



TIMÓTEO
ALEXANDRE
PESSANE JÚNIOR

DESENVOLVIMENTO PILOTO DE FIBRAS ACRÍLICAS RESISTENTES À CHAMA

Relatório de Estágio do Mestrado em Engenharia
Biológica e Química

ORIENTADOR

Professor Doutor Rui Manuel Marques Antunes

SUPERVISOR

Doutor Engenheiro Rui Manuel Barata Dias

Doutor Engenheiro Paulo Fernando Martins de
Magalhães Correia

Setembro 2019

TIMÓTEO
ALEXANDRE
PESSANE JÚNIOR

**DESENVOLVIMENTO PILOTO DE
FIBRAS ACRÍLICAS RESISTENTES
À CHAMA**

JÚRI

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

Supervisor: Doutor Engenheiro Rui Manuel Barata Dias, SGL Composites, S.A.

Vogal: Mestre Luís Sérgio Henriques Pereira Vale, SGL Composites, S.A.

Dedicado à minha família e amigos.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à minha família por todo o apoio prestado desde sempre.

De seguida, gostaria de agradecer à Administração da *SGL COMPOSITES, S.A.*, por permitir a realização do meu estágio curricular nas suas instalações.

Agradeço à Escola Superior de Tecnologia do Barreiro pela formação que me proporcionou ao longo do curso de Mestrado em Engenharia Biológica e Química.

Ao Engenheiro Rui Manuel Barata Dias pela total disponibilidade, bem como orientação e apoio que me concedeu sempre que precisei.

Ao Engenheiro Paulo Fernando Martins de Magalhães Correia pela total disponibilidade e pelo apoio que me concedeu sempre que precisei.

Ao Chefe do Laboratório, Mestre Luís Vale, agradeço pela ajuda e apoio, bem como pela disponibilização dos meios necessários para a realização deste estágio sempre que solicitei.

De seguida, queria agradecer a todos os funcionários da *SGL COMPOSITES, S.A.*, em particular aos funcionários da Instalação Piloto e do Laboratório de Análises Físicas e Químicas, por todo o auxílio prestado durante a realização do meu estágio.

Resumo

As fibras acrílicas estão entre as fibras sintéticas mais usadas pelo homem na indústria têxtil. Contudo, elas são suscetíveis a arderem e o fogo se dispersa facilmente, representando desta forma um perigo para os consumidores deste tipo de fibra. Como consequência, vários estudos têm sido realizados com o intuito de desenvolver métodos para aumentar a resistência das fibras acrílicas à chamas ou ao fogo. A presente dissertação descreve o trabalho que foi realizado durante o estágio curricular nas instalações da *SGL COMPOSITES, S.A.* Este trabalho teve como objetivo desenvolver fibras acrílicas com características retardantes de chama para aplicações em artigos têxteis.

Para o desenvolvimento piloto de fibras acrílicas com resistência à chama, foram realizados testes de solubilidade, foram produzidos xaropes, fibras de bancada e fibras produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto.

Os xaropes foram produzidos a partir de quatro formas diferentes: o primeiro xarope foi produzido a partir da mistura de poliacrilonitrilo (PAN) com um polímero retardante de chama (polímero X); o segundo xarope foi produzido a partir da mistura de PAN com um comonomero do polímero X; o terceiro xarope foi produzido a partir da mistura de PAN com polímero X e mais um aditivo retardante de chama; e o quarto xarope foi produzido a partir da mistura de PAN com um comonomero do polímero X e mais um aditivo retardante de chama.

O desempenho das fibras de bancada, bem como as fibras de máquinas foram avaliados através da mediação do índice de limite de oxigênio, tendo-se obtido valores de *LOI* superiores a 25%. Foram ainda realizadas análises térmicas, mais precisamente, calorimetria diferencial de varrimento (*DSC*) e também foram feitos estudos de microscopia eletrônica de varrimento (*SEM*) as fibras.

Os resultados mostraram que o polímero X tem excelentes características retardadoras de chama ou fogo, e que este polímero é promissor no que concerne ao tratamento de fibras acrílicas com o intuito de as tornarem resistentes ao fogo.

PALAVRAS-CHAVE: Polímeros, Fibras Acrílicas, Retardantes de Chama, *LOI*, *SEM*.

Abstract

Acrylic fibers are among the most commonly used synthetic fibers in the textile industry. However, they are susceptible to burning and the fire disperses easily, thus presenting a danger to consumers of this type of fiber. As a result, several studies have been done to develop methods to increase flame or fire resistance of acrylic fibers. This dissertation describes the work that was done during the curricular internship at the facilities of SGL Composites. This work aimed to develop flame retardant acrylic fibers for textile applications.

For the development of pilot flame retardant acrylic fibers, solubility tests were performed, dopes were produced, simple fibers and fibers produced in the pilot plant extrusion machine were made.

The dopes were made in four different ways: the first dope was made by mixing polyacrylonitrile (PAN) with a flame retardant polymer (polymer X); the second dope was made by mixing PAN with a comonomer of polymer X; the third dope was made from the mixture of PAN with polymer X and a further flame retardant additive; and the fourth dope was made by mixing PAN with a polymer X comonomer and a further flame retardant additive.

The performance of the simple fibers as well as machine fibers were evaluated by means of limiting oxygen index were values superiors to 25% of *LOI* were obtained. Thermal analyzes were also performed, more precisely, differential scanning calorimetry (*DSC*) and also scanning electron microscopy (*SEM*) studies were performed on the fibers.

The results showed that the polymer X has excellent flame or fire retardant characteristics, and that this polymer is promising for treating acrylic fibers to make them fire resistant.

KEYWORDS: *Polymers, Acrylic Fibers, Flame Retardants, LOI, SEM.*

Índice geral

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. SGL COMPOSITES, S.A.	1
1.2. Instalação fabril	2
1.3. Descrição das áreas produtivas da SGL Composites, S.A.	3
1.3.1. Área de polimerização contínua (<i>CP</i>).....	3
1.3.2. Área de Preparação de Xarope (<i>DP</i>).....	3
1.3.3. Área de extrusão – Spinning (<i>SP</i>).....	3
1.3.4. Área de corte e embalagem (<i>CB</i>).....	4
1.3.5. Área de Conversão de Cabo – Tow to Top (<i>TT</i>).....	5
1.3.6. Área de Recuperação de Solventes (<i>SR</i>).....	5
1.3.7. Área de Utilidade (<i>UT</i>).....	5
1.4. Polímeros	5
1.5. Fibras	8
1.6. Retardadores de fogo ou chama	8
1.6.1. Retardadores de fogo ou chama em fibras acrílicas.....	10
1.7. Objetivo do trabalho	12
1.7.1. Índice Limite de Oxigénio (<i>Limiting Oxygen Index, LOI</i>).....	12
1.7.2. Microscópio Eletrónico de Varrimento (<i>SEM</i>).....	13
1.7.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>FTIR</i>).....	14
1.7.4. Calorimetria Diferencial de Varrimento (<i>DSC</i>).....	15
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	17
2.1. Teste de solubilidade de polímero em DMAc.....	17
2.2. Preparação do xarope.....	17
2.3. Análise por Microscopia Ótica.....	17
2.4. Análise de <i>LOI</i>	18
2.5. Análise de <i>SEM</i>	19
2.6. Análise de <i>FTIR</i>	20
2.7. Análise de <i>DSC</i>	21
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
3.1. Análise do xarope	23
3.2. Fibras de bancada	24
3.2.1. Teste de <i>LOI</i>	24
3.2.2. Análise de <i>SEM</i>	25

3.2.3. Análise de <i>FTIR</i>	27
3.2.4. Análise de <i>DSC</i>	28
3.3. Fibras produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%	30
3.3.1. Teste de <i>LOI</i>	30
3.3.2. Análise de <i>SEM</i>	30
3.3.3. Análise de <i>FTIR</i>	33
3.3.4. Análise de <i>DSC</i>	33
3.4. Fibras produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto – percentagens mássicas do polímero X a 30, 35, 40, 45 e 50%	35
3.4.1. Teste de <i>LOI</i>	35
3.4.2. Análise de <i>SEM</i>	36
3.4.3. Análise de <i>FTIR</i>	40
3.4.4. Análise de <i>DSC</i>	40
4. CONCLUSÕES	43
5. PERSPETIVAS DE TRABALHO FUTURO	45
6. BIBLIOGRAFIA	47
ANEXO A	A1
A. Protocolos dos procedimentos realizados	A1
A.1. Análise de <i>LOI</i>	A1
A.1.1. Preparação da amostra	A1
A.1.2. Análise da amostra	A1
A.2. Análise de <i>FTIR</i>	A2
A.3. Análise de <i>DSC</i>	A2

Índice de figuras

<i>Figura 1</i> - Termoplásticos – tijolos de lego, produzidos a partir de acrilonitrilo butadieno e estireno (à esquerda); Termofixos – bolas de bilhares, produzidas a partir da resina fenólica (no centro); Elastómeros (borrachas) – elásticos para prender dinheiro, papéis, etc., produzidos a partir de borracha natural (à direita).....	8
<i>Figura 2</i> - Representação esquemática do equipamento de LOI (adaptado de [50]).....	13
<i>Figura 3</i> - Representação esquemática do equipamento de SEM (adaptado de [54]).....	14
<i>Figura 4</i> - Representação do funcionamento do espectrómetro de FTIR (adaptado de [51])..	15
<i>Figura 5</i> - Representação esquemática de um aparelho típico de DSC (adaptado de [60]).....	16
<i>Figura 6</i> - Foto do equipamento de microscopia ótica.....	18
<i>Figura 7</i> - Foto do equipamento de LOI.....	19
<i>Figura 8</i> - Foto do equipamento de SEM.....	20
<i>Figura 9</i> - Foto do equipamento de FTIR.....	20
<i>Figura 10</i> - Foto do equipamento de DSC.....	21
<i>Figura 11</i> - Imagem microscópica do xarope com percentagem mássica do polímero X a 5%, 10%, 15% e 20%.....	24
<i>Figura 12</i> - Imagem de corte transversal da amostra produzida só com o polímero L3 (fibra sem tratamento), amostra 1, amostra 2 e amostra 3. Fibras de bancada – percentagens mássicas do polímero X a 10%, 15% e 20%.....	26
<i>Figura 13</i> - Imagem de perfil da amostra produzida só com o polímero L3 (fibra sem tratamento), amostra 1, amostra 2 e amostra 3. Fibras de bancada – percentagens mássicas do polímero X a 10%, 15% e 20%.....	27
<i>Figura 14</i> – Espectro de FTIR das fibras de bancada – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%.....	28
<i>Figura 15</i> – Representação gráfica das curvas de DSC das fibras de bancada – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%.....	29
<i>Figura 16</i> - Imagem de corte transversal da amostra produzida só com o polímero L3 (fibra sem tratamento ou modificação), amostra 4, amostra 5 e amostra 6. Fibras da máquina de extrusão da instalação piloto – percentagens mássicas do polímero X a 10%, 15% e 20%.....	30
<i>Figura 17</i> - Imagem de perfil da amostra produzida só com o polímero L3 (fibra sem tratamento), amostra 4, amostra 5 e amostra 6 – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%.....	32
<i>Figura 18</i> - Espectro de FTIR das fibras da máquina de extrusão da instalação piloto – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%.....	33

Figura 19 - Representação gráfica das curvas do DSC das fibras acrílicas retardantes à chama produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%.....34

Figura 20 - Imagem de corte transversal da amostra produzida só com o polímero L3 (fibra sem tratamento), amostra 7, amostra 8, amostra 9, amostra 10 e amostra 11 – percentagens mássicas do polímero X a 30, 35, 40, 45 e 50%.....37

Figura 21 - Imagem de perfil da amostra produzida só com o polímero L3 (fibra sem tratamento), amostra 7, amostra 8, amostra 9, amostra 10 e amostra 11 – percentagens mássicas do polímero X a 30, 35, 40, 45 e 50%.....39

Figura 22 - Espectro de FTIR das fibras da máquina de extrusão da instalação piloto – percentagens mássicas do polímero X a 30, 35, 40, 45 e 50%.....40

Figura 23 - Representação gráfica das curvas do DSC das fibras acrílicas retardantes à chama produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto – percentagens mássicas do polímero X a 30, 35, 40, 45 e 50%.....41

Índice de tabelas

<i>Tabela 1</i> - Resultados de LOI das fibras acrílicas de bancada – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%.....	25
<i>Tabela 2</i> - Resultados do DSC das fibras acrílicas de bancada – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%.....	29
<i>Tabela 3</i> - Resultados de LOI das fibras acrílicas retardantes à chama produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%.....	30
<i>Tabela 4</i> - Resultados do DSC das fibras acrílicas retardantes à chama produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%.....	34
<i>Tabela 5</i> - Resultados de LOI das fibras acrílicas retardantes à chama produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto – percentagens mássicas do polímero X a 30, 35, 40, 45 e 50%.....	35
<i>Tabela 6</i> - Resultados do DSC das fibras acrílicas retardantes à chama produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto – percentagens mássicas do polímero X a 30, 35, 40, 45 e 50%.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

CEE – Comunidade Económica Europeia

CP – Área de Polimerização Contínua

CR – Dimetilacetamida

CSTR – Reator Contínuo de Tanque Agitado

CUF – Companhia União Fabril

DMAc – Dimetilacetamida

DP – Área de preparação do xarope

DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento

Dtex – Decitex, unidade de densidade linear ou finura de filamentos da fibra

EPDM – Monómeros de etileno propileno dieno

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

L3 – Polímero poliacrilonitrilo

PAN – Poliacrilonitrilo

PVC – Policloreto de vinil

RW – Água Reciclada

SBR – Borracha de butadieno estireno

SEM – Microscópio Eletrónico de Varrimento

SGL – Sigri and Great Lakes

SPM – Máquina de Spinning

SR – Recuperação de Solvente

TM – Cuba de lavagem

TMD – Cuba de gel dyeing

TMF – Cuba de acabamento

TT – Tow to Top

UT – Utilidades

1. INTRODUÇÃO

1.1. SGL COMPOSITES, S.A.

A FISIFE - Fibras Sintéticas de Portugal, S.A., foi fundada em setembro de 1973 a partir da união entre a CUF e as empresas japonesas *Mitsubishi Rayon Co.* e a *Mitsubishi Corporation*. O vínculo entre estas empresas tinha como desígnio associar o conhecimento, e a experiência industrial e têxtil portuguesa com a tecnologia de produção de fibras sintéticas e a experiência internacional dos parceiros japoneses. [1]

A unidade fabril foi inaugurada em novembro de 1976, dispondo de 12 500 ton/ano nos tipos básicos de rama e cabo acrílico. Em 1980, a capacidade da instalação foi ampliada para 23 000 ton/ano, em resposta ao crescimento do mercado nacional e em antecipação à entrada de Portugal na CEE. [1]

Em 1989, a capacidade da instalação foi novamente ampliada, passando das 23 000 ton/ano em 1980, para 36 000 ton/ano, um aumento de produção que já concede uma certa margem de manobra comercial.

Após vários anos de investigação e a realização de inúmeras experiências com vários tipos de fibras, a FISIFE, concebeu em 1995 um novo produto - a fibra preta, pigmentada na massa com negro de fumo. Esta fibra foi posteriormente comercializada e batizada por *Black Fisivon*. [1]

Mediante um processo contínuo de injeção de capital e a realização de alguns investimentos a fábrica, em 2003, a capacidade produtiva da mesma alcança 56 000 ton/ano.

Em 2005, a Fisife iniciou o desenvolvimento de precursor de fibra de carbono em colaboração com o grupo *SGL* como potencial cliente. A relação evolui para a integração completa da Fisife pela *SGL* em 2012, com o objetivo de se tornar produtor exclusivo de precursor para o grupo. Para este fim, uma das máquinas de extrusão de fibra têxtil foi modificada para a produção de precursor de fibra de carbono, prevendo-se num futuro próximo a extensão a mais máquinas.

Em novembro de 2018, com o processo de *rebranding* do grupo *SGL*, a FISIFE S.A., passa a chamar-se *SGL Composites, S.A.*

Atualmente a *SGL Composites, S.A.*, é uma empresa que produz precursores de fibra de carbono e fibras acrílicas especiais, designadamente as fibras pré-tintas, funcionais e para aplicações técnicas.

A *SGL Composites, S.A.*, opera nos mercados a nível mundial, sendo que grande parte das suas fibras produzidas são exportadas (99% da produção). [1]

1.2. Instalação fabril

A SGL Composites, S.A., está organizada em diversas áreas fabris e compreende diversos processos para a produção de fibras acrílicas. A unidade fabril é constituída pelas seguintes áreas:

Polimerização Contínua

- Área de polimerização contínua (CP)
- Parque de Silos (PS)

Produção de Produtos Intermediários

- Área de Preparação de Xarope (DP)
- Área de extrusão – *Spinning* (SP)
- Cozinha de cores

Produção de Produtos Acabados

- Área de corte e embalagem (CB)
- Área de Conversão de Cabo – *Tow to Top* (TT)

Solventes e Utilidades

- Área de Recuperação de Solventes (SR)
- Parque de Tanques (TF)
- Área de Utilidade (UT)

Instalação Piloto (IP)

- Instalação Piloto 1
- Instalação Piloto 2

Laboratório (LAB)

- Ensaio Químicos
- Ensaio Físicos
- Laboratórios de Área – Apoio à Produção
- Controlo e Reprodução de Cores

Manutenção

- Manutenção Elétrica e Instrumentação
- Manutenção Mecânica (MM)

Armazéns

- Armazém de Produtos de Acabados (APA)
- Armazém de Peças de Reserva (APR)

1.3. Descrição das áreas produtivas da SGL Composites, S.A.

1.3.1. Área de polimerização contínua (CP)

A área de polimerização contínua é responsável pela realização da reação de polimerização e pela realização das operações de separação, filtração, lavagem, peletização, secagem e moagem do polímero. A reação de polimerização é conduzida em meio aquoso, utilizando o Acrilonitrilo (AN) e o Acetato de Vinilo (AV) como comonomeros.

Há quatro reatores de polimerização *CSTR*, equipados com camisa de arrefecimento. A suspensão aquosa transborda por uma tubagem de descarga para uma conduta de recolha “*Direct Slurry Feed*”. Em seguida a suspensão do polímero é filtrada e lavada recorrendo a um filtro rotativo de vácuo. O filtrado e as águas de lavagem são posteriormente encaminhadas para uma coluna de destilação – coluna de “*Monomer Stripping*”, onde se efetua a remoção dos monómeros remanescentes. O bolo de filtração (polímero húmido) é de seguida enviado para um peletizador depois de removido do filtro rotativo de vácuo. No peletizador, ocorre a formação de pellets (peletização), que são depositos com um distribuidor oscilante num tapete de secagem. Por fim, procede-se à operação de moagem dos pellets secos, num moinho de martelos e ao transporte pneumático do polímero em pó para os silos de armazenagem B, C, D e E, localizados na Área *PS*. [1]

1.3.2. Área de Preparação de Xarope (DP)

Na Área *DP* é produzido o Xarope Brilhante (têxtil), sendo este em seguida sujeito a extrusão na Área *SP*, nas *SPM* 1-9, para obtenção de fibra acrílica. O xarope é produzido a partir da dissolução do polímero na forma de pó no solvente dimetilacetamida. Por sua vez o xarope, o polímero e a dimetilacetamida provenientes de operações de purga e de lavagens ao longo de todo o processo são recuperados, produzindo-se a partir deles um outro xarope, Xarope Regenerado, posteriormente incorporado nas produções de fibra escura.

Na Área *DP* são ainda preparadas suspensões de TiO_2 (deslustrante), negro de fumo (pigmento para a fibra preta pigmentada) e dispersões de pigmentos. Estas preparações são posteriormente adicionadas na alimentação de Xarope Brilhante às máquinas de *spinning*. [1]

1.3.3. Área de extrusão – Spinning (SP)

Na Área *SP* (*Spinning*), a fibra acrílica é fabricada por extrusão de uma solução de polímero acrílico em solvente *CR* proveniente da Área *DP*.

Na Área de extrusão, o xarope é aquecido em permutadores de calor, sendo em seguida distribuído quente para cada uma das máquinas de *spinning*. Após esta operação, pode-se produzir fibra mate ou fibra pigmentada. Para a produção de fibras mate, injeta-se uma suspensão de dióxido de titânio, enquanto que para a produção de fibras pigmentadas, injeta-se uma dispersão de pigmentos.

O xarope é doseado por (um máximo de) vinte e quatro bombas de carretos, enviando, cada uma, xarope a um caudal constante através dos *candles* até aos *spinnerets*. Estes são compostos por várias dezenas de milhar de orifícios, e estão imersos numa cuba dupla de coagulação contendo uma solução aquosa de dimetilacetamida em recirculação. A passagem do xarope pelos *spinnerets* provoca coagulação do mesmo, e o excesso da solução da coagulação é encaminhada para a Área SR. [1]

A fibra é de seguida estirada e lavada numa série de banhos de água quente; num deles podem aplicar-se corantes para tingimento em linha (processo “*Gel-Dyeing*”). No último banho a fibra recebe uma emulsão de acabamento (amaciadores, anti estáticos e lubrificantes) para proteger a fibra e facilitar o seu manuseio e processamento. De seguida a fibra é seca sobre rolos aquecidos com vapor, frisada e encaminhada para a área de corte e embalagem.

1.3.4. Área de corte e embalagem (CB)

Na Área de Corte e Embalagem (*CB – Cut & Bale*) é feita a recolha em contentores contendo entre 275 kg e 300 kg de fibra produzida da Área SP. Em seguida a fibra é recozida em autoclave com vapor saturado para relaxar as tensões internas, abrir a estrutura e permitir o tingimento posterior. Após o processo de recozimento as fibras podem ser encaminhadas para o setor de cabo ou rama. Caso sejam enviadas para o setor de cabo, estas são embaladas em fardos contendo cerca de 550 kg.

As unidades obtidas após a prensagem são revestidas com capas de ráfia e fixadas por arames de aço ou cintas de polipropileno, formando os fardos que são pesados e etiquetados para seguirem para armazém.

O cabo proveniente da Área SP, produzido com as condições de fibras técnicas é recolhido em contentores. Estes contentores vão aguardar um tempo de espera para arrefecer antes do corte. Durante o corte, o cabo é alimentado diretamente ao cortador com rodas específicas para os cortes de 4 a 8 mm, sendo embalada em sacos de peso variável, desde 1 kg a 15 kg, consoante o pedido do cliente e posteriormente embalados em caixas.

O precursor de fibra oxidada (L98) é recolhido diretamente em caixas de cartão, previamente identificadas como produto intermédio. Quando o volume está completo, são retiradas do enchimento e colocadas as tampas de cartão e as etiquetas de produto final. [1]

1.3.5. Área de Conversão de Cabo – Tow to Top (TT)

O cabo derivado dos contentores ou fardos (Área CB) que estabelece o tipo de produto final consoante a sua aplicação futura pela indústria têxtil pode ser processado na Área TT. Com vista a preparar a fibra para futuras transformações, o cabo derivado dos contentores ou fardos é transformado em mecha penteada de filamentos descontínuos “Top” por rebentamento num equipamento denominado conversor.

Após a operação de rebentamento a fibra sofre uma operação de frisagem e, de acordo com o tipo de “Top” que se pretende obter, poderá sofrer um recozimento em contínuo num relaxador acoplado. [1]

1.3.6. Área de Recuperação de Solventes (SR)

Na área SR realizam-se duas operações que viabilizam a recuperação do solvente (dimetilacetamida) e água utilizados no processo produtivo, com a qualidade necessária para a produção de fibra acrílicas. Tais operações consistem na separação do solvente da água, produção de solvente e remoção de sólidos acumulados no processo. Nesta área são realizados processos diferentes: processo SR e processo SM.

No processo SR, a solução de dimetilacetamida (DMAc) é separada da água e dos restantes produtos em solução por destilação e evaporação. A solução de DMAc e a água são recuperados para serem reutilizados na DP e SP. [1]

1.3.7. Área de Utilidade (UT)

Na instalação fabril existem três circuitos de água de refrigeração, nomeadamente, o circuito de TW, TW-A e TW-B.

O circuito de água de refrigeração TW estende-se pelos diversos pontos onde é necessário remover calor nas Áreas SR, CP e UT.

O circuito de água de refrigeração TW-A é utilizado na Área SP para arrefecer os permutadores de 55CR, permutadores do circuito de LW e é também usado para arrefecer a recirculação das cubas TMD e TM4.

O circuito de água de refrigeração TW-B permite abastecer a totalidade da Área CB e alguns equipamentos da Área SP. [1]

1.4. Polímeros

Há milhares de anos que os nossos ancestrais utilizam matérias produzidos à base de polímeros. Contudo, não foi até meados do século XX, que se começou a assimilar a

essência dos polímeros. [3] A compreensão da natureza dos polímeros desencadeou um conjunto de prerrogativas para a humanidade que até os mais cétricos não agouravam.

A palavra polímeros deriva da junção de duas palavras da língua grega; poli significa “muitas” e meros significa “partes,” ou por outra, “muitas partes.” [4] Os materiais poliméricos são constituídos por macromoléculas que têm em média um peso molecular que varia entre 10.000 a mais de 1.000.000 g/mol, ligados mutuamente quimicamente de modo a formar um sólido. [5, 6]

Os polímeros podem ser produzidos de forma natural, ou de forma artificial (polímeros sintéticos) por um tipo de reação química denominada por polimerização. Existem dois tipos principais de reações de polimerização:

- **Polimerização por adição** – neste tipo de reação, o monómero A sofre reação de polimerização, originando um polímero A sem que ocorra formação de um subproduto. Isto é, $\text{monómero A} \rightarrow \text{polímero A}$. As reações de polimerização por adição originam polímeros termoplásticos (por exemplo, polietileno).
- **Polimerização por condensação** – no caso da polimerização por condensação, dois ou mais monómeros reagem para formar um polímero e um subproduto (geralmente água). Isto é, $\text{monómero A} + \text{monómero B} \rightarrow \text{polímero C} + \text{subproduto}$. As reações de polimerização por condensação podem originar polímeros termoplásticos ou termofixos (por exemplo, politereftalato de etileno ou epóxis, respetivamente). [7, 8, 9]

Como consequência da vasta variedade de polímeros, tanto naturais como sintéticos, que fazem parte do nosso quotidiano, separou-se ou agrupou-se os mesmos em grupos ou classes consoante as suas características, de modo a poderem ser facilmente identificados. Uma das formas de identificação de um determinado tipo de polímero, é através da sua estrutura molecular.

a) Polímeros Lineares

Os polímeros lineares são polímeros que apresentam cadeias longas flexíveis, onde as unidades de monómeros se encontram ligadas ponta a ponta em cadeias únicas. O polímero poliestireno apresenta este tipo de estrutura molecular.

b) Polímeros Ramificados

Polímeros Ramificados são polímeros que apresentam cadeias de ramificações laterais ligadas às cadeias principais. Este tipo de polímero apresenta baixa densidade, uma vez que, a formação de ramificações laterais reduz a eficiência de compactação da cadeia do polímero. Os polímeros dendrímeros são exemplos de polímeros que apresentam este tipo de estrutura molecular.

c) Polímeros com ligações cruzadas

Polímeros com ligações cruzadas são polímeros que apresentam cadeias lineares adjacentes ligadas umas às outras em inúmeras posições por meio de ligações covalentes. Exemplo de um polímero que apresenta este tipo de estrutura molecular é o copolímero acetato vinilo e etileno (EVA).

d) Polímeros em rede

Polímeros em rede são polímeros que formam redes tridimensionais a partir de unidades de monómeros funcionais que dispõem de pelo menos três ligações covalentes ativas. Resinas de fenol formaldeído e os materiais epóxi são alguns dos polímeros que apresentam este tipo de estrutura. [10, 11, 12]

Para além da classificação de polímeros através de suas estruturas moleculares (descrita de maneira sucinta anteriormente), outra forma de classificar um polímero de entre as inúmeras formas ou métodos existentes, é através do seu comportamento térmico e mecânico.

- **Polímeros termoplásticos** – são polímeros que fundem e amolecem quando aquecidos. Este tipo de polímeros são facilmente recicláveis, e podem apresentar uma estrutura cristalina ou amorfa. O polietileno é um exemplo deste tipo de polímeros.
- **Polímeros termofixos ou termoendurecíveis** – são polímeros que não se fundem ou amolecem quando aquecidos, contudo, iniciam um processo de decomposição. Os polímeros termofixos são difíceis de serem reciclados e geralmente são mais rígidos comparativamente aos polímeros termoplásticos, todavia, são mais quebradiços. O poliuretano é um exemplo deste tipo de polímeros.
- **Elastômeros (borrachas)** – são polímeros que apresentam uma deformação elástica superior a 200%. Elastômeros (ou borrachas), podem ser termofixos ou termoplásticos. A borracha natural é um exemplo deste tipo de polímeros. [5]

Alguns exemplos de objetos produzidos a partir de polímeros termoplásticos, termofixos e elastômeros, podem ser observados na *figura 1*.

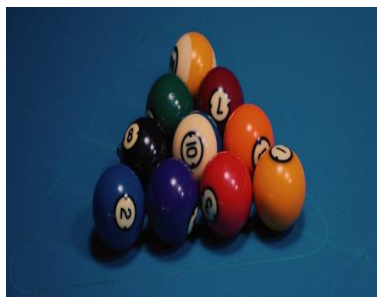


Figura 1 - Termoplásticos – tijolos de lego, produzidos a partir de acrilonitrilo butadieno e estireno (à esquerda); Termofixos – bolas de bilhares, produzidas a partir da resina fenólica (no centro); Elastómeros (borracha) – elásticos para prender dinheiro, papéis etc., produzidos a partir de borracha natural (à direita). [13, 14, 61]

1.5. Fibras

Fibra é uma classe de material de filamentos contínuos ou alongados, idênticos a um pedaço de fio ou semelhantes a um fio de cabelo. [16] As fibras podem ser naturais, sintéticas e artificiais.

Fibras naturais são fibras concebidas pelo meio ambiente. Elas podem ser encontradas em plantas (sisal – planta responsável pela produção de fibras com alta capacidade de alongamento, resistentes etc., usadas maioritariamente na indústria de cordoaria); em sementes de plantas (algodão – fibra proveniente das cápsulas de sementes da planta pertencente à família *Malvaceae*. O algodão é a base de matéria-prima para a produção de produtos têxteis, produtos químicos, etc.); em animais (lã – fibra derivada do pelo da ovelha. A lã é muito usada na indústria têxtil devido a sua excelente qualidade estética, elasticidade etc.); e também podem ser encontradas em minerais (amianto ou asbesto – grupo de minerais naturais que formam fibras longas e finas quando cristalizam. Os produtos produzidos a partir da fibra do amianto ou asbesto possuem alta resistência ao calor, chama, grande flexibilidade etc. Porém, o amianto é uma substância cancerígena, e inclusive foi banido em vários países). [16, 17, 18, 19]

Fibras sintéticas são fibras produzidas a partir de processos industriais, ou através de polímeros derivados de sínteses químicas. Fibras sintéticas são utilizadas na indústria alimentar, automóvel, aeronáutica etc., sendo que grande parte destas são empregadas na indústria têxtil. [20] As fibras de nylon, poliéster e as acrílicas são as fibras sintéticas que dominam este mercado. [21]

Fibras artificiais são fibras criadas a partir do processamento de polímeros naturais ou da sua combinação com polímeros derivados de sínteses químicas. A fibra viscose (fibra produzida a partir da celulose) é um exemplo deste tipo de fibra.

Viscose, inicialmente conhecido como seda artificial foi a primeira fibra artificial a ser criada pelo homem. Esta fibra é atualmente muito prestigiada na indústria têxtil, mobiliária etc., devido a sua versatilidade e semelhança de propriedades e características com a seda e o algodão. [22]

1.6. Retardadores de fogo ou chama

Há décadas que a indústria têxtil, por motivos de segurança, vem despendendo recursos em pesquisas e investigações na procura de substâncias que confirmam resistência à chama ou que pelo menos dificultam a sua propagação. A esses tipos de substâncias ou produtos químicos que apresentam essas características, dá-se o nome de retardadores de fogo ou chama.

Retardadores de fogo ou chama são substâncias químicas ou produtos químicos que interferem com a química e a física da combustão de um material, de modo a alterar a inflamabilidade do mesmo, dificultando a ignição e ou reduzindo a velocidade de propagação da chama pela superfície [23]. As substâncias retardadoras de chama podem ser empregues em eletrodomésticos, equipamentos elétricos, materiais celulósicos e têxteis, e também podem ser usadas para cobrir a superfície interna de aços. [23, 24, 25]

Há vários tipos de compostos químicos suscetíveis de serem utilizados como retardadores de chama, contudo, compostos orgânicos halogenados, compostos à base de azoto, compostos de fósforo e sais inorgânicos, pertencem aos grupos principais de produtos químicos mais usados. [24, 26]

No que concerne ao ambiente industrial, as substâncias responsáveis pelo retardamento de chama, podem ser classificadas em compostos aditivos e compostos reativos:

- **Compostos aditivos** – são compostos que alteram as características do material final sem reagir quimicamente com o polímero original. Os aditivos são misturados com o polímero durante a fase do seu processamento. Deve frisar-se que os compostos aditivos devem ser facilmente processáveis com o polímero, e não devem criar problemas ambientais em termos de reciclagem ou eliminação.
- **Compostos reativos** – ao contrário dos compostos aditivos, os compostos reativos modificam as características de um determinado polímero reagindo quimicamente com mesmo. Este grupo de compostos são introduzidos no processamento, justamente na fase da polimerização, de modo a integrarem-se na estrutura da rede molecular do polímero. [27, 28, 29, 30]

Tanto os compostos aditivos, como reativos, podem retardar a disseminação da chama de acordo com um ou mais dos quatro seguintes mecanismos:

- I. Restringindo o acesso de oxigénio ao polímero,
 - II. Reagindo, decompondo ou alterando o estado do polímero, conseqüentemente, absorvendo o calor,
 - III. Produzindo elevados volumes de gases incombustíveis, que posteriormente, dificultam a renovação de ar,
 - IV. Interferindo quimicamente com o mecanismo de propagação da chama ou do fogo.
- [15]

Deve salientar-se que a eficiência no retardamento da disseminação da chama de acordo com esses quatro mecanismos, é de certa maneira inerente ao método de tratamento usado num determinado material. Ou seja, um estudo minucioso deve ser realizado ao material, de modo a se saber qual será o método de tratamento que trará um resultado esperado e satisfatório. Existem quatro métodos de tratamento:

- Impregnação – O processo de impregnação baseia-se na introdução do material a ser tratado num solvente no qual, o produto químico retardador de fogo ou chama está dissolvido ou disperso. Deve salientar-se que o material a ser tratado é impregnado até este ficar saturado e que o solvente utilizado na maioria dos casos é a água.
- Impregnação por pressão – A impregnação por pressão retardadora de fogo ou chama é usada para tratamento de matérias relativamente densos ou não absorventes.
- Alterações químicas – Este tipo de tratamento consiste na adição de compostos ou elementos químicos ao produto final, com o objetivo de alterar a sua estrutura química, e conseqüentemente, as características de queima do mesmo. Este tratamento é mais eficaz em fibras sintéticas e materiais plásticos, isso porque, as fibras e os materiais plásticos são mais fáceis de processar – uma vez que foram produzidos pelo homem – e há mais opções para as modificar.
- Revestimento – O processo de revestimento consiste em revestir o material a ser tratado com um elemento ou substância retardadora de chama ou fogo. O revestimento pode ser aplicado em qualquer etapa do processo de fabricação do material. [23, 31, 32]

1.6.1. Retardadores de fogo ou chama em fibras acrílicas

As fibras acrílicas resistentes ao fogo ou à chama, também conhecidas como fibras modacrílicas, são umas das mais preponderantes fibras sintéticas no ramo têxtil (embora sejam consumidas em menores percentagens em comparação com outras fibras sintéticas).

As fibras modacrílicas são produzidas através da reação de copolimerização do monómero acrilonitrilo com os monómeros de cloreto de vinilo, brometo de vinilo e cloreto de vinilideno. [33, 34] As fibras modacrílicas possuem no mínimo 35% e no máximo 85% em peso de unidades de acrilonitrilo, e fundem entre 180 a 185 °C, embora quando atingem os 150 °C, adquiram um tom amarelado.

O processo de extrusão das fibras acrílicas é efetuado na maioria das vezes por via húmida. [35]

As suas excelentes propriedades no que concerne a elasticidade, resistência à radiação UV, fungos e bactérias, fazem desta fibra um material perfeito para a produção de têxteis com excelentes propriedades de isolamento térmico. [36, 37] Contudo, estas fibras ardem e a chama propaga-se com muita facilidade, sendo este um atributo indesejável para produtos têxteis. Para além das desvantagens já mencionadas, as fibras acrílicas quando em combustão, libertam cianeto de hidrogénio (gás tóxico) [38]. Por esse motivo, fábricas responsáveis pela produção de fibras acrílicas têm dedicado enormes esforços com o desígnio de desenvolver produtos eficientes capazes de reduzir a inflamabilidade destas fibras.

Genericamente, as fibras com valores de índice limite de oxigênio ou *LOI* (*limited oxygen index*) inferiores a 25% são inflamáveis (fibras acrílicas têm um *LOI* entre 18-20%), ao passo que fibras com valores de *LOI* entre 25-28% são retardadoras de chama, sendo que as fibras que têm um *LOI* superior a 28% são resistentes à chamas. [39, 40]

Uma das formas de aumentar a resistência das fibras acrílicas à chama ou ao fogo consiste em adicionar:

➤ **Polímeros que contêm fósforo**

A incorporação de polímeros aditivos à base de fósforo tais como, poli [(dimetil(acrilóiloxi)metil fosfonato)] (*PDAP*), e poli [(dietil-2-(metacrilóiloxi)-etilfosfato)] (*PDMP*) em frações mássicas de 14 a 26% e de 10 a 36%, respetivamente, numa mistura de poliacrilonitrilo (*PAN*) com Dialil-ftalato (*DAP*), promovem a resistência de fibras acrílicas à chamas ou ao fogo.

➤ **Polímeros que contêm halogénios**

As fibras acrílicas retardadoras de chama também podem ser produzidas a partir de polímeros obtidos pela polimerização de acrilonitrilo e cloreto de vinilideno ou cloreto de vinilo e um monómero vinílico sulfonado. As fibras produzidas com estes compostos têm um *LOI* no intervalo de 26 a 31%.

➤ **Compostos à base de antimónio**

Outro modo que enseja o aumento da resistência das fibras acrílicas à chama, é a partir da adição de trióxido de antimónio (Sb_2O_3). O trióxido de antimónio é um aditivo retardante de chama muito usado em plásticos e, quando aplicado a fibras modacrílicas, melhora ainda mais a sua resistência à chama.

➤ **Compostos à base de hidróxidos de metal**

Os hidroxidos de metal geralmente tri-hidróxidos de alumínio (*ATH*) e hidróxido de magnésio também podem conceder características retardantes de chama as fibras. Estes compostos são muito usados como retardantes de chama porque libertam água a temperaturas elevadas, removendo desta forma o calor do sistema. A temperatura máxima de desidratação de *ATH* é de aproximadamente 300°C, e de aproximadamente 400°C para o hidróxido de magnésio. [37, 39, 41, 42]

De modo geral, existem numerosas abordagens que possibilitam obter fibras acrílicas retardadoras de chama. Para além dos métodos mais usados (copolimerização, acabamento, modificação química etc.), recentemente abordagens nanotecnológicas vem ganhando espaço nesta área. A técnica sol-gel e a técnica de montagem de camada por camada são exemplos de abordagens nanotecnológicas.

A técnica sol-gel é uma técnica que concede à fibra características retardadoras de fogo ou chama, através da combinação de aditivos contendo azoto ou fósforo, com o hidrogel de silicone proveniente do processo de sol-gel. Por outro lado, a técnica de montagem de camada por camada (*LbL*) é uma técnica simples que concede resistência à superfície da fibra contra

à chama ou fogo através da deposição de forma interpolada de espécies carregadas positivamente e negativamente. [38, 43]

O futuro relativamente a fibras retardadoras de chama no geral ainda é uma incógnita. O aparecimento de fibras tais como *PIPD*, *PEEK*[®], *Zylon*[®] (fibras de melhor resistência à chama do que as anteriormente usadas), [44] o avanço tecnológico, bem como o conhecimento que se têm adquirido nesta área nos últimos anos, tornaram esta área muito promissora, mas, o oposto também se tem verificado. Ou seja, através das novas tecnologias atualmente ao nosso dispor, e de uma maior compreensão acerca destes materiais, descobriu-se que determinados compostos químicos que eram usados como retardadores de chama são passíveis de causar doenças graves, e como consequência disso, vários compostos químicos foram banidos.

1.7. Objetivo do trabalho

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de fibras acrílicas com características retardantes de chama, a partir de tratamentos químicos e em alguns casos, físicos das mesmas.

Foram feitos ensaios onde se avaliou o efeito da presença de aditivos em diferentes concentrações nas fibras acrílicas, com o objetivo de atingir um índice limite de oxigénio (*LOI*) superior a 25%.

A avaliação da retardância de chama das fibras foi realizada através de testes de *LOI*. Foram também realizadas análises de *SEM*, *DSC* e *FTIR* às amostras tratadas de modo a se poder compreender melhor as características da fibra e de modo a se poder avaliar os efeitos complementares ao tratamento usado.

1.7.1. Índice Limite de Oxigénio (*Limiting Oxygen Index, LOI*)

O índice limite de oxigénio ou *LOI* é um tipo de teste ou método que é implementado em materiais poliméricos e em plásticos para determinar a inflamabilidade dos mesmos. De acordo com *ASTM International (American Society for Testing and Materials)*, define-se como *LOI*, a concentração mínima de oxigénio expressa em percentagem de volume ou volume percentual, que suporta uma combustão de fogo numa mistura de oxigénio e azoto. [45, 46]

Os testes de *LOI* granjearam uma apreciável aceitação como ferramenta para a investigação da inflamabilidade de polímeros, e eficácia de diferentes retardadores de fogo na comunidade científica. Uma das grandes vantagens da implementação deste método, reside no facto de ser possível conseguir um único valor numérico capaz de indicar a inflamabilidade de um material. Embora, os resultados podem ser afetados por alterações nos procedimentos do teste. [44, 47, 48] O *LOI* pode ser calculado a partir da seguinte formula:

$$LOI = \frac{Q(O_2)}{Q(O_2)+Q(N_2)} \times 100 \quad (1)$$

Onde $Q(O_2)$ corresponde ao caudal de oxigênio e $Q(N_2)$ corresponde ao caudal de azoto. [49]

O procedimento experimental padrão de um teste de *LOI*, consiste em acender o topo da amostra com recurso a uma chama, arredando a fonte da chama após a ignição da amostra. O índice de oxigênio limite é determinado a partir da menor concentração de oxigênio, no qual um critério de “comprimento ou tempo mínimo de queima” é atingido. Esse critério geralmente assume a forma de especificar que um determinado comprimento da amostra deve ser consumido, ou uma amostra deve queimar por um determinado período de tempo. A Figura 2 fornece um diagrama esquemático de um método típico de índice de oxigênio. [47, 49]

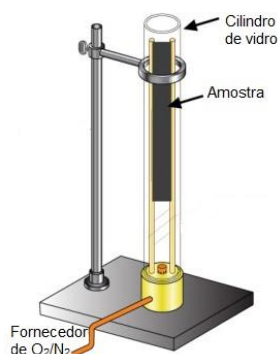


Figura 2 - Representação esquemática do equipamento de *LOI* (adaptado de [50]).

1.7.2. Microscópio Eletrónico de Varrimento (*SEM*)

A microscopia eletrónica de varredura é uma das técnicas microscópicas utilizadas para analisar a morfologia e para investigar ou estudar a estrutura superficial das fibras. [51]

O aparelho de Microscopia Eletrónica de Varrimento concede informações pormenorizadas da superfície de uma determinada amostra, através de um processo de varrimento com um feixe de eletrões. Os microscópios eletrónicos utilizam os mesmos princípios básicos dos microscópios de luz, mas concentram feixes de eletrões energéticos em vez de fótons, para ampliar um objeto. [52] Sucintamente, um aparelho *SEM* no modo convencional de operação funciona da seguinte forma: o *SEM* gera um feixe de eletrões que são posteriormente focalizados num determinado ponto na superfície da amostra. De seguida, um feixe de eletrões varre essa área, formando uma imagem a partir da deteção da emissão de eletrões secundários da superfície da amostra e correlação eletrónica do sinal secundário com a posição do feixe. [53]

Um aparelho de *SEM* convencional é composto pelos seguintes componentes: fonte de eletrões, lentes eletromagnéticas, câmara de vácuo, compartimento para a amostra e detetores de eletrões. [52] A Figura 3 fornece um esquema representativo do funcionamento do equipamento *SEM*.

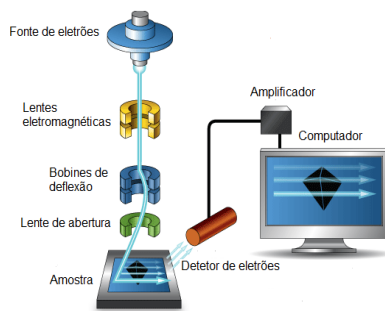


Figura 3 - Representação do funcionamento do equipamento de SEM (adaptado de [54]).

1.7.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier é uma técnica amplamente utilizada em materiais sólidos, líquidos e gasosos para identificar os grupos funcionais dos mesmos, através de um feixe de radiação de infravermelho. [55]

O instrumento de FTIR é constituído por um interferómetro, espelho móvel, divisor de feixe e um detetor.

Um espectrómetro de FTIR funciona da seguinte forma: uma fonte emite um feixe, sendo esse feixe posteriormente dividido em dois por um divisor de feixe. Onde 50% da radiação incidente é refletida para um espelho, enquanto que os restantes 50% são transmitidos para outro espelho. Após os feixes incidirem sobre os espelhos, estes são de novo refletidos para o divisor de feixes, onde parte desta volta para a fonte e a outra parte segue para a amostra, chegando assim ao detetor. O detetor gera um interferograma no qual é aplicada a transformada de Fourier, para se obter um espectro de infravermelho em absorvância ou transmitância em função do número de onda. Os picos presentes no espectro de infravermelho são relativamente estreitos e em muitos casos podem estar associados à vibração de uma ligação química particular, permitindo desta forma a identificação de certos grupos presentes na amostra. [56, 57, 58]

A figura 4 fornece uma representação do funcionamento do espectrómetro de FTIR.

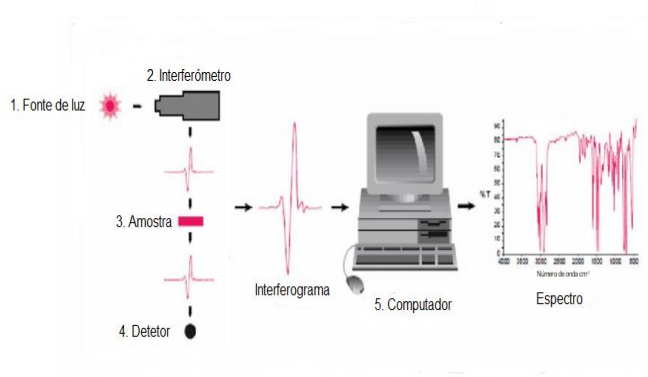


Figura 4 - Representação do funcionamento do espectrômetro de FTIR (adaptado de [51]).

1.7.4. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

O aparelho de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) é um aparelho de análise térmica que permite determinar a temperatura e o fluxo de calor associados às transições de propriedades físicas de um material em função do tempo. O DSC mede a quantidade de calor que é irradiada ou absorvida excessivamente pela amostra, com base na diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência. [59] A referência é um material inerte, como alumina ou apenas um cadinho de alumínio vazia.

Com base no mecanismo de operação, os aparelhos de DSC podem ser classificados em dois tipos:

- **DSC de fluxo de calor** – Neste tipo de DSC, a amostra é colocada no forno juntamente com o material de referência (normalmente uma amostra vazia). A alteração da entalpia provoca uma diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência. Essa diferença de temperatura é registrada e relacionada com a variação da entalpia da amostra. [60]
- **DSC com compensação de potência** – Neste tipo de DSC, a amostra e o material de referência são colocados em fornos diferentes. A diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência é mantida em zero, variando a entalpia de entrada para os dois fornos. Essa variação de entalpia entre as amostras nos dois fornos é então registrada e relacionada com a variação da entalpia da amostra. [60]

A figura 5 fornece uma representação esquemática de um aparelho típico de DSC.

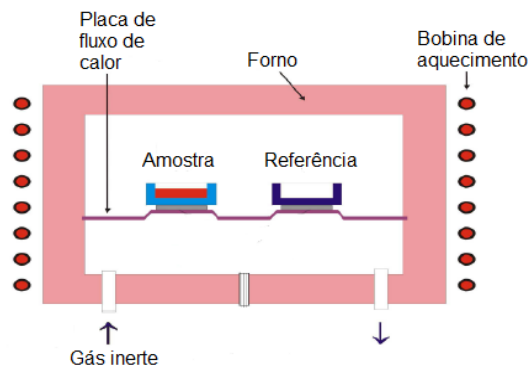


Figura 5 - Representação esquemática de um aparelho típico de DSC (adaptado de [60]).

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta secção do trabalho, é apresentado o procedimento experimental utilizado no processo de tratamento e caracterização das amostras desenvolvidas no estágio. A parte experimental do trabalho foi realizada na Instalação Piloto (IP) e no laboratório (Lab) da empresa.

2.1. Teste de solubilidade de polímero em DMAc

Este teste consistiu em verificar-se a solubilidade do polímero X em DMAc. Para tal foram efetuadas cinco adições de polímero X à DMAc até a suspensão ficar saturada. O teste foi feito da seguinte forma: primeiramente pesou-se uma determinada quantidade do polímero X e uma certa quantidade de DMAc. Em seguida introduziu-se o DMAc num copo de INOX e agitou-se o copo de INOX com o auxílio de um agitador, sendo em seguida adicionado o polímero X paulatinamente ao copo. Visto que passados alguns minutos o polímero X não se dissolvia em DMAc, aqueceu-se o copo em banho maria. Após o aquecimento do copo, o polímero X começou a dissolver-se em DMAc, em seguida foram efetuadas mais quatro adições de polímero X ao copo, controlando a temperatura e aumentando a velocidade de agitação da suspensão sempre que fosse necessário. Deve frisar-se que se controlou a temperatura continuamente de modo a evitar-se que a suspensão queimasse, e aumentou-se a velocidade de agitação, uma vez que quanto mais se adicionava o polímero X à suspensão, esta ficava mais concentrada.

2.2. Preparação do xarope

A preparação do xarope é o passo posterior ao teste de solubilidade. Visto que o polímero X foi solúvel em DMAc, preparou-se o respetivo xarope.

Para a preparação do xarope, pesou-se uma determinada quantidade do polímero X, uma certa quantidade do polímero PAN e DMAc. Em seguida introduziu-se o DMAc num reator com camisa e agitou-se o solvente, sendo em seguida adicionado paulatinamente ao reator uma mistura do polímero X com o polímero PAN. Deve salientar-se que neste passo, a mistura de polímero X com o polímero PAN foi adicionada ao reator de camisa, quando neste circula água fria no seu exterior. Depois de terminar-se a adição da mistura de polímeros ao DMAc, aqueceu-se o reator alterando o caudal de água fria que circula no exterior da camisa para um caudal quente. Em seguida aumentou-se a velocidade de agitação, e controlou-se a temperatura de forma continua até a obtenção do produto final (xarope).

2.3. Análise por Microscopia Ótica

A análise microscópica foi realizada da seguinte forma: primeiro colocou-se uma gota de xarope numa lâmina, sendo em seguida colocada uma lamela por cima do xarope. Em seguida introduziu-se a preparação no microscópio ótico e observou-se como estavam distribuídos os polímeros no xarope.

O microscópio ótico utilizado era da marca *Nikon* e usou-se uma câmara digital para a transmissão da imagem do microscópio para o computador.

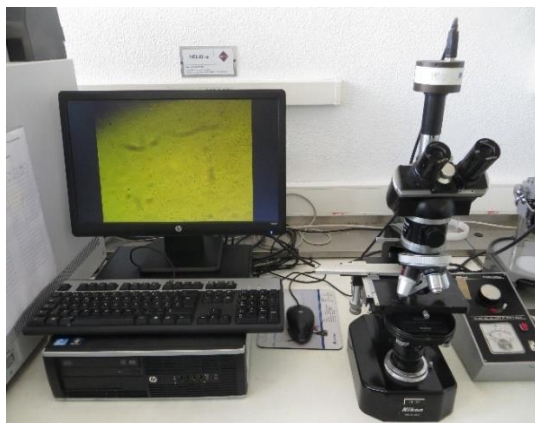


Figura 6 - Foto do equipamento de microscópio ótico.

2.4. Análise de *LOI*

A técnica de *LOI* foi realizada com base na norma *ASTM D2863-06a*. Para a realização desta técnica, foi necessário retirar um conjunto de filamentos da amostra com aproximadamente 20 cm de comprimento. De seguida enrolou-se a amostra num fio de cobre e introduziu-se a mesma no equipamento de *LOI*. De seguida regulou-se o caudal de azoto e de oxigénio para o início da análise, e posteriormente iniciou-se a análise da amostra. Sendo em seguida registado todas as observações e os caudais utilizados no teste.

O equipamento de *LOI* utilizado é da marca *Jinan Drick Instruments Co., Ltd*. Este procedimento encontra-se descrito com maior detalhe no anexo A, ponto A.1.



Figura 7 - Foto do equipamento de LOI.

2.5. Análise de SEM

Foram realizados dois tipos de análise SEM, nomeadamente, SEM de perfil e SEM transversal dos filamentos da fibra.

Na análise de SEM de perfil cortou-se uma parte da amostra e colocou-se a mesma sobre um suporte metálico revestido no topo com um autocolante de grafite, de seguida esse suporte metálico foi inserido no interior do equipamento SEM e observou-se a imagem da morfologia da amostra.

Na análise de SEM transversal, fez-se a amostra atravessar o interior de um tubo de silicone, em seguida fez-se um corte transversal ao tubo. De seguida colocou-se o pedaço de tube anteriormente cortado num suporte metálico revestido no topo com um autocolante de grafite, e introduziu-se o mesmo no equipamento SEM, onde posteriormente observou-se a imagem da morfologia da amostra.

A marca do equipamento SEM é Phenom e o modelo é Pro X.



Figura 8 - Foto do equipamento de SEM.

2.6. Análise de FTIR

A caracterização da amostra a partir do equipamento de FTIR consistiu em colocar um pedaço de amostra sobre o campo de análise da unidade do FTIR, em seguida exerceu-se uma pressão sobre a amostra e o campo de análise do equipamento. De seguida iniciou-se a processo de análise e construiu-se o espectro de infravermelho.

A marca do equipamento de FTIR é *PerkinElmer* e o modelo é *Spectrum Two*. Este procedimento encontra-se descrito com maior detalhe no anexo A, ponto A.2.

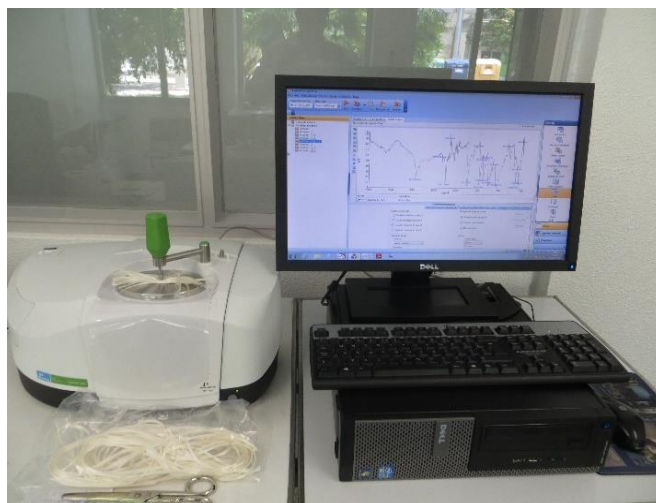


Figura 9 - Foto do equipamento de FTIR.

2.7. Análise de DSC

Para a realização da análise de *DSC*, introduziu-se a amostra num cadinho, sendo em seguida esse cadinho pesado. Em seguida introduziu-se o cadinho que continha a amostra no equipamento de *DSC*, próximo ao cadinho de referência e iniciou-se a análise do *DSC*.

O equipamento utilizado no *DSC* é da marca *TA Instruments Q20*. Este procedimento encontra-se descrito com maior detalhe no anexo A, ponto A.3.



Figura 10 - Foto do equipamento de DSC.

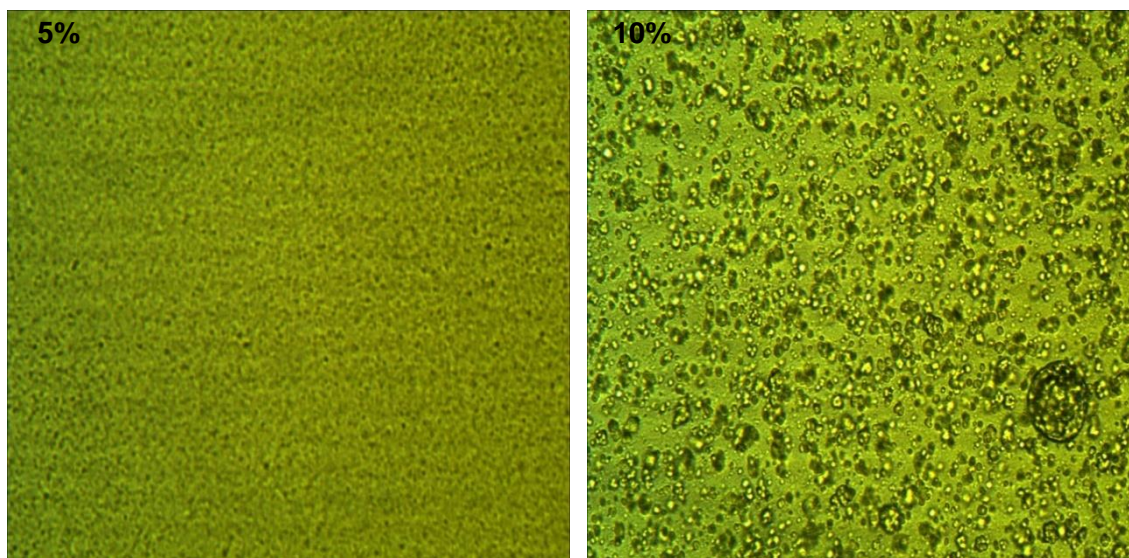
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o desenvolvimento piloto de fibras acrílicas resistentes à chama, foram produzidos dois tipos de fibras, nomeadamente, fibras de bancada (forma mais simples de produzir fibra – esta fibra não passa por processo de estiramento adequado, não é bem lavada, não passa por um processo de aplicação de acabamento etc.) e fibras produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto.

As fibras acrílicas resistentes à chama foram produzidas a partir do polímero base usado para fibra acrílica têxtil normal (copolímero de acrilonitrilo “AN” e acetato de vinilo, “AV”) e um polímero resistente à chama, designado por “X”, por razões de confidencialidade de informação. Em seguida foram feitos vários ensaios onde alterou-se as percentagens mássicas do polímero X, sendo em seguida estudado o efeito causado pela alteração das percentagens mássicas do polímero X na fibra, no que concerne ao aumento da retardância de chama da mesma.

3.1. Análise do xarope

Para a produção das fibras acrílicas resistentes à chama, primeiramente verificou-se a homogeneidade do xarope produzido, bem como o tamanho das gotículas do polímero X no mesmo. O xarope foi analisado recorrendo a um microscópio ótico, sendo que algumas das imagens obtidas podem ser observadas na *figura 11*.



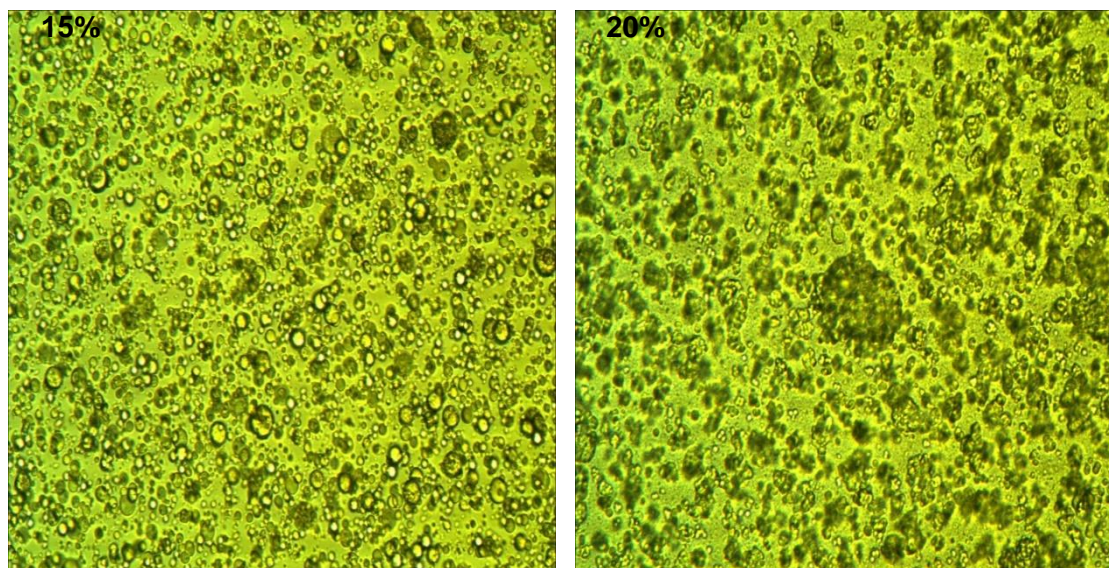


Figura 11 - Imagem microscópica do xarope com percentagem mássica do polímero X a 5%, 10%, 15% e 20%.

Analisando as imagens na *figura 11*, é visível que o aumento da percentagem mássica do polímero X, provoca um aumento do tamanho das gotículas no xarope e desorganização das partículas no mesmo, o que permite concluir que, quanto maior for a percentagem mássica do polímero X no xarope, maior será a heterogeneidade do mesmo. Embora o xarope seja heterogêneo, de acordo com as imagens, o tamanho das gotículas no xarope não parecem ser suficientemente grande para provocar alterações consideráveis no produto final (fibra), como se verá adiante.

3.2. Fibras de bancada

Foram realizados três ensaios de bancada com as percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%. O efeito causado na fibra devido a alteração das percentagens mássicas do polímero X foi estudado recorrendo a testes de *LOI* e análises de *SEM*, *FTIR* e *DSC*.

3.2.1. Teste de *LOI*

Os resultados de *LOI* das fibras acrílicas para as percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%, podem ser observados na *tabela 1*.

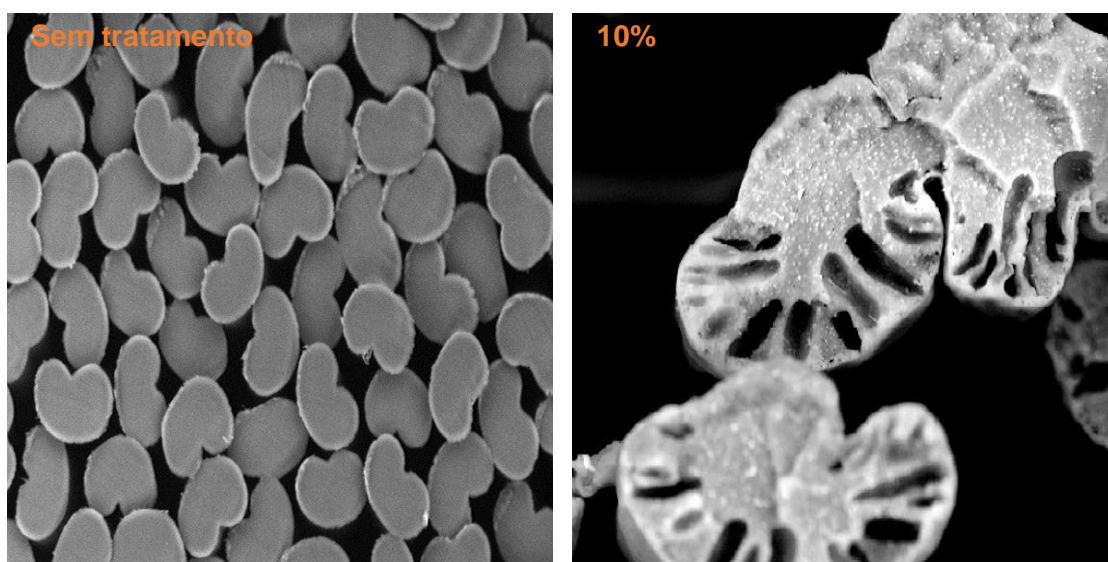
Tabela 1 - Resultados de *LOI* das fibras acrílicas de bancada – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%.

Amostra	Polímero X (%)	PAN (%)	<i>LOI</i> (%)
1	10	90	22,7
2	15	85	23,4
3	20	80	24,2

De acordo com os valores registados na literatura, as fibras acrílicas têm um valor de *LOI* entre 18 a 20%. [39,40] Como se pode observar, com base nos resultados que foram obtidos para as percentagens de 10,15 e 20%, é evidente que um aumento da percentagem mássica do polímero X na mistura com PAN provoca um aumento do valor de *LOI* da fibra acrílica.

3.2.2. Análise de SEM

As análises de SEM foram realizados às três fibras de bancada. A estas amostras efetuou-se o SEM transversal e o SEM de perfil das mesmas. Para a comparação do efeito do polímero X na fibra, analisou-se uma fibra acrílica sem tratamento a retardância de chama e comparou-se a imagem da fibra acrílica com as imagens das amostras que continham o polímero X. As imagens dos SEM das amostras juntamente com a imagem da fibra acrílica sem tratamentos a retardância a chama, podem ser observadas na *figura 12 e 13*.



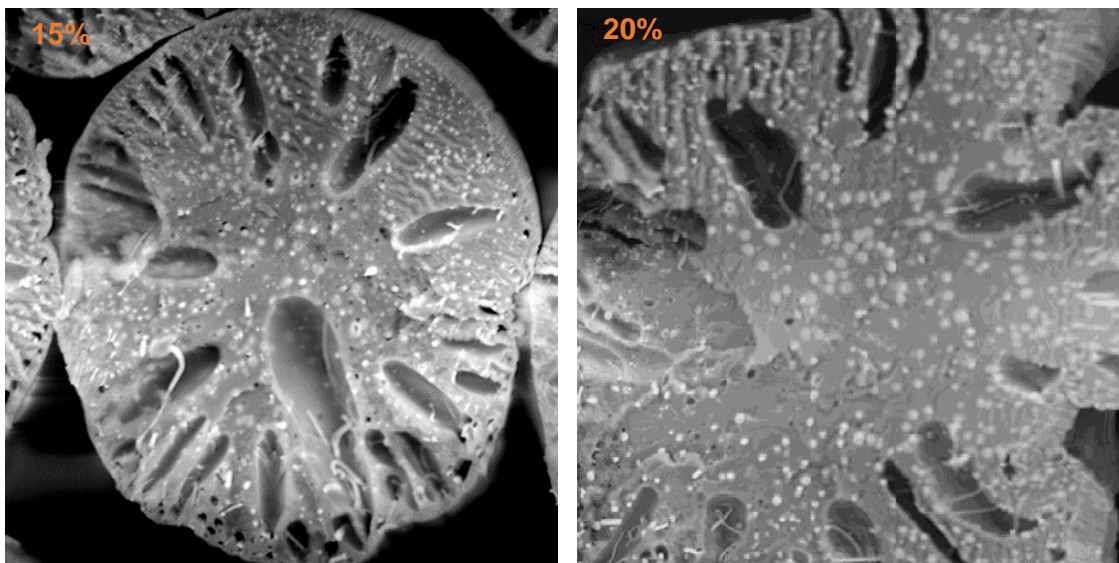
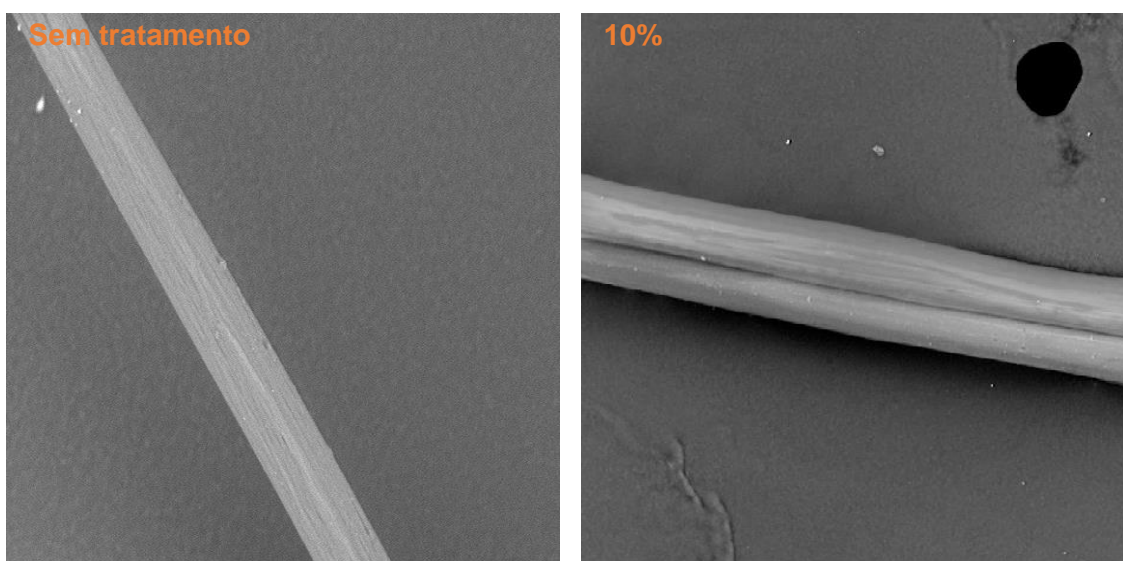


Figura 12 – Imagem de corte transversal da amostra produzida só com o polímero L3 (fibra sem tratamento), amostra 1, amostra 2 e amostra 3. Fibras de bancada – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%.



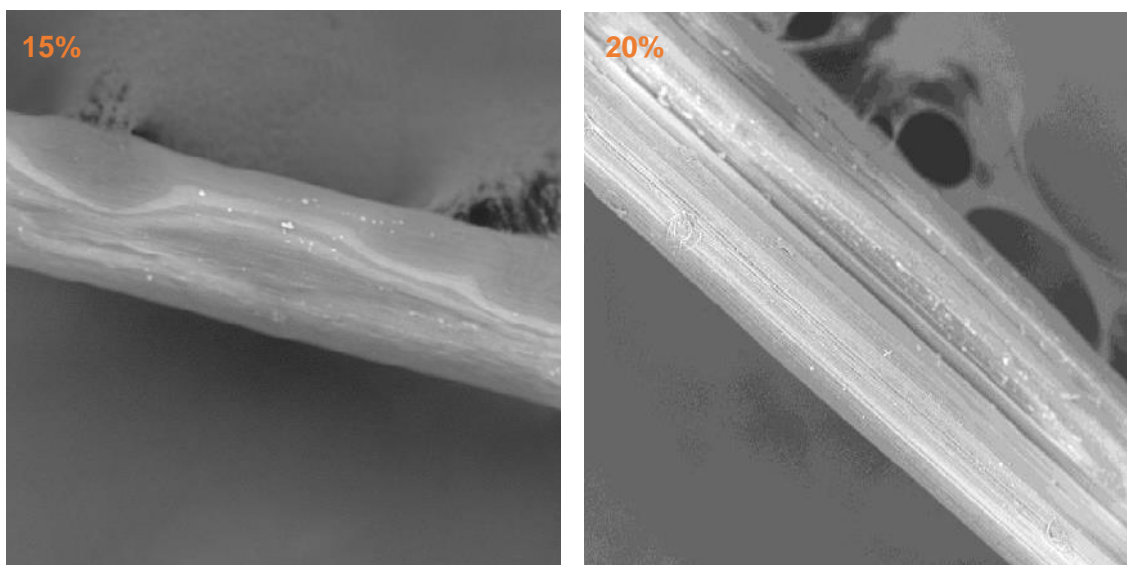


Figura 13 - Imagem de perfil da amostra produzida só com o polímero L3 (fibra sem tratamento ou modificação), amostra 1, amostra 2 e amostra 3. Fibras de bancada – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%.

As imagens apresentadas na *figura 12* foram capturadas com ampliação de 2000x, e através delas pode-se observar diferenças nas mesmas.

A fibra acrílica sem modificação apresenta uma configuração geométrica parecida com um feijão e a superfície é lisa e sem irregularidades, enquanto que nas amostras de bancada pode-se observar que a superfície das mesmas não é lisa e que estas apresentam algumas irregularidades, e que a configuração geométrica é quase oval em alguns casos.

Outra grande e muito importante diferença entre as fibras, está no facto das fibras das amostras terem pontos brancos no seio das mesmas. Estes correspondem ao polímero X. Uma maior dispersão desses pontos (polímero X) na fibra torna-a mais resistente à chama, uma vez que há menos espaços vazios ou desprotegidos na fibra.

Fazendo uma análise das imagens na *figura 13*, pode-se observar que as fibras são quase similares. A fibra acrílica sem modificação de retardância de chama apresenta uma superfície lisa, e o mesmo comportamento pode ser observado nas três amostras que contêm o polímero X. As imagens apresentadas na *figura 13* foram capturadas com ampliação entre 820 a 2000x.

3.2.3. Análise de FTIR

As análises de FTIR foram realizadas às três amostras de bancada, de modo a se poder compreender a influência do tratamento de retardância de chama na estrutura da fibra acrílica.

As 3 amostras apresentam espectros similares, como se pode observar na *figura 14*.

O pico a aproximadamente 2241 cm^{-1} pode ser atribuído à vibração de alongamento de $-\text{CN}$, sendo que o pico a aproximadamente 2935 cm^{-1} pode ser atribuído à vibração de alongamento da ligação C-H em CH_2 . Os picos a aproximadamente 1649 cm^{-1} , podem ser atribuídos a $\text{C}=\text{N}$ e a $\text{C}=\text{C}$.

Os picos a aproximadamente 1451 cm^{-1} , 1736 cm^{-1} e 1236 cm^{-1} podem ser atribuídos a vibração de flexão C-H em CH_2 , à vibração de alongamento da ligação $\text{C}=\text{O}$ no grupo éster da unidade de acetato de vinilo e a vibração de flexão de C-N em CN , respetivamente. Sendo que a banda múltipla a aproximadamente 1100 cm^{-1} pode ser atribuída a ligações de elementos presentes no polímero X.

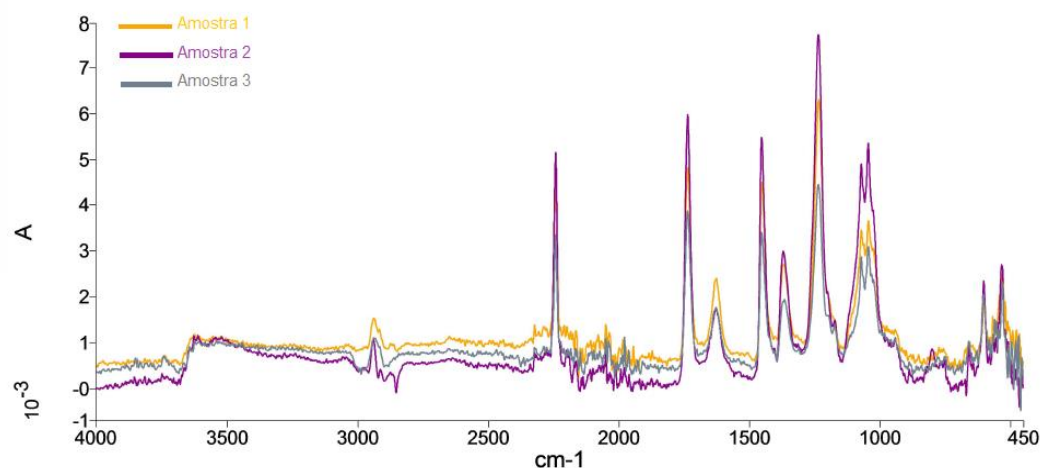


Figura 14 - Espectro de FTIR das fibras de bancada – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%.

3.2.4. Análise de DSC

Para a análise das propriedades calorimétricas das fibras, realizou-se testes de DSC, onde retirou-se o valor da temperatura *onset point* e da temperatura do pico máximo para cada fibra. A temperatura do *onset point* é referente à temperatura teórica de início de transição e a temperatura do pico máximo corresponde à temperatura máxima da reação.

Pela análise da figura 15, obteve-se os resultados para cada fibra acrílica, sendo os valores das temperaturas de *onset point* e do pico máximo apresentados na tabela 2.

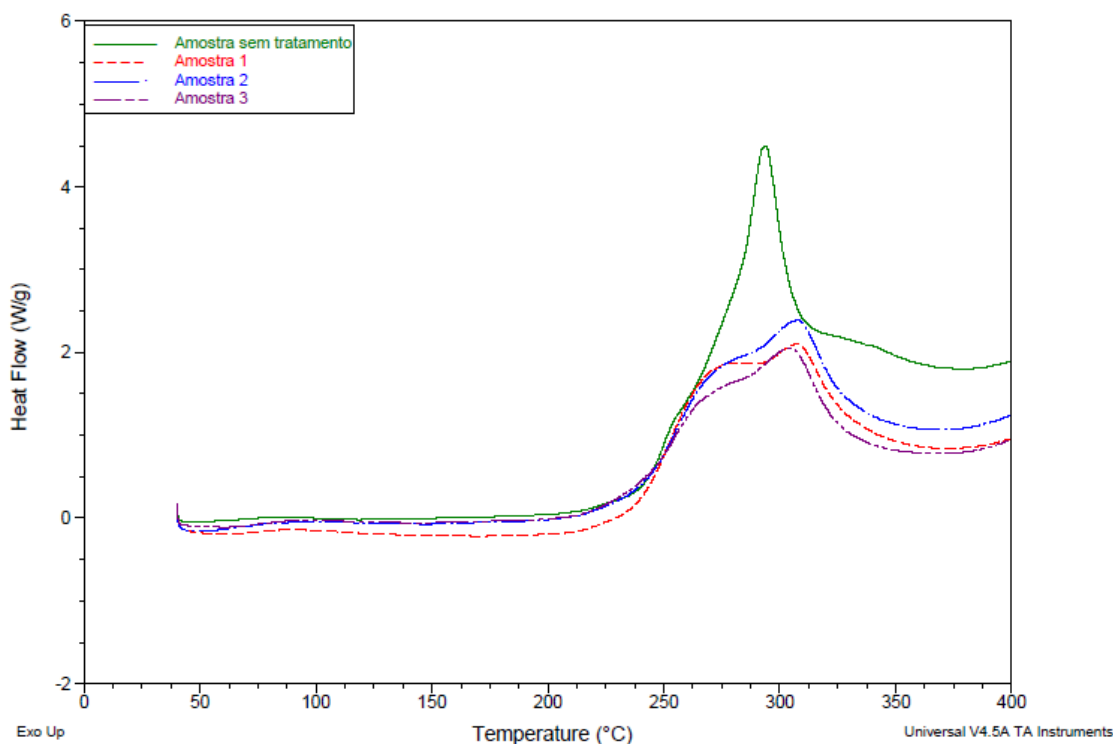


Figura 15 - Representação gráfica das curvas de DSC das fibras de bancada – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%.

Tabela 2 - Resultados do DSC das fibras acrílicas de bancada – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%.

Amostra	Onset point (°C)	Pico máximo (°C)
1	236,66	306,93
2	238,23	307,08
3	236,00	304,12

A figura 15 apresenta os termogramas das três amostras contendo o polímero X juntamente com o termograma de uma amostra não tratada. No que respeita às temperaturas do *onset point* e do pico máximo da fibra, os resultados são semelhantes entre todas as amostras, o que permite concluir que a alteração das percentagens mássicas do polímero X entre 10 a 20%, não influencia muito as temperaturas de *onset point* e do pico máximo.

A partir das curvas do DSC das quatro amostras, é possível observar a presença de um pico mais intenso, este corresponde ao pico da amostra sem tratamento. A intensidade desse pico, deve-se ao facto da ciclização na amostra ocorrer a elevadas temperaturas e de libertar muito

calor na reação. Para as amostras que contêm o polímero X, é possível observar que os picos não apresentam muita intensidade comparativamente com a amostra não modificada.

3.3. Fibras produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%

Visto que as fibras de bancada apresentavam bons resultados, produziu-se fibras na máquina de extrusão da instalação piloto com as mesmas percentagens mássicas do polímero X (10, 15 e 20%) e fez-se os testes de *LOI* e análises de *SEM*, *FTIR* e *DSC*.

3.3.1. Teste de *LOI*

Os resultados de *LOI* da fibra acrílica retardante à chama para as percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%, podem ser observados na *tabela 3*.

Tabela 3 - Resultados de *LOI* das fibras acrílicas retardantes à chama produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%.

Amostra	Polímero X (%)	PAN (%)	<i>LOI</i> (%)
4	10	90	22,6
5	15	85	23,4
6	20	80	23,4

De acordo com os valores de *LOI* das fibras acrílicas retardantes à chama produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto que foram obtidos, pode-se notar que estes são superiores aos valores das fibras acrílicas sem tratamento retardante de chama registados na literatura (fibras acrílicas produzidas somente com o polímero poliacrilonitrilo – *LOI* entre 18 a 20%) [39, 40], e que não são muito diferentes dos valores de *LOI* das fibras de bancada.

Outro aspeto relevante, é o facto de não haver melhoria do valor de *LOI* quando a percentagem mássica do polímero X na mistura com PAN é de 15 ou 20%, tanto a 15 como a 20%, a eficiência do polímero X no que concerne a retardância de chama é igual.

3.3.2. Análise de *SEM*

Para a análise da morfologia das fibras produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto, realizou-se o *SEM* transversal e o *SEM* de perfil das mesmas. As imagens das fibras foram capturadas com ampliação entre 2000 a 2500x, e podem ser observadas nas *figuras 16 e 17*.

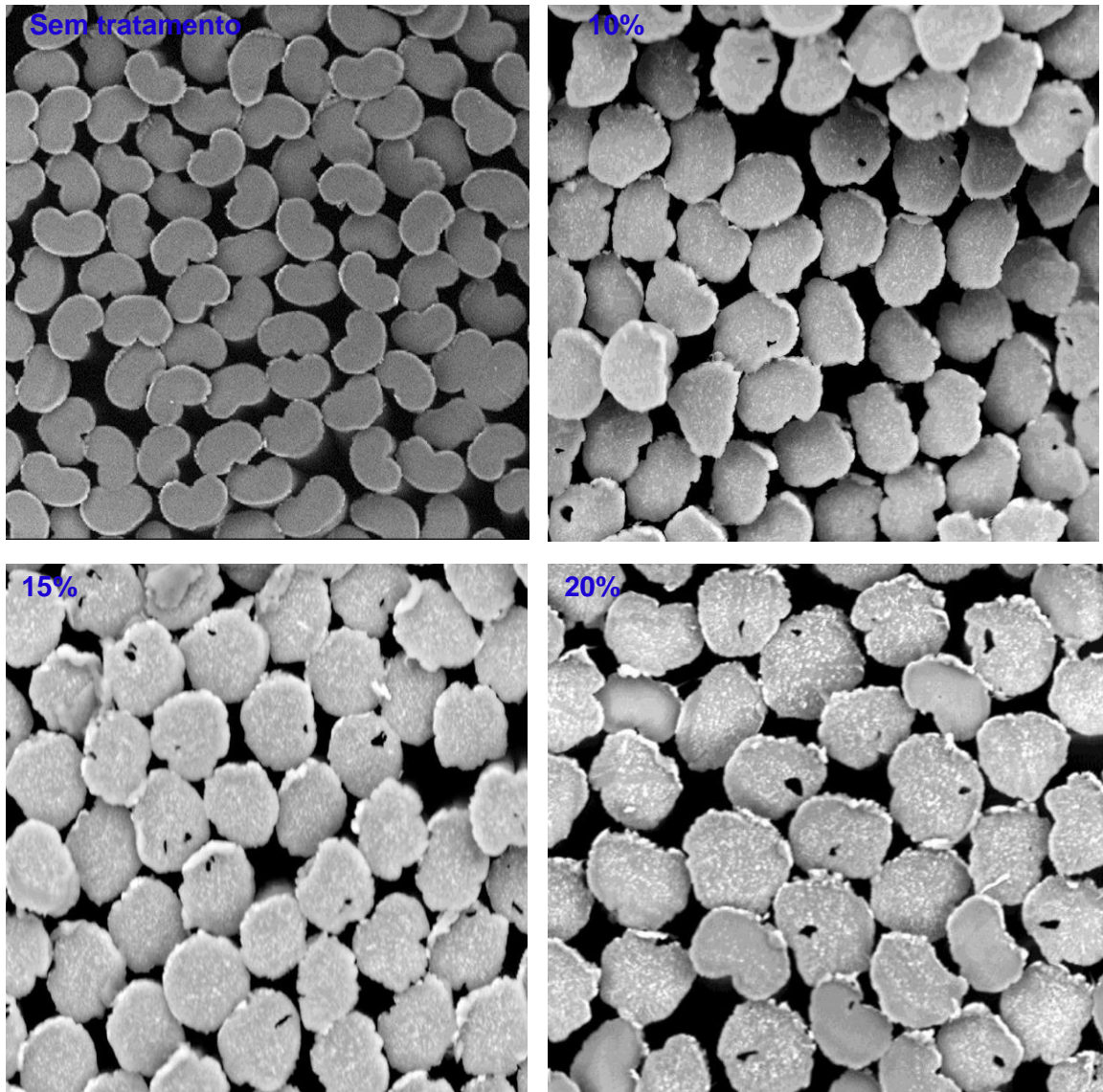


Figura 16 – Imagem de corte transversal da amostra produzida só com o polímero L3 (fibra sem tratamento ou modificação), amostra 4, amostra 5 e amostra 6. Fibras da máquina de extrusão da instalação piloto – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%.

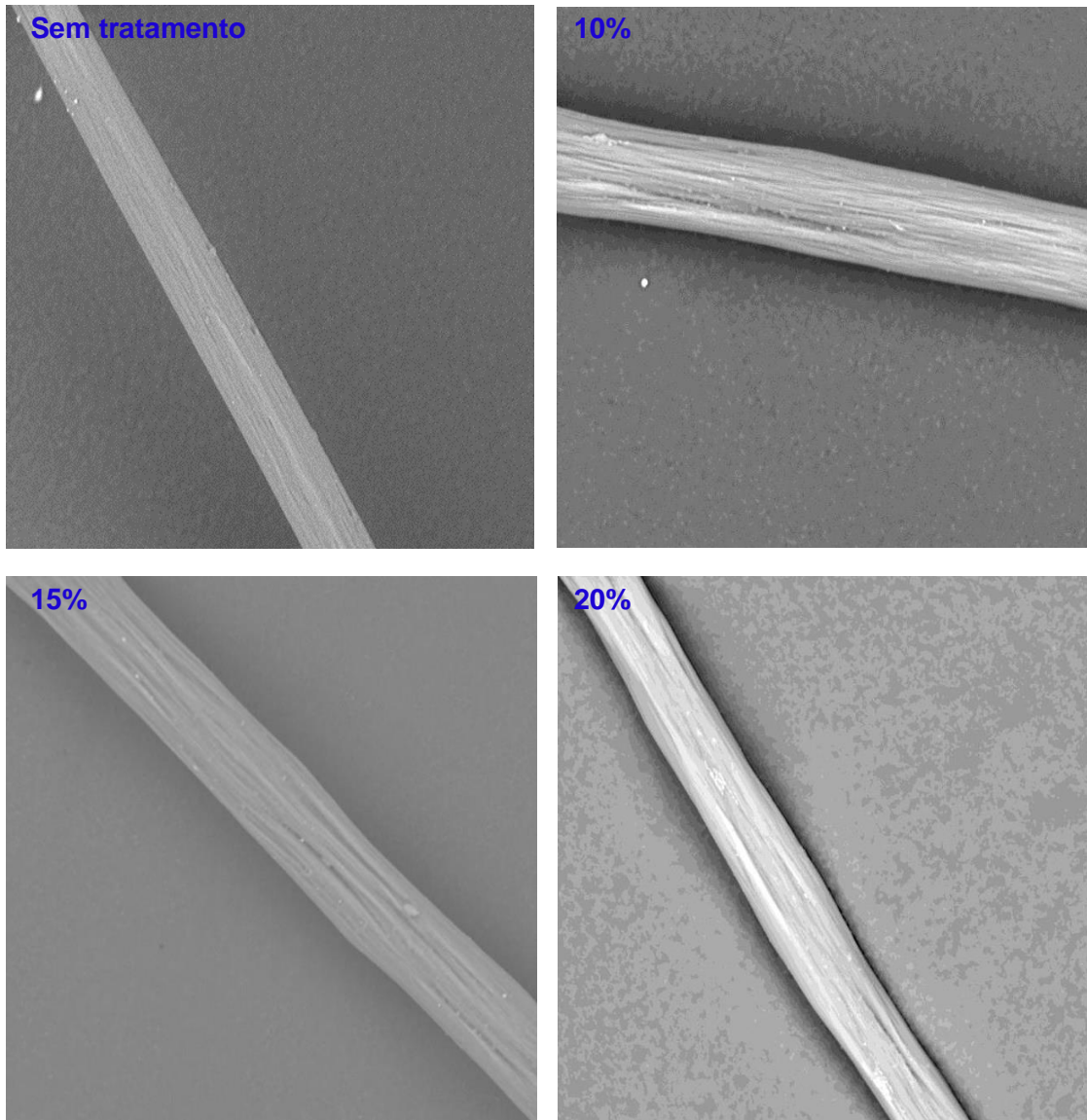


Figura 17 - Imagem de perfil da amostra produzida só com o polímero L3 (fibra sem tratamento), amostra 4, amostra 5 e amostra 6 – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%.

As imagens do SEM transversal das três fibras acrílicas retardantes à chama produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto são semelhantes, como se pode observar na *figura 16*.

As superfícies das três fibras não apresentam irregularidades, como se observou nas superfícies das fibras de bancada (*figura 12*). Quanto a configuração geométrica, as fibras produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto apresentam uma configuração geométrica oval e em alguns casos apresentam uma configuração geométrica parecida com um feijão.

Outro aspeto que se pode observar do *SEM* nas três imagens é que o polímero X está bem distribuído no seio da fibra, o que nos permite concluir que as fibras de extrusão de máquina têm poucos espaços vazios ou desprotegidos.

Fazendo uma análise das imagens na *figura 17*, pode-se observar que as fibras são semelhantes. As fibras acrílicas de extrusão de máquina apresentam uma superfície lisa, e contrariamente as fibras de bancada, nestas é possível observar a presença do polímero X (pontos brancos) na superfície das fibras.

3.3.3. Análise de *FTIR*

Os espectros realizadas sobre as fibras produzidas na máquina da instalação piloto podem ser observados na *figura 18*. As 3 amostras apresentam espectros similares.

O pico a aproximadamente 2241 cm^{-1} pode ser atribuído à vibração de alongamento de $-\text{CN}$, sendo que o pico a aproximadamente 2935 cm^{-1} pode ser atribuído à vibração de alongamento da ligação C-H em CH_2 . Os picos a aproximadamente 1649 cm^{-1} , podem ser atribuídos a C=N e a C=C.

Os picos a aproximadamente 1451 cm^{-1} , 1736 cm^{-1} e 1236 cm^{-1} podem ser atribuídos a vibração de flexão C-H em CH_2 , à vibração de alongamento da ligação C=O no grupo éster da unidade de acetato de vinilo e a vibração de flexão de C-N em CN, respetivamente. Sendo que a banda múltipla a aproximadamente 1100 cm^{-1} pode ser atribuída a ligações de elementos presentes no polímero X.

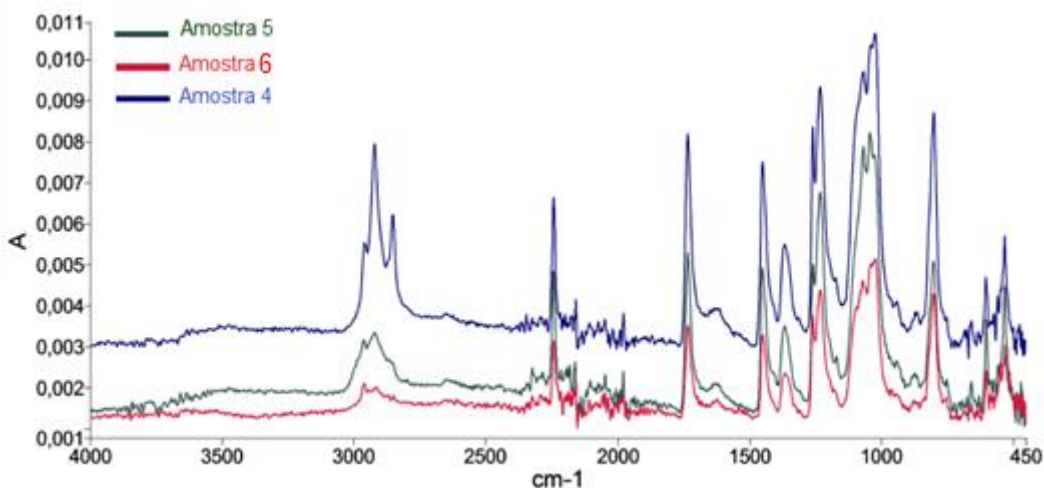


Figura 18 - Espectro de *FTIR* das fibras da máquina de extrusão da instalação piloto – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%.

3.3.4. Análise de *DSC*

Pela análise da *figura 19* obteve-se os resultados para cada fibra acrílica, sendo os valores das temperaturas de *onset point* e do pico máximo apresentados na *tabela 4*.

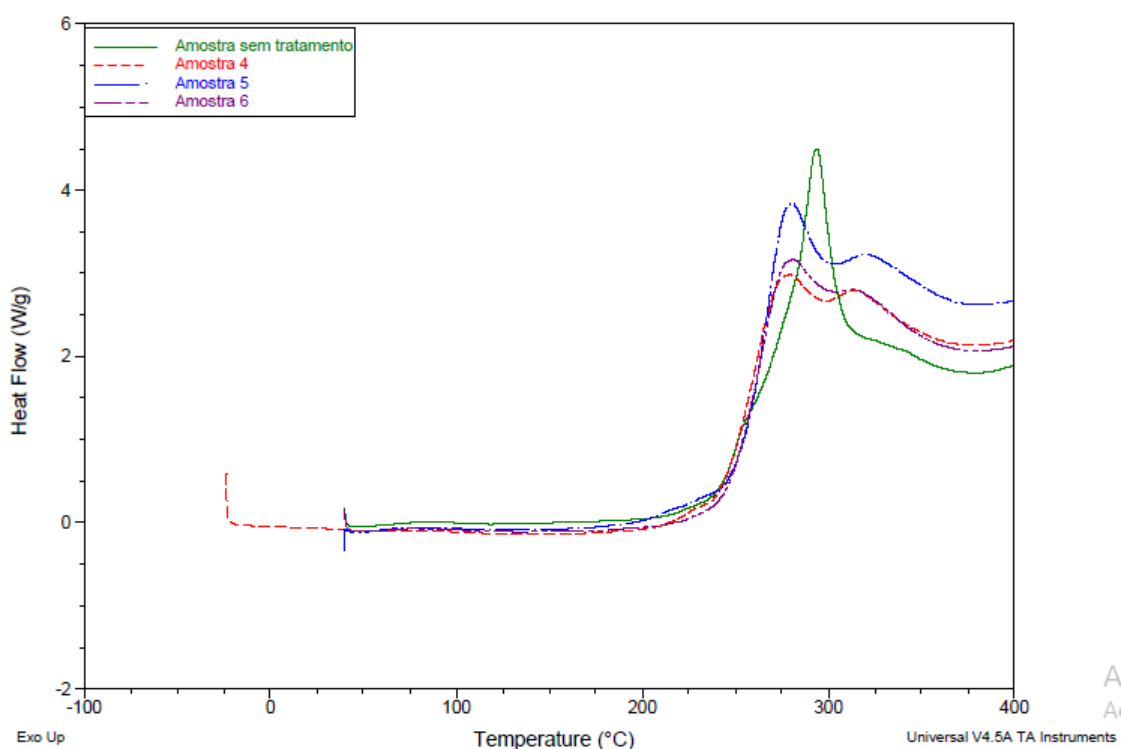


Figura 19 - Representação gráfica das curvas do DSC das fibras acrílicas retardantes à chama produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%.

Tabela 4 - Resultados do DSC das fibras acrílicas retardantes à chama produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto – percentagens mássicas do polímero X a 10, 15 e 20%.

Amostra	Onset point (°C)	Pico máximo (°C)
4	238,26	278,87
5	246,13	278,57
6	242,62	277,89

As fibras produzidas na máquina apresentam o mesmo comportamento no que concerne aos valores das temperaturas de *onset point* e do pico máximo, como verificado nas fibras de bancada, a alteração das percentagens mássicas do polímero X entre 10 a 20% também não influencia muito as temperaturas de *onset point*, contudo, pode-se verificar que os valores das temperaturas máximas das fibras da máquina são menores comparativamente aos das fibras de bancada. Essa diferença das temperaturas do pico máximo pode dever-se ao facto das

fibras de bancada no processo de sua produção não serem submetidas aos mesmos tratamentos verificados nas fibras da máquina, e por serem mais quebradiças comparativamente as fibras da máquina.

No que respeita as curvas do *DSC* apresentadas na *figura 19*, pode-se observar que o pico mais intenso corresponde ao pico da amostra sem tratamento e que as curvas apresentam um comportamento semelhante para as diferentes percentagens mássicas do polímero X.

As semelhanças verificadas nas curvas do *DSC* das três amostras contendo o polímero X são satisfatórias, uma vez que as temperaturas de ciclização dessas amostras são mais baixas do que a temperatura de ciclização da amostra sem tratamento.

Após o conjunto de experiências que foram realizadas com o polímero X nas percentagens mássicas de 10, 15 e 20%, decidiu-se fazer outro conjunto de ensaios com o polímero X, uma vez que os resultados que foram obtidos nessas percentagens mássicas eram promissores.

Neste segundo conjunto de ensaios, aumentou-se a concentração do polímero X. Produziu-se fibras acrílicas retardantes à chama na máquina de extrusão da instalação piloto a partir da mistura de PAN com o polímero X.

3.4. Fibras produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto – percentagens mássicas do polímero X a 30, 35, 40, 45 e 50%

Foram realizados ensaios com percentagens mássicas do polímero X a 30, 35, 40, 45 e 50%. O efeito causado à fibra acrílica devido a alteração das percentagens mássicas do polímero X foi estudado recorrendo a testes de *LOI* e análises de *SEM*, *FTIR* e *DSC*.

3.4.1. Teste de *LOI*

Os resultados de *LOI* da fibra acrílica retardante à chama para as percentagens mássicas do polímero X a 30, 35, 40, 45 e 50%, podem ser observados na *tabela 5*.

Tabela 5 - Resultados de *LOI* das fibras acrílicas retardantes à chama produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto – percentagens mássicas do polímero X a 30, 35, 40, 45 e 50%.

Amostra	Polímero X (%)	PAN (%)	<i>LOI</i> (%)
7	30	70	26,3
8	35	65	27,0
9	40	60	27,0
10	45	55	29,3
11	50	50	31,6

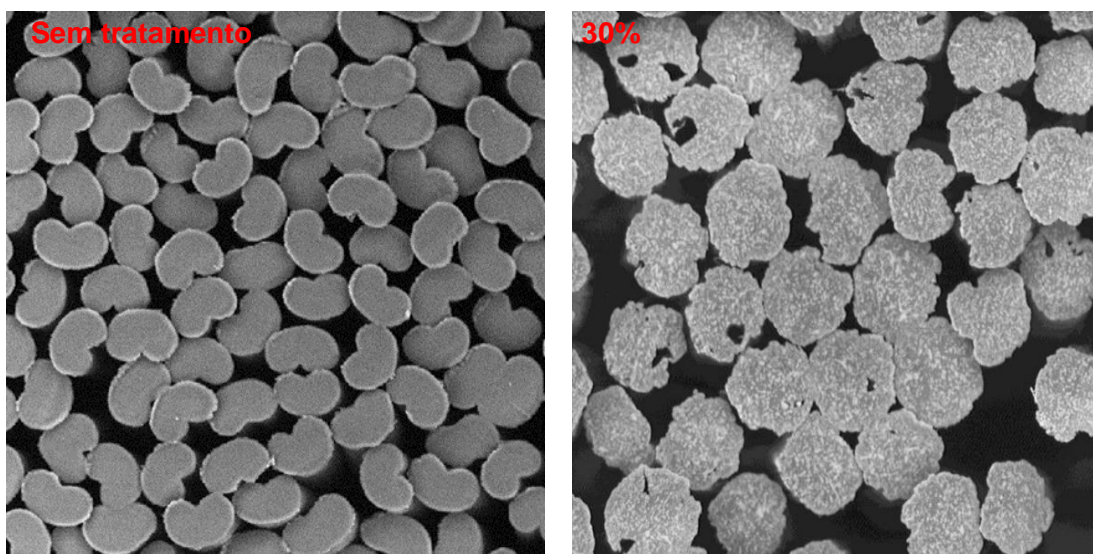
De acordo com os valores de *LOI* das fibras acrílicas retardantes à chama produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto que foram obtidos, pode-se observar que estes são muito superiores aos valores das fibras acrílicas sem tratamento retardante de chama registrados na literatura (fibras acrílicas produzidas somente com o polímero poliacrilonitrilo – *LOI* entre 18 a 20%). [39, 40]

Deve-se salientar que não há melhoria do valor de *LOI* quando a percentagem mássica do polímero X na mistura com PAN é de 35 ou 40%, tanto a 35 como a 40%, a eficiência do polímero X no que concerne a retardância de chama é igual.

Na sequência de todos os testes de *LOI* realizados, é possível concluir de forma categórica que o aumento da percentagem mássica do polímero X provoca um aumento do valor de *LOI* na fibra. Também é possível concluir que o tratamento que foi realizado às fibras acrílicas cumpre com o objetivo, permitindo que fibra acrílica se torne em fibra retardante de chama.

3.4.2. Análise de SEM

A análise de SEM para as percentagens mássicas do polímero X a 30, 35, 40, 45 e 50%, realizou-se recorrendo ao SEM transversal e ao SEM de perfil. As imagens das fibras foram capturadas com ampliação entre 2000 a 2200x e podem ser observadas nas figuras 20 e 21.



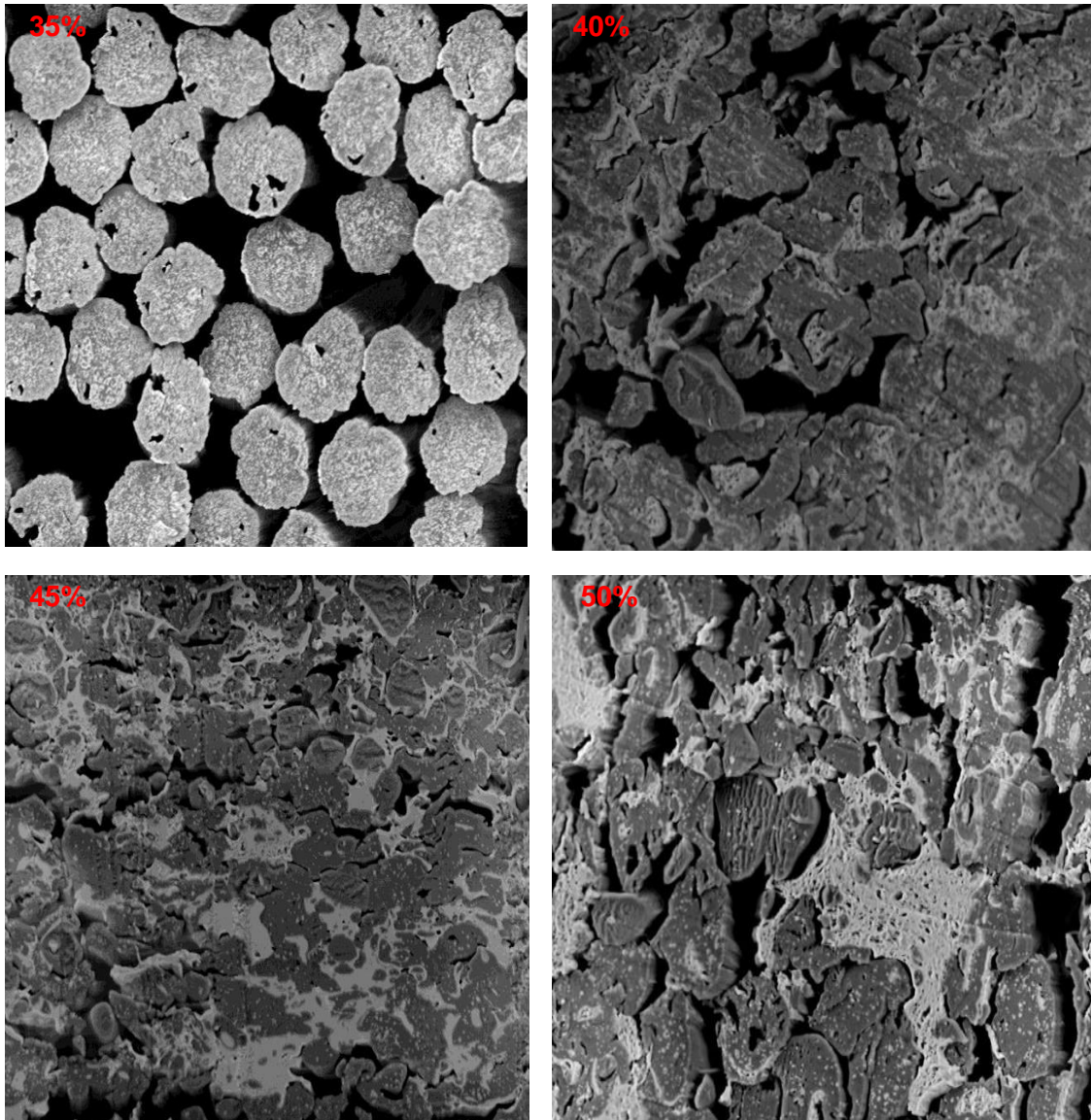
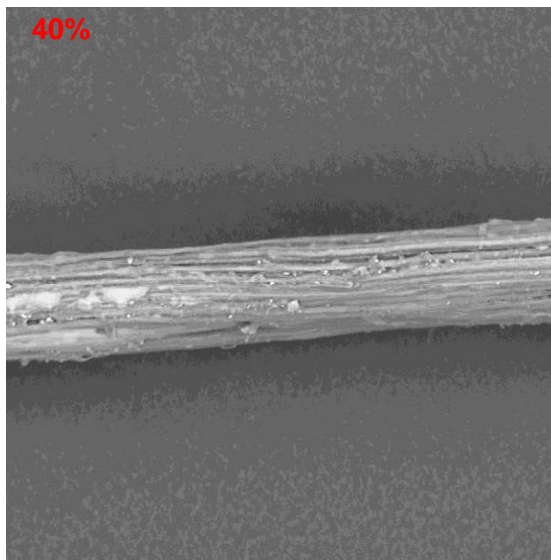
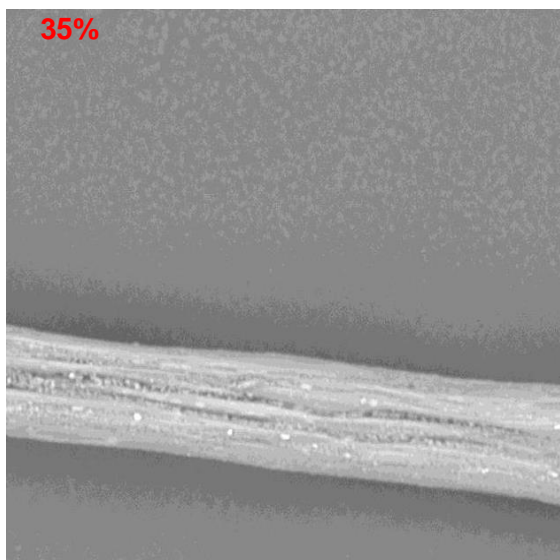
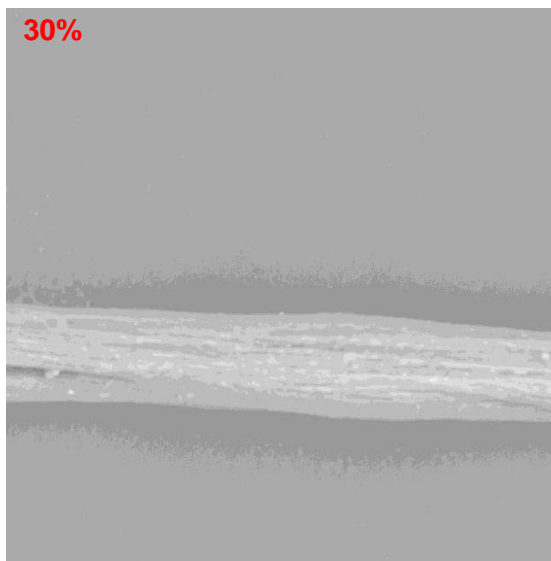
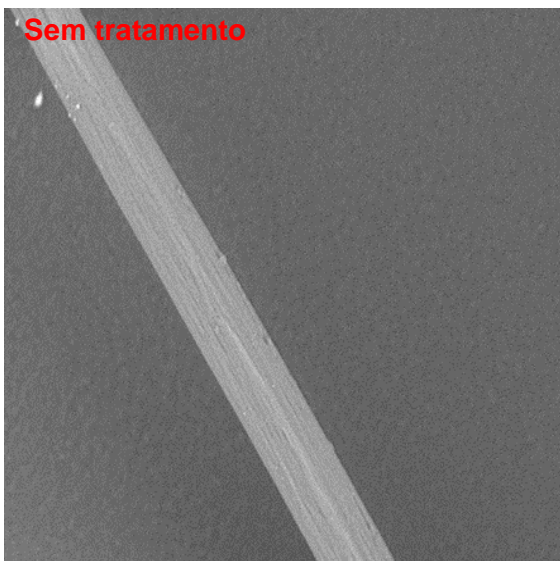


Figura 20 - Imagem transversal da amostra produzida só com o polímero L3 (fibra sem tratamento), amostra 7, amostra 8, amostra 9, amostra 10 e amostra 11 – percentagens mássicas do polímero X a 30, 35, 40, 45 e 50%.



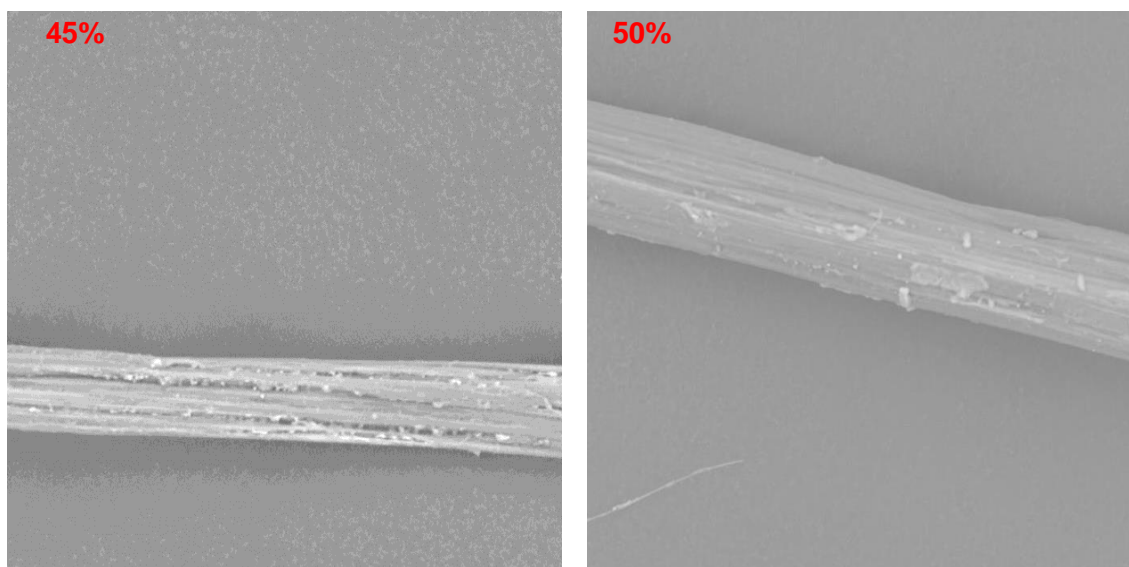


Figura 21 - Imagem de perfil da amostra produzida só com o polímero L3 (fibra sem tratamento), amostra 7, amostra 8, amostra 9, amostra 10 e amostra 11 – percentagens mássicas do polímero X a 30, 35, 40, 45 e 50%.

As imagens do *SEM* transversal das fibras acrílicas para as percentagens mássicas do polímero X a 30 e 35%, mostram que as fibras a estas percentagens mássicas são idênticas, como se pode observar na *figura 20*. A partir destas imagens é possível observar que a fibra apresenta uma configuração geométrica oval e em alguns casos apresenta uma configuração geométrica parecida com um feijão. É também possível observar que a superfície para ambas as fibras é lisa e que o polímero X está bem distribuído no seio delas. Outro aspeto que deve ser realçado é o facto de ambas as fibras apresentarem zonas vazias, esse fenómeno deve-se ao facto das fibras após o processo de coagulação não terem sido suficientemente secas, ou seja, uma secagem não completa da fibra torna a fibra mais propensa a apresentar vazios na mesma. Contudo, esse é um fenómeno que pode ser facilmente solucionado.

Para as fibras com percentagens mássicas do polímero X a 40, 45 e 50%, os resultados não são satisfatórios, uma vez que as imagens dos *SEM* mostram que as fibras não têm qualidade, o que permite concluir que para estas percentagens mássicas há uma fraca homogeneização entre o polímero X e o PAN no xarope. A crescente irregularidade na estrutura que se observa nas imagens do *SEM*, corresponde à degradação das propriedades mecânicas da fibra, que se torna dura e quebradiça ao ponto de não ser adequada ao processamento. Em suma, a imiscibilidade do polímero X com L3 é o maior problema deste processo. Para percentagens mássicas do polímero X superiores a 40% de acordo com as imagens que foram obtidas é evidente que o polímero X não se mistura de forma homogénea com L3 no xarope, e que quanto mais se aumentam as percentagens mássicas, mais heterogéneo o xarope fica. Deve salientar-se que a operação de produção das fibras com as percentagens mássicas do polímero X a 40, 45 e 50% foi estável e que não se verificou nenhum problema no processo de produção da fibra, bem como no processo de secagem da mesma.

3.4.3. Análise de FTIR

Os espectros realizados as fibras produzidas na máquina da instalação piloto podem ser observados na *figura 22*. As 3 amostras apresentam espectros similares.

O pico a aproximadamente 2241 cm^{-1} pode ser atribuído à vibração de alongamento de $-\text{CN}$, sendo que o pico a aproximadamente 2935 cm^{-1} pode ser atribuído à vibração de alongamento da ligação C-H em CH_2 . Os picos a aproximadamente 1649 cm^{-1} , podem ser atribuídos a $\text{C}=\text{N}$ e a $\text{C}=\text{C}$.

Os picos a aproximadamente 1451 cm^{-1} , 1736 cm^{-1} e 1236 cm^{-1} podem ser atribuídos a vibração de flexão C-H em CH_2 , à vibração de alongamento da ligação $\text{C}=\text{O}$ no grupo éster da unidade de acetato de vinilo e a vibração de flexão de C-N em CN, respetivamente. Sendo que a banda múltipla a aproximadamente 1100 cm^{-1} pode ser atribuída a ligações de elementos presentes no polímero X.

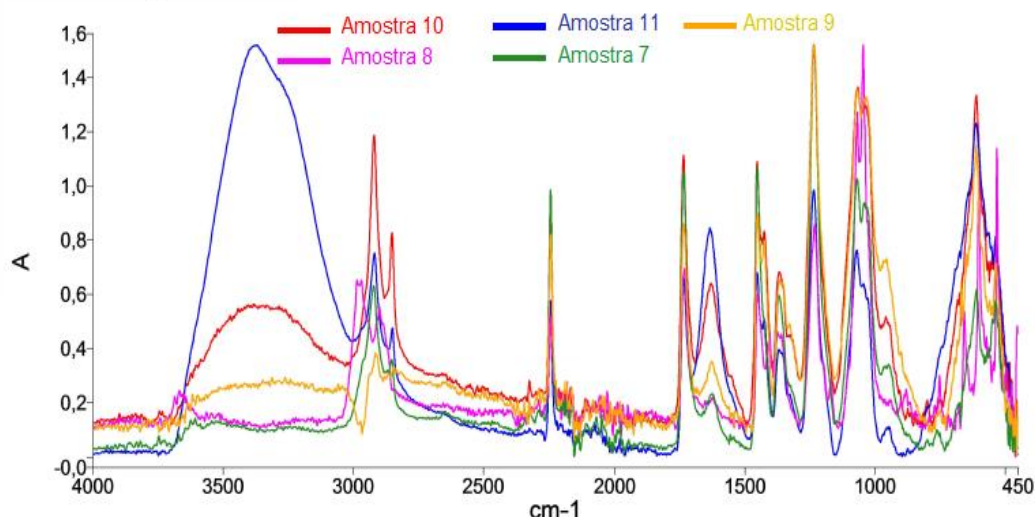


Figura 22 - Espectro de FTIR das fibras da máquina de extrusão da instalação piloto – percentagens mássicas do polímero X a 30, 35, 40, 45 e 50%.

3.4.4. Análise de DSC

Pela análise da *figura 23*, obteve-se os resultados para cada fibra acrílica, sendo os valores das temperaturas de *onset point* e do pico máximo apresentados na *tabela 4*.

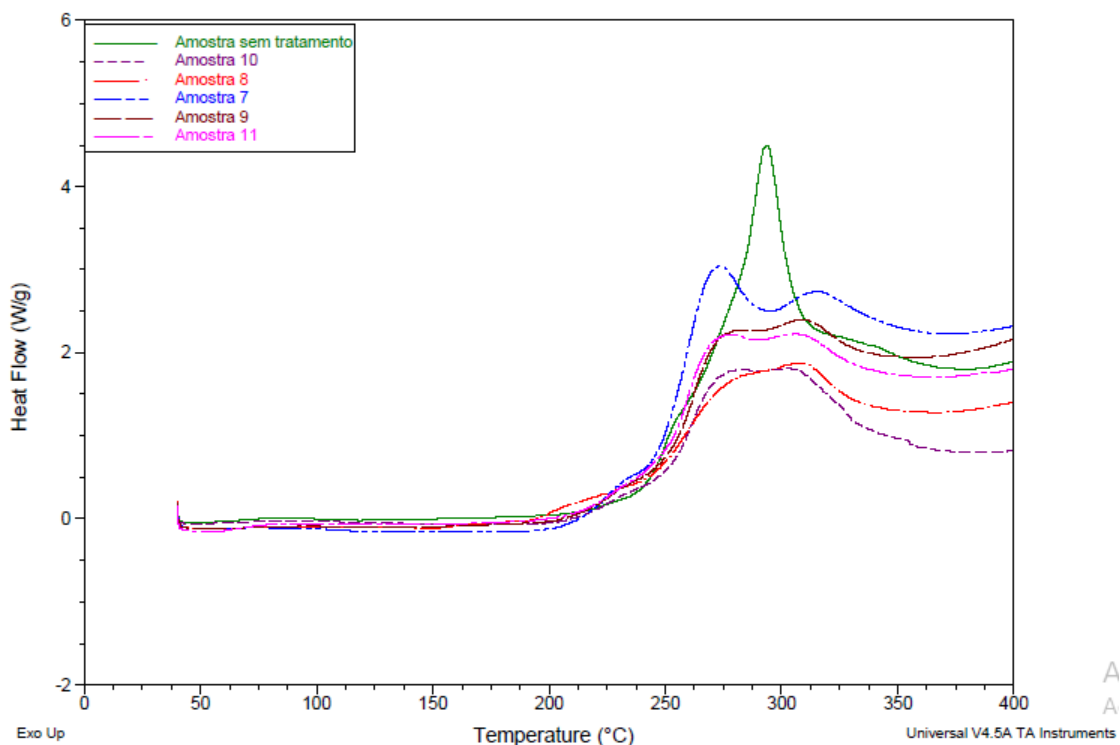


Figura 23 - Representação gráfica das curvas do DSC das fibras acrílicas retardantes à chama produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto – percentagens mássicas do polímero X a 30, 35, 40, 45 e 50%.

Tabela 6 - Resultados do DSC das fibras acrílicas retardantes à chama produzidas na máquina de extrusão da instalação piloto – percentagens mássicas do polímero X a 30, 35, 40, 45 e 50%.

Amostra	Onset point (°C)	Pico máximo (°C)
7	232,76	273,80
8	230,01	306,33
9	220,40	275,32
10	228,08	280,85
11	217,96	277,02

Como se pode observar na figura 23 é visível que o pico mais intenso corresponde à amostra sem tratamento, o que permite concluir que as amostras em estudo libertam pouco calor e que as reações de ciclização nas mesmas ocorrem a baixas temperaturas. Comparando os cinco termogramas das amostras que contêm o polímero X, pode-se observar que as curvas

são semelhantes, o que permite concluir que as fibras apresentam todas o mesmo efeito do tratamento, embora elas tenham sido produzidas com diferentes percentagens mássicas.

No que respeita as temperaturas do *onset point* e do pico máximo, pode-se observar na *tabela 6* que para os intervalos entre 30 a 50% as amostras apresentam temperaturas não muito díspares.

Fazendo uma análise geral dos ensaios que foram realizados a todas as fibras (fibras de bancada e fibras produzidas na máquina com percentagens mássicas diferentes) é evidente que o polímero X não afeta negativamente a fibra acrílica no que concerne a retardância à chama e que o mesmo provoca a redução da temperatura de ciclização.

4. CONCLUSÕES

O seguinte trabalho de estágio realizado na *SGL COMPOSITES, S.A.*, teve como objetivo o desenvolvimento de fibras acrílicas retardantes de chama.

No início do trabalho foi delineado que as fibras acrílicas retardantes de chama produzidas, deveriam ter um valor de *LOI* superior a 25%. Concluído o presente trabalho, constata-se que os objetivos inicialmente delineados foram alcançados.

Com base na análise dos resultados dos testes de *LOI* foi possível concluir que o polímero X confere características retardantes de chama à fibra acrílica e também se concluiu que quanto maior for a percentagem mássica do polímero X, maior é a resistência da fibra acrílica à chama.

No que respeita as análises de *DSC*, concluiu-se que o polímero X provoca redução da temperatura de ciclização. As análises de *DSC* também permitiram concluir que o aumento das percentagens mássicas do polímero X não afeta significativamente o valor da temperatura do pico máximo, todavia, o aumento das percentagens mássicas do polímero X provoca uma diminuição do valor da temperatura de *onset point*.

No que concerne às análises de *FTIR*, conclui-se que o tratamento usado não influencia muito na estrutura da cadeia polimérica das fibras, uma vez que os espectros obtidos são idênticos aos espectros das fibras acrílicas.

No que diz respeito as análises de *SEM*, verificou-se que para as percentagens mássicas do polímero X entre 10 a 35%, as fibras acrílicas apresentam uma configuração geométrica idêntica (oval e em alguns casos, geometria parecida com um feijão). Foi também possível observar que as fibras nesta gama de percentagens mássicas (10 a 35%), apresentam uma superfície lisa e que o polímero X está bem distribuído no seio da fibra. Entretanto, para as percentagens mássicas do polímero X a 40, 45 e 50%, notou-se que as fibras nestas percentagens mássicas não têm qualidade, o que permite concluir que para as percentagens mássicas do polímero X superiores a 40%, o xarope se torna mais heterogêneo.

Apesar de se ter alcançado um valor de *LOI* de 31.6% (percentagem mássica do polímero X a 50%), as imagens de *SEM* evidenciaram que a fibra com esta percentagem mássica não tem qualidade.

5. PERSPETIVAS DE TRABALHO FUTURO

Apesar dos excelentes resultados obtidos no âmbito deste estudo, como perspetivas de trabalho futuro, com o objetivo de melhorar a resistência da fibra acrílica à chama ou ao fogo, sugere-se que sejam realizados alguns estudos ou trabalhos complementares de modo a corrigir ou a melhorar alguns dos resultados obtidos. Como perspetivas de trabalho futuro indicam-se:

- Adição de compostos à base de antimónio, como por exemplo trióxido de antimónio ou adicionar compostos a base de hidróxidos de metal, como por exemplo tri-hidróxido de alumínio, de modo a aumentar-se as características retardantes de chama da fibra;
- Adição de compostos químicos capazes de permitir uma maior homogeneização do xarope;
- Desenvolvimento de um estudo de modo a avaliar se a implementação de um tratamento térmico à fibra, como por exemplo recozimento, pode aumentar a resistência da mesma à chama ou ao fogo;
- Desenvolvimento de um estudo de modo a avaliar se alteração da concentração do solvente no banho de coagulação, pode aumentar a resistência da fibra à chama ou ao fogo, uma vez que a concentração do solvente no banho de coagulação pode influenciar as características finais da fibra;
- Desenvolvimento de um estudo de modo a avaliar se a alteração do diâmetro dos orifícios do *spinnerette* (alteração da finura dos filamentos da fibra), pode aumentar a resistência da fibra à chama ou ao fogo, visto que a finura dos filamentos da fibra pode influenciar na resistência da fibra;
- Desenvolvimento de um estudo de modo a avaliar se a alteração do acabamento pode aumentar a resistência da fibra à chama ou ao fogo, uma vez que os acabamentos têm influência sobre as características da fibra.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Vários. *Manual de Acolhimento*. SGL Composites S.A., Lavradio, 2018.
- [2] <https://www.sgllcarbon.com/en/company/about-us/> Consultado em 01/06/2019.
- [3] Ebewele, R. Introduction. In *Polymer Science and Technology*, pp. 1-2, CRC Press, New York, 2000.
- [4] Namazi H., *Polymers in our daily life*. BiolImpacts, 16/06/2017, pp. 73-74, Tuoms publishing group, Tabriz.
- [5] Askeland, D., Phulé, P. Polymers. In *The Science and Engineering of Materials*, pp. 563-566, Thomson Canada Limited, Toronto, 2006.
- [6] Smith, W. Matérias poliméricas. In *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*, pp. 329-330, McGraw-Hill, New York, 1998.
- [7] Shashoua, Y. Technology of plastics production. In *Conservation of Plastics—Materials Science, Degradation and preservation*, pp. 39-41, Butterworth Heinemann, Oxford, 2008.
- [8] McArthur H., Spalding, D. Plastic and adhesives. In *Engineering Materials Science – Properties, Uses, Degradation, Remediation*, pp. 470-473, Horwood publishing Limited, Chichester, 2004.
- [9] Ashby, M., Jones, D. Production, forming and joining of polymer. In *Engineering Materials 2 – An Introduction to Microstructures, Processing and Design*, pp. 279-280, Butterworth Heinemann, 2006.
- [10] Callister Jr., W. estruturas poliméricas. In *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, pp. 312-319, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., São Paulo, 2002.
- [11] Abbasi, E., Aval, S., Akbarzadeh, A., Milani, M., Nasrabadi, H., Joo, S., Hanifehpour Y., Koshki, K., Asl, R. *Dendrimers: synthesis, applications, and properties*. Nanoscale Research Letters, 21/05/2014, pp. 1-10, Springer Publishing Company, New York.
- [12] Hirsch, C., Rydlo, M., DeBiasio, M., Mühleisen, W., Neumaier, L., Scherf, W., Oreski, G., Eder, G., Chernev, B., Schwab, W., Krafta, M. *Determining the Degree of Crosslinking of Ethylene Vinyl Acetate Photovoltaic Module Encapsulants – A Comparative Study*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 06/06/2013, pp. 203-218, Elsevier Ltd., Amsterdam.
- [13] <https://pixabay.com/pt/photos/construção-blocos-jogar-brinquedo-674828/> Consultado em 21/05/2019.
- [14] <https://pixabay.com/pt/photos/bilhar-10ball-bola-bolas-colorido-1827289/> Consultado em 21/05/2019.
- [15] Brydson J. Additives for plastic. In *Plastics Materials*, pp. 145-149, Butterworth Heinemann, Oxford, 1999.
- [16] Chandramohan, D., Marimuthu, K. *A Review on Natural Fibers*. International Journal of Recent Research and Applied Studies, 03/08/2011, pp. 194-206, Academic Research Publishing Agency, Salem.

- [17] Ioelovich, M., Leykin, A. *Structural Investigation of Various Cotton Fibers and Cotton Celluloses*. BioResources, 10/02/2008, pp. 170-177, Elsevier Ltd., Amsterdam.
- [18] Bothaa, A., Hunter, L. *The measurement of wool fibre properties and their effect on worsted processing performance and product quality. Part 1: The objective measurement of wool fibre properties*. Textile Progress, 04/12/2010, pp. 227-339, Taylor & Francis Group, Abingdon.
- [19] Pira, E., Donato, F., Maida, L., Discalzi, G. *Exposure to Asbestos: Past, Present and Future*. Journal of Thoracic Disease, 19/10/2017, pp. 237-245, AME Publishing Company, Hong Kong.
- [20] Bansal, S., Raichurkar, P. *Review on the Manufacturing Processes of Polyester – PET and Nylon-6 Filament Yarn*. International Journal on Textile Engineering and Processes, 10/07/2016, pp. 23-28, Mukesh Patel School of Technology Management & Engineering, Mumbai.
- [21] Jawaid, M., Thariq, M. *Natural Lightweight Hybrid Composites for Aircraft Structural Applications*. In *Sustainable Composites for Aerospace Applications*, pp. 155-160, Woodhead Publishing, Cambridge, 2018.
- [22] Vários. *Viscose: The First Man-Made fibre*. In *Dirty Fashion – How Pollution in The Global Textiles Supply Chain is Making Viscose Toxic*. 01/06/2017, pp. 11-19, ChangingMarkets.Org., Utrecht.
- [23] McArthur, H., Spalding, D. *Fire and resistance*. In *Engineering materials science: properties, uses degradation and remediation*, pp. 513-516, Horwood publishing, Chichester, 2004.
- [24] Zhang, J., Horrocks, R., Hall, M. *The Flammability of Polyacrylonitrile and its Copolymers IV. The Flame Retardant Mechanism of Ammonium Polyphosphate*. European Polymer Journal, 18/02/1994, pp. 307-312, Elsevier Ltd., Amsterdam.
- [25] Salmeia, K., Jovic, M., Ragaisiene, A., Rukuiziene, Z., Milasius, R., Mikucioniene, D., Gaan, S. *Flammability of Cellulose-Based Fibers and the Effect of Structure of Phosphorus Compounds on Their Flame Retardancy*. Polymer, 10/8/2016, pp.1-15, MDPI, Basel.
- [26] Xiao N., Zheng, X., Song, S., Pu j. *Effects of Complex Flame Retardant on The Thermal Decomposition of Nature Fiber*. BioResources, 18/05/2014, pp. 4924-4933, Elsevier Ltd., Amsterdam.
- [27] Mouritz, A., Gibson, A. *Flame retardants composites*. In *Fire Properties of Polymer Composite Materials*, pp. 240-241, Springer Publishing Company, New York, 2006.
- [28] Hapuarachchi, T., Peijs T. *Aluminium Trihydroxide in Combination with Ammonium Polyphosphate as Flame Retardants for Unsaturated Polyester Resin*. eXPRESS Polymer Letters, 3/9/2009, pp. 743-751, Budapest University of Technology and Economics–Department of Polymer Engineering, Budapest.
- [29] Ebewe, R. *Polymer modification*. In *Polymer Science and Technology*, pp. 249-251, CRC Press, New York, 2000.
- [30] Nagieb, Z., Nassar, M., El-Meligy, M. *Effect of Addition of Boric Acid and Borax on Fire-Retardant and Mechanical Properties of Urea Formaldehyde Saw Dust Composites*.

International Journal of Carbohydrate Chemistry, 28/08/2011, pp.1-7, Hindawi Publishing Corporation, Cairo.

[31] Sonnier, R., Otazaghine, B., Viretto, A., Apolinario, G., Lenny, P. *Improving the Flame Retardancy of Flax Fabrics by Radiation Grafting of Phosphorous Compounds*. European Polymer Journal, 09/05/2015, pp. 313-325, Elsevier Ltd., Amsterdam.

[32] Uddin, F., Areeb, T., Hussain A., Nadeem, A. *Local Clay Mineral in Flame Retardant Finishing of Cotton Fabric*. Chemical and Materials Engineering, 14/01/2015, pp.6-15, Horizon Research Publishing, San Jose.

[33] Brissette, R. *The Use of Synthetic Modacrylic Fibers*. Journal of Urban Health, 15/08/1964, pp. 694-698, Springer Publishing Company, New York.

[34] Masson, J. Product variants, In *Acrylic Fiber Technology and Applications*, pp. 168-171, Marcel Dekker Inc., New York, 1995.

[35] Gorjanc, D., Sukič N., Vrhunc, V. *The Influence of Modacrylic and Metal Protective Fibres in the Mixture on the Mechanical Properties of Ring Spun Yarns for Protective Textiles*. Tekstilec, 2/01/2015, pp. 23-32, University of Ljubljana – Faculty of Natural Sciences and Engineering, Ljubljana.

[36] Carosio, F., Alongi, J. *Flame Retardant Multilayered Coatings on Acrylic Fabrics Prepared by One-Step Deposition of Chitosan/Montmorillonite Complexes*, MDPI, 4/6/2018, pp. 1-11, Basel.

[37] Bajaj P., Gupta A. *Modification of Acrylic Fibres for Specific End Uses*. Indian Journal of Fibre & Textile Research, 03/06/1996, pp.143-154, NISCAIR-CSIR, New Delhi.

[38] Ren, Y., Tian, T., Jiang, L., Liu, X., Han, Z. *Polyvinyl Alcohol Reinforced Flame-Retardant Polyacrylonitrile Composite Fiber Prepared by Boric Acid Cross-Linking and Phosphorylation*. Materials, 27/11/2018, pp. 1-15, MDPI, Basel.

[39] Bajaj, P., Agrawal, A., Dhand, A. *Flame Retardation of Acrylic Fibers: An Overview*. Journal of Macromolecular Science, 07/02/2007, pp. 309–337, Marcel Dekker Inc., New York.

[40] Fleming, R., Pardini, L., Alves, N., Garcia, E., Brito Jr., C. *Synthesis and Thermal Behavior of Polyacrylonitrile/Vinylidene Chloride Copolymer*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2705/2014, pp. 259-268, Associação Brasileira de Polímeros, São Paulo.

[41] Horrocks, A., Anand, S. Heat and flame protection. In *Handbook of Technical Textiles*, pp. 224-242, Woodhead Publishing, Cambridge, 2000.

[42] Wilkie, C., Morgan A. Material Design for Fire Safety in Wire and Cable Applications. In *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, pp. 791-812, CRC Press, New York, 2010.

[43] Ren, Y., Huo, T., Qin, Y., Liu, X. *Preparation of Flame Retardant Polyacrylonitrile Fabric Based on Sol-Gel and Layer by Layer Assembly*. Materials, 23/03/2018, pp.1-14 MDPI, Basel.

[44] Bourbigot, S., Flambard, X. *Heat Resistance and Flammability of High Performance Fibres: A Review*. Fire and Materials, 16/12/2002, pp. 155-168, John Wiley & Sons Ltd., New Jersey.

[45] ASTM D2863-06a, Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006, www.astm.org.

- [46] La Rosa, A., Recca A., Carter, J., McGrail, P. *An Oxygen Index Evaluation of Flammability on Modified Epoxy/Polyester Systems*. Polymer, 16/02/1999, pp. 4093-4098, Elsevier Ltd., Amsterdam.
- [47] Nelson, M., Sidhu, H., Weber, R., Mercer, G. *A Dynamical Systems Model of The Limiting Oxygen Index Test*. ANZIAM Journal, 02/02/2001, pp. 105-117, Cambridge University Press, Cambridge.
- [48] White, R. *Oxygen Index Evaluation of Fire Retardant Treated Wood*. Wood Science, 08/10/1979, pp. 113-121, Miscellaneous publication, Kansas city.
- [49] Kumar A., T'ien J. *Numerical Modeling of Limiting Oxygen Index Apparatus for Film Type Fuels*. International journal of spray and combustion dynamics, 01/12/2012, pp. 299-322, SAGE Publishing, Thousand Oaks.
- [50] <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/limiting-oxygen-index> Consultado em 24/06/2019.
- [51] Gurumurthy, B., Ramesh, K. *Application of Scanning Electron Microscopy and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy to Study Surface Design and Chemical Group Components of Merino Wool, Paschmina and Angora Fibers*. Juniper Journals, 22/02/2018, pp. 1-11, Juniper Publishers Inc., Arcadia.
- [52] Choudhary, O., Malik, P. *Scanning Electron Microscope: Advantages and Disadvantages in Imaging Components*. International Journal of Current Microbiology and applied Sciences, 10/05/2017, pp. 1877-1882, Excellent Publishers, Kanchipuram.
- [53] Hoenk, M., Vahala, K. *Cathodoluminescence System for a Scanning Electron Microscope Using an Optical Fiber for Light Collection*. Review of Scientific Instruments, 20/10/1988, pp. 226-230, American Institute of Physics (AIP), College Park.
- [54] MOHAMMED, A., ABDULLAH, A. *Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review*. International Conference on Hydraulics and Pneumatics – HERVEX, 08/11/2018, pp. 1-9, Baile Govora.
- [55] Sharma, S., Verma, D., Khan, L., Kumar, S., Khan, S. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization*. In *Handbook of Materials Characterization*, pp.317-320, Springer Publishing Company, New York, 2018.
- [56] Kumar, K., Prasad, A. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy an Advanced Technique for Identification of Biomolecules*. Drug Invention Today, 14/12/2012, pp. 616-618, Elsevier Ltd., Amsterdam.
- [57] Forato, L., Filho, R., Osiro, D., Bicudo, T., Colnago, L. *A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações*. Embrapa Instrumentação, 03/10/2010, pp. 1-16, São Carlos.
- [58] Costa, A. *Determinação de Óleos e Gorduras e Hidrocarbonetos Totais, por Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier, com recurso ao solvente de extração tetracloroetileno*. Dissertação de mestrado, Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, Coimbra, 2012.

[59] Gill, P., Moghadam, T., Ranjbar, B. *Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience*. Journal of Biomolecular Techniques, 18/12/2010, pp. 167-193, Association of Biomolecular Resource Facilities, Bethesda.

[60] Bhusnure, O. *Solid Sample Differential Scanning Calorimetry in Biopharmaceutical Discovery and Development*. World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, 22/12/2015, pp. 440-454, Premier Publishers, Sofia.

[61] <https://pixabay.com/pt/photos/bandas-de-borracha-elásticos-503028/> Consultado em 24/05/2019.

ANEXO A

A. Protocolos dos procedimentos realizados

A.1. Análise de LOI

A.1.1. Preparação da amostra

- I. Amostrar um conjunto de filamentos com aproximadamente 40 cm de comprimento;
- II. Dar um nó numa das extremidades do conjunto;
- III. Repetir os pontos I e II mais três vezes, de modo a perfazer um total de 4 amostras a serem analisadas.

A.1.2. Análise da amostra

- I. Abrir a garrafa de oxigénio, que se encontra no exterior do laboratório, bem como as duas válvulas que se encontram junto da garrafa para permitir a alimentação do oxigénio ao interior do laboratório. Na hotte do LOI, abrir a válvula que se encontra na parede da hotte;
- II. Abrir a garrafa de azoto que se encontra na casa dos gases e a torneira que se encontra na hotte do LOI;
- III. Para alimentação do gás propano ao queimador, é necessário abrir a válvula que se encontra na parede ao lado da última hotte, a torneira do gás e a válvula que se encontra na mangueira do gás na última hotte;
- IV. Retirar o suporte da fibra do equipamento, prender o nó dos filamentos na base do suporte e enrolar os filamentos no enrolamento helicoidal do fio de cobre;
- V. Inserir o suporte com os filamentos no equipamento;
- VI. Inserir a coluna de vidro no equipamento, de modo a que os filamentos fiquem no centro da coluna;
- VII. Abrir a torneira do azoto e do oxigénio do equipamento. Regular o azoto para 8 L/min e o oxigénio para 1,9 L/min. Estes são os parâmetros iniciais para o azoto e o oxigénio no início da análise;
- VIII. Acender o tubo do queimador com um isqueiro, ao mesmo tempo que se regula a altura da chama com a válvula presente no tubo;
- IX. Introduzir a ponta do tubo com chama na coluna de vidro e fazer com que a chama toque na ponta dos filamentos pelo menos 5 segundos;
- X. Registrar todas as alterações observadas nos filamentos;
- XI. Caso os filamentos não ardam, é necessário mexer no caudal de oxigénio, subir 0,1 L/min e repetir os pontos IX e X;

- XII. A soma dos caudais não deve de ser superior a 10 L/min. Quando o caudal atingir 10 L/min, desce-se 0,5 L/min do azoto e 0,1 L/min no oxigénio. Depois deste decréscimo, volta-se a aumentar o oxigénio até que este volte a totalizar um caudal de 10 L/min;
- XIII. Entre cada teste, é necessário retirar a parte queimada, para que esta não interfira com o novo teste;
- XIV. O teste é dado como terminado quando o comprimento queimado da amostra seja superior a 8 cm seguidos ou a amostra se mantém em combustão durante mais de 3 minutos;
- XV. No final da análise, retirar os restos da fibra e limpar o fio de cobre e a coluna de vidro, caso seja necessário;
- XVI. Repetir os passos IV até XV para as restantes amostras;
- XVII. No final de todas as amostras, limpar o fio de cobre, a coluna, o equipamento, caso seja necessário e fechar todas as torneiras e válvulas do gás, azoto e oxigénio.

A.2. Análise de FTIR

- I. Inserir a unidade de *ATR* no equipamento do *FTIR*;
- II. Ligar o computador, o equipamento e o programa "Spectrum";
- III. Remover as tampas protetoras da unidade *ATR*;
- IV. Realizar o "background" aplicando uma força sobre o cristal entre 90 e 100% (durante a análise, a força vai baixando);
- V. Identificar a amostra e selecionar "scan";
- VI. Colocar a amostra (alguns filamentos da amostra) e aplicar uma força entre 90 e 100% e voltar a selecionar "scan";
- VII. Remover a amostra analisada e repetir os passos v e vi para as restantes amostras;
- VIII. Depois de analisadas todas as amostras, guardar os espectros, fechar o programa e desligar tanto o equipamento como o computador.

A.3. Análise de DSC

- I. Abrir a garrafa de azoto que se encontra na casa dos gases;
- II. Abrir a válvula pequena verde do controlo de azoto que se encontra na sala do *DSC*;
- III. Abrir a válvula do ar comprimido que se encontra na sala do *DSC*, junto ao equipamento;
- IV. Ligar o computador e o programa "*TA Instrument Explorer*";
- V. Ligar a unidade "Q20-1393";
- VI. Selecionar "*Control*", "*Event*" e "*on*". Deixar a "*flange Temperature*" chegar a temperaturas negativas;
- VII. Preparar a amostra:
 - a. Colocar na balança semi microanalítica o cadinho e a tampa;
 - b. Tarar o peso da balança;
 - c. Cortar a amostra em pedaços muito pequenos e colocar no cadinho cerca de 2 a 3 mg de amostra;
 - d. Colocar a tampa no cadinho e com a ajuda da prensa, prensar o cadinho à tampa;

- e. Pesar o cadinho prensado com a tampa e apontar o valor da massa.
- VIII. Abrir o forno do *DSC*, retirando as duas tampas que existem;
- IX. Colocar um cadinho vazio prensado com a tampa para a referência (caso não exista) na base mais afastada do analista;
- X. Colocar o cadinho com a amostra na base próxima do analista;
- XI. Identificar no programa a amostra e a sua massa;
- XII. Selecionar "*Apply*", "*Start the run*" (botão *play*) e a análise começa;
- XIII. No final da análise, selecionar "*Control*", "*Event*", "*off*" para desligar a unidade. Esperar que a "*flange Temperature*" chegue a temperaturas positivas e fechar a válvula do ar comprimido e do azoto, bem como a garrafa do azoto.