa, para remover partículas não dissolvidas.

Nesta fase do processo existe ainda um sistema de recuperação de resíduos de polímero, xarope e fibra que serão então reprocessados e formarão o chamado xarope regenerado, a ser reintroduzido no processo de algumas produções em particular.

### 3.4.3. Área de *Spinning* (SP)

O xarope produzido na área DP é bombeado para a área de extrusão, denominada de área de *spinning*.

A extrusão do xarope ocorre por via húmida, recorrendo a um equipamento *spinneret*, onde é proporcionada uma fiação formando filamentos com diâmetros na ordem dos micrómetros. Os *spinnerets* encontram-se mergulhados num banho composto por uma mistura de solvente orgânico e água, levando à coagulação do polímero formando os filamentos.

Os filamentos coagulados são agrupados para poderem ser estirados. As etapas de estiramento envolvem múltiplos rolos movendo-se a diversas velocidades, que condicionam as propriedades físicas da fibra. Após a etapa de estiramento a fibra é então lavada, diversas vezes, em banhos de água a elevadas temperaturas para remover o máximo de solvente possível. O solvente extraído será bombeado para a área de recuperação de solvente onde é separado da água e recuperado para utilizações futuras (preparação do xarope).

No final desta etapa as fibras são sujeitas a um banho onde são aplicados agentes de acabamento, uma mistura responsável por proporcionar à fibra determinadas características como suavidade, coesão, lubrificação, entre outras. Após este tratamento a fibra é seca em rolos secadores, para remoção da água que ainda continha, e frisada.

#### 3.4.4. Área de corte e embalagem (CB)

A fibra proveniente da área de *spinning* sofre primeiramente um tratamento térmico com vapor (recozimento), em autoclaves, estabilizando a sua estrutura interna pelo colapso de vazios que possam vir a comprometer a sua integridade e aprimorando as suas capacidades mecânicas.

Terminado o tratamento térmico, uma parte do produto recozido será embalada e enviada para expedição sobre a forma de cabo. O restante volta a ser frisado e cortado num comprimento de corte específico e controlado, dando origem à fibra em rama que será embalada em fardos e também enviada para expedição.

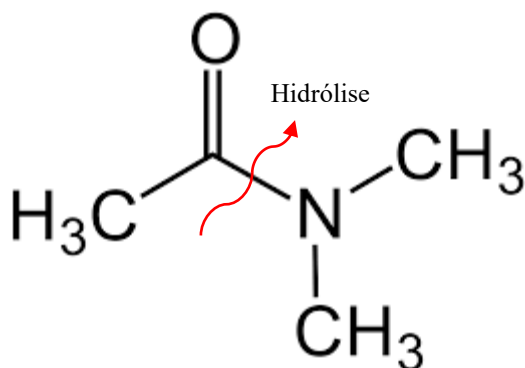
#### 3.4.5. Área de conversão *Tow-To-Top* (TT)

Na área TT o cabo proveniente da área CB é submetido a diversos tratamentos físicos com recurso a rolos a diferentes velocidades.

O tratamento físico promove o rebentamento controlado dos filamentos do cabo, resultando em mechas de fibra de menor densidade. As mechas de fibra são então misturadas e penteadas, originando uma mecha denominada de *Top* a qual será posteriormente prensada e embalada.

#### 3.4.6. Área de recuperação de solvente (SR)

Na área SR decorre o processo de recuperação e regeneração da DMAc para posterior reutilização no processo, potenciando reduções de custos e reduzindo o impacto ambiental. Ao longo do processo, a DMAc é submetida a um processo de hidrólise, do qual resultam a DMA e o ácido acético (AC) como é possível ver na figura 4.



**Figura 4:** Representação esquemática da hidrólise da molécula de DMAc.

O solvente utilizado na área de DP e SP, assim como os produtos resultantes da sua quebra molecular, são tratados nesta etapa. O processo envolve a separação do solvente, da água, dos resíduos sólidos e do acabamento presentes no efluente, recorrendo a sistemas de destilação. Após a destilação, a água e o solvente recuperados serão armazenadas em tanques para serem reutilizados em processos futuros.

É ainda feita, nesta etapa, a regeneração do solvente, através da reação entre AC e a DMA, resultantes da hidrólise do solvente (DMAc). A hidrólise do solvente ocorre durante as operações de destilação, no decurso do processo de recuperação do solvente e no processo de lavagem da fibra produzida na área SP.

#### 3.4.7. Área das utilidades (UT)

Nas instalações fabris são necessárias diversas utilidades para o seu funcionamento. É na UT que se produz água gelada, água de refrigeração, água desionizada, azoto e ar comprimido, entre outros, para utilização no processo fabril.

Neste caso em particular, utilidades como energia elétrica e vapor são fornecidos pela FISIGEN, uma central de cogeração resultado de uma parceria da FISIFE com a EDP, construída em 2010 e que utiliza gás natural como combustível. A água consumida pelo processo fabril é obtida através de captações de água localizadas no perímetro fabril.

#### 3.4.8. Parque de tanques (TF)

O parque de tanques é responsável por armazenar parte das matérias-primas líquidas que são utilizadas ao longo do processo.

As matérias-primas como o AV e AN são considerados as matérias-primas principais, estando todo processo dependente da sua existência. Estas são transportadas por via marítima (NA) ou por camiões-cisterna (AV) e armazenadas em elevadas quantidades nesta área da fábrica.

Existem ainda as matérias-primas secundárias, como o AC e a DMA que desempenham um papel importante no processo como regeneração do solvente, e ainda produtos intermédios líquidos, como a água recuperada, etc.

#### 3.4.9. Instalação piloto (IP)

Como referido anteriormente, com o investimento da empresa na inovação e desenvolvimento, surgiu a necessidade de se criar edifício dedicado a testes à escala piloto, focados na otimização do processo existente e no desenvolvimento de novos produtos.

A IP conta com unidades de polimerização, preparação de xarope, extrusão e uma linha de conversão de fibra oxidada e fibra de carbono.

#### 3.4.10. Manutenção

A fábrica tem um edifício dedicado à manutenção da infraestrutura e dos equipamentos da mesma. As oficinas prestam apoio, realizando diversos tipos de manutenções mecânicas e elétricas a vários equipamentos e estruturas, realizando ainda verificações metrológicas dos mesmos.

#### 3.4.11. Laboratório

O laboratório da SGL Composites S.A. tem como objetivo o controlo de diversos parâmetros ao longo do processo, fazendo assim um acompanhamento rigoroso das matérias-primas e produtos envolvidos neste. É feito o controlo da matéria-prima, de produtos intermédios, efluentes gerados, produto acabado, reprodução de cores e apoio a unidades de desenvolvimento.

As instalações principais do laboratório são divididas em três áreas: o laboratório de ensaios químicos, o laboratório de ensaios físicos e o laboratório de ensaios de fibra de carbono. Existem ainda laboratórios distribuídos pela fábrica que permitem ensaios localizados de baixa complexidade, visando um controlo mais apertado daquele ponto em específico.

O laboratório químico, como o nome indica, é a secção do laboratório onde são realizados os ensaios de carácter químico (cromatografia, espectrofotometria, titulações, etc)

Relativamente ao laboratório físico, é neste que são realizados, num ambiente controlado de humidade e temperatura, ensaios às propriedades físicas das fibras, ou seja, ao produto acabado. São realizados ensaios como a determinação da finura, tenacidade, alongamento e grau de frisagem, podendo assim garantir-se a qualidade do produto final.

Existe ainda a sala de ensaios de fibra de carbono, onde se realiza o controlo de qualidade dos precursores da fibra de carbono. Durante este estágio curricular esta área do laboratório não se encontrou em funcionamento.

## **4. ATIVIDADES DESENVOLVIDAS**

Durante o período de estágio, pretendeu-se desenvolver uma nova metodologia com a mesma eficiência que o corrente método utilizado no laboratório para determinar o teor de acabamento de fibras, mas mais célere.

O trabalho foi realizado na área do laboratório onde, numa fase inicial, fui acompanhado pelos Analistas e Chefias, e, posteriormente, realizei todos os ensaios de uma forma mais autónoma.

De forma sumarizada, durante o período do estágio foram realizadas as seguintes atividades:

- i) Realização de um estudo prévio do tema, do processo de fabrico, do controlo de qualidade das fibras, matérias-primas utilizadas e dos produtos intermédios do processo;
- ii) Estudo aprofundado de protocolos laboratoriais utilizados nos tópicos em estudo;
- iii) Realização prática de ensaios que permitem a caracterização de fibras acrílicas para efeitos de controlo de qualidade;
- iv) Estudo, comparação e aperfeiçoamento de um novo método de caracterização do teor de acabamento de fibras acrílicas.

## 5. CRONOGRAMA DO ESTÁGIO

O plano de trabalho realizado durante o estágio curricular foi desenvolvido de acordo com a calendarização apresentada na tabela 1. As atividades realizadas tiveram início a 1 de março de 2024 e conclusão a 25 de julho de 2024

**Tabela 1** – Cronograma do estágio realizado na SGL Carbon de março a julho.

Atividades	Semanas													
	março		abril			maio			junho			julho		
Integração e formação teórica	█	█												
Acompanhamento do trabalho de analista no controlo de qualidade da fibra	█	█												
Execução autónoma de ensaios laboratoriais			█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█
Estudo e desenvolvimento de um método alternativo de determinação do teor de acabamento			█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█
Tratamento de resultados			█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█
Escrita do Relatório de estágio	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█

## **6. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

### **6.1. FIBRAS**

As fibras são materiais essenciais em diversos setores industriais, incluindo alguns exemplos como a produção têxtil, papel, produtos médicos. A sua classificação baseia-se em diferentes critérios, como a origem, a composição química e as propriedades específicas. De uma forma generalizada, as fibras podem ser divididas em duas categorias principais: fibras naturais e fibras sintéticas. [3] [4]

As fibras naturais, como o seu nome indica, são obtidas de fontes biológicas, podendo ser origem animal, vegetal ou mineral. Estas fibras apresentam vantagens como a sua abundância, baixo custo, baixa densidade e as suas propriedades biodegradáveis. As suas desvantagens consistem na baixa resistência a microrganismos e a calor e apresentam baixas capacidades mecânicas.

As fibras sintéticas, que são o foco desta introdução teórica, são produzidas através de processos químicos, muitas vezes utilizando derivados do petróleo. Estas fibras têm propriedades específicas ajustadas às necessidades industriais, tornando-as extremamente versáteis.

Estas fibras são produzidas a partir de macromoléculas denominadas por polímeros. Estes são compostos sequenciais de monómeros. Os monómeros são quimicamente estáveis e, para formarem os polímeros, precisam ser submetidos a condições controladas, como a presença de catalisadores ou a aplicação de energia.[3] [5]

O comprimento de cadeia de um polímero é um fator muito importante para as características e integridade da fibra. Outro fator importante é o tipo de orientação molecular que estas apresentam, podendo ser classificado como de alto ou baixo grau de orientação.

Fibras com alto grau de orientação, ou seja, quando as cadeias de polímeros se encontram alinhadas paralelamente entre si, originam um material cristalino. As propriedades que estas orientações conferem consistem em elevadas resistências a tração, calor e a ataques químicos. Quando a orientação a nível molecular no polímero é reduzida, classifica-se o material como amorfo. Fibras poliméricas amórficas caracterizam-se por uma maior flexibilidade e suavidade. [4] [5] [6]

No mesmo material é possível encontrar tanto regiões cristalinas como regiões amorfas, como é possível observar na figura 5. É relevante referir que, teoricamente, é impossível obter um polímero 100% cristalino ou 100% amorfo.

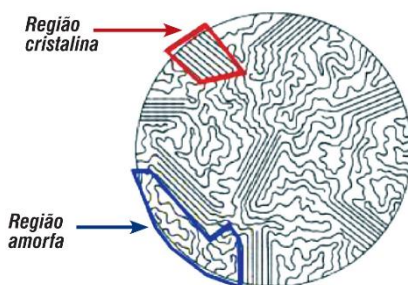


Figura 5: Ilustração de região cristalina e amorfa de um polímero.

## 6.2. FIBRAS ACRÍLICAS

Como já foi referido, as fibras acrílicas são fibras sintéticas produzidas pela reação entre vários produtos químicos, maioritariamente o AN. Para que a fibra possa ser categorizada como fibra acrílica, a composição dos monómeros tem de ter, no mínimo, 85% de AN. [7]

O AN é um composto químico com fórmula química  $C_3H_3N$  (na Figura 6 representa-se a sua fórmula estrutural). Este composto é amplamente utilizado na indústria têxtil e na produção de plásticos de engenharia, materiais com melhores propriedades mecânicas e térmicas em comparação com outros plásticos mais comuns. É um composto líquido, incolor, inflamável, volátil e característico pelo seu cheiro. [8]

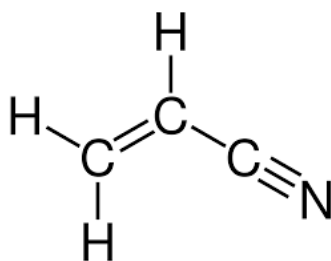


Figura 6: Fórmula química do acrilonitrilo.

As fibras acrílicas possuem características físicas e químicas que permitem ser utilizadas em diversas aplicações. Entre as características químicas, destacam-se sua resistência a agentes químicos, a altas temperaturas, à radiação UV, microrganismos, entre outros. Relativamente às características físicas, salienta-se a tensão, elasticidade, tenacidade, resistência a impactos, entre outras características. [9]

As fibras acrílicas, pelas suas características, podem ser empregues numa vasta gama de aplicações, desde vestuário, tapeçaria, nanotecnologia, até uso industrial. Têm como desvantagem o elevado custo energético que a sua produção implica e o facto de não serem biodegradáveis, tendo impacto no ambiente. [9] [10]

Na SGL Composites, S.A., as principais fibras acrílicas produzidas são as fibras acrílicas pigmentadas e fibras acrílicas *gel dye*.

As fibras acrílicas pigmentadas caracterizam-se pela incorporação de um pigmento sólido diretamente na matriz do xarope, o que confere à fibra uma elevada resistência à degradação. Devido à sua elevada estabilidade química, a cor das fibras é preservada por longos períodos, mesmo quando expostas a agentes de degradação, como a radiação solar, o vento e outros fatores (ver figura 7).

As fibras acrílicas *gel dye* são coloridas após a saída pelos *spinnerets*, num processo que ocorre numa cuba com corante, ocorrendo uma coagulação parcial da fibra. Estas fibras distinguem-se por apresentarem cores mais vivas em comparação com as fibras pigmentadas. No entanto, devido à menor estabilidade química do corante em relação ao pigmento, estas fibras estão mais suscetíveis à degradação estrutural do corante ao longo do tempo (ver figura 8).



**Figura 7:** Fibra acrílica pigmentada.



**Figura 8:** Fibra acrílica *gel dye*.

### **6.3. ACABAMENTO**

A fase de aplicação de acabamento em fibras acrílicas é uma etapa crucial no processo de fabrico da fibra. Esta envolve a aplicação de tratamentos específicos com vista à melhoria das propriedades físicas, estéticas e funcionais da fibra. Durante a produção das fibras, são aplicados diversos produtos de acabamento que proporcionam diversas propriedades à fibra, como alterações na textura, lubrificação e melhorias visuais, com o objetivo de tornar a fibra visualmente mais atraente, prática e funcional, tanto para o consumidor quanto para o processo de fabrico. [11]

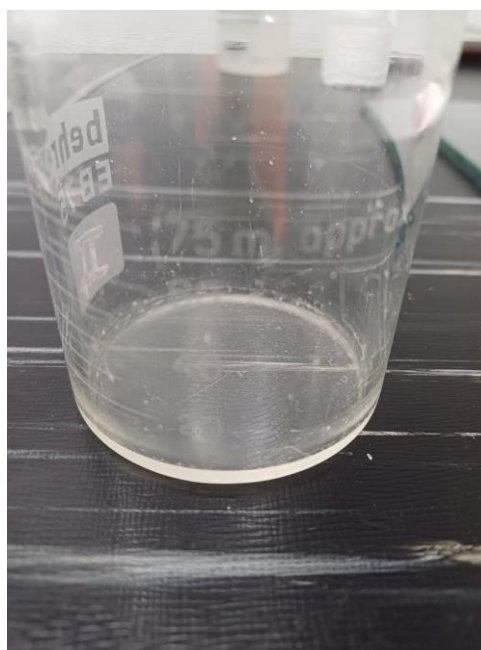
Os tipos de tratamento variam com base no processo de produção, o tipo de produto final e a sua finalidade. No caso das fibras acrílicas, o acabamento geralmente consiste na aplicação de uma emulsão de vários produtos que asseguram o bom processamento da fibra, incluindo a sua macieza e lubrificação. Estes tratamentos evitam a acumulação de eletricidade estática e minimizam o desgaste mecânico durante o fabrico, fatores muito importantes para manter a integridade da fibra ao longo do processo produtivo, preservando a longevidade do equipamento de produção. [11] [12]

Além de melhorar a funcionalidade das fibras, o acabamento pode influenciar as características do produto final, tornando o controle rigoroso do teor de acabamento num passo indispensável. Este controle é realizado diariamente em laboratório o mais rápido possível após a receção da amostra (Figuras 9 e 10). Como referido anteriormente, para a determinação do teor em acabamento é utilizado o método de Randall, que permite obter o teor de sólidos extratáveis em etanol, garantindo que qualquer anomalia seja identificada e corrigida a tempo. [13]

Assim, o acabamento nas fibras acrílicas não só melhora as suas funcionalidades e o aspeto dos tecidos, mas também é essencial para garantir a qualidade e a consistência do produto final, atendendo à exigência tanto do fabricante do comprador e do consumidor.



**Figura 9:** Acabamento extraído de uma fibra gel dye.



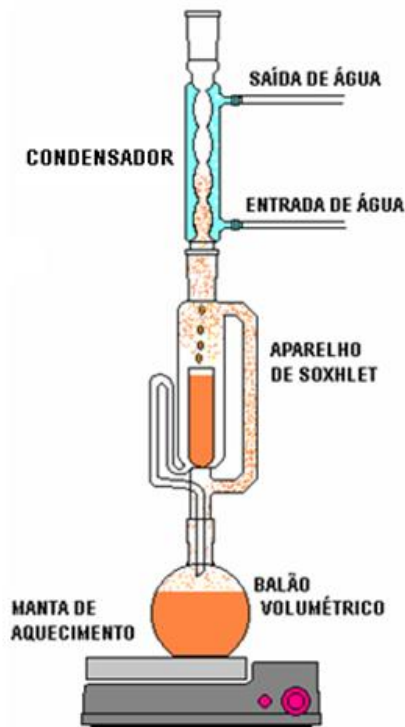
**Figura 10:** Acabamento extraído de uma fibra pigmentada.

#### 6.4. EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

A extração sólido-líquido é uma técnica muito utilizada em laboratórios e indústrias com o objetivo de separar componentes específicos de uma matriz sólida utilizando um solvente líquido. Este processo baseia-se na diferença de solubilidade dos componentes constituintes do sólido, permitindo que certos compostos sejam dissolvidos pelo solvente enquanto outros continuam na fase sólida (ver figura 11).

O princípio fundamental da extração sólido-líquido envolve o contato entre o sólido e o solvente líquido, de modo que os componentes desejados sejam extraídos para a fase líquida. A eficiência da extração depende de vários fatores, como da solubilidade dos compostos no solvente, temperatura, velocidade de agitação, tempo de extração e natureza da matriz sólida. [14]

Esta técnica é amplamente utilizada em diversas áreas, como na indústria farmacêutica, para a extração de princípios ativos de plantas medicinais, na indústria alimentar, na extração de óleos essenciais e aromas, e no setor químico, para a separação e purificação de compostos. Além disso, a extração sólido-líquido é fundamental em processos de descontaminação ambiental, como na remoção de poluentes de solos contaminados e resíduos. [15]



**Figura 11:** Ilustração de uma montagem laboratorial para uma extração sólido-líquido.

#### 6.4.1. MÉTODO DE SOXHLET

Entre os métodos de extração sólido-líquido conhecidos e desenvolvidos, destaca-se a extração de Soxhlet, reconhecida pela sua eficiência e repetibilidade. A extração Soxhlet é particularmente útil quando o composto de interesse tem baixa solubilidade no solvente, não sendo possível realizar a extração numa única etapa com um rendimento aceitável. [16]

Neste método, ilustrado na Figura 12, a amostra sólida é colocada num cartucho situado no interior do extrator de *Soxhlet*, que se adapta ao topo de um balão de vidro. O solvente, inicialmente colocado no balão, é continuamente evaporado (sob ação de calor) e condensado no condensador de refluxo que se encontra sobre o extrator de *Soxhlet*, caindo sobre o cartucho onde é lixiviado através do sólido, retornando ao balão. Este procedimento decorre ciclicamente, em circuito fechado, permitindo uma extração muito completa do componente desejado sem a necessidade de utilização de grandes volumes de solvente. [16]

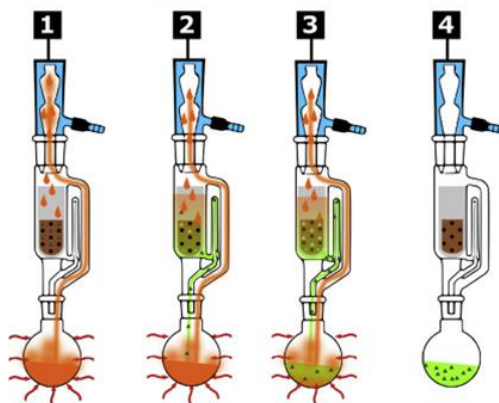


Figura 12: Ilustração de uma extração do método pelo Soxhlet. [17]

Assim como todas as metodologias e métodos laboratoriais, a extração Soxhlet tem vantagens e desvantagens associadas. Uma das principais vantagens é a amostra não estar em contato direto com o solvente, o que contribui para a preservação da integridade dos componentes extraídos e uma maior eficiência da extração. [18]

No entanto, algumas das desvantagens do processo devem ser mencionadas. Embora o Soxhlet evite a saturação do solvente, por ser continuamente recirculado e reutilizado, o tempo necessário para a extração pode ainda ser significativo. Embora o processo seja mais eficiente do que uma extração convencional, que exigiria múltiplas repetições, o tempo total de extração pode, em alguns casos, ser um fator limitante. Isto é relevante quando consideramos o contexto industrial, onde os prazos de produção são críticos. Ainda assim, a extração em Soxhlet é vantajosa em termos de economia de solvente e percentagem de extração, comparando com métodos mais tradicionais. [18] [19]

#### 6.4.2. MÉTODO DE RANDALL

De forma a contornar estas desvantagens, ao longo dos anos, a extração Soxhlet passou por diversas adaptações e melhorias. Uma das mais significativas foi apresentada em 1974 pelo químico Edward Randall, que desenvolveu um processo mais automatizado, reduzindo o tempo de análise consideravelmente. O *design* compacto da adaptação de Randall também possibilita a realização de múltiplas extrações simultaneamente, aumentando a eficiência e tornando a extração Soxhlet ainda mais útil em aplicações modernas. [20]

A extração de Randall baseia-se nos mesmos princípios que a extração de Soxhlet, envolvendo uma extração seletiva de um componente de interesse da fase sólida para a fase líquida. O composto a extrair tem de ter afinidade preferencial pela fase líquida, pelo que a seleção do solvente é efetuada tendo em conta a solubilidade do analito, de forma a otimizar a distribuição do composto entre as duas fases. [20]

Numa extração de Randall, e ao contrário do método de Soxhlet, a amostra é submersa diretamente no solvente aquecido, acelerando significativamente o processo de extração e reduzindo os tempos de análise, devido ao contacto com um maior volume de solvente, durante um maior período de tempo. Esta fase é conhecida por fase de imersão (ver Figura 13).

Numa segunda fase, denominada fase da lavagem, a amostra é retirada do contacto direto com o solvente sendo a extração realizada por refluxo. Este processo é realizado em contínuo e facilita a remoção de possíveis resíduos solúveis que ainda possam estar presentes na amostra.

Na terceira fase do *método de Randall*, a válvula do equipamento é fechada, interrompendo o refluxo do solvente. Esta ação inicia a secagem do solvente no sistema, permitindo a separação e quantificação do composto de interesse.

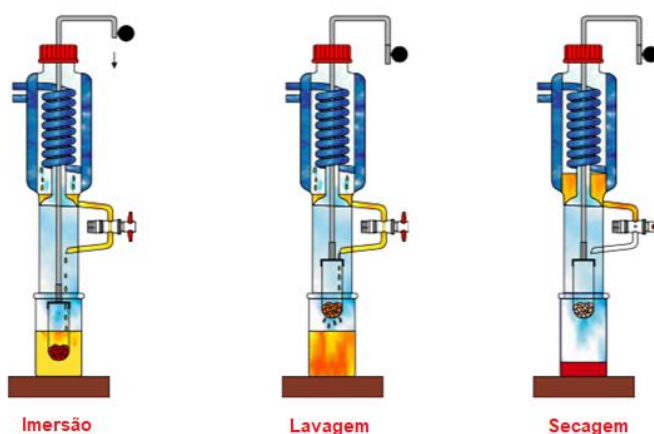


Figura 13: Ilustração das etapas de extração pelo método de Randall. [21]

## **7. METODOLOGIAS E PROCEDIMENTOS**

Durante o estágio, e como já foi referido, realizaram-se múltiplos ensaios, de forma a determinar o teor de acabamento das fibras, tanto pelo método de Randall (BEHR) como pelos novos procedimentos desenvolvidos, adaptados a partir do método de Vortex. O laboratório possui dois métodos aprovados de determinação de acabamentos: BEHR e Vortex.

O método BEHR, que consiste numa extração sólido-líquido baseada no método de Randall, recebe este nome como uma terminologia usada internamente, devido à marca do equipamento utilizado, BEHR. Utiliza-se etanol como solvente, sendo o teor de acabamento determinado com base no incremento de massa no copo de extração, sendo aplicado a todas as fibras acrílicas à exceção das fibras oxidadas e precursoras de fibra de carbono.

Para as fibras precursoras de carbono é utilizado o método Vortex, novamente uma terminologia utilizada internamente, por se tratar de um método que envolve solventes agressivos e uma agitação no equipamento Vortex, para permitir retirar o acabamento das fibras precursoras de carbono. Neste método utiliza-se acetona como solvente e, numa segunda fase, Metiletilcetona (MEK), tendo o cálculo do teor de acabamento por base a perda de massa da fibra devido à remoção do acabamento.

A nova metodologia que se pretende desenvolver irá ter como base o método Vortex, pela sua maior simplicidade e rapidez comparativamente ao método BEHR. Foram assim introduzidas alterações a este método para que pudesse ser aplicado de uma forma geral e viável a todas as fibras. Ao longo do estágio realizaram-se diversos ensaios, utilizando tanto o método BEHR, para referência, como o novo método, para comparação, com vista a uma futura aprovação do mesmo.

Todas as amostras analisadas provinham da área CB, pelo que eram já produtos finais, prontos para comercialização. As amostras iam sendo entregues diariamente no laboratório, para as análises finais, antes da expedição do produto. De referir que todas as amostras entregues ao laboratório independentemente da análise pedida, ensaio ou fase do processo, davam sempre entrada no laboratório com o respetivo boletim de identificação.

Neste capítulo apresentam-se os procedimentos aplicados no laboratório para a determinação do teor de acabamento pelo método BEHR e pelo método Vortex. Apresenta-se ainda um outro procedimento para a determinação do teor humidade da fibra, adaptado do método de Vortex, método BC, que apesar de ainda não se encontrar validado serviu de base ao desenvolvimento do novo método (ML4). De referir que os métodos apresentados a seguir correspondem aos métodos standard, ainda sem quaisquer alterações.

## **7.1. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ACABAMENTO PELO MÉTODO BEHR**

### **7.1.1. PRINCÍPIO**

Após a produção das fibras acrílicas, e como já foi referido anteriormente, são aplicados diversos produtos para conferir determinadas características de acabamento às fibras. Assim a determinação do teor em acabamento é essencial. Recorrendo-se ao método de Randall, realizado num equipamento de marca BEHR e com etanol como solvente (devido à sua afinidade com os produtos de acabamento), sendo realizada uma extração contínua separada em três etapas: ebulição, lavagem e recuperação.

A determinação do teor em acabamento é calculada com base no incremento de massa medida no copo de extração, massa que corresponde aos sólidos extraídos de produto de acabamento, separados no processo e secos após evaporação do solvente na estufa. No laboratório, este método é aplicado a todas as fibras acrílicas à exceção da fibra precursora da fibra de carbono que tem um procedimento próprio.

### **7.1.2. MATERIAL**

- Cartuchos de celulose
- Copos de extração de vidro
- Copo de precipitação
- Cronómetro digital
- Exsiccador
- Dispenser para etanol
- Suporte para copos
- Suporte para cartuchos

### **7.1.3. EQUIPAMENTO**

- Balança analítica, marca: Mettler toledo, Erro: 0.0001 g, Max: 220 g
- Balança técnica, marca: Mettler toledo, Modelo: ME802, Erro: 0.01 g, Max: 820 g
- Equipamento BEHR E6 (ver figura 14)
- Estufa a  $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , marca: Binder



**Figura 14** – Equipamento de extração sólido-líquido BEHR.

#### 7.1.4. REAGENTES

- Etanol, Fornecedor: Fisher Chemical, Grau de pureza: 99,8% (inflamável e nocivo)

#### 7.1.5. PROCEDIMENTO

- 1) Secar previamente os copos de extração de vidro durante, pelo menos, uma hora, na estufa de  $105 \pm 5^\circ\text{C}$ , mantendo-os no seu interior até se iniciar o processo de análise.
- 2) Colocar os copos a arrefecer no exsiccador.
- 3) Aguardar, no mínimo, 3 horas e pesá-los na balança analítica.
- 4) Pesar  $4,00 \pm 0,01\text{g}$  de cada uma das amostras colocando-a no respetivo cartucho compactando-a sem força excessiva de forma a garantir que a amostra fique toda no interior do cartucho, mas sem ficar demasiadamente compactada.
- 5) Ligar o equipamento BEHR permitindo o aquecimento até cerca de  $200^\circ\text{C}$
- 6) Ligar o sistema de arrefecimento acoplado ao equipamento BEHR.
- 7) Baixar os ímanes, subindo o manípulo.

- 8)** Colocar cada cartucho com amostra na posição adequada do sistema, de acordo com o registo efetuado aquando da pesagem das amostras.
- 9)** Descer o manípulo para subir os ímanes e cartuchos acoplados.
- 10)** Colocar cerca de 80 ml de etanol em cada copo e colocar cada copo na sua posição.
- 11)** Verificar se as válvulas vermelhas de cada condensador estão na posição vertical, de forma a permitir a passagem do solvente.
- 12)** Subir o manípulo para baixar os ímanes.
- 13)** Baixar os copos com os manípulos existentes nas laterais do equipamento, pressionando o travão existente em cada um.
- 14)** Cronometrar 20 minutos assim que o solvente inicie a fervura. Inicia-se a fase de ebulição.
- 15)** Quando terminar os 20 minutos, subir os ímanes fazendo descer o manípulo e iniciar uma nova cronometragem de 40 minutos. Inicia-se a fase da lavagem.
- 16)** A cada 10-15 minutos, verificar a quantidade de solvente nos copos. Caso se verifique que o nível está muito baixo, acrescentar solvente.
- 17)** Quando terminarem os 40 minutos, fechar as válvulas vermelhas existentes de forma a que fiquem na posição horizontal, de forma a secar o solvente (Fase de recuperação).
- 18)** Retirar o copo assim que o solvente estiver quase seco e colocá-lo no respetivo suporte, não deixando o solvente secar totalmente.
- 19)** Desligar o sistema de arrefecimento paralelo.
- 20)** Colocar os copos e os cartuchos com a fibra na estufa de secagem ventilada a  $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , durante 1 hora.
- 21)** Retirar os copos para um exsiccador e deixar arrefecer, no mínimo, 3 horas.
- 22)** Retirar os cartuchos, remover e descartar a fibra, guardando os cartuchos para utilizações futuras.
- 23)** Pesas os copos na balança analítica e fazer os cálculos necessários à determinação do teor de acabamento.

#### 7.1.6. CÁLCULOS

O teor em acabamento foi determinado através da seguinte expressão:

$$\%VF = \frac{P3 - P1}{P2} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

%VF – Teor em acabamento

P1 - Massa inicial do copo

P2 - Massa da amostra

P3 - Massa final do copo

## **7.2. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ACABAMENTO PELO MÉTODO VORTEX**

### 7.2.1. PRINCÍPIO

Esta metodologia, Vortex, foi desenvolvida e é utilizada internamente para determinar o teor de acabamento em fibras oxidadas e precursoras de fibra carbono. Como referido anteriormente este método será utilizado como base para o desenvolvimento do novo método, devido à sua maior rapidez de execução e simplicidade.

Utilizando apenas agitação num equipamento vortex e solventes que demonstram afinidade ao produto de acabamento, é possível a determinação do teor de acabamento. A realização de duas lavagens da fibra, primeiro com MEK e de seguida com acetona, permite a separação do produto de acabamento, cuja massa permite determinar o teor mássico de VF.

### 7.2.2. MATERIAL

- Caixa de Petri
- Funil de vidro
- Copo de precipitação
- Cronómetro digital
- Exsiccador
- *Dispenser* para acetona
- *Dispenser* para MEK
- Tubo de centrífuga (ver Figura 15)
- Suporte para tubos
- Tesoura
- Papel de filtro *Whatman 40*

### 7.2.3. EQUIPAMENTO

- Balança analítica, marca: Mettler toledo, Modelo: MS204TS700 Erro: 0.0001 g, Max: 220 g
- Equipamento de agitação Vortex, marca: VWR (ver Figura 16)
- Estufa a  $120 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , marca: Binder



**Figura 15** – Tubos de centrifuga de 200 mL.



**Figura 16** – Equipamento de agitação Vortex.

#### 7.2.4. REAGENTES

- Acetona, Fornecedor: VWR, Grau de pureza: 99,8% (inflamável e nocivo)
- Metiletilcetona (MEK), Fornecedor: VWR, Grau de pureza: 99,9% (inflamável e nocivo)

#### 7.2.5. PROCEDIMENTO

- 1) Medir 1 m da amostra a partir da bobine de precursor de fibra de carbono e cortá-la com uma tesoura.
- 2) Pesar a fibra numa balança analítica e registrar.
- 3) Enrolar a fibra de modo a que esta caiba dentro de um tubo de centrifuga de 50 mL.
- 4) Medir 40 mL de MEK e adicionar ao tubo de centrifuga, de modo a que toda a fibra fique molhada pela MEK.
- 5) Colocar o tubo de centrifuga no suporte do agitador e agitar durante 1 min à velocidade máxima.

- 6) Decantar a MEK para um recipiente de resíduos de MEK, equipado com um funil forrado com papel de filtro *Whatman 40 mm* para reter quaisquer fibras soltas. Caso existam fibras soltas, voltar a inseri-las no tubo de centrifuga.
- 7) Repetir os passos 4), 5) e 6) para executar uma segunda lavagem com MEK.
- 8) Medir 40 mL de acetona e transferir para o tubo.
- 9) Colocar o tubo de centrífuga no suporte do agitador e agitar durante 1 min à velocidade máxima.
- 10) Decantar a acetona para um recipiente de resíduos de acetona, equipado com um funil forrado com papel de filtro *Whatman 40 mm* para reter quaisquer fibras soltas. Caso existam fibras soltas, voltar a inseri-las no tubo de centrifuga.
- 11) Retirar a amostra do tubo e colocá-la numa caixa de Petri.
- 12) Levar à estufa de secagem ventilada, a 120°C, durante 20 minutos, tendo o cuidado de manter a caixa de Petri semi-aberta enquanto estiver na estufa.
- 13) Arrefecer a amostra num exsiccador, durante 30 minutos.
- 14) Pesar a amostra e efetuar os cálculos.

#### 7.2.6. CÁLCULOS

O teor em acabamento determina-se com base na equação 2.

$$\%VF = \frac{P1 - P2}{P1} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

% VF – Teor em acabamento

P1 – Massa da fibra antes da extração

P2 - Massa da fibra seca após extração

### **7.3. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HUMIDADE DA FIBRA**

#### **7.3.1. PRINCÍPIO**

Esta metodologia, embora não aplicada diretamente neste estudo, irá ser utilizada no desenvolvimento do novo método para a determinação do teor em acabamento, devido à necessidade de remover a humidade da fibra.

Esta metodologia é de desenvolvimento e aplicação interna, tendo como base a remoção da humidade da fibra a partir de uma secagem, possibilitando a determinação do teor de humidade com base na diferença de pesos iniciais e finais da fibra. De forma resumida, este método consiste na secagem da amostra a 145 °C durante 30 minutos calculando a perda de massa.

#### **7.3.2. MATERIAL**

- Caixa de Petri
- Cronómetro
- Exsiccador

#### **7.3.3. EQUIPAMENTO**

- Balança analítica, marca: Mettler toledo, Erro: 0.0001 g, Max: 220 g
- Estufa a 145 ± 5°C, marca: Binder (ver Figura 17)



**Figura 17 – Estufa de secagem BINDER.**

#### 7.3.4. PROCEDIMENTO

- 1) Secar, uma caixa de Petri na estufa a 145°C, durante cerca de 1 hora.
- 2) Deixar arrefecer, em exsiccador, durante 30 minutos.
- 3) Pesar rigorosamente a caixa de Petri e registar.
- 4) Colocar na caixa de Petri entre 6 a 8 g de amostra e registar.
- 5) Secar na estufa, a 145°C, durante 30 minutos.
- 6) Retirar a caixa de Petri da estufa e arrefecer, em exsiccador, durante 30 minutos.
- 7) Pesar novamente a caixa de Petri com a fibra e registar.

#### 7.3.5. CÁLCULOS

O teor em humidade é determinado com base na seguinte expressão:

$$\text{Humidade (\%)} = \frac{P3 - P1}{P2 - P1} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

Humidade (%) – Teor de humidade

P1 – Peso da caixa de Petri

P2 – Peso da caixa de Petri com a amostra

P3 – Peso da caixa de Petri com a amostra após secagem

## 8. Resultados e discussão

Recorrendo aos procedimentos apresentados no capítulo anterior, determinou-se o teor de acabamento a partir de métodos adaptados do método Vortex e do método BEHR, utilizado como referência, em fibras da variedade L28, em que L28 corresponde à designação dada internamente à fibra acrílica pigmentada. A fibra pigmentada é caracterizada por incorporar o seu pigmento diretamente na matriz, isto é, o pigmento é aplicado quando esta se encontra em xarope, antes de passar pelo *spinneret*. As restantes fibras acrílicas são tingidas num banho de corante após passar pelo *spinneret*.

A fibra pigmentada apresenta uma coloração mais uniforme e vibrante, ainda como uma maior durabilidade estética, oferecendo uma opção mais viável e duradora em aplicações que envolvem grande desgaste e exposição a fatores externos como luz solar, vento e água.

Como procedimento prévio à realização dos ensaios práticos foram estudados os fundamentos teóricos do método. Em seguida, analisou-se o procedimento desenvolvido por uma estagiária anterior, Beatriz Costa (estudante do IPS), que já tinha trabalhado num projeto semelhante a este e cujos resultados serviram de base ao desenvolvimento do procedimento atual.

O procedimento desenvolvido pela colega (método BC) foi baseado numa mistura entre os dois métodos de BEHR e Vortex. Ainda que tenha conduzido a resultados promissores, necessitava de mais resultados para a sua completa validação, além de que à data do início do presente estágio pecava já, também, por falta de aplicabilidade.

Foi-me sugerido, pelo meu supervisor, que seguisse o método BC como ponto de partida, tendo sido igualmente alertado de que seria possível que o mesmo pudesse já não apresentar a mesma eficiência, uma vez que a SGL Composites S.A. introduziu uma alteração na formulação do acabamento após a conclusão do estágio anterior. Esta alteração foi motivada pela constatação de que se estariam a desenvolver microorganismos na formulação do acabamento, levando à sua degradação. Esta poderia ser, de resto, a causa de alguma dispersão e variação de resultados verificada durante o trabalho da colega e que motivava a necessidade da recolha de mais dados para validação da metodologia desenvolvida.

Desde a alteração da formulação, por suspeita de contaminação com microorganismos, passou a ser necessário realizarem-se testes laboratoriais de rotina para confirmação a presença ou ausência dos mesmos, com recurso a meios de cultura microbiana em tubos de ensaio. De referir que todas as fibras utilizadas no presente estudo testaram negativo à presença de microorganismos.

Como referência, para a validação de qualquer um dos métodos propostos, utilizou-se sempre o método BEHR.

Passo a apresentar o procedimento do método BC:

1. Realizar a secagem inicial da fibra a  $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos, seguindo-se um arrefecimento de 35 minutos no exsiccador;
2. Pesear cerca de  $4,00 \pm 0,01\text{g}$  de amostra após a secagem;
3. Colocar a fibra pesada num tubo de centrífuga de 200 mL;
4. Medir 60 mL de etanol e adicionar ao tubo de centrífuga, de modo a que toda a fibra fique molhada por este solvente;
5. Colocar o tubo de centrífuga no suporte do agitador vortex e agitar durante 1 minuto à velocidade máxima;
6. Decantar o etanol para um recipiente de resíduos, equipado com um funil forrado com papel de filtro *Whatman 40 mm* para reter quaisquer fibras soltas. Caso existam fibras soltas, voltar a inseri-las no tubo de centrífuga;
7. Repetir os passos 4), 5) e 6) para executar uma segunda e uma terceira lavagem com etanol;
8. Retirar a amostra do tubo e colocá-la numa caixa de Petri;
9. Levar à estufa com extração, a  $120^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durante 20 minutos, tendo o cuidado de manter a caixa de Petri semi-aberta enquanto estiver na estufa;
10. Arrefecer a amostra num exsiccador, durante 30 minutos;
11. Pesear a amostra e efetuar os cálculos.

De forma resumida, os principais pontos alterados, relativamente ao método Vortex desenvolvido para a fibra de carbono, foram:

- Realização de uma secagem inicial;
- Utilização de tubos de centrífuga de 200 mL;
- Utilização de etanol em todas as lavagens, e aumento do volume utilizado para 60 mL.

As amostras analisadas foram identificadas internamente com base em informações relacionadas com a sua produção, como o número da máquina que as produziu, o *crimper* utilizado, equipamento responsável por ondular as fibras e o número da amostra. Esta combinação resulta em identificações como, por exemplo, 1C-600 sendo o 1 referente à máquina utilizada, o C ao *crimper* (podendo ser o *crimper* A, B ou C) e 600 o número da amostra (podendo variar de 001 a 999).

## 8.1. PRIMEIRO ENSAIO

O primeiro ensaio foi realizado para avaliar a qualidade da aplicação do método BC na determinação do teor em acabamento de amostras produzidas já com a nova formulação. Foram analisadas 3 amostras (1C-600, 1A-628 e 1C-609), todas em duplicado, através do referido método (BC) e do método BEHR (como valores de referência).

A fórmula utilizada para o cálculo do teor de acabamento foi apresentada no ponto 7.2.6. As amostras em duplicado daqui para a frente serão identificadas com (1) e (2). Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 2.

**Tabela 2** – Valores do teor de acabamento do primeiro ensaio pelo método BC.

Amostra	VF BC (%)
1C-600 (1)	0,75
1C-600 (2)	-3,25
1A-628 (1)	0,50
1A-628 (2)	1,00
1C-609 (1)	0,75
1C-609 (2)	-0,25

Com base nos dados obtidos construiu-se a Tabela 3, onde se comparam os valores médios de teor em acabamento determinados pelos dois métodos (BC, enquanto método testado, e BEHR, enquanto método de referência), para cada uma das amostras. Dado que valores negativos de teor em acabamento não têm significado físico, foram aproximados para o valor com significado físico mais próximo, 0%.

**Tabela 3** – Valores médios do teor em acabamento do primeiro ensaio, pelos métodos BC e BEHR.

Amostra	Média VF BC (%)	Média VF BEHR (%)
<b>1C-600</b>	*0.75	0,61 ± 0,03
<b>1A-628</b>	0.75 ± 0,35	0,57 ± 0,02
<b>1C-609</b>	*0.75	0,65 ± 0,01

\*Não apresenta desvio padrão porque apenas se determinou teor de acabamento para um dos duplicados

Uma possível explicação para a falta de precisão dos valores anteriores terá sido o facto de se ter utilizado, equivocadamente, uma balança técnica em vez da balança analítica. É ainda de referir que foi extremamente difícil estabilizar a massa das amostras tanto na pesagem inicial como na pesagem final.

Tendo-se verificado que os resultados não eram conclusivos pela falta de rigor com que foram determinados, repetiu-se o ensaio anterior (que se descreve na próxima secção).

## 8.2. SEGUNDO ENSAIO

Após o erro cometido no primeiro ensaio foi realizado um segundo ensaio com quatro amostras de fibra diferentes e em duplicado, onde desta vez se utilizou a balança correta, uma balança analítica (ver a Tabela 4).

**Tabela 4** – Valores do teor de acabamento do segundo ensaio pelo método BC.

Amostra	VF BC (%)
1A-574 (1)	1,44
1A-574 (2)	1,16
1C-558 (1)	1,02
1C-558 (2)	XXX
1C-492 (1)	0,89
1C-492 (2)	XXX
1C-519 (1)	1,04
1C-519 (2)	XXX

Como se pode observar na tabela anterior, apenas se conseguiu determinar em duplicado o teor de acabamento pelo método BC para uma das amostras já que, mais uma vez, não foi possível estabilizar as massas durante a pesagem inicial e final. Isto poderá estar relacionado ou com a humidade ambiente ou com o etanol residual utilizado como solvente, indicando que poderia ser necessário fazer alterações aos procedimentos das secagens.

A tabela 5 compara os valores médios de teor em acabamento determinados pelos métodos BC e BEHR.

**Tabela 5** – Valores médios dos teores em acabamento do segundo ensaio, pelos métodos BC e BEHR.

Amostra	Média VF BC (%)	Média VF BEHR (%)
1A-574	1,30 ± 0,20	0,68 ± 0,02
1C-558	*1,02	0,73 ± 0,03
1C-492	*0,89	0,73 ± 0,03
1C-519	*1,04	0,66 ± 0,02

\*Não se apresenta desvio padrão porque apenas se determinou o teor de acabamento para um dos duplicados

Verifica-se ainda que os valores determinados a partir do método BC eram francamente superiores aos determinados pelo método de referência.

### 8.3. TERCEIRO ENSAIO

Com a possibilidade de o problema de estabilização de massas estar relacionado com os procedimentos de secagem, foram realizadas alterações aos mesmos de forma a tentar isolar o problema.

Daqui para a frente com a introdução de alterações ao método BC, as novas metodologias começarão a ser identificados por ML seguido de um número sequencial.

Neste terceiro ensaio (ML1) foram aplicadas as seguintes alterações ao método BC:

- Não foi realizada uma secagem inicial.
- Foram realizadas três secagens finais:
  - 1ª secagem: 145 °C durante 30 min;
  - 2ª e 3ª secagem: 145 °C durante 15 min;
- Após cada secagem: 20 min no exsiccador.

De notar que continuaram a ser verificadas oscilações nas massas medidas. Por não serem, apesar de tudo, tão significativas como nos ensaios 1 e 2, decidiu-se registá-las.

Os resultados obtidos pelo método ML1 apresentam-se na Tabela 6.

**Tabela 6** – Valores do teor de acabamento do terceiro ensaio, pelo método ML1.

Amostra	VF ML1 (%)
1A-574 (1)	1,89
1A-574 (2)	1,63
1C-558 (1)	1,55
1C-558 (2)	1,62
1C-492 (1)	1,76
1C-492 (2)	1,75

Na tabela 7 apresenta-se uma análise comparativa entre os teores em acabamento determinados pelo método em teste, ML1, e pelo método de referência, BEHR.

**Tabela 7** – Valores médios de teor em acabamento do terceiro ensaio, pelos métodos ML1 e BEHR.

Amostra	Média VF ML1 (%)	Média VF BEHR (%)
1A-574	1,76 ± 0,18	0,68 ± 0,02
1C-558	1,59 ± 0,05	0,73 ± 0,03
1C-492	1,76 ± 0,01	0,73 ± 0,03

Com base nos resultados obtidos na Tabela 7, foi possível constatar que o método ML1 conduziu a valores de teor de acabamento muito inferiores (menos do dobro valores obtidos pelo método de referência, BEHR), indicativo de que no final da medição de massas pelo método ML1 ainda existia algum componente na fibra que já deveria ter sido eliminado, ou água ou vestígios de etanol.

#### 8.4. QUARTO ENSAIO

Focando ainda na hipótese de o problema estar ligado às secagens aplicadas, estas continuavam a ser o foco. Neste quarto ensaio (ML2) foi decidido reintroduzir a secagem inicial (ver a Tabela 8), aumentando o tempo da mesma, mantendo as três secagens finais, tal como no ensaio anterior. Assim, resumidamente, neste ensaio serão aplicadas:

- Secagem inicial: 120 °C durante 45 min, seguido de 1h no exsiccador;
- 1ª secagem: 145 °C durante 30 min;
- 2º e 3º secagem: 145 °C durante 15 min;
- Após as secagens: 20 min no exsiccador.

Após aplicação do método ML2 a 3 amostras em duplicado, obtiveram-se os valores listados na Tabela 8

**Tabela 8** – Valores do teor de acabamento no quarto ensaio, pelo método ML2.

Amostra	VF ML2 (%)
1C-519 (1)	1,05
1C-519 (2)	1,11
1A-665 (1)	1,15
1A-665 (2)	1,08
1A-574 (1)	1,00
1A-574 (2)	1,00

Verificando que a difícil estabilização das massas persistia, optou-se, como nos ensaios anteriores, por registrar os valores numa massa significativamente estável, de forma a permitir obter algum *feedback* das alterações realizadas.

**Tabela 9** – Valores médios do teor em acabamento no quarto ensaio, pelo método ML2 e BEHR.

Se	Média VF ML2 (%)	Média VF BEHR (%)
1C-519	1,08 ± 0,04	0,66 ± 0,02
1A-665	1,12 ± 0,05	0,66 ± 0,03
1A-574	1,00 ± 0	0,68 ± 0,02

Da análise da Tabela 9 é possível observar uma significativa redução dos valores ML2 em comparação ao ensaio anterior (ML1), indicando assim que a provável causa da instabilidade das pesagens estava realmente associada as secagens deficientes.

### **8.5. QUINTO ENSAIO**

Como concluído anteriormente, continuou-se a estudar a influência da secagem no procedimento. Neste ensaio (ML3) foi aplicada uma secagem inicial e apenas uma secagem final, mas deixando a fibra no exsiccador durante uma noite. Resumindo, as alterações introduzidas foram:

- Secagem inicial: 60 °C durante 30 min, seguido de 1h no exsiccador;
- Secagem final: 120 °C durante 30 min;
- Após as secagens: uma noite no exsiccador.

No dia seguinte, quando se procedeu à pesagem final constatou-se que as fibras ainda se encontravam húmidas. Assim, foi aplicada uma 2<sup>o</sup> secagem de forma a secar a fibra, a 145 °C durante 30 min, pelo que o procedimento passou a ser:

- Secagem inicial: 60 °C durante 30 min, seguido de 1h no exsiccador;
- Secagem final: 120 °C durante 30 min;
- Exsiccador: durante uma noite;
- Secagem extra: 145°C durante 30 min.

Pela aplicação do procedimento anterior, determinaram-se os seguintes valores de teor em acabamento (Tabela 10):

**Tabela 10** – Valores do teor de acabamento obtidos no quinto ensaio pelo método ML3.

<b>Amostra</b>	<b>VF ML3 (%)</b>
2C-228 (1)	0,38
2C-228 (2)	0,34
2C-232 (1)	0,55
2C-232 (2)	0,52

De referir que apesar de ainda não tendo sido possível eliminar por completo a instabilidade dos valores de massa, o grau de melhoria a cada novo ensaio era bastante notório.

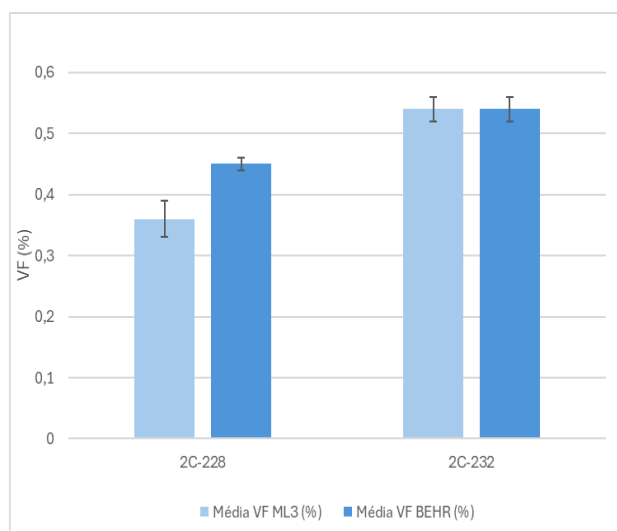
Na Tabela 11 apresentam-se os valores médios obtidos em cada uma das amostras testadas, pelos métodos ML3 e de BEHR.

**Tabela 11** – Valores médios do teor em acabamento do quinto ensaio, pelo método ML3 e BEHR.

Amostra	Média VF ML3 (%)	Média VF BEHR (%)
2C-228	0,36 ± 0,03	0,45 ± 0,01
2C-232	0,54 ± 0,02	0,54 ± 0,02

Com base nos valores apresentados na tabela anterior construiu-se a Figura 18, de forma a proporcionar uma leitura mais rápida, direta e clara dos resultados obtidos. É, assim, possível observar uma total sobreposição entre os valores de teor em acabamento obtidos pelos métodos ML3 e BEHR para a amostra 2C-232. Para a amostra 2C-228, embora a gama de valores obtidos por cada um dos métodos seja diferente, há uma proximidade muito superior a qualquer uma das obtidas nos ensaios anteriores. O método ML3 foi então considerado como o mais promissor.

Este ensaio permitiu ainda concluir a necessidade de garantir pelo menos uma secagem inicial e uma secagem final. Concluiu-se também que o tempo adicional no exsicador não foi relevante e que deveria ser aplicada uma temperatura mais elevada do que em ML3 na secagem final.



**Figura 18** – Representação gráfica dos valores médios e desvio padrão de acabamento do quinto ensaio pelo método ML3 e BEHR.

## 8.6. SEXTO ENSAIO

Para este sexto ensaio (ML4) foi decidido aplicar o procedimento interno para determinação de humidade, determinando o teor em humidade das amostras por perda de massa. A sua aplicação aparenta fazer sentido, pois elimina um dos prováveis fatores para a instabilidade das pesagens. É de referir que ao aplicar este método as secagens e o manuseio da fibra serão realizados numa caixa de Petri que se encontra o máximo de tempo possível fechada, um pormenor que se revela importante no final da análise.

Assim foi seca uma quantidade em excesso de fibra, cerca de 6 g, seguida de 1 hora no exsiccador. Posteriormente foram pesadas 4 g de fibra seca de acordo com o protocolo de determinação de teor em humidade, para serem utilizadas no procedimento ML4.

Após as lavagens e antes da fibra ser submetida à secagem final, devido às conclusões do ensaio anterior, optou-se por espremer manualmente a fibra removendo uma quantidade significativa de etanol, seguindo para a secagem final a 145 °C durante 30 min, após a qual se colocou no exsiccador durante uma hora. As amostras utilizadas estão identificadas na Tabela 12.

**Tabela 12** – Valores do teor de acabamento do sexto ensaio pelo método ML4.

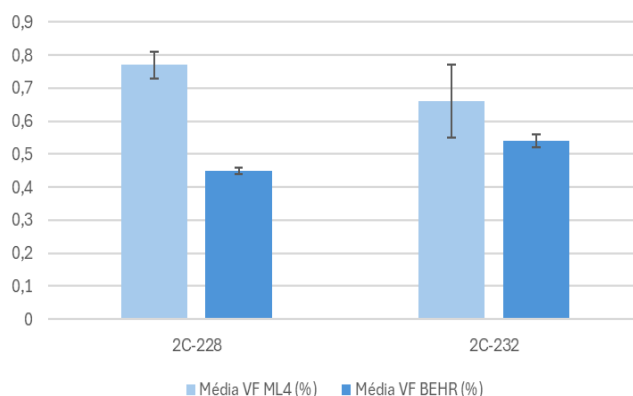
Amostra	VF ML4 (%)
2C-228 (1)	0,79
2C-228 (2)	0,74
2C-232 (1)	0,73
2C-232 (2)	0,58

De referir que pela primeira vez não foram verificadas oscilações nos valores de massa durante as pesagens, pelo que se considera que as pesagens inicial e final foram estáveis.

**Tabela 13** – Valores médios do teor em acabamento do sexto ensaio, pelos métodos ML4 e BEHR.

Amostra	Média VF ML4 (%)	Média VF BEHR (%)
2C-228	0,77 ± 0,04	0,45 ± 0,01
2C-232	0,66 ± 0,11	0,54 ± 0,02

Embora tenha sido possível eliminar as oscilações de massa durante as pesagens, os valores médios do teor em acabamento obtidos pelos dois métodos apresentam discrepâncias (ver a Tabela 13 e Figura 19). Na amostra 2C-232 verifica-se, contudo, uma pequena sobreposição entre os intervalos de erro do valor médio de VF entre os dois métodos. Para a amostra 2C-228, a média obtida pelo método em teste é consideravelmente superior à do método de referência, BEHR.



**Figura 19** – Representação gráfica dos valores médios do teor em acabamento no sexto ensaio pelo método ML4 e BEHR.

Tendo em conta que as comparações foram realizadas com um número muito pequeno de amostras, sentiu-se necessidade de fazer um estudo mais exaustivo com este mesmo método, para que pudessem ser tiradas conclusões com um menor grau de incerteza. Este estudo, a 50 amostras de fibras distintas, apresenta-se no ponto seguinte (ensaios em série).

### 8.7. ENSAIOS EM SÉRIE

Tendo por base o único procedimento que permitiu obter massas estáveis, ML4, procedeu-se à realização de uma série de ensaios. De seguida resumem-se as alterações deste método relativamente ao método de partida (BC):

1. Colocar cerca de 6g de amostra numa caixa de Petri;
2. Realizar a secagem inicial da fibra a  $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos com a caixa de Petri semi-aberta, seguindo-se um arrefecimento de 1 hora no exsiccador;
3. Pesar cerca de  $4,00 \pm 0,01\text{g}$  de amostra após a secagem;
4. Colocar a fibra pesada num tubo de centrífuga de 200 mL;
5. Medir 60 mL de etanol e adicionar ao tubo de centrífuga, de modo a que toda a fibra fique molhada por este solvente;
6. Colocar o tubo de centrífuga no suporte do agitador vortex e agitar durante 1 minuto à velocidade máxima;
7. Decantar o etanol para um recipiente de resíduos, equipado com um funil forrado com papel de filtro *Whatman 40 mm* para reter quaisquer fibras soltas. Caso existam fibras soltas, voltar a inseri-las no tubo de centrífuga;
8. Repetir os passos 4), 5) e 6) para executar uma segunda e uma terceira lavagem com etanol;
9. Espremer manualmente a fibra para retirar o excesso de etanol, retirando a amostra do tubo de centrífuga e colocá-la numa caixa de Petri;

10. Levar à estufa com extração, a  $145^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , durante 30 minutos, tendo o cuidado de manter a caixa de Petri semi-aberta enquanto estiver na estufa;
11. Arrefecer a amostra num exsiccador, durante 1 hora;
12. Pesas a amostra e efetuar os cálculos.

As amostras analisadas foram classificadas com base na cor, ou seja, de forma a que a formulação de pigmento dessas amostras fosse constante, para os resultados poderem vir a ser efetivamente comparáveis. A Tabela 14 apresenta os valores de teor em acabamento obtidos através dos métodos ML4 e BEHR para todas as fibras analisadas, evidenciando-se o pigmento de cada uma. Foram realizados 50 ensaios, sem duplicados, uma vez que o objetivo era avaliar tendências, independentemente da repetibilidade do método.

A formulação de pigmentos tinha desenvolvida internamente no laboratório e posteriormente transmitida à fábrica para sua produção e utilização, sendo cada cor identificada por um código interno, como por exemplo P1198, em que P significa pigmento e o número o código do pigmento respetivo.

**Tabela 14** – Comparação dos valores de teor de acabamento obtidos pelo método ML4 e BEHR, consoante a cor. As amostras sombreadas a verde correspondem a diferenças de valores inferiores a 0,05; a amarelo, entre 0,06 e 0,10; e a vermelho superiores a 0,11.

Amostra	VF ML4 (%)	VF BEHR (%)	Cor
1C-636	0,52	0,48	P1198 Cadet grey II
1A-636	0,49	0,48	
2B-265	0,66	0,63	
2C-269	0,54	0,57	
2C-273	0,56	0,58	
1B-641	0,48	0,53	
1A-649	0,55	0,65	P1159 Beige II
1B-653	0,52	0,62	
1C-645	0,66	0,56	
1C-655	0,48	0,61	
1A-628	0,64	0,55	P1204 Tan II
1A-628	0,60	0,58	
1C-632	0,48	0,58	
1B-617	0,68	0,61	
1A-613	0,59	0,59	
1C-218	0,72	0,73	
2B-350	0,70	0,66	
2A-358	0,75	0,76	

Amostra	VF ML4 (%)	VF BEHR (%)	Cor
2A-365	0,69	0,69	P1164 Crema III
2C-228	0,51	0,44	
2C-232	0,54	0,55	
2C-229	0,52	0,56	
1A-658	0,55	0,59	
1B-662	0,51	0,68	
1C-660	0,55	0,61	
1A-574	0,62	0,66	P1210 Botella
1A-574	0,69	0,69	
1B-570	0,50	0,60	
1A-566	0,66	0,79	
2B-257	0,55	0,52	P1304 Marfil
2A- 261	0,64	0,61	
1C-084	0,63	0,76	
2B-281	0,59	0,55	
1B-080	0,58	0,69	
2A-285	0,60	0,62	
2C-303	0,72	0,68	
2A-277	0,55	0,62	
2C-279	0,62	0,72	
2B-295	0,73	0,65	P1163 Vermellon
2C-299	0,61	0,57	
1A-331	0,69	0,88	
2A-297	0,50	0,65	
2C-317	0,94	0,83	P1086 Gris
2A-311	0,73	0,83	
2C-319	0,73	0,77	
2B-315	0,81	0,71	
1A-428	0,57	0,69	
1B-455	0,55	0,64	
1B-432	0,62	0,65	
1C-448	0,49	0,67	

± 0-0,05	
± 0,06-0,10	
± 0,11 >	

Da análise da tabela anterior sobressai que amostras com cores como *Cadet Grey II* e *Tan II* apresentam resultados praticamente idênticos entre o método desenvolvido (ML4) e o de referência (BEHR), com diferenças mínimas. Para as fibras das restantes cores, embora o método ML4 tenha conduzido a valores próximos dos obtidos pelo método de referência em algumas das amostras, também conduziu a valores com diferenças significativas para outras

amostras. É possível evidenciar uma possível tendência nas comparações de teor de acabamento com base na cor da fibra.

Os valores obtidos pelos métodos ML4 e BEHR foram sujeitos a uma análise estatística com recurso ao *software* Minitab®. Este *software* permite a realização de uma análise estatística profunda com o auxílio de diversos recursos. Neste caso em específico, o foco foi a média dos resultados obtidos por ML4 e BEHR. Sendo apenas apresentados os excertos mais relevantes do relatório devido à sua extensão.

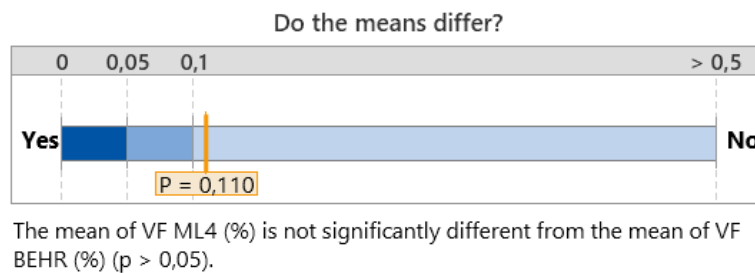


Figura 20: Análise estatística da comparação das médias com recurso ao *software* Minitab®.

A análise estatística apresentada na Figura 20 demonstra que não há diferença significativa entre as médias determinadas pelo método ML4 e pelo método BEHR, conforme indicado pelo parâmetro (p), conhecido também por nível descritivo. De facto, o valor obtido,  $p = 0,110$ , é francamente inferior ao valor limite de 0,5. Este resultado sugere que os dois métodos avaliados produzem resultados estatisticamente equivalentes entre si.

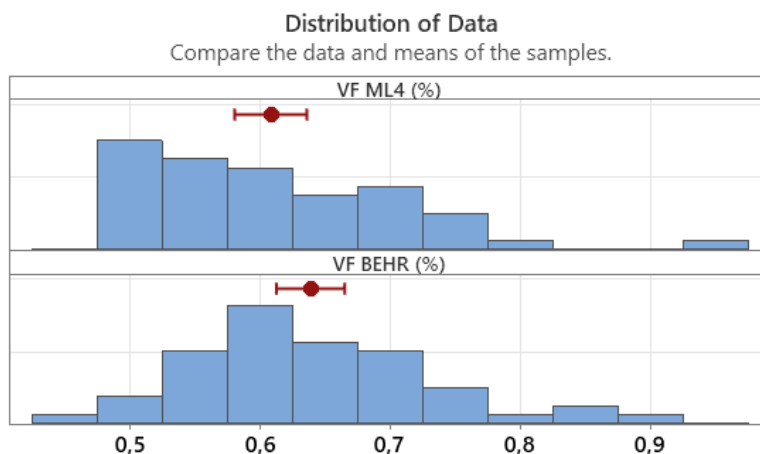


Figura 21: Análise estatística da distribuição dos dados com recurso ao *software* Minitab®.

A Figura 21 apresenta a distribuição dos dados das médias das amostras de ML4 e BEHR, complementando a análise de significância estatística apresentada anteriormente. Os histogramas mostram que as distribuições dos dois conjuntos de dados são semelhantes, com as médias representadas pelos pontos vermelhos e os intervalos de confiança evidenciados pelas barras de erro. Observa-se uma ligeira diferença no valor médio dos dois métodos, mas com a sobreposição dos intervalos de confiança a conclusão de que não existem diferenças estatísticas fica fortalecida. Estas duas imagens (Figura 16 e 17) reforçam visualmente a equivalência estatística dos dois métodos.

No entanto, mesmo que o software considere os métodos estatisticamente não diferentes seria necessário realizar mais ensaios de forma a despistar possíveis erros de execução. Nesta altura, com os valores obtidos não era possível validar o método pois as oscilações obtidas ultrapassam o intervalo de confiança definido internamente. Esta falta de confiança nos resultados, caso o método ML4 viesse a ser adotado, iria levar a inúmeras alterações no processo pois iria-se estar a fazer ajustes ao mesmo que não se justificariam levando a problemas no produto final.

#### **8.8. ENSAIO DE REPETIBILIDADE DO MÉTODO ML4**

Enquanto que no ensaio anterior amostra foi analisada uma única vez (ausência de replicados), neste ensaio de repetibilidade foram analisadas 6 amostras, sendo e testadas num primeiro ensaio e outras três no segundo ensaio, sendo que cada fibra foi analisada em quadruplicado. Os resultados são apresentados em tabelas diferentes devido a terem sido realizadas em dias diferentes. No primeiro dia foram realizadas as análises sobre as amostras da Tabela 15, estas fibras são da cor P1204 Tan II.

**Tabela 15** – Valores do teor de acabamento do 1º ensaio de repetibilidade pelo método ML4.

<b>Amostra</b>	<b>VF ML4 (%)</b>
2C-361 (1)	0,66
2C-361 (2)	0,74
2C-361 (3)	-0,87
2C-361 (4)	0,62
2A-365 (1)	0,62
2A-365 (2)	0,69
2A-365 (3)	0,69
2A-365 (4)	0,73
2A-358 (1)	0,78
2A-358 (2)	0,75
2A-358 (3)	0,68
2A-358 (4)	0,83

Dos resultados apresentados na Tabela 15 podemos observar que a maioria das amostras analisadas conduziram a valores semelhantes para as quatro réplicas. No caso da terceira réplica da amostra 2C-361, 2C-361 (3), o valor de teor em acabamento foi negativo, possivelmente devido a erro experimental, pelo que foi desprezado no cálculo do valor médio. Como referido anteriormente estas amostras são da cor P1204 Tan II, cor essa que no ensaio dos testes em série (ponto 8.7) apresentou uma boa concordância entre os valores determinados pelo método em teste (ML4) e o de referência (BEHR).

Na Tabela 16 estão apresentados os valores obtidos para o teor em acabamento referentes ao segundo dia de análises, a partir de três amostras de fibra da cor P1210 Botella.

**Tabela 16** – Valores do teor de acabamento do 2º ensaio de repetibilidade pelo método ML4.

<b>Amostra</b>	<b>VF ML4 (%)</b>
2B-398 (1)	0,53
2B-398 (2)	0,54
2B-398 (3)	0,54
2B-398 (4)	0,56
1C-684 (1)	0,44
1C-684 (2)	0,56
1C-684 (3)	0,54
1C-684 (4)	0,52
1A-688 (1)	0,51
1A-688 (2)	0,50
1A-688 (3)	0,54
1A-688 (4)	0,60

Este grupo de resultados apresentou valores muito concordantes entre si. Já no ensaio em série (ponto 8.7), se tinha verificado que existiam cores em que os desvios entre métodos eram reduzidos, independentemente da amostra testada (ex: P1198 Cadet grey II, P1204 Tan II,) e outras cores em que os desvios eram tendencialmente mais elevados (ex:P1210 Botella, P1163 Vermellon, P1086 Gris), já sendo de certo modo esperado a obtenção de valores semelhantes para umas cores e com consideráveis variações para outras. Compilando os valores obtidos e calculando as médias dos mesmos obtivemos os valores apresentados na Tabela 17 e Figura 22.

**Tabela 17** – Valores médios do teor em acabamento do ensaio de repetibilidade pelo método ML4.

Pigmento	Amostra	Média VF ML4 (%)	VF BEHR (%)
P1204 Tan II	2C-361	0,67 ± 0,05	0,77 ± 0,02
	2A-365	0,68 ± 0,04	0,69 ± 0,03
	2A-358	0,76 ± 0,06	0,76 ± 0,01
P1210 Botella	2B-398	0,54 ± 0,01	0,63 ± 0,02
	1C-684	0,52 ± 0,05	0,65 ± 0,02
	1A-688	0,54 ± 0,04	0,65 ± 0,03

± 0-0,05	
± 0,06-0,10	
± 0,11 >	

Relativamente à cor P1204 Tan II, os valores obtidos pelos dois métodos são muito semelhantes entre si, havendo apenas uma diferença significativa na amostra 2C-361, não excedendo, contudo, uma diferença superior ao valor considerado crítico, de ± 0,11 VF (%), em semelhança ao que se tinha constatado na secção 8.7.

Na cor P1210 Botella, os resultados obtidos pelo método ML4 e pelo método BEHR apresentam consideráveis discrepâncias, verificando-se para duas das amostras (1C-684 e 1A-688) diferenças superiores ao valor crítico de ± 0,11% VF.

A Figura 22 ilustra todas as semelhanças e diferenças assinaladas.

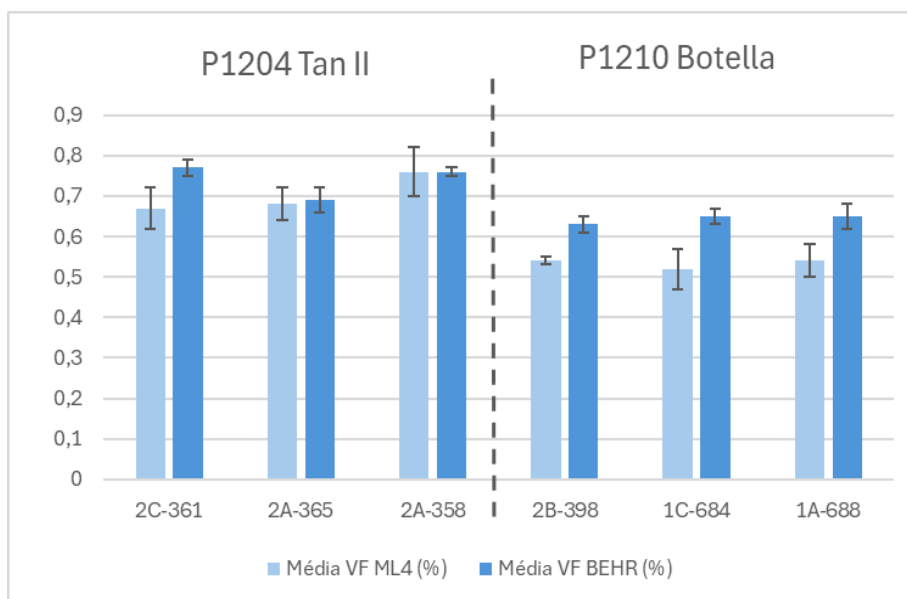


Figura 22 – Representação gráfica dos valores médios de teor em acabamento, do ensaio de repetibilidade do método ML4.

### 8.9. ENSAIO DE REPETIBILIDADE DOS MÉTODOS ML4 E BEHR

Foi decido realizar novo ensaio de repetibilidade em duplicado tanto pelo método ML4 como pelo método BEHR, sendo que os resultados pelo método BEHR até este ponto tinham sido todos realizados pelos analistas do laboratório, em rotina, e aqui foram realizados por mim. Para este ensaio foram realizadas cinco repetições pelo método ML4 e cinco repetições pelo método BEHR às 3 amostras estudadas. A amostra utilizada no primeiro ensaio foi, 2B-350 da cor P1204 Tan II a segunda, 2A-297 cor P1163 Vermellon e a terceira, 2A-509 da cor P1164 Crema III. Os resultados são apresentados nas Tabelas 18 e 19.

**Tabela 18** – Valores do teor de acabamento do ensaio de repetibilidade, pelo método ML4 e BEHR.

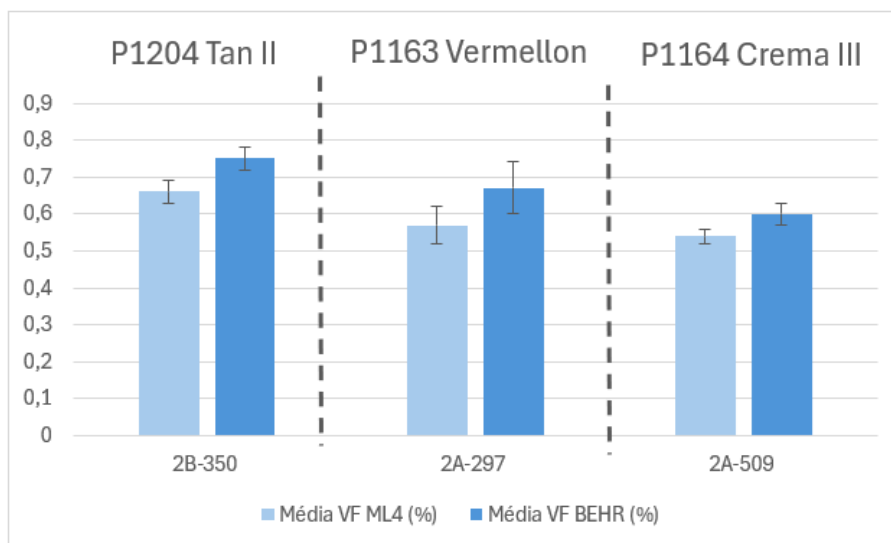
Amostra	Média VF ML4 (%)	Média VF BEHR (%)
2b-350 (1)	0,65	0,76
2b-350 (2)	0,68	0,78
2b-350 (3)	0,69	0,72
2b-350 (4)	0,67	0,72
2b-350 (5)	0,60	0,78
2A-297 (1)	0,60	0,68
2A-297 (2)	0,51	0,64
2A-297 (3)	0,53	0,63
2A-297 (4)	0,64	0,79
2A-297 (5)	0,56	0,59
2A-509 (1)	0,56	0,55
2A-509 (2)	0,51	0,6
2A-509 (3)	0,53	0,65
2A-509 (4)	0,54	0,60
2A-509 (5)	0,56	0,62

**Tabela 19** – Valores médios do teor em acabamento do ensaio de repetibilidade, pelo método ML4 e BEHR.

Amostra	Média VF ML4 (%)	Média VF BEHR (%)
2B-350	0,66 ± 0,03	0,75 ± 0,03
2A-297	0,57 ± 0,05	0,67 ± 0,07
2A-509	0,54 ± 0,02	0,60 ± 0,03

Como é possível observar na Tabela 18, os valores calculados pelo método ML4 e pelo método BEHR para a mesma amostra não coincidem. Contudo, na Tabela 19 verifica-se que os valores de desvio padrão obtidos para cada amostra e por cada método são relativamente baixos (mesmo resultando de 5 análises independentes), o que sugere uma boa reprodutibilidade dos dois métodos.

A Figura 23 sistematiza os resultados obtidos.



**Figura 23** – Representação gráfica dos valores médios e desvio padrão obtidos no ensaio de repetibilidade, pelo método ML4 e BEHR.

Ao analisar a figura anterior verifica-se que, embora o método ML4 conduza a valores de teor em acabamento inferiores aos obtidos pelo método BEHR (sugerindo alguma deficiência na extração dos componentes do acabamento), os resultados do desvio padrão validam o objetivo do grupo de ensaios 8.9, que consistiu em testar a repetibilidade do método ML4, comparando-o com o método de referência. De forma geral, o método ML4 apresentou melhores valores do que ML3, reforçando a confiança na sua repetibilidade.

#### 8.10. ENSAIO DE REPETIÇÃO

Por se ter verificado que seis das amostras analisadas durante os ensaios em série (ponto 8.7) tinham conduzido a diferenças de valores de teor em acabamento pelos métodos ML4 e BEHR maiores que 0,11% (assinaladas a vermelho na Tabela 14), decidiu-se repetir os mesmos ensaios, mas desta vez em duplicado. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 20.

**Tabela 20** – Valores do teor de acabamento do ensaio de repetição pelo método ML4.

Amostra	VF ML4 (%)
1A-331 (1)	0,71
1A-331 (2)	0,67
2A-297 (1)	0,48
2A-297 (2)	0,53
2C-317 (1)	0,68
2C-317 (2)	0,72
1C-084 (1)	0,70
1C-084 (2)	0,68
1B-080 (1)	0,67
1B-080 (2)	0,71
1A-556 (1)	0,74
1A-556 (2)	0,78
1C-448 (1)	0,61
1C-448 (2)	0,53
1A-428 (1)	0,73
1A-428 (2)	0,66
1C-655 (1)	0,49
1C-655 (2)	0,51

Na Tabela 21 comparam-se os resultados obtidos no ponto 8.7 com os determinados neste novo ensaio. Constata-se que para 5 das 10 fibras reanalisadas foram agora obtidos valores de teor em acabamento com diferenças mais aceitáveis face ao método de referência (inferiores a  $\pm 0,11\%$ ), sendo em alguns casos idênticos.

**Tabela 21** – Comparação dos valores de teor em acabamento do ensaio em série e do ensaio de repetição.

Cor	Amostra	ML4 VF (%) (ensaio em série)	ML4 %VF (%) (repetição)	Valores BEHR VF (%)	
P1163	1A-331	0,69	0,69	0,88	
P1163	2A-297	0,50	0,51	0,65	
P1086	2C-317	0,94	0,70	0,83	
P1304	1C-084	0,63	0,69	0,76	
P1304	1B-080	0,58	0,69	0,69	
P1210	1A-556	0,66	0,76	0,79	
P1086	1C-448	0,49	0,57	0,67	
P1086	1A-428	0,57	0,69	0,69	$\pm 0-0,05$
P1159	1C-655	0,48	0,50	0,61	$\pm 0,06-0,10$
P1164	1B-662	0,51	0,57	0,68	$\pm 0,11 >$

Desconhece-se o motivo para esta diferença de resultados, tanto mais que de entre as 5 amostras de fibras que voltaram a conduzir a resultados com diferenças significativas entre métodos (e que se assinalam a vermelho na tabela anterior) destaca-se a amostra 1A-331, com valores exatamente coincidentes entre o obtido no ensaio em série e na sua repetição.

### 8.11. ENSAIO DE ALTERAÇÃO DO TEMPO DE AGITAÇÃO

Nesta fase do estudo, decidiu-se voltar a introduzir algumas alterações ao procedimento aplicado. De forma a tentar optimizá-lo estudou-se a alteração do tempo de agitação no método ML4, de um minuto por lavagem para dois minutos por lavagem (ML5). As duas condições foram aplicadas em três fibras de cores diferentes:

- 1B-779, P1036 Forest green;
- 1B-776, P1382 Foliage green;
- 2A-565, P1063 Panna 114.

Os resultados obtidos resumem-se nas Tabela 22 e 23.

**Tabela 22** – Valores do teor de acabamento obtidos utilizando 1 e 2 minutos de agitação.

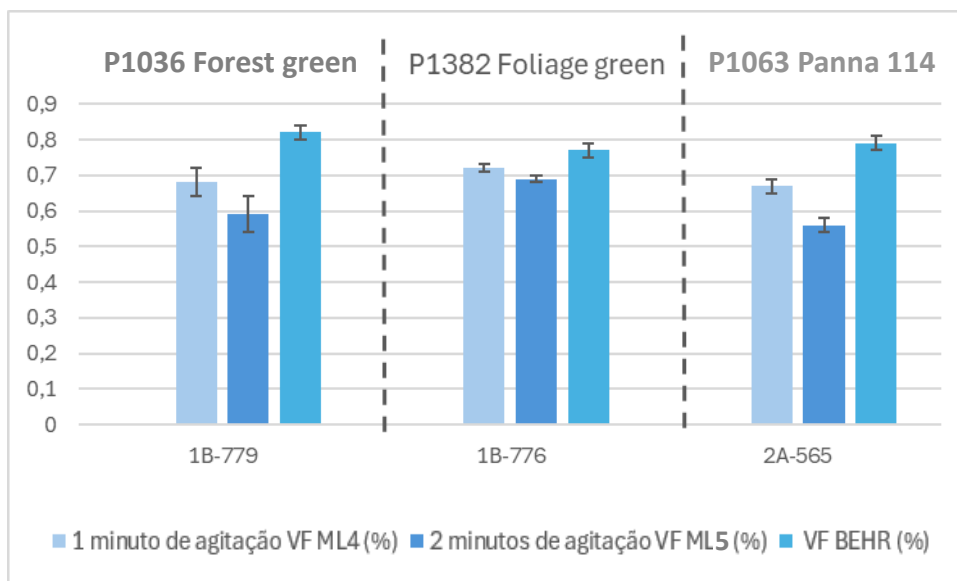
Amostra	1 minuto de agitação VF ML4 (%)	2 minutos de agitação VF ML5 (%)
1B-779 (1)	0,71	0,54
1B-779 (2)	0,64	0,64
1B-776 (1)	0,71	0,68
1B-776 (2)	0,73	0,70
2A-565 (1)	0,65	0,58
2A-565 (2)	0,69	0,54

**Tabela 23** – Valores médios do teor em acabamento obtidos com 1 e 2 minutos de agitação.

Amostra	1 minuto de agitação VF ML4 (%)	2 minutos de agitação VF ML5 (%)	% VF BEHR (%)
1B-779	0,68 ± 0,04	0,59 ± 0,05	0,82 ± 0,02
1B-776	0,72 ± 0,01	0,69 ± 0,01	0,77 ± 0,02
2A-565	0,67 ± 0,02	0,56 ± 0,02	0,79 ± 0,02

De uma forma generalizada podemos constatar, ao observar as tabelas anteriores, que dois minutos de lavagem (ML5) conduzem claramente a piores resultados. De facto, os valores obtidos pela aplicação de ML4 são mais próximos dos valores de referência (BEHR) do que por ML5.

A Figura 24 procura sistematizar os resultados obtidos neste ensaio.



**Figura 24** – Representação gráfica dos valores médios do teor em acabamento do ensaio de alteração do tempo de agitação.

Seria de esperar que um aumento no tempo de agitação resultasse numa maior remoção do acabamento, ou no mínimo, numa remoção semelhante à agitação de 1 minuto, uma vez que tempos mais longos de agitação costumam favorecer o processo de extração. De forma a compreender estes resultados seria necessário realizar um maior número de análises, com o foco exclusivo nos tempos de agitação. Foi decidido não continuar por esta via, dada a duração do período de estágio.

## 8.12. ENSAIO COM AMOSTRA CARDADA

Este ensaio foi realizado como forma de despistar uma dúvida que surgiu ao longo da realização dos restantes ensaios. Esta dúvida consistia na possibilidade de obter melhores resultados com uma amostra previamente cardada. A lógica por detrás desta hipótese

consiste na ideia de a compactação da fibra sem uma cardação prévia poder impedir a remoção total do acabamento. Numa amostra cardada com os filamentos penteados poderia haver uma remoção do acabamento mais eficiente. Os resultados da aplicação do método ML4 à mesma amostra, cardada e não cardada, apresentam-se na Tabela 24.

**Tabela 24** – Valores do teor em acabamento obtidos para uma amostra não cardada e cardada.

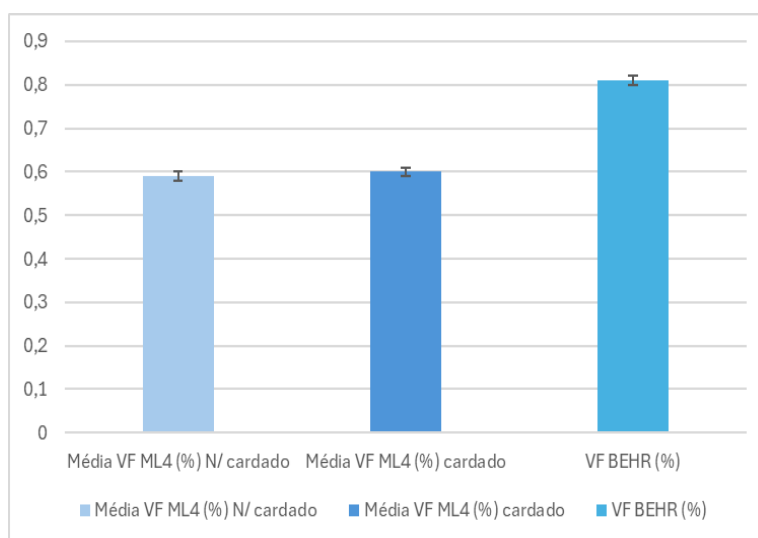
Amostra	VF ML4 (%) N/ cardado	VF ML4 (%) cardado
2C-995 (1)	0,57	0,59
2C-995 (2)	0,59	0,61

Na Tabela 25 apresentam-se os valores médios e desvio padrão obtidos para cada uma das situações acima descritas.

**Tabela 25** – Valores médios do teor em acabamento da amostra não cardada e da amostra cardada.

Amostra	Média VF ML4 (%) N/ cardado	Média VF ML4 (%) cardado	VF BEHR (%)
2C-995	0,59 ± 0,01	0,6 ± 0,01	0,81 ± 0,01

Da análise das tabelas anteriores e da Figura 25 é possível verificar que a diferença entre os valores obtidos pelo método ML4 comparativamente ao método de referência foram praticamente idênticos, independentemente da amostra ter sido ou não cardada. Concluiu-se assim não haver benefício em proceder a uma cardação prévia da fibra. Há ainda que referir que a diferença entre o VF calculado pelo ML4 e por BEHR é bastante considerável.



**Figura 25** – Representação gráfica dos valores médios do teor em acabamento do ensaio com amostra cardada e por cardar.

## **9. Conclusão**

O presente estágio teve como objetivo o desenvolvimento e validação de um método alternativo para a determinação do teor em acabamento de fibras acrílicas pigmentadas, desenvolvendo novos métodos a partir do método BC. Esta metodologia procura substituir o método BEHR, o método atualmente utilizado no laboratório, por uma abordagem mais rápida e eficiente, preservando a confiança nos resultados obtidos.

Apesar das diversas alterações implementadas, os resultados obtidos revelaram-se inconclusivos para a validação do método desenvolvido (ML4). A principal limitação identificada relaciona-se com a falta de repetibilidade. Foram ainda observadas discrepâncias significativas entre os valores obtidos pelos métodos BEHR e ML4, sugerindo a necessidade de ajustes na metodologia para garantir maior precisão dos resultados obtidos.

Embora o ensaio em série tenha apresentado potencial estatístico de equivalência entre os métodos ML4 e BEHR, a variabilidade prática observada impede a validação do novo método.

Ainda assim, o trabalho realizado permitiu identificar possíveis áreas críticas que impactam os resultados, como as condições de secagem, o tipo de solvente utilizado e os parâmetros de agitação. Este trabalho permitiu ainda levantar a hipótese da possível interferência do pigmento presente no acabamento da fibra nos métodos de determinação do teor em acabamento. Para verificar esta hipótese seria necessário ter acesso à constituição das respectivas formulações, a que não tive acesso. Fica, contudo, a hipótese, que poderá ser explorada num estudo futuro.

Desta forma, embora o método alternativo não tenha conseguido ser ainda validado, o trabalho desenvolvido estabelece uma base sólida para a continuação do estudo, apontando direções para otimização e validação futura. O aprimoramento deste método poderá trazer benefícios significativos para a rotina analítica do laboratório, como redução de tempo e custo, contribuindo para o aumento da eficiência no controlo da qualidade das fibras acrílicas pigmentadas.

## 10. Bibliografia

- [1] <https://www.sgicarbon.com/en/company/about-us/sites/>. Site consultado em maio de 2024.
- [2] <https://earth.google.com/web>. Site consultado em junho de 2024.
- [3] Namazi, H. (2017). Polymers in our daily life. In *BioImpacts* (Vol. 7, Issue 2, pp. 73–74). Tabriz University of Medical Sciences.
- [4] Tomka, J. G. (1989). Textile Fibres. *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, 487–510.
- [5] Wypych, G. (2012). Introduction. *Handbook of Polymers*, 1–2.
- [6] Baskan-Bayrak, H., Aliyeva, N., Sorayani Bafqi, M. S., & Okan, B. S. (2023). Classification of waste plastics for dimension-controlled graphene growth on natural mineral substrates in terms of polymer processing and thermal techniques. *Graphene Extraction from Waste: A Sustainable Synthesis Approach for Graphene and Its Derivatives*, 117–149.
- [7] <https://textileengineering.net/properties-manufacturing-and-uses-of-acrylic-fibre/>. Site consultado em maio de 2024
- [8] Von, M., Howard, L.(2004). *Textile Fibers*, major fibers and their properties. In *Dyes, Finishes, and Processes*, William Andrew Inc..
- [9] <https://sewport.com/fabrics-directory/acrylic-fabric>. Site consultado em maio de 2024.
- [10]] <https://www.aksa.com/en/products/what-is-acrylic-fiber-/what-is-acrylic-fiber-/i-56>. Site consultado em maio de 2024.
- [11] <https://www.sarex.com/textile/finishing-auxiliaries>. Site consultado em junho de 2024.
- [12] <https://kiachemical.com/what-are-finishing-auxiliaries/>. Site consultado em junho de 2024.
- [13] Goh, K. L., Aspden, R. M., & Hukins, D. W. L. (2004). Review: Finite element analysis of stress transfer in short-fibre composite materials. *Composites Science and Technology*, 64(9), 1091–1100.
- [14] Naviglio, D., Scarano, P., Ciaravolo, M., & Gallo, M. (2019). *Rapid solid-liquid dynamic extraction (RSLDE): A powerful and greener alternative to the latest solid-liquid extraction techniques*. In *Foods* (Vol. 8, Issue 7). MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute.

- [15] Yu, X., Tu, X., Tao, L., Daddam, J., Li, S., & Hu, F. (2023). Royal Jelly Fatty Acids: Chemical Composition, Extraction, Biological Activity, and Prospect. *Journal of Functional Foods*, 111, 105868.
- [16] Lau, E. v., Gan, S., & Ng, H. K. (2010). Extraction Techniques for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils. *International Journal of Analytical Chemistry*, 1–9.
- [17] Patel, N. K., & Shah, S. N. (2015). Biodiesel from Plant Oils. *Food, Energy, and Water: The Chemistry Connection*, 277–307.
- [18] <https://www.ankom.com/applications/crude-fat-extraction>. Site consultado em junho de 2024.
- [19] <https://www.gerhardt.de/en/know-how/analytical-methods/extraction-methods-in-fat-analysis/>. Site consultado em junho de 2024.
- [20] Kochneva, M., Butusov, L., Bindukov, S., & Ivlev, V. (2019). Soxhlet-Randall method modification for rapid lipid extraction on example of rainbow trout. *Engineering for Rural Development*, 18, 521–525.
- [21] <https://www.tms-lab.com/product/behrlabor-behrotest-randall-extraction-6-positions/>. Site consultado em novembro de 2024