



Filipe Miguel Costa Branco Patrício

Licenciado em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

**Copolimerização de Acrilonitrilo com
Teores Vestigiais de Comonómero e
Estudo da Dissolução dos Polímeros
Resultantes à Escala Piloto**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Doutor Paulo Fernando Martins de Magalhães
Correia, FISIFE, S.A., Chefe do Laboratório

Co-orientadora: Doutora Ana Maria Martelo Ramos, Professora
Associada FCT-NOVA

Júri:

Presidente: Doutor Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Doutor Rui Manuel Barata Dias



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2017

Copolimerização de Acrilonitrilo com Teores Vestigiais de Comonomero e Estudo da Dissolução dos Polímeros Resultantes à Escala Piloto

Copyright © Filipe Miguel Costa Branco Patrício, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

A todos os meus que ajudaram a compor este pequeno documento – Adoro-vos

“Temos o destino que merecemos. O nosso destino está de acordo com os nossos méritos.”
Albert Einstein (1879-1955)

Agradecimentos

Os meus mais sinceros agradecimentos à administração da FISIFE S.A. por permitir a realização do meu estágio curricular, nas suas instalações.

Um grande obrigado ao Engenheiro Paulo Correia pela sua amabilidade, prestabilidade, orientação e ajuda sempre que me era necessário, caso fosse alguma dúvida no decorrer do estágio, caso fosse apenas para uma simples conversa. Obrigado pela sua constante preocupação sobre o meu bem-estar e do meu trabalho e por ter feito com que a minha integração na equipa do laboratório fosse tão rápida e agradável.

Ao Engenheiro Ricardo Caldas que embora não fosse diretamente meu orientador sempre se mostrou disponível para ajudar e orientar o estágio no sentido correcto. Obrigado pela sua boa disposição e por toda a ajuda prestada na Instalação piloto.

Ao Coordenador do Laboratório Luís Vale e a todo o pessoal do laboratório por me terem acolhido tao bem e ajudado sempre que foi necessário.

Às equipas de turno da Instalação Piloto com quem passei ótimos momentos e com quem aprendi a ver o lado divertido do mundo da indústria.

Um agradecimento especial à Professora Ana Ramos pela ótima preparação académica e apoio durante o decorrer do estágio. Obrigado pela oportunidade que me deu e pela confiança que depositou em mim, proporcionando-me este estágio numa empresa de tão alto renome como a FISIFE S.A..

O meu mais profundo e sincero agradecimento a quem tornou esta aventura que foi Engenharia Química e Bioquímica possível, aos meus pais. A eles que me sustentaram durante estes anos e que fizeram desde sempre tudo para que nunca nada me faltasse. Obrigado pela compreensão e por ter faltado no que não devia. Um enorme obrigado aos melhores pais do mundo.

À minha namorada que sempre me apoiou até quando não tomei as decisões mais certas, que sempre puxou por mim quando estava mais em baixo e que principalmente me ensinou a lutar por aquilo que é apenas justo. Obrigado Pequenina.

A todos os meus amigos, por me terem ajudado e nunca me terem deixado desistir. Podia enumerar alguns mas não teria caracteres suficientes nem para vos enumerar nem para vos dizer o quanto grato estou.

*A todos os que aqui dirigi e também aos que me esqueci, esta tese é tão minha quanto vossa –
Muito Obrigado!*

Resumo

Commented [CP1]: O resumo e o abstract não são numerados.

Este trabalho foi desenvolvido na empresa FISIFE S.A. no âmbito do desenvolvimento de um copolímero de acrilonitrilo que possuísse qualidades técnicas nomeadamente a resistência térmica. Desta forma pretenderam-se cumprir os seguintes objetivos:

1. Obtenção de um valor de NSP superior a 0,260;
2. Quando comparada a brancura à de um polímero acrílico típico, o copolímero a desenvolver deve apresentar valores inferiores.
3. A solução de polímero deve apresentar uma conformação homogénea e sem partículas por dissolver.

No âmbito do primeiro objetivo foi efetuada uma análise às amostras de polímero resultante de cada polimerização, concluindo-se que a resultante do último ensaio era a mais estável. Verificou-se também que o valor do NSP depende fortemente das condições operatórias, como a temperatura e o pH.

No que diz respeito à brancura do polímero depois de aquecido concluiu-se que praticamente todas as amostras são elegíveis, uma vez que apresentavam valores inferiores aos do polímero acrílico. Esta característica é um bom indicador de resistência térmica.

A dissolução do polímero no solvente revelou ser um processo relativamente simples e fácil de executar, sendo que este demonstrou uma boa afinidade com o solvente usado. No final dos ensaios de xarope, foram obtidas soluções translúcidas e homogéneas. Um xarope que detenha estas propriedades é indispensável para num futuro ensaio de *spinning* produzir fibra com as propriedades desejadas.

Palavras-chave: Copolímero, Polimerização, NSP, pH, Temperatura, Brancura, Dissolução, *Spinning*

Abstract

This work was developed at FISIFE S.A. in the scope of the development of a copolymer of acrylonitrile that possessed certain technical proprieties, namely thermal resistance. Thus, it was intended to fulfil the following objectives :

1. Attainment of a NSP value higher than 0.260;
2. When compared, the whiteness should be lower than the acrylic polymer;
3. The polymer solution should exhibit a homogeneous form without undissolved particles.

In scope of the first objective, several samples of the polymer produced in each polymerization were analyzed. It was concluded that the sample produced in the last trial was the most stable. It was also verified that the value of NSP depends strongly on the operating conditions, such as temperature and pH.

With regards of the whiteness of the polymer after being heated up, it was concluded that practically all the samples are eligible, since they presented values below the ones of the acrylic polymer. This characteristic is a good indicator of polymer thermal resistance.

The dissolution of the polymer in the solvent was a rather simple and practical process to execute, since it showed a good affinity with the used solvent. Translucent and homogeneous solutions were obtained at the end of the dope trials. A dope that holds these proprieties is indispensable for a future spinning trials in order to produce fiber with the aimed properties.

Key words: Copolymer, Polymerization, NSP, pH, Temperature, Whiteness, Dissolution, Spinning.

Índice de Matérias

1. Objetivo	1
2. Caso de estudo	3
2.1. FISIFE - FIBRAS SINTÉTICAS DE PORTUGAL, SA	3
2.2. PRODUÇÃO DE FIBRA ACRÍLICA.....	4
2.2.1. Parque de Tanques (Área TF)	4
2.2.2. Área de Polimerização Contínua (Área CP).....	4
2.2.3. Área de Preparação de Xarope (Área DP).....	4
2.2.4. Área de Spinning (Área SP).....	5
2.2.5. Área de Corte e Embalagem (Área CB).....	5
2.2.6. Área de Conversão de Cabo – Tow-to-Top (TT).....	5
2.2.7. Área de Fiação Open-End (Área OE).....	5
2.2.8. Área de Recuperação de Solvente (Área SR).....	6
2.2.9. Área de Utilidades (Área UT).....	6
2.2.10. Instalação Piloto.....	6
2.3. PRINCIPAIS ÁREAS DE ESTUDO – CP, DP E SP	7
2.3.1. DP – Preparação de xarope	7
2.3.2. SP - Spinning	8
3. Polimerização	9
3.1. TIPOS DE POLIMERIZAÇÃO	9
3.1.1. Polimerização de crescimento gradual.....	9
3.1.2. Polimerização de crescimento em cadeia.....	10
3.1.3. Copolímeros.....	14
4. Massa molecular	17
4.1. CARACTERIZAÇÃO	19
4.2. VISCOSIDADE DA SOLUÇÃO COMO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR	19
4.2.1. Medição da viscosidade intrínseca	20
5. Processamento polimérico - Spinning	25
6. Solução de polímero e solvente	27
7. Materiais e métodos	29
7.1. TITULAÇÃO DE SOLUÇÕES.....	29
7.1.1. Determinação do CD.....	29
7.1.2. Determinação do CE.....	30
7.1.3. Determinação do CB.....	30
7.2. DETERMINAÇÃO DO MI NO MB'	31
7.3. DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE, NSP	32
7.4. ESPECTROFOTÓMETRO DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER - FTIR	33
7.5. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO - DSC	34
7.6. DETERMINAÇÃO DA SENSIBILIDADE DO POLÍMERO AO CALOR - ΔL_b	34
7.7. CENAS	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
7.8. MUITAS CENAS	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.

8. Discussão de resultados	37
8.1. DETERMINAÇÃO DE NSP	37
8.1.1. <i>Ensaio 1</i>	37
8.1.2. <i>Ensaio 2</i>	38
8.1.3. <i>Ensaio 3</i>	40
8.1.4. <i>Ensaio 4</i>	42
8.1.5. <i>Ensaio 5</i>	44
8.1.6. <i>Determinação da massa molecular</i>	45
8.2. BRANCURA DO POLÍMERO E RESISTÊNCIA TÉRMICA	47
8.3. PRODUÇÃO DE XAROPE À ESCALA DE BANCADA	48
9. Conclusão	51
10. Referências Bibliográficas	53
Anexos	1
ANEXO I.....	1

Índice de Figuras

Figura 1 - Arranjos possíveis de grupos laterais num polímero vinílico simples.....	14
Figura 2 - Conformação de copolímero aleatório e copolímero alternado.....	15
Figura 3 - Conformação de copolímero bloco e copolímero enxertado.....	15
Figura 4 - Figura representativa da distribuição das médias dos pesos moleculares (Ref ^a).....	18
Figura 5 - Figura representativa da polidispersão de dois polímeros distintos (adaptado de Brown et al., 2016).....	18
Figura 6 - Representação gráfica das equações de Huggins e Kraemer [Ref ^a].....	22
Figura 7 - Exemplo do equipamento usado em dry e wet spinning (Ref ^a).....	26
Figura 8- Amostras horárias de NSP para o ensaio 1.....	37
Figura 9 - Condições operatórias do ensaio 1.....	38
Figura 10 - Amostras horárias de NSP para o ensaio 2.....	39
Figura 11 - Condições operatórias do ensaio 2.....	40
Figura 12 - Amostras horárias de NSP para o ensaio 3.....	41
Figura 13 - Condições operatórias do ensaio 3.....	Error! Bookmark not defined.
Figura 14 - Amostras horárias de NSP para o ensaio 4.....	43
Figura 15 - Condições operatórias do ensaio 4.....	44
Figura 16 - Amostras horárias de NSP para o ensaio 5.....	44
Figura 17- Condições operatórias do ensaio 5.....	45
Figura 18 - Extrapolação das linhas de Huggins e Kraemer para o ensaio 5.....	46
Figura 19 - Reação de Ciclização do PAN (adaptado de Wilkie et al., 1881).	48
Figura 20 - Fase de arrefecimento do solvente (esquerda) e adição de polímero (direita).....	49
Figura 21 – Frasco de recolha de xarope (esquerda) e reator de bancada a e frasco de recolha (direito).....	49
Figura 22 - Extrapolação das linhas de Huggins e Kraemer para o ensaio 1.....	Anexo 1
Figura 23 - Extrapolação das linhas de Huggins e Kraemer para o ensaio 2.....	Anexo 1
Figura 24 - Extrapolação das linhas de Huggins e Kraemer para o ensaio 3.....	Anexo 1
Figura 25 - Extrapolação das linhas de Huggins e Kraemer para o ensaio 4.....	Anexo 1
Figura 26 – FTIR do ensaio 1.....	Anexo 1
Figura 27 - FTIR do ensaio 2.....	Anexo 1
Figura 28 - FTIR do ensaio 3.....	Anexo 1
Figura 29 - FTIR do ensaio 4.....	Anexo 1
Figura 30 - FTIR do ensaio 5.....	Anexo 1
Figura 31 - Sobreposição dos gráficos de DSC.....	Anexo 1

Índice de Tabelas

Tabela 4.1 – Métodos de caracterização da massa molecular do polímero (adaptado de Ward, 1981).	19
Tabela 6.1 - Exemplos de polímeros e respetivos solventes (Ref ^a).....	27
Tabela 8.1 - Valores médios finais de NSP obtidos nos ensaios de polimerização efectuados ..	37
Tabela 8.2 - Médias de massas moleculares de cada ensaio	46
Tabela 8.3 - Brancuras dos vários polímeros	47

Índice de Equações

Equação 1 – Sistema de equações redox	12
Equação 2 – Equação tipo da polimerização por condensação	9
Equação 3 – Equação tipo da polimerização por adição	9
Equação 4 – Equação de iniciação	11
Equação 5 - Equação de propagação	11
Equação 6 - Equação de terminação por combinação	11
Equação 7 - Equação de terminação por disproporcionamento	11
Equação 8 - Sistema de equações da iniciação catiónica	13
Equação 9 - Sistema de equações da iniciação aniónica	13
Equação 10 - Sistema de equações representativo do modelo terminal	15
Equação 11 - Equação de <i>Mayo-Lewis</i>	16
Equação 12 - Sistema de equações representativo do modelo penúltimo	16
Equação 13 – Equação do cálculo da massa molecular média em número	17
Equação 14 - Equação do cálculo da massa molecular média em massa	17
Equação 15 - Equação do cálculo da massa molecular <i>Z</i> média	17
Equação 16 – Equação do cálculo da viscosidade	20
Equação 17 – Equação de proporcionalidade do tempo de escorrimento do solvente com a viscosidade	20
Equação 18 – – Equação de proporcionalidade do tempo de escorrimento da solução de polímero com a viscosidade	20
Equação 19 - Equação do cálculo da viscosidade relativa	21
Equação 20 - Equação do cálculo da viscosidade específica	21
Equação 21 - Equação do cálculo da viscosidade reduzida	21
Equação 22 - Equação do cálculo da viscosidade relativa	21
Equação 23 - Equação do cálculo da viscosidade específica	21
Equação 24 - Equação do cálculo da viscosidade intrínseca	21
Equação 25 – Equação de <i>Huggins</i>	21
Equação 26 – Equação de <i>Kraemer</i>	22
Equação 27 – Equação relacional da viscosidade com a massa molar para condições theta	23
Equação 28 - Equação de <i>Mark-Houwink-Sakurada</i>	23

Lista de Acrónimos e Abreviaturas

Variável		Unidades
c	Concentração da solução de polímero	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
CB	Catalisador	
CD	Agente redutor	
CE	Agente oxidante	
DIW	Água desionizada	
DIW2	Água duplamente desionizada	
DMAC	Dimetilacetamida	
DMF	Dimetilforamida	
DMSO	Dimetilsulfóxido	
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento	
FTIR	Espectrofotómetro de infravermelho com transformada de Fourier	
HS	Ácido sulfúrico	
k_H	Constante de Huggins	
k_K	Constante de Kraemer	
K_θ	Constante K para condições theta	$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
l	Comprimento do capilar	cm
M1	Comonómero 1	
M	Massa molar	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
MB'	Mistura de monómeros	
\overline{M}_n	Peso molecular médio em número	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
\overline{M}_v	Viscosidade média do polímero em relação ao seu peso molecular	
\overline{M}_w	Peso molecular médio em peso	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
\overline{M}_z	Peso molecular médio Z	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
NSP	Viscosidade específica	
PAN	Poliacrilonitrilo	
Q	Caudal volumétrico que atravessa o capilar	$\text{cm}^3\cdot\text{s}$
r	Raio do capilar	cm
ST	Solução de inibidor	
t_0	Tempo de escoamento do solvente	s
t	Tempo de escoamento da solução de polímero	s
ΔL_b	Diferencial da brancura	
ΔP	Queda de pressão do fluido no capilar	$\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$
η_0	Viscosidade de escoamento do solvente	poise
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca	$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
$[\eta]_\theta$	Viscosidade intrínseca para condições theta	$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
η	Viscosidade de escoamento da solução de polímero	poise
η_{red}	Viscosidade reduzida	
η_{rel}	Viscosidade relativa	
η_{sp}	Viscosidade específica	
ρ_0	Densidade de escoamento do solvente	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
ρ	Densidade de escoamento da solução de polímero	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

1. Objetivo

Este estudo tem como objetivo o desenvolvimento, à escala piloto em reator descontínuo de 50L, de um copolímero de acrilonitrilo. Foram estudadas condições operatórias diversas e o polímero obtido caracterizado por vários métodos, sendo que ficou definido que o polímero deverá ter um valor de viscosidade específica, (NSP) superior a 0,260, deverá apresentar uma brancura semelhante ao polímero acrílico produzido pela FISIFE, SA. e por fim, a solução de polímero, o Xarope, deverá apresentar uma aparência translúcida.

2. Caso de estudo

2.1. FISIFE - Fibras Sintéticas de Portugal, SA

Com o aumento da procura das fibras sintéticas a partir dos anos 60 do Séc. XX, devido ao elevado preço das matérias-primas usadas até então, havia a necessidade e a oportunidade de criar em Portugal uma empresa que satisfizesse este nicho de mercado. Assim sendo em outubro de 1973, resultado de uma *joint venture* entre a Companhia União Fabril (C.U.F.) e as empresas japonesas Mitsubishi Rayon Co. e Mitsubishi Corporation, foi criada a FISIFE - Fibras Sintéticas de Portugal, SA, com sede no Lavradio, Barreiro.

Aquando da sua fundação, a FISIFE dispunha de uma capacidade de produção de cerca de 12,5 Kt/ano, exportando toda a fibra produzida e apenas importando as matérias-primas necessárias ao funcionamento do processo. Desde 2003, fruto de um aumento das linhas de produção, a FISIFE aumentou a capacidade e opera agora com 50 Kt/ano(FISIFE S.A., 2010).

Em 2012, a FISIFE recebeu uma Oferta Publica de Aquisição (OPA) pela parte do *SGL Group – The Carbon Company*. Com a introdução neste grupo, começou a dar-se mais ênfase na produção de precursor de fibra de carbono, já produzido à escala piloto. Este produto intermédio é na sua totalidade exportado para outras fábricas do grupo *SGL* onde é convertido a fibra.

Outra empresa que colabora diretamente com a FISIFE é a EDP – Energias de Portugal, S.A, através da central de Cogeração FISIGEN. Esta central foi construída na sequência da decisão da EDP de encerrar a Central Térmica do Barreiro, devido ao facto de o processo FISIFE carecer de quantidades substanciais de vapor. Depois de alguns meses em teste de funcionamento FISIGEN arrancou em abril de 2010. Atualmente, para além de suplantar as necessidades de utilidades fabris, energia eléctrica com capacidade para abastecer cerca de 4 mil habitações(Pereira, 2011).

Nos dias de hoje a FISIFE conta com a colaboração de um corpo experiente de cientistas e engenheiros, alguns doutorados, num total de efectivos de 330 pessoas, dedicados à melhoria contínua dos processos de fabrico, em termos de qualidade, eficiência e desempenho ambiental, e ao desenvolvimento de novos produtos(FISIFE S.A., 2017).

Commented [CP2]: De onde obteve esta informação?
Referenciar.

Encontrei esta informação numa publicação de um jornal. Já coloquei a referencia que me tinha esquecido

2.2. Produção de Fibra Acrílica

2.2.1. Parque de Tanques (Área TF)

É neste local que estão armazenadas todas as matérias-primas principais e secundárias utilizadas no processo de produção da fibra acrílica. É também onde são armazenados temporariamente alguns produtos intermédios líquidos (FISIPE S.A., 2017).

2.2.2. Área de Polimerização Contínua (Área CP)

Nesta área dão-se as etapas de polimerização, filtração, peletização, secagem e moagem do polímero. A reação de polimerização em suspensão aquosa do AN efetua-se sob condições controladas em quatro reatores CSTR.

À suspensão aquosa proveniente dos reatores é adicionado um inibidor, sendo seguidamente submetida a uma destilação *para_remove* alguns monómeros que não reagiram (*Slurry Stripping*). O produto de base da coluna (suspensão isenta de monómeros não reagidos) passa através de um filtro rotativo de vácuo, onde é lavada e filtrada, obtendo-se um bolo de polímero húmido que é imediatamente alimentado ao peletizador para conversão em *pellets*. Os filtrados e águas de filtração são ainda submetidos a um processo de destilação (*Monomer Stripping*) de modo a remover, mais uma vez, teores residuais de monómeros ainda remanescentes. Os *pellets* são enviados para um secador de tela e transformados em pó num moinho de martelos. Por fim, o pó fino é transportado pneumáticamente para um dos cinco silos de armazenagem (FISIPE S.A., 2017).

2.2.3. Área de Preparação de Xarope (Área DP)

Na Área DP, são preparados os dois tipos de xarope, que posteriormente irão dar origem à fibra acrílica a jusante do processo fabril. O xarope é elaborado pela dissolução do polímero na forma de pó num solvente apropriado (no caso da FISIPE, é utilizada dimetilacetamida). Desta dissolução é obtido Xarope Brillhante, sendo parte usada para produzir, com recurso a um agente deslustrante, Xarope Mate.

Os resíduos de polímero, xarope e fibra são reprocessados num sistema de recuperação dando origem a uma solução, designada como Xarope Regenerado, que é utilizada para a produção de fibra de qualidade inferior (FISIPE S.A., 2017).

2.2.4. Área de Spinning (Área SP)

Nesta área são feitas todas as operações de transformação do xarope, proveniente da Área DP, em fibra, designada na gíria por *Spun Tow*. A etapa de coagulação ocorre fazendo passar o xarope por fieiras mergulhadas numa solução coagulante e, de seguida, por sucessivos banhos contendo uma mistura de água e solvente, originando filamentos agrupados em fitas que são posteriormente lavados e estirados para remoção de solvente. Por último, a fibra é tratada com uma mistura de agentes de acabamento, seca em rolos secadores, frisada e finalmente recolhida em contentores.

Para produção de fibras com cor é ainda possível o tingimento da fibra em linha (*gel-dyeing*) por aplicação de uma mistura de corantes, de modo a obter a cor pretendida (FISIPE S.A., 2017).

2.2.5. Área de Corte e Embalagem (Área CB)

Esta seção fabril recebe a fibra originada na Área SP, com o intuito de lhe conferir um tratamento térmico que elimina tensões internas e melhora propriedades físicas. Desta área podem sair fibras em duas formas, cabo e rama, e em ambos os casos é feito a embalagem, pesagem e etiquetagem destes produtos acabados (FISIPE S.A., 2017).

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

Parte da fibra, na forma de cabo, produzida na Área CB dá entrada nesta zona e por ação de vários estiramentos controlados, é convertida numa mecha contínua de fibras rebentadas. Posteriormente as fibras são misturadas e penteadas originando uma mecha final, designada por *Top* (FISIPE S.A., 2017).

2.2.7. Área de Fiação Open-End (Área OE)

No OE dá entrada parte da fibra, em forma de rama, produzida na Área CB. A Área de Fiação *Open-End* tem como objetivo a produção de fio que pode ser destinado a tecelagem de malhas ou tecido. A fibra é sujeita a um rigoroso tratamento, dividido nas fases de abertura, cardação, laminagem, fiação e finalmente, é ainda feita a embalagem das bobines de fio produzidas (FISIPE S.A., 2017).

2.2.8. Área de Recuperação de Solvente (Área SR)

É nesta zona onde são processados, a maior parte, dos efluentes usados no processo da produção da fibra acrílica. Das várias etapas presentes nesta área, é de salientar as sucessivas destilações que visam recuperar o máximo possível de solvente e água para serem novamente utilizados nas Áreas DP e SP, respetivamente. Esta etapa contém ainda uma remoção e recuperação de impurezas sólidas e de produtos resultantes da hidrólise do solvente (FISIPE S.A., 2017).

2.2.9. Área de Utilidades (Área UT)

É nesta área que são produzidas todas as utilidades necessárias ao processo e também distribuídas às restantes áreas fabris. Entre elas é de dar ênfase às águas, desmineralizada, gelada, de refrigeração, industrial, ao azoto e por fim ao ar comprimido.

No caso das utilidades como energia elétrica e vapor, estas são fornecidas pela FISIGEN, já mencionada no capítulo anterior (FISIPE S.A., 2017).

2.2.10. Instalação Piloto

A FISIPE aposta na inovação e expansão da área de negócios sendo que esta área permite realizar ensaios de desenvolvimento aplicado e otimização de processos com vista à produção de novos polímeros para produção de fibras especiais com a otimização de parâmetros de processo:

Uma vez que é possível simular os principais processos da FISIPE na Instalação Piloto, esta permite realizar qualquer modificação e/ou otimização de determinadas características da fibra acrílica, de fibras técnicas e mais recentemente e com especial relevância aos precursores de fibra oxidada e de carbono.

Em 2010 a Instalação Piloto sofreu uma ampliação que culminou com a instalação de uma unidade de conversão de precursores em fibra oxidada e de carbono. Aqui encontram-se equipamentos específicos para a realização de ensaios de oxidação e de carbonização para produção de fibra oxidada e de carbono, que permitem testar o precursor de fibra de carbono em desenvolvimento e em produção pela FISIPE, desenvolver novas fibras de carbono, e ainda estabelecer relações privilegiadas e de confiança com clientes de fibras técnicas.

2.3. Principais Áreas de estudo – CP, DP e SP

Sendo que este estudo se foca na produção e otimização de fibra de homopolímero à escala piloto há a necessidade de, em primeiro lugar, referir de uma forma mais detalhada como é produzida a fibra acrílica a nível fabril, abordando as etapas mais relevantes.

A polimerização do acrilonitrilo (AN) para dar origem a poliacrilonitrilo (PAN) é uma reação de polimerização radicalar, em dispersão aquosa, na qual são controladas diversas variáveis, como pH, temperatura, agitação, pressão e a diluição do meio reacional.

Para este tipo de polimerização é necessária a adição de iniciadores para que se dê a reação. Estes fazem parte de um sistema redox, e são responsáveis pela formação de radicais livres, que reagem com os monómeros de AN, dando assim início à reação. É desejado que este sistema seja mantido a temperaturas e pH relativamente baixos, de forma a que a eficiência do processo seja elevada. As equações seguintes descrevem o esquema reacional do sistema redox (FISIPE S.A., 2017):

2.3.1. DP – Preparação de xarope

Ao contrário de muitos outros polímeros comerciais, que são fundidos e posteriormente extrudidos, o PAN degrada-se quando exposto a altas temperaturas. De forma a colmatar este impedimento o polímero é dissolvido num solvente ideal para o processo, e é obtido o xarope.

Este líquido viscoso pode variar quer em tipo de solvente, quer em percentagem de sólidos dissolvidos no próprio. Os solventes de origem orgânica mais usados são: dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF) e dimetilacetamida (DMAc). A nível de solventes inorgânicos, pode ser usado tiocianato de sódio, cloreto de zinco e ainda ácido nítrico concentrado (FISIPE S.A., 2017).

No caso da FISIPE, é usada dimetilacetamida, por permitir uma melhor dissolução e maior teor de sólidos. Na área DP, começa-se por arrefecer o solvente para *a posteriori* se efetuar a molhagem do polímero, procedimento que minimiza a formação de géis e de aglomerados. Após a dissolução a frio, a suspensão segue para o tanque de desarejamento, para remoção de bolhas presentes. No passo seguinte, a solução passa por dois permutadores tubulares em série, onde é finalmente formado o xarope e por fim é encaminhado através de um filtro para serem removidas algumas impurezas e partículas sólidas de polímero não dissolvido presentes (FISIPE S.A., 2017).

O xarope é então armazenado em tanques, de onde é bombeado para a Área de *Spinning*.

2.3.2. SP - Spinning

É a última etapa da produção, sendo que aqui é extraído da solução de xarope todo o solvente, dando as conformações e propriedades conhecidas à fibra acrílica.

A solução de xarope é bombeada através de uma placa composta por inúmeros orifícios de diâmetros conhecido chamada fieira, ou como é conhecida na gíria, *spinnerette* ou *spinneret*. O xarope, ao sair desta peça, entra na cuba de coagulação, composta por uma solução de concentração conhecida de solvente e não solvente. Assim que o xarope extrudido entra no banho, forma-se um feixe contínuo de filamentos que é retirado da cuba por auxílio de um conjunto de rolos. Os filamentos contêm ainda grandes quantidades de solvente, sendo necessário efetuar uma lavagem cuidadosa, de forma a que o produto acabo não arraste consigo quantidades prejudiciais desse composto. Assim as fitas passam por várias cubas contendo diferentes concentrações de não solvente, e sempre inferiores à do interior dos filamentos, assegurando uma lavagem eficaz.

Ao longo da máquina de *spinning* existem outros rolos para movimentação da fibra e ainda para realizar a secagem da mesma. Variando as velocidades do conjunto destes equipamentos, vamos provocar alterações no estiramento da fibra, que por sua vez, promove mudanças nas características físicas e propriedades mecânicas da mesma, como a variação da tenacidade e o alinhamento das cadeias poliméricas(FISIPE S.A., 2017).

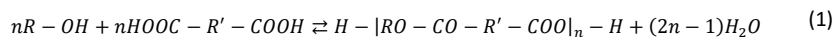
3. Polimerização

Um polímero é um conjunto de macromoléculas constituída por repetições de unidades mais simples de moléculas mais pequenas, o monómero, ligadas entre si covalentemente. Em alguns dos casos essas repetições formando cadeias podem ser do tipo linear e noutros casos estão ramificadas ou interconectadas para formar uma rede tridimensional.

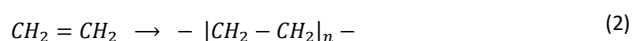
Os polímeros podem ocorrer na natureza naturalmente, como é o caso de algumas fibras de origem animal e vegetal ou de algumas borrachas, mas também e como é o exemplo da maior parte dos polímeros comercializados, podem ser de origem sintética (Billmeyer, 1984).

3.1. Tipos de polimerização

O processo de polimerização, relativamente ao mecanismo, foi inicialmente dividido em dois grupos distintos: polimerização por condensação e polimerização por adição. No caso da polimerização por condensação a reação dá-se através dos grupos funcionais de dois reagentes complementares e a unidade repetitiva não tem o mesmo número de átomos dos reagentes, o que significa que há perda de uma pequena molécula.



No que diz respeito à polimerização por adição, são mantidos os mesmos números de átomos do monómero e apenas são quebradas as ligações duplas, como é exemplo a equação seguinte:



Sendo que se verificou uma exceção na polimerização por condensação com o caso da formação de poliuretano em que não há libertação da pequena molécula, a nomenclatura foi mais tarde alterada e hoje em dia os mecanismos classificam-se como polimerização de crescimento gradual ou contínuo e polimerização de crescimento em cadeia (Ramos, 2017).

Commented [AR3]: Apenas há uma exceção, o poliuretano

3.1.1. Polimerização de crescimento gradual

Tal como já foi falado anteriormente a propósito da polimerização por condensação, a unidade repetitiva das macromoléculas formadas por polimerização de crescimento gradual, também vai

ser diferente dos dois reagentes de partida que lhe dão origem. Nesta reação, é comum a massa do polímero aumentar gradualmente até a reação estar completa e são necessários longos tempos de reação para se obter massas moleculares elevadas (Billmeyer, 1984)

Commented [AR4]: São polímeros naturais que têm estas unidades constituintes, não são sintéticos e não podem ser dados como exemplos.

Este mecanismo reacional incluem-se reações típicas, a maioria de esterificação que dão origem a importantes famílias específicas de polímeros, como poliésteres, poliamidas, poliuretanos, resinas epoxídicas, etc. Podem ainda ocorrer na interface de duas soluções não miscíveis de cada um dos reagentes complementares, uma orgânica e outra aquosa, reação designada por condensação interfacial. É exemplo a reação que ocorre entre um ácido ou um álcool e uma diamina e que permite a obtenção de poliamidas com elevada massa molecular.

O mecanismo de adição-remoção de grupos carbonilo:

3.1.2. Polimerização de crescimento em cadeia

A polimerização de monómeros insaturados envolve tipicamente reações de cadeia e pode ser iniciada por métodos típicos em fase gasosa, como é o exemplo da ação da luz ultravioleta. Na polimerização de crescimento em cadeia, a iniciação da reação pode levar à polimerização de centenas de moléculas de monómeros. Como resultado, a massa molecular desta macromolécula quase nada muda ao longo da reação, sendo que assim que se forma detém o valor pretendido (Frushour & Knorr, 2006).

Estima-se, com base nestas propriedades, que um centro ativo estará responsável por este crescimento em cadeia, sendo que quase nenhuma espécie intermédia é encontrada entre o monómero e o produto final. Foram postulados três tipos de centros ativos, radical livre, iónico e catiónico, sendo a sua experimentação em laboratório exequível. Um dos casos mais conhecidos e estudados no crescimento em cadeia é a quebra da ligação dupla entre dois átomos de carbono, devido à sua baixa estabilidade e suscetibilidade a ataques por parte de radicais livres (Billmeyer, 1984).

O mecanismo de crescimento em cadeia pode ser de três tipos: radicalar, iónico e de coordenação.

Polimerização radicalar

Os radicais usados neste tipo de reação podem ser de vários tipos e fontes, desde eletrões, raios gama e raios X, tendo estes efeitos danosos na estrutura molecular dos compostos resultantes das grandes transferências energéticas. Outra fonte de radicais são as reações redox, sendo que estas necessitam de um meio aquoso para proliferarem. Os monómeros podem polimerizar no estado sólido, assim como no líquido ou gasoso (Moad & Solomon, 2006).

- Iniciação:

Os radicais, $R\cdot$, são formados através de um iniciador, I ligando-se os primeiros às moléculas de monómero e começando a polimerização.



- Propagação:

A cadeia radicalar formada na iniciação é agora capaz de adicionar várias moléculas de monómeros de forma a propagar-se.



- Terminação:

A propagação continuaria até que a concentração de monómeros disponíveis no meio acabasse, não fosse pela forte tendência que os radicais têm de reagir entre si para formar ligações covalentes. Esta tendência é compensada pelo fato da concentração de monómeros ser muito superior à de radicais. Desta forma, a terminação pode ser por combinação:



Ou por disproporção:



M diz respeito ao monómero envolvido na cinética das reações. (Holland & Anthony, 1977; Ramos, 2017)

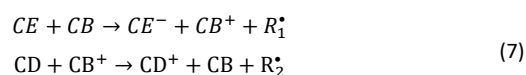
Embora estes três passos sejam suficientes para o crescimento em cadeia, outros podem ocorrer durante este mecanismo de polimerização. É o caso das transferências de cadeia, inibições e estabilizações. Todas servem para o controle da massa molecular do polímero, embora a primeira atue ao nível da cadeia, parando a polimerização num comprimento de cadeia específica e

transferindo-a para outra. Os dois últimos retardam a velocidade de reação, impedindo polimerizações prematuras (Ramos, 2017).

No caso em estudo, são usados um agente redutor e um oxidante (CD e CE, respetivamente), e ainda um catalisador (CB). É de extrema importância controlar o pH, como já foi mencionado, pois quando este possui um valor mais elevado do que o pretendido, leva à precipitação de iões de CB e a que a reação não se inicie. Desta forma, é adicionado o controlador de pH (HS).

Ainda em relação ao sistema redox, os iões de CB vão ser oxidados pelo CE produzindo os radicais livres. O CD vai ser oxidado, regenerando os iões de CB, e criando também radicais. A adição das soluções tem que ser feita de forma controlada, de maneira a limitar a formação dos radicais livres. A sua abundância no meio reacional pode causar problemas no que diz respeito ao controlo da massa molecular do polímero.

As equações seguintes descrevem o esquema reacional do sistema redox (FISIPE S.A., 2017):



Polimerização iónica

A polimerização iónica decorre geralmente através de um maior número de mecanismos, também de maior complexidade, devido à heterogeneidade das reações, necessitando estas de um catalisador inorgânico e sendo por vezes necessária a presença de um cocatalisador, em baixas concentrações, de forma a ter melhores resultados. Geralmente estas reações acontecem a velocidades elevadas, do que resultam polímeros de elevada massa molecular; podem ser de natureza catiónica ou aniónica e ainda desenvolvidas a partir de um mecanismo iónico de coordenação .

Polimerização catiónica

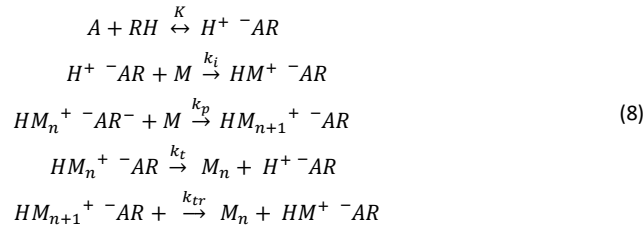
Trata-se de uma polimerização por passos, tal como a de crescimento de cadeia, requerendo como iniciadores ácidos fortes, de *Lewis* e catalisadores e cocatalisadores inorgânicos. São reações que são favorecidas a temperaturas muito baixas, sendo que, quando à temperatura ambiente, o seu rendimento decresce. Embora sejam capazes de produzir polímeros de elevadas massas moleculares, na ordem dos milhares de g/mol, a sua aplicação industrial é limitada.

Embora os processos de polimerização catiónica sejam muito rápidos, a cinética para as etapas de iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia podem ser descritos pelas equações

Commented [AR5]: É aqui a seguir a este parágrafo que entra e faz sentido o esquema reacional anterior.

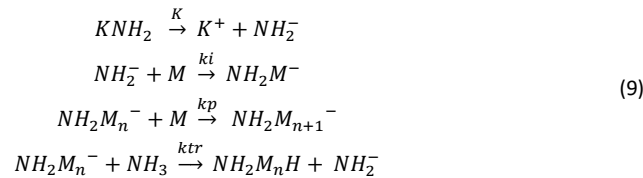
Commented [AR6]: É só uma característica da polimerização catiónica, não é geral.

seguintes, em que A representa o catalisador, RH o cocatalisador e M o monómero (Billmeyer, 1984).



Polimerização aniônica

Este método de polimerização já era usado na indústria muito antes do mecanismo de polimerização ser bem entendido. Era usado para sintetizar borrachas de butadieno com catalisadores alcalinos. O método convencional de iniciação deste processo baseia-se na adição de um ião negativo ao monómero. Quanto maior for a basicidade desse ião, melhor será a iniciação. Outra condição a ser satisfeita é a pureza do meio, a qual deverá ter um grau muito elevado. Em contrapartida um elevado grau de pureza elimina espécies na qual a transferência de cadeia poderia ocorrer, sendo que, desta forma, o polímero cresceria indefinidamente. Estas moléculas são chamadas de polímeros vivos pela sua capacidade de crescimento se manter ativa e apenas ser cessada pela adição de um agente de terminação (Ramos, 2017; Billmeyer, 1984). Um exemplo de cinética para este mecanismo pode ser descrita pelas equações seguintes, em que é polimerizado estireno, M , com amida de potássio em meio de amónia líquida:



Polimerização de coordenação

Este mecanismo de polimerização é de longe um dos mais complexos, quer a nível de cinética, quer a nível de aplicações. A base deste processo está na inserção do polímero no centro ativo de um catalisador metálico, ao qual o monómero se irá ligar, desta forma proporcionando o crescimento da cadeia. Os catalisadores usados neste processo são catalisadores de *Ziegler-Natta*. São compostos por complexos organometálicos de metais do grupo IV, sobretudo titânio e vanádio e por co-catalisadores de metais alcalinos e, para além de contribuírem para o crescimento da cadeia, como mencionado, têm também propriedades estruturais estereoreguladoras. Devido ao impedimento estereoquímico, a dificuldade de acesso de monómeros ao centro activo do metal

obriga o monómero a entrar na cadeia sempre na mesma posição. Esta situação verifica-se para monómeros vinílicos que têm um heteroátomo ou heterogrupo, em que neste caso os polímeros podem apresentar as seguintes conformações, com diferentes propriedades finais:

- i) Isotática, em que todos os grupos *R* estão do mesmo lado da cadeia polimérica;
- ii) Sindotática, em que os grupos *R* estão em lados alternados da cadeia;
- iii) Atática, que representa um posicionamento aleatório dos grupos *R*.

A primeira e segunda conformação originam polímeros semi-cristalinos, tendo os isotáticos cristalinidade superior, enquanto que a última origina polímeros amorfos (Ramos, 2017; Billmeyer, 1984). A disposição atômica pode ser representada pela figura seguinte:

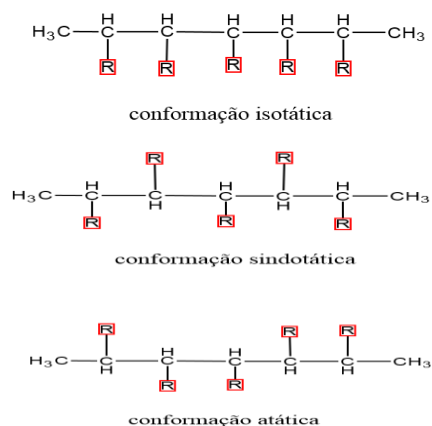


Figura 3.1 - Arranjos possíveis de grupos laterais num polímero vinílico simples.

Commented [AR7]: A figura está errada. De onde a tirou? Os grupos R só existem em carbonos alternados, não seguidos. Deverá substituí-la

Com estes catalisadores e mecanismo obtêm-se preferencialmente polímeros isotáticos. Com catalisadores tipo Ziegler-Natta modificados, em que os ligandos são anéis e o impedimento é diferente, designados por metallocenos, obtêm-se polímeros sindiotáticos.

3.1.3. Copolímeros

A copolimerização é um processo, ou conjunto de processos que leva à formação de cadeias poliméricas constituídas por dois ou mais tipos de unidades monoméricas. Este processo é usualmente usado a nível comercial para melhorar as propriedades do material polimérico.

Consoante a distribuição do comonómero no polímero, podem-se obter diferentes conformações. Se o comonómero se inserir de forma aleatória, obtém-se um copolímero aleatório. Caso estes estejam alternados ao longo da cadeia, obtém-se um copolímero alternado. Ambos apresentam

propriedades intermédias entre os dois homopolímeros, sendo que o alternado apresenta uma maior cristalinidade, devido à sua estrutura mais arranjada (Nesvadba, 2012; Mayo & Walling, 1950).

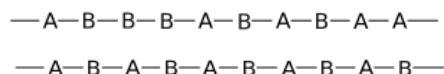


Figura 3.2 - Conformação de copolímero aleatório e copolímero alternado.

Podem também ser adicionados copolímeros em bloco, formando copolímeros bloco e copolímeros enxertados quando são adicionados à cadeia na forma de um enxerto. No caso do primeiro, este comporta-se como uma mistura de homopolímeros e é habitualmente preparado pelo processo de polimerização viva, por polimerização aniónica. O último obtém-se geralmente por transferência de cadeia, sendo que as suas propriedades são muito variadas e, em certos casos, superiores às do homopolímero (Ramos, 2017; Nesvadba, 2012).

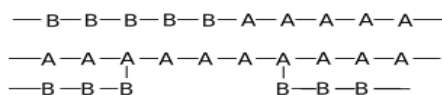


Figura 3.3 - Conformação de copolímero bloco e copolímero enxertado.

Mecanismos de copolimerização

Modelo terminal

O tratamento quantitativo da copolimerização em cadeia baseia-se na consideração de que a reatividade das cadeias em crescimento depende exclusivamente da atividade da unidade terminal. Quando ocorre a copolimerização de dois monómeros M_1 e M_2 existem quatro reações que representam o mecanismo de propagação (Ramos, 2017):



A partir do esquema reacional representado acima, obteve-se a equação de *Mayo-Lewis* que nos permite determinar a quantidade de cada monómero incorporada na cadeia ($d[M_1]$ e $d[M_2]$) para uma dada mistura reacional ou alimentação, sendo conhecidas as concentrações de M_1 e M_2 que

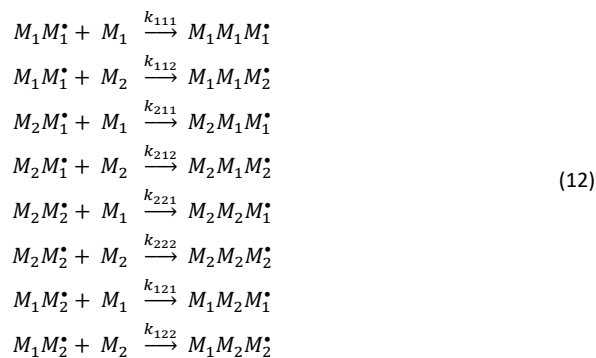
não reagiram. Essa equação é expressa seguidamente (Mayo & Walling, 1950; Frushour & Knorr, 2006):

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \times \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]} \quad (11)$$

Esta equação apenas é válida instantaneamente e para valores até 10% de conversão. Para valores superiores, a mesma equação que se encontra na forma diferencial terá que ser integrada e é válida sem restrições de conversão. r_1 e r_2 são as razões de reactividade dos monómeros M_1 e M_2 e traduzem através das respectivas constantes cinéticas a competição entre as reacções de autopropagação e de propagação cruzada para cada um deles, sendo $r_1 = k_{11}/k_{12}$ e $r_2 = k_{22}/k_{21}$

Modelo penúltimo

O modelo penúltimo é utilizado para descrever a velocidade de polimerização em sistemas, aos quais não se consegue aplicar o modelo terminal e o crescimento das cadeias depende do penúltimo monómero nela incorporado. Pode ser descrito pelos seguintes passos de reacção (Ramos, 2017):



Commented [AR8]: Não se podem apresentar equações sem definir todas as grandezas que lá aparecem.

4. Massa molecular

Uma das características mais importantes que distingue os polímeros das outras espécies químicas de baixa massa molecular é o seu tamanho molecular. O processo de formação de um polímero (seja ele sintético ou natural) é o resultado de uma série de eventos aleatórios em que as unidades monoméricas repetidas se unem para formar macromoléculas de diferentes tamanhos. A consequente agregação de moléculas terá uma grande influência na distribuição. Desta forma, o valor experimental da massa molecular não pode ser calculado, à semelhança de uma substância comum. Em vez disso, é usada uma distribuição de massas moleculares, de forma a calcular uma média estatística da massa do polímero (Ward, 1981).

As principais medidas de massa molecular média de um polímero são:

- Massa molecular média em número, \overline{M}_n :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (13)$$

- Massa molecular média em massa, \overline{M}_w :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (14)$$

Onde N_i é o número de moléculas com massa molecular M_i e w_i é a fração em massa de todas as moléculas com massa molecular M_i . (Ward, 1981)

É possível verificar que a massa molecular média é um bom indicador do tamanho estatístico esperado do polímero, enquanto que a massa molecular média em número é uma medida adequada para a estimação do comprimento da cadeia. As duas médias podem levar a valores de massa molecular muito diferentes. A média em massa é particularmente sensível à presença de moléculas de maior massa molecular, enquanto a média numérica é muito sensível à presença de moléculas de menor massa molecular (Ward, 1981, Flory, 1953).

Estas duas expressões de massas moleculares médias são casos especiais da equação geral da média da distribuição estatística da massa das diferentes cadeias; ainda que pouco utilizada define-se também a massa molecular média Z, representado pela equação 16:

- Massa molecular média Z, \overline{M}_z :

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (15)$$

Segundo as definições de massa molecular descritas, temos que:

$$\overline{M}_n < \overline{M}_w < \overline{M}_z$$

Estas médias seguem uma curva de distribuição descrita pela figura 4:

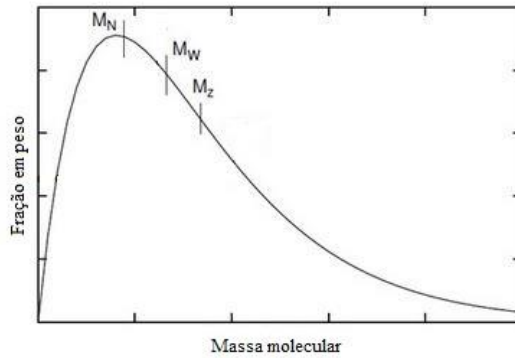


Figura 4.1 - Figura representativa da distribuição da massa molecular de um polímero e respectivas médias (Ref³)

O rácio de \overline{M}_w por \overline{M}_n é chamado de grau de polidispersão e é uma medida para a amplitude da distribuição das massas moleculares. Desta forma, quanto maior a polidispersão, mais larga será a distribuição das massas moleculares e mais heterogéneo o polímero no tamanho das cadeias que o constituem (Rogosic et al, 1996).

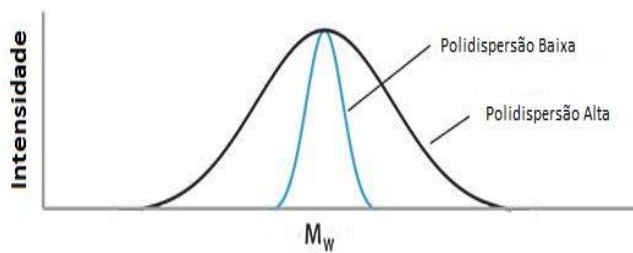


Figura 4.2 - Figura representativa da polidispersão de dois polímeros distintos (adaptado de Brown et al., 2016).

4.1. Caracterização

Para a determinação da massa molecular e da média das massas moleculares foram desenvolvidas várias técnicas de caracterização para amostras de massa conhecida de polímero. Na tabela a baixo, estão representadas os métodos mais usados para determinar as variáveis pretendidas.

Tabela 4.1 – Métodos de caracterização da massa molecular do polímero (adaptado de Ward, 1981).

Método	Massa Molecular	Tipo de medição	Gama, g/mol
Análise de grupos terminais	\overline{M}_n	Absoluta	Até 25 000
Osmometria	\overline{M}_n	Absoluta	15 000 – 750 000
Ebulioscopia	\overline{M}_n	Absoluta	Até 100 000
Difração de luz	\overline{M}_w	Absoluta	2 000 - 10 ⁷
Ultracentrifugação	$\overline{M}_z, \overline{M}_w$	Absoluta	2 000 - 10 ⁷
Osmometria de vapor	\overline{M}_w	Relativa	15 000 - 10 ⁶
Cromatografia por exclusão de tamanho	$\overline{M}_n, \overline{M}_w$	Relativa	Até 10 ⁷

Commented [AR9]: Se fosse peso era adimensional, não podia indicar unidades na última coluna

Commented [AR10]: Retirar todas as vírgulas e deixar apenas espaço. Assim é em inglês!!!

4.2. Viscosidade da solução como método de determinação da massa molecular

Um dos mais antigos e populares métodos para determinar a massa molecular média de macromoléculas advém da sua capacidade de aumentarem a viscosidade de um solvente, quando colocadas em soluções diluídas. A massa molecular média do polímero em relação à sua viscosidade, \overline{M}_v , está contida entre os dois valores das duas médias da distribuição referidas anteriormente, \overline{M}_n e \overline{M}_w e pode ser determinada pelo aumento da viscosidade através de uma relação semi empírica com constantes determinadas *a priori* por métodos de caracterização absolutos (Neira-Velázquez et al., 2013).

4.2.1. Medição da viscosidade intrínseca

A determinação da viscosidade intrínseca é um processo simples e barato, quando comparado com outras medidas relacionadas com a massa molecular do polímero.

Este processo requer a medição do tempo de escoamento de uma solução de polímero através de um capilar de vidro, a diferentes valores de concentração. A solução que passa através dos capilares obedece a lei de *Poiseuille* para regime laminar, o que indica que a queda de pressão, ΔP , é diretamente proporcional à viscosidade, η , do fluido, como indica a expressão seguinte (Neira-Velázquez et al., 2013; Mahapatra et al., 2001):

$$\eta = \frac{\pi \Delta P r^4}{8 l Q} \quad (16)$$

η – Viscosidade do polímero (*poise*)

ΔP – Queda de pressão do fluido no capilar (dyn/cm^2)

r – raio do capilar (*cm*)

l – comprimento do capilar (*cm*)

Q – caudal volumétrico que atravessa o capilar (cm^3/s)

O princípio chave por de trás da viscosimetria de capilar é a Lei de *Poiseuille*, que afirma que o tempo de escoamento de uma solução de polímero através de um fino capilar é proporcional à viscosidade da solução. Esta aumenta com o aumento da concentração da solução. O tempo de escoamento do solvente, t_0 e da solução de polímero, t será proporcional à viscosidade e inversamente proporcional à densidade, como podemos ver nas equações 38 e 39 (Neira-Velázquez et al., 2013).

$$t_0 = \frac{\eta_0}{\rho_0} \quad (17)$$

$$t = \frac{\eta}{\rho} \quad (18)$$

É assim conveniente definir alguns termos relacionados com a viscosidade das soluções de polímero:

- Viscosidade relativa, η_{rel} :

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (19)$$

η_0 – viscosidade do solvente

- Viscosidade específica, η_{sp} :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1 \quad (20)$$

- Viscosidade reduzida, η_{red} :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (21)$$

c – concentração da solução de polímero

Sendo que é habitual trabalhar com soluções muito diluídas de polímero, é seguro assumir que $\rho = \rho_0$, desta forma as transformações nas equações da viscosidade relativa e específica são respetivamente as seguintes (Mahapatra et al., 2001):

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (22)$$

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{rel} - 1 \quad (23)$$

Quer a viscosidade relativa, quer a específica dependem da concentração do polímero. No caso da viscosidade reduzida, $\frac{\eta_{sp}}{c}$, é apenas uma medida da capacidade específica do polímero de aumentar a sua viscosidade relativa. Desta forma, extrapolando a viscosidade reduzida para a concentração zero, as propriedades inerentes do polímero são encontradas e, por consequência, é também encontrada a equação da viscosidade intrínseca.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (24)$$

O comportamento da viscosidade intrínseca com a concentração depende em conjunto da natureza do polímero, assim como do solvente. A viscosidade intrínseca de polímeros lineares está relacionada com a massa molecular. A sua medição permite obter um método de determinação da

massa molecular, tendo em conta que é sabida a relação entre estas duas variáveis (Neira-Velázquez et al., 2013; Mahapatra et al., 2001).

Algumas equações foram propostas para a determinação da viscosidade intrínseca, como são exemplo as seguintes relações lineares:

- Equação de *Huggins*:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H[\eta]^2c \quad (25)$$

- Equação de *Kraemer*:

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta] + k_k[\eta]^2c \quad (26)$$

O rácio do logaritmo natural da viscosidade relativa, com a concentração da solução, $\frac{\ln \eta_{rel}}{c}$ é também conhecida como viscosidade inerente do polímero, η_{inh} , e k_H e k_k são constantes adimensionais. No caso da constante de *Huggins*, esta ajuda a determinar a qualidade do solvente usado (Neira-Velázquez et al., 2013; Mahapatra et al., 2001)

A representação gráfica destas duas retas apresenta o mesmo valor de ordenada na origem **intercessão** no eixo do y, sendo este uma estimativa do valor de $[\eta]$:

Commented [AR11]: Como escrevi é mais correcto.

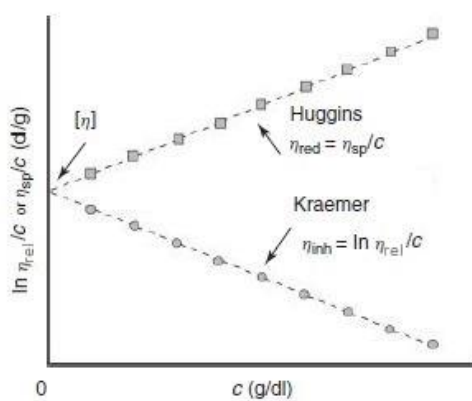


Figura 4.3 - Representação gráfica das equações de Huggins e Kraemer (adaptado de Neira-Velázquez et al., 2013)

Esta viscosidade reflete as habituais interações de moléculas únicas de polímero com o solvente e considerando-as com uma forma esférica, podemos dizer que $[\eta]$ é proporcional ao seu volume. Foi então deduzida uma equação que relaciona a viscosidade com a massa molar para condições theta, condições estas em que são excluídos efeitos do volume (Neira-Velázquez et al., 2013):

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{1/2} \quad (27)$$

Por fim foi obtida a equação que relaciona a viscosidade média do polímero em relação à sua massa molecular com a viscosidade intrínseca, designada por equação de *Mark-Houwink-Sakurada* (Wagner, 1985; Kasaai, 2007):

$$[\eta] = K \overline{M}_v^{\alpha} \quad (28)$$

Nesta equação K e α são parâmetros que dependem do solvente, polímero e da temperatura. E como já foi mencionado no início do capítulo, \overline{M}_v tem um valor sempre superior ao de \overline{M}_n e inferior ao de \overline{M}_w , salvo algumas exceções em que o seu valor se aproxima (Neira-Velázquez et al., 2013).

5. Processamento polimérico - *Spinning*

O processamento de polímeros é todo o conjunto de operações realizadas em materiais ou sistemas poliméricos de forma a aumentar sua utilidade. Desta forma, o processamento polimérico é executado com a finalidade de aumentar o valor de um polímero, com diferentes formas, propriedades e desempenhos desejados. No que diz respeito à indústria têxtil, este método pode ser explicado como o processo de fiação para o fabrico de fibras de polímero que são usualmente conhecidas como fibras sintéticas.

As fibras sintéticas, produzidas de polímeros quase sempre derivados do petróleo ou gás natural, são usadas para produzir variados produtos têxteis de aplicação industrial, assim como bens de consumo. Grande parte das fibras sintéticas são produzidas por extrusão de um líquido espesso e viscoso através de um equipamento com pequenos orifícios: o *spinneret*.

No início do processo há a necessidade de converter o polímero a um estado fluido. Caso este se trate de um termoplástico, é aquecido até fundir. Caso isso não se verifique, terá de ser adicionado a um solvente. Existem quatro tipos de *spinning*, sendo eles *wet spinning*, *dry spinning*, *melt spinning* e *gel spinning*. (Tadmor & Gogos, 2006)

- *Wet spinning*:

É o mais antigo seno destes processos. Neste processo, o polímero necessita ser dissolvido num solvente para ser fiado. O *spinneret* está emerso dentro de um banho que leva à precipitação e coagulação da solução de polímero. Alguns exemplos de fibras produzidas por este processo são as fibras acrílica, *rayon*, aramida e *spandex*.

- *Dry spinning*:

É um processo no qual o polímero também precisa de ser dissolvido num solvente, sendo que a coagulação resulta da evaporação do mesmo. Depois da dissolução, a solução de polímero é bombeada através do *spinneret* e, à medida que vai saindo do mesmo, é usado ar ou gás inerte para evaporar o solvente presente na fibra. Algumas fibras produzidas por este método são as fibras modacrílico, de triacetato, acrílica e *spandex*.

- *Melt spinning*:

Como o nome indica é usado para produzir fibras cujo polímero pode ser fundido. O polímero é fundido e depois bombeado através do *spinneret*. A fibra é então arrefecida, solidificada e colhida num rolo giratório que lhe atribui as propriedades desejadas. Por este meio é dá-se origem a fibras como o *nylon*, o *polyester* e as fibras olefinicas.

- *Air gap spinning*:

Este método é também conhecido como *dry-wet spinning*. Numa primeira fase, os filamentos são arrefecidos em contato com ar. De seguida entram no banho de modo a aumentar a eficácia, quer do arrefecimento, quer da solidificação da fibra. As fibras de polietileno e aramida são produzidas por este processo.

Tal como já foi mencionado no processo de *melt spinning*, a fibra resultante dos demais processos é recolhida em rolos giratórios que atribuem propriedades distintas, assim como ajudam na secagem da mesma (Tadmor & Gogos, 2006).

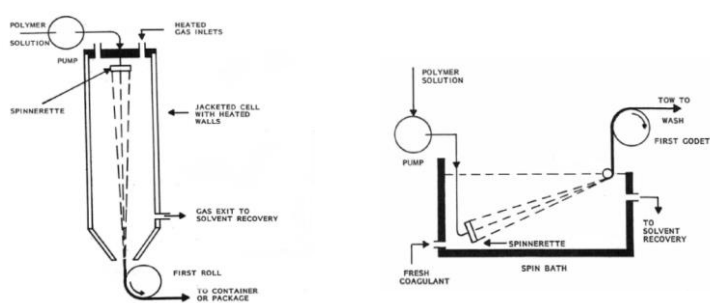


Figura 5.1 - Exemplo do equipamento usado em dry e wet spinning (adaptado de Masson, 1995)

6. Solução de polímero e solvente

Como já foi anteriormente mencionado para alguns polímeros, é impossível realizar a mudança de estado para de sólido para líquido, sendo que muitos destes se degradam aquando desta transição. Para colmatar este impedimento, o polímero é dissolvido num solvente que é escolhido consoante as características de ambos.

Para um dado polímero, há solventes que o dissolvem bem e outros em que isso não se verifica. No primeiro caso, o solvente é considerado um bom solvente, sendo que é possível atingir concentrações de 100% de polímero no mesmo e a solução mantém um aspeto límpido e uniforme. No outro caso, o solvente é apelidado de “não solvente” sendo que é impossível dissolver polímero nesse meio. A adição de “não solvente” à solução já dissolvida resulta na precipitação de polímero (coagulação).

Na tabela seguinte, estão alguns exemplos de polímeros e os respectivos solventes, assim como a temperatura aproximada de dissolução (Tadmor & Gogos, 2006).

Tabela 6.1 - Exemplos de polímeros e respetivos solventes (Ref^a)

Polímero	Solvente	Temperatura de dissolução
Celulose	dimetilacetamida	50°C
Resinas de epoxy	dimetilformamida	60°C
Nylon 6 (baixo PM)	tetrahidrofurano	25°C
Poliacrilato	tetrahidrofurano	35°C
Poliacrilonitrilo	demetilformamida	50°C
Polietileno	1,2,4-triclorobenzeno	160°C
Polisopreno	tolueno	50°C
Polissacarídeos	água	25°C

Um fator de auxílio na dissolução é o aumento da temperatura. À medida que a temperatura de uma solução vai sendo elevada, a energia cinética média das moléculas que a compõe também aumenta. Esse aumento de energia permite que as moléculas de solvente rompam de forma mais efetiva as ligações intermoleculares que mantêm unidas as moléculas de soluto (Gelmini et al, 2002). A energia cinética média das moléculas de soluto também aumenta com a temperatura, o que resulta numa destabilização do estado sólido. O aumento do estado vibracional das moléculas faz com que estas sejam menos capazes de se manterem unidas e, como resultado, ocorre uma melhor solubilização (Gelmini et al., 2002).

7. Materiais e métodos

Commented [C12]: Deve utilizar o Pretérito Imperfeito em vez do Presente nesta secção.

Na sequência da obtenção de polímero ao longo de sucessivos ensaios de polimerização, havia a necessidade de o analisar e verificar se este se enquadrava dentro das especificações pretendidas.

Este capítulo dedica-se à explanação dos métodos e materiais usados no tratamento, não só do polímero, mas também nas etapas seguintes, como a produção de xarope ao nível de bancada.

7.1. Titulação de soluções

Após a realização do ensaio de polimerização era necessário confirmar o título das soluções de iniciador, catalisador e mistura de monómeros, de modo a garantir que a reação ocorreu de acordo com as condições planeadas.

7.1.1. Determinação da concentração da solução de CD

Era adicionada uma quantidade conhecida de solução de Iodo, em excesso, e acidificada com Ácido Clorídrico. O excesso de Iodo era titulado com uma solução de título conhecido de Tiosulfato de Sódio.

Material

- Pipetas volumétricas;
- Erlenmeyers de 300ml com esmerilado.

Reagentes

- Solução de Iodo;
- Solução de Tiosulfato de Sódio;
- Ácido Clorídrico 2:1;
- Indicador de Amido.

Pipetavam-se para o Erlenmeyer 25 ml de solução de Iodo e 10 ml da amostra a determinar. De seguida era adicionada DIW2 e aguardavam-se 5 minutos com o Erlenmeyer tapado. Após o tempo de espera, eram adicionados 5 ml de Ácido Clorídrico e a solução era imediatamente titulada com Tiosulfato de Sódio, até atingir uma tonalidade amarelo canário. Consecutivamente, era adicionado o indicador de Amido, que atribuía à solução uma cor azul e continuava-se a

titulação com Tiosulfato, até ficar transparente. Por fim, era anotado o valor de titulante gasto no processo.

De referir que este processo necessitava de ser realizado em duplicado para a solução inicial e final. Carecia também de um Branco, que se obtinha pela mesma técnica descrita em cima, com a exceção de que o volume de amostra era substituído por água destilada.

7.1.2. Determinação da concentração da solução de CE

A concentração de iões da solução amostra de CE pode ser conhecida, titulando-a com uma solução de título conhecido de Permanganato de Potássio, depois de adicionado um excesso conhecido de uma solução ferrosa.

Material

- Pipetas volumétricas;
- Erlenmeyers de 300ml;

Reagentes

- Solução de Sulfato Ferroso amoniacal;
- Ácido Fosfórico 1:1;
- Solução de Permanganato de Potássio.

Neste método eram pipetados 30 ml da amostra para o Erlenmeyer, 10 ml de Sulfato Ferroso amoniacal e 5 ml de Ácido Fosfórico. Adicionava-se também DIW2 e seguidamente era realizada a titulação com Permanganato de Potássio, até aparecer uma tonalidade rosa na solução. Por fim eram anotados os valores de titulante gastos. Também esta solução necessitava da realização de um branco, mas apenas de um ensaio para a solução inicial e final.

7.1.3. Determinação da concentração da solução de CB

Este método tem como princípio a o desenvolvimento de um complexo corado em meio redutor com Ortofenantrolina e a sua análise colorimétrica.

Material

- Pipetas volumétricas;

- Erlenmeyers de 300 ml com esmerilado;
- Espectrofotómetro Hitachi U2100;
- Células.

Reagentes

- Solução de Cloreto de Hidroxilamina;
- Solução de Ortofenantrolina;
- Amónia 1/1

Era dado início ao método pipetando 100 ml da amostra para o Erlenmeyer, juntamente com 10 ml de Cloreto de Hidroxilamina. O Erlenmeyer era deixado a repousar tapado, durante 15 a 20 minutos. Após o tempo de repouso, eram pipetados 5 ml de Ortofenantrolina e era acertado o pH a 6 ± 1 com a adição de Amónia. O Erlenmeyer era novamente rolhado e colocado em repouso durante 30 minutos. A solução inicial, final e Branco eram feitas em simultâneo devido à sua estabilidade limitada.

7.2. Determinação do M1 no MB'

A determinação do M1 no MB' tinha como objetivo avaliar se os rácios de monómero e comonómero pretendidos para o polímero estavam conforme os valores planeados para o ensaio.

Material

- Seringa;
- Vial com capsula;
- Cromatógrafo Shimadzu GC-2014.

Reagentes

- MB' laboratorial.

Posteriormente à realização de um Branco com MB' Laboratorial, eram enchidos dois viais com o auxílio de uma seringa. Este procedimento era realizado dentro de uma *hotte* com a ventilação ligada, devido aos riscos associados ao manuseamento de MB'. De seguida os viais eram colocados no cromatógrafo GC e dava-se início à sequência de leitura, no computador adjacente ao equipamento. Os dados eram devolvidos na forma de um cromatograma e respectiva integração.

Analisadas as soluções, passamos agora a analisar o polímero resultante da polimerização.

7.3. Determinação da viscosidade, NSP

Um dos parâmetros a cumprir durante a polimerização é garantir que o polímero tem a massa molecular pretendida. Esse valor é confirmado através de estimativas elaboradas com base na viscosidade do mesmo. Para a medição da viscosidade, era utilizada um viscosímetro de *Cannon-Fenske*, termostatizado dentro de um banho a 25°C.

Material

- Pipetas volumétricas;
- Frascos de vidro;
- Sistema de doseamento automático Schott AVS Pro;
- Viscosímetro de *Cannon-Fenske*;
- Balança METTLER AE 200 $\pm 0,0004$ g;
- Estufa rotativa CHINO

Reagentes

- Dimetilsulfóxido (DMSO).

Este é um processo algo extenso e rigoroso, devendo ser feito com algum cuidado e zelo. Primeiramente eram pesados numa balança de precisão 0,5 g do polímero a analisar para dentro de um frasco de vidro. De seguida eram pipetados, com rigor, 100 ml de DMSO, para dentro do frasco de forma a molhar todo o polímero e tendo atenção para que todo o solvente ficasse dentro do frasco. Após a adição do solvente, o frasco era introduzido numa estufa rotativa, a 72°C durante 40 minutos, de forma a dissolver o polímero. Depois da dissolução, havia a necessidade de arrefecer a solução de polímero e transpô-la para outro frasco de vidro, apropriado ao funcionamento do viscosímetro. No computador adjacente ao equipamento, eram introduzidos os valores de massa pesada de polímero, do teor de humidade que o mesmo possui e do Branco realizado *a priori*.

O *software* devolvia valores de tempo de escoamento, com os quais nos é permitido calcular, a viscosidade da solução.

7.4. Espectrofotómetro de infravermelho com transformada de *Fourier* - FTIR

Este método é usado para determinar a concentração de M1 no polímero, relacionando a razão das absorvâncias com a concentração de M1, que já foi obtida previamente. A absorvância é proporcional à concentração da amostra.

Material

- Pipetas volumétricas;
- Frasco de vidro;
- Placas de vidro;
- Copos de vidro;
- Esferas de vidro e/ou pedaços de porcelana;
- Placas de aquecimento;
- FTIR Perkin Elmer Spectrum Two;
- Balança METTLER AE 200 $\pm 0,0004$ g.

Reagentes

- DMSO;
- Acetona
- Parafina líquida.

Primeiro era necessário pesar 0,7 g de polímero a ser analisado no frasco de vidro e adicionar de seguida, 15 ml de DMSO. Depois do polímero molhado, este ia a dissolver na estufa rotativa a 72°C até ser obtida a solução de polímero. Depois de tal ser atingido, a solução era arrefecida e eram adicionados 5 ml de acetona. Esta nova solução era distribuída uniformemente sobre placas de vidro devidamente limpas e secas. Estas iam para a estufa de 100°C durante 20 minutos até o solvente ser completamente evaporado. Em paralelo a esta fase do processo, eram colocados em placas de aquecimento copos contendo DIW2 e esferas de vidro. Destacava-se o filme das placas e colocava-se dentro dos copos quando a água entrava em ebulição, durante 20 minutos. Após esse tempo, os filmes eram retirados da água e colocados dentro da estufa de 100°C por 15 minutos.

As amostras eram finalmente analisadas no FTIR suportado do programa de interface apropriado para o efeito. Para tal recorria-se ao auxílio do *software Spectrum* que nos devolvia o espectro de FTIR da amostra. Antes da amostra ser lida, era necessário efetuar um *background* (Branco) que iria subtrair ao espectro da amostra, o espectro do ar presente na sala. De seguida, a amostra era

analisada quatro vezes, sempre girando o filme sobre si próprio, de forma a que todos os lados fossem estudados.

7.5. Calorimetria diferencial de varrimento - DSC

Este método tem como fim determinar o desempenho térmico do polímero. Baseia-se na medição contínua da diferença no fluxo de calor libertado ou absorvido por uma amostra deste em relação a um material de referência.

Material

- Cadinho de alumínio;
- Pinça de metal;
- Balança METTLER AE 200 $\pm 0,0004$ g;va
- Calorímetro diferencial de varrimento TA DSC Q20

Em primeiro lugar era necessário abrir a válvula de alimentação da linha de Azoto do *DSC* localizada no exterior do Laboratório, verificando se a pressão era inferior a 1,5 bar. De seguida, era necessário abrir a válvula de alimentação de ar de instrumentos na sala onde se encontrava o *DSC*, verificando se também aí a pressão era inferior a 1,5 bar. Consecutivamente, tarava-se o cadinho na balança e pesava-se no mesmo cerca de 2 a 3mg de polímero a analisar. Uma vez pesado o cadinho, era colocado numa prensa e selado. Feitas as pesagens, o cadinho era introduzido no forno do *DSC*, dentro do qual já se encontrava o cadinho padrão. Fechado o equipamento, colocava-se o programa no computador adjacente a correr e, quando concluído, anotavam-se os resultados.

7.6. Determinação da sensibilidade do polímero ao calor - ΔLb

Este método baseava-se na determinação da brancura do polímero a 25°C e após o aquecimento do polímero a 145°C durante 25 minutos. Os valores de L e b eram determinados por um aparelho de medição de cor.

Material

- Célula de vidro;
- Espátula;
- Vidro de relógio;

- Exsicador;
- Espectrofotómetro de refletância Macbeth ColorEye 3000.

Começava-se por encher a célula de vidro com o polímero a analisar com o auxílio da espátula. De seguida, a célula era levada ao aparelho de medição de cor e registado o valor da brancura a 25°C. Após a medição, a célula era colocada numa caixa de *Petri* e levada à estufa de 145°C durante 25 minutos. Após esse tempo, a célula era retirada da estufa e posta a arrefecer no exsicador. Quando de novo à temperatura ambiente, era mais uma vez lida a brancura no aparelho de medição de cor e registados os resultados. O valor final de ΔLb advinha da subtração do Lb a 145°C com o Lb à temperatura ambiente.

7.7. Polimerização à escala piloto

Um dos objetivos deste trabalho passou pela produção e caracterização de copolímeros de acrilonitrilo. Esta produção teve lugar na Instalação Piloto e o procedimento seguido baseou-se no processo de produção de copolímeros de AN por copolimerização radicalar em dispersão aquosa realizado na Área CP. Detalha-se seguidamente o procedimento utilizado nos ensaios realizados.

Na véspera dos ensaios de polimerização, realizavam-se os seguintes procedimentos:

Procedia-se à preparação das soluções aquosas de CB, CD, CE e HS necessárias aos ensaios de polimerização realizados. A composição das soluções referidas variava consoante as características do polímero que se pretendia obter. Colocava-se o reator de 50 L a passar em meio ácido (pH entre 2 e 3), recorrendo a uma mistura de DIW e HS. Verificavam-se também as tubagens utilizadas e calibravam-se as bombas de forma a obter os caudais pretendidos.

No dia dos ensaios:

Relativamente à solução de ST, utilizavam-se as preparadas na Área CP. A mistura de monómeros, sempre que aplicável, era preparada tendo em conta a percentagem de AN e de AV pretendidas. Na operação de arranque do reator, este era carregado com uma quantidade prévia de DIW que era aquecida até 50-70°C. Seguiu-se a alimentação da adição inicial de uma solução com cerca de 70% do volume do reator contendo CB e HS. No arranque do reator, este era carregado com uma quantidade prévia de DIW que era aquecida até 50-70°C. Em seguida, tendo em conta a percentagem de volume de reator ocupado na adição inicial, adicionava-se uma determinada quantidade da solução de HS (para o pH do meio reacional pretendido) e, depois da solução de CB. A alimentação das soluções reagentes ao reator iniciou-se aos caudais de arranque seguida pela transição para os caudais nominais. Recolheram-se amostras de todas as soluções,

Commented [CP13]: Junto proposta de descrição. O Filipe deveria fazer a sua própria descrição de acordo com os ensaios que realizou.

no início e no fim dos ensaios, para verificação das condições em que se realizou a reação de polimerização. Registaram-se os valores de temperatura, do pH da mistura reacional e do pH do transbordo. Controlou-se a temperatura de reação manualmente para os 50-70 °C. Se necessário ajustavam-se os caudais de HS e ST ao longo do ensaio para assegurar o controlo dos valores de pH da mistura reacional e do transbordo, respetivamente. Após a primeira hora de produção, recolhia-se de hora em hora durante todo o ensaio uma amostra da suspensão para medição de NSP. A suspensão de polímero era continuamente recolhida para um filtro de vácuo para isolamento do polímero. A cada hora de ensaio substituíam-se o filtro em uso por um filtro vazio, ocorrendo entretanto a remoção do polímero desse filtro para tabuleiros. No final, colocava-se os tabuleiros com o polímero a secar numa estufa.

7.8. Preparação de xarope à escala de bancada

Os xaropes foram produzidos num tanque de vidro encamisado de 1 L. Na Figura 7.1 apresenta-se o equipamento e a respetiva montagem utilizada.



Figura 7.1 – Montagem do reator de vidro

O procedimento utilizado foi o seguinte:

Arrefecia-se o solvente o máximo que a instalação permitia fazendo circular água gelada pela camisa do tanque. De seguida adicionava-se o polímero, lentamente e aumentando progressivamente a velocidade de agitação, de forma a não criar uma camada de polímero à superfície e evitando a formação de bolhas. Uma vez formada a suspensão, reduzia-se a velocidade de agitação e iniciava-se o aquecimento do tanque, por introdução de água quente pela camisa do tanque com o auxílio de um banho termostático. Mantinha-se o aquecimento até se verificar total dissolução do polímero.

Registavam-se os valores de temperatura ao longo do ensaio e recolhiam-se amostras de xarope para realizar as análises necessárias à sua caracterização.

8. Discussão de resultados

8.1. Determinação de NSP

Como foi definido inicialmente nos objetivos deste trabalho, era pretendido alcançar um valor de NSP superior a 0,260. A Tabela 3 enuncia os valores médios finais de NSP obtidos ao longo dos vários ensaios de polimerização realizados:

Tabela 8.1 - Valores médios finais de NSP obtidos nos ensaios de polimerização efetuados

Ensaio	1	2	3	4	5
NSP	0,264	0,253	0,242	0,254	0,263

8.1.1. Ensaio 1

Deste ensaio resultaram 4 amostras horárias com os valores de NSP enunciados pela Figura 8:

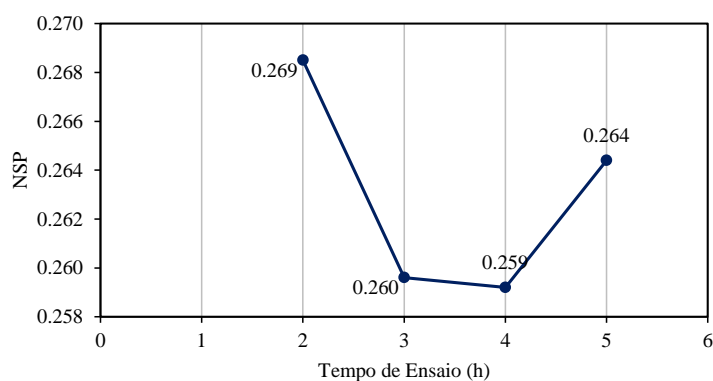


Figura 8.1- Amostras horárias de NSP para o ensaio 1

Através da Figura 8.1, podemos observar que o NSP tendia a ter um valor inicial mais elevado. Contudo, com o decorrer da reação este ia estabilizando, detendo valores mais baixos e geralmente aproximados.

O primeiro ponto do gráfico apresenta um valor mais elevado. Isso deve-se ao fato da suspensão dentro do reator estar mais diluída que no estado estacionário, resultado da adição de água no

início do ensaio. O valor do NSP vai ser superior no início, pois o coeficiente de difusão é mais elevado e favorece assim a reação de propagação.

O valor final de NSP deste ensaio foi de 0,264, dado que cumpriria o objetivo traçado para este estudo. Contudo, uma vez que as condições operatórias (Figura 8.2) deste ensaio foram pouco satisfatórias, pois existiram flutuações consideráveis na temperatura e pH, foi decidido realizar um novo ensaio, de forma melhorar o desempenho do polímero a ser produzido.

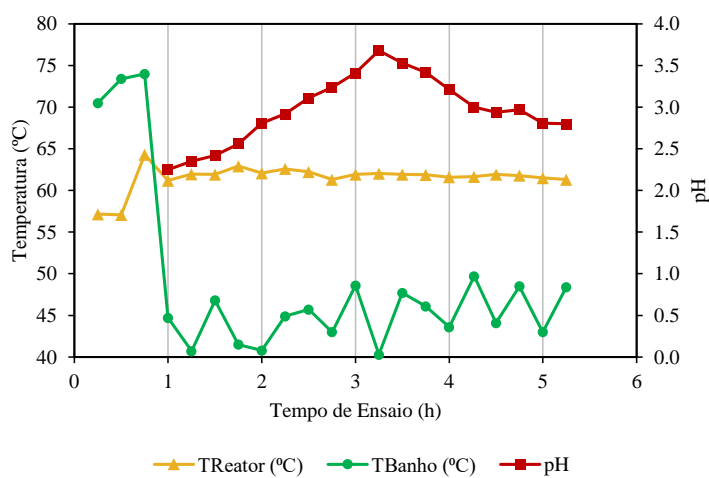


Figura 8.2 - Condições operatórias do ensaio 1.

8.1.2. Ensaio 2

Este segundo ensaio foi realizado com o objetivo de melhorar as propriedades do polímero produzido no ensaio anterior, tendo sido recolhidas 4 amostras horárias para análise.

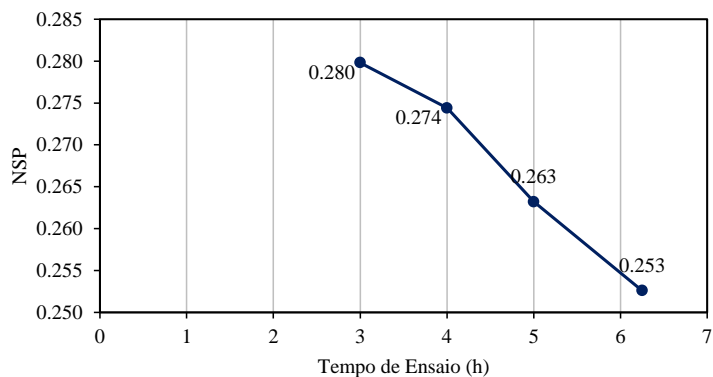


Figura 8.3 - Amostras horárias de NSP para o ensaio 2.

Pelos pontos expostos na Figura 8.3, podemos observar que o NSP seguiu o mesmo perfil que o anterior, sendo que neste segundo caso não houve uma estabilização acentuada dos valores.

Neste ensaio, o primeiro valor foi também um valor mais acentuado, consequência da suspensão estar mais diluída no início da reação. Contudo, o NSP decresceu ao longo do ensaio, nunca estabilizado no valor desejado.

A causa da não estabilização residiu possivelmente na utilização de uma solução de agente redutor com uma concentração de ácido sete vezes superior à utilizada nos restantes ensaios. Desconhecendo essa alteração, o ensaio foi realizado segundo as condições de operação habituais. Tal resultou numa concentração excessiva de ácido no meio reacional.

Commented [C14]: Com que consequências?

Devido a essa concentração excessiva, tornou-se necessário limitar a alimentação de HS até o pH do meio estabilizar. No entanto, o défice inicial na alimentação de HS deu resultado a que numa fase intermédia do ensaio o pH aumentasse para valores fora do intervalo desejado, como se pode observar pela Figura 8.4.

Com a redução do pH, é favorecida a reação de iniciação e pelo que obteremos uma massa molecular inferior ao desejado. Sendo que a massa molecular e a viscosidade são proporcionais, é, como mostra a Figura 8.3, expetável que os valores de NSP sejam baixos.

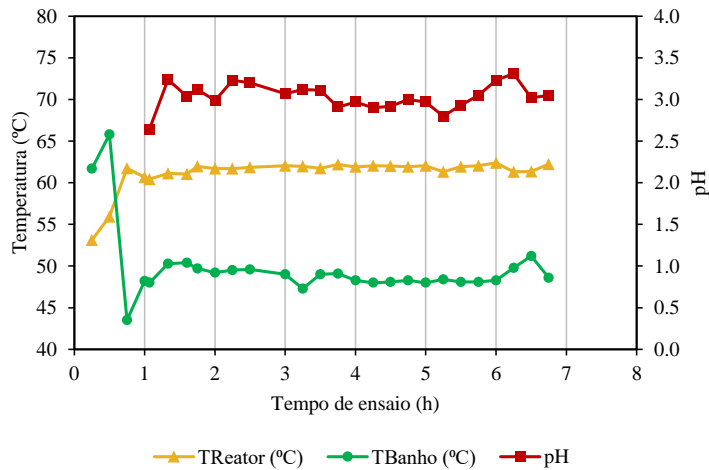


Figura 8.4 - Condições operatórias do ensaio 2.

O valor final é de 0,253 e desta forma não foi cumprido o objetivo traçado acima. Foi então acordado que se realizaria um novo ensaio, desta vez mais longo, com duas finalidades: estudar o desempenho da reação em reações mais longas e produzir polímero suficiente de forma a produzir-se fibra à escala piloto.

8.1.3. Ensaio 3

Este ensaio foi realizado com a finalidade principal de se obter polímero suficiente para se realizar um ensaio de *spinning*. Desta forma foi mais longo que os realizados até então, o que permitiu conhecer o desempenho da reação em reações mais longas.

Foram retiradas 9 amostras horárias para análise e os dados que delas resultaram geraram a Figura 8.5

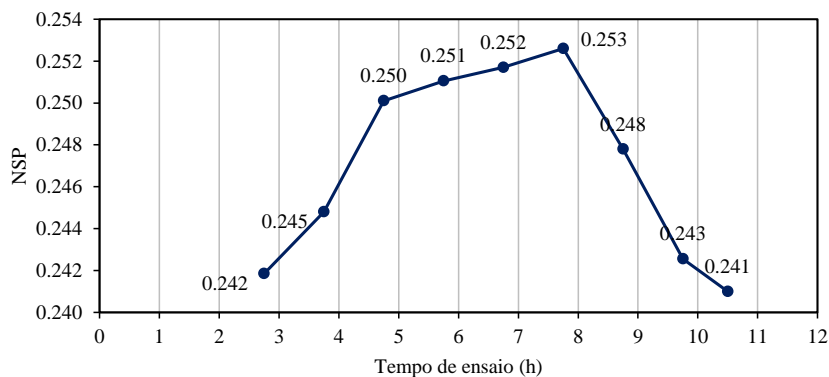


Figura 8.5 - Amostras horárias de NSP para o ensaio 3.

Neste terceiro ensaio, podemos observar (Figura 8.5) que há uma subida dos valores de NSP, (ocorrendo a ausência do primeiro ponto de elevado valor) seguida de uma estabilização e de uma descida nos valores. Este perfil de gráfico já se assemelha aos encontrados na bibliografia como foi mencionado por Levy (1961).

Como podemos observar pela Figura 8.5, o NSP final revelou-se bastante mais baixo que o pretendido, uma vez que o ensaio teve uma fase inicial pouco estável, como variações de pH e temperatura significativas (**Error! Reference source not found.**). Essa instabilidade inicial pode ter contribuído para que a reação não gerasse polímeros de massa molecular suficiente durante o tempo de residência no reator, motivando uma subida nos valores da viscosidade.

A partir da **Error! Reference source not found.** podemos também observar que o ensaio estabiliza após a quinta hora, podendo admitir que está em concordância com os valores da Figura 8.5, uma vez que estes também aparentam estabilizar perto da passagem pela quinta hora.

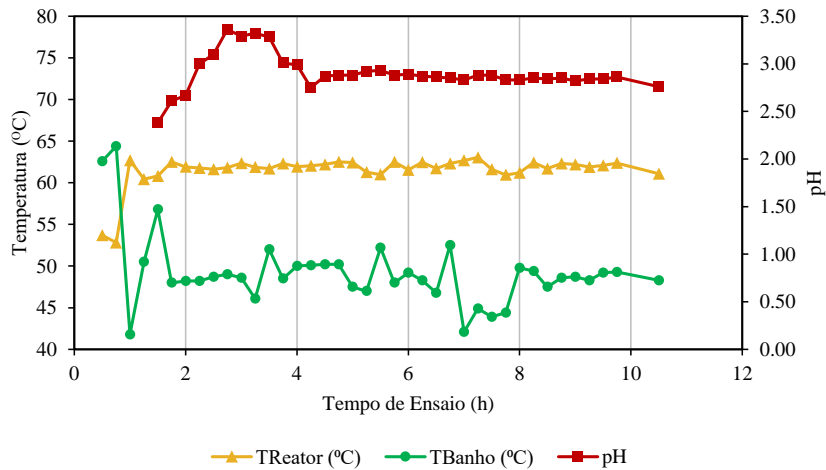


Figura 8.6 - Condições operatórias do ensaio 3

A vasta quantidade de polímero produzido neste ensaio, a somar às cargas já produzidas nos ensaios anteriores, resultaram em sucessivos testes piloto de *spinning* para testar a qualidade da fibra produzida por este polímero (trabalhos fora do âmbito da presente tese). Depois dos resultados obtidos nesses testes, chegou-se a uma formulação final de uma receita que visava produzir um polímero que cumprisse todos os objetivos impostos ao mesmo. Foi então realizado o ensaio 4 de forma a obter o polímero final.

8.1.4. Ensaio 4

Este ensaio foi elaborado com uma nova receita, um novo agente redutor, de forma a cumprir as exigências de uma possível introdução na fábrica e estava otimizado e previsto para que cumprisse objetivo traçado por este estudo (NSP>0,260).

Foram retiradas 5 amostras horárias e feita a sua análise em laboratório, dando como resultado a Figura 8.6.

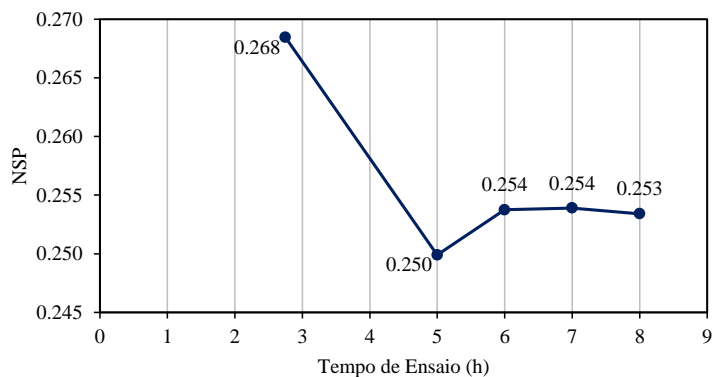


Figura 8.6 - Amostras horárias de NSP para o ensaio 4.

Como é possível observar, tudo indicava que este teste decorresse com sucesso, uma vez que o primeiro valor de NSP é elevado. No entanto após a terceira hora houve uma quebra na reação que fez com que os valores de NSP descessem a pique, estabilizando para valores bastante mais baixos que o pretendido.

Como referido, após a terceira hora houve uma quebra na reação de polimerização. Existiu um corte no fornecimento da mistura de monómeros ao reator fazendo com que a reação consumisse apenas aquela que estava no meio reaccional. Assim que o MB' foi consumido na totalidade, a reação parou, baixando drasticamente a temperatura do reator. Sendo esta uma reação incompleta, a massa molecular pretendida não foi atingida. De certa forma, ainda foi feito um esforço para remediar a situação, abastecendo MB' novamente ao reator e aumentando a temperatura do banho que abastece a camisa do mesmo.

Embora nas restantes horas a reação tenha sido perfeitamente estável (Figura 8.7), os valores de NSP não recuperaram desde a quebra. Como é possível ver na Figura 8.6, o objetivo não foi cumprido.

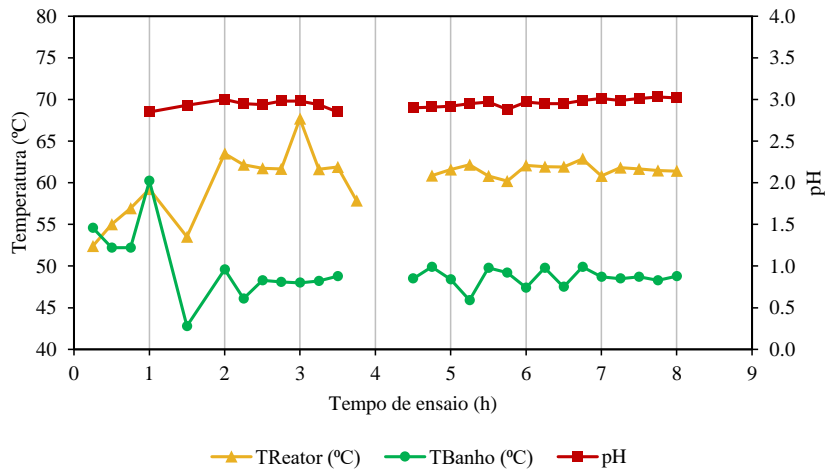


Figura 8.7 - Condições operatórias do ensaio 4

Realizou-se um último ensaio, em tudo similar ao anterior mas com um cuidado redobrado ao abastecimento de todas as soluções.

8.1.5. Ensaio 5

Este ensaio é em tudo idêntico ao ensaio 4, uma vez que este último não foi aprovado por falha técnica e não por falha em alguma otimização a nível do polímero em si.

Foram igualmente recolhidas 5 amostras e construída a Figura 8.8

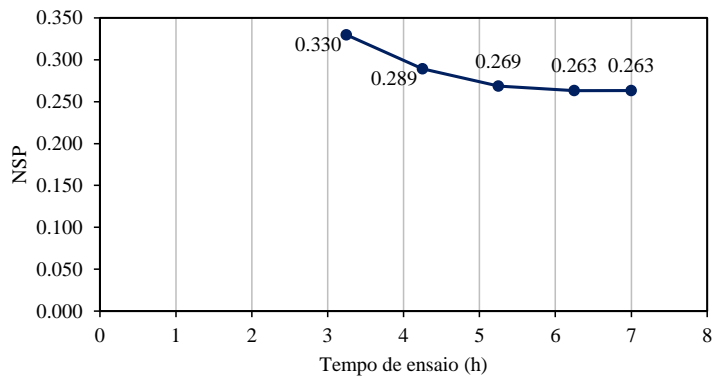


Figura 8.8 - Amostras horárias de NSP para o ensaio 5.

Como é possível observar, obtém-se o típico ponto inicial mais elevado, fruto da diluição elevada na fase inicial da reação e de seguida uma estabilização do NSP para os valores mais baixos.

A nível da reação em si, não houve qualquer percalço e esta manteve-se praticamente estável e inalterada desde o seu início. É possível verificá-lo pelos pontos enunciados na

Figura 8.9.

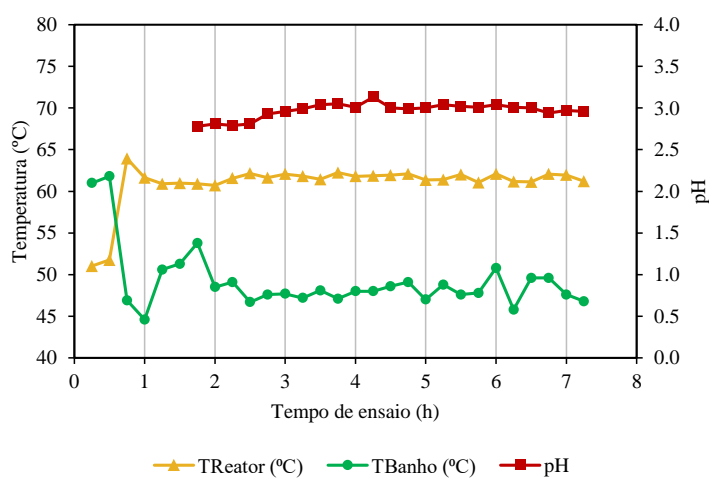


Figura 8.9 Condições operatórias do ensaio 5

O valor final médio de NSP para este ensaio foi de 0,263, cumprindo assim um dos objetivos propostos para este estudo.

8.1.6. Determinação da massa molecular

A massa molecular serve, não como objetivo para este estudo, mas como método confirmatório do objetivo anterior.

Como já referido no capítulo da introdução, existe uma relação de proporcionalidade entre a viscosidade e a massa molecular. Dessa forma, a abordagem a ter sobre este subcapítulo serve apenas para reforçar o anterior.

Através da extrapolação das equações de *Huggins* e *Kraemer* (Figura 8.10), é possível determinar a viscosidade intrínseca. O valor da ordenada na origem de cada reta, ou seja, quando a concentração da solução tende para zero, representa a viscosidade intrínseca.

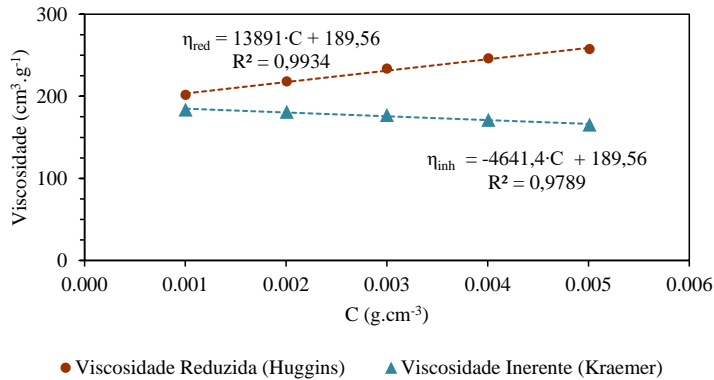


Figura 8.10 - Extrapolação das linhas de Huggins e Kraemer para o ensaio 5

Feitas as conversões de unidades necessárias temos que a média aproximada deste ensaio é de:

$$189,56 \text{ cm}^3/\text{g} \rightarrow 1,896 \text{ dL/g}$$

$$\frac{1,896 + 1,896}{2} = 1,90 \text{ dL/g}$$

Considerando os coeficientes de *Mark-Houwink-Sakurada* obtidos da literatura para poliacrilonitrilo, é-nos possível realizar estimativas grosseiras sobre os valores de M_n e M_w .

Assim na Tabela 8.2 estão expostos todas as massas moleculares médias em número e massa de cada ensaio elaborado:

Tabela 8.2 - Médias de massas moleculares de cada ensaio

Ensaio	1	2	3	4	5
M_n	75323	72939	74051	73632	75103
M_w	159629	154577	156933	156047	159164

Como é possível notar os valores das massas moleculares são todos relativamente próximos. Apenas de referir que os mais semelhantes são os do primeiro e último ensaio, uma vez que foram nestes que analogamente foram obtidos os melhores valores de NSP ($> 0,260$). Em contrapartida, as massas moleculares mais baixas resultam dos piores ensaios, o segundo e o quarto.

No segundo ensaio, como foi referido no subcapítulo anterior, houve interferência do pH na medida em que este oscilou significativamente ao longo do ensaio. Em meios mais ácidos, a reação de iniciação passa a ser predominante e consequentemente produz mais espécies

radicalares, sendo que se forma polímero com cadeias poliméricas mais pequenas e concludentemente uma massa molecular inferior.

No quarto ensaio houve a disrupção na alimentação de matéria-prima ao reator. Sem monómeros a serem alimentados ao meio apenas os que já existentes na mistura reacional poderiam formar polímero. O incremento proporcional da concentração de radicais gerados nos reator (uma vez que os restantes aditivos continuaram a ser alimentados a caudal constante), motivou a formação de cadeias poliméricas mais curtas de massa molecular mais baixa.

Os restantes gráficos da extrapolação das linhas de *Huggins* e *Kraemer*, bem como as respetivas viscosidades intrínsecas podem ser encontrados no anexo

8.2. Brancura do polímero e resistência térmica

O segundo objetivo a cumprir dizia respeito à brancura do polímero. Tendo este como finalidade a produção de uma fibra com aplicações técnicas, nomeadamente a resistência à temperatura, elaborámos uma análise à brancura do polímero, sendo esta um bom indicador de degradação.

Foi usado, como método de comparação, o ΔLb de um polímero acrílico já produzido pela FISIFE, S.A., devido a ser um material estável e com uma composição semelhante à do homopolímero. Traçou-se então o objetivo de que o polímero produzido nos demais ensaios de polimerização não poderia ter um ΔLb superior ao do polímero acrílico produzido na fábrica. Caso tal acontecesse poderia significar que não fosse apto para resistir a choques térmicos.

Assim sendo foram recolhidas amostras de polímeros e lida a sua brancura à temperatura ambiente e depois de aquecido na estufa. A diferença entre esses valores, ΔLb , pode ser observada na Tabela 8.3.

Tabela 8.3 - Brancuras dos vários polímeros

Ensaio	1	2	3	4	5	Polímero acrílico
Lb 25°C	1,87	1,61	1,39	1,25	1,55	1,17
Lb 145°C	3,65	2,01	2,30	1,71	2,33	2,11
ΔLb	1,78	0,40	0,91	0,47	0,79	0,94

Como podemos analisar, segundo a Tabela 8.3, os valores de Lb tendem a ser mais elevados depois de serem submetidos a um aquecimento.

O amarelecimento do polímero está relacionado com a quantidade de impurezas presente na cadeia polimérica. Quanta maior a sua quantidade, maior vai ser o amarelecimento deste produto

Commented [C15]: Os valores deste ensaio são estranhos.

Assumi que como o polímero já estava guardado há algum tempo já não estava nas melhores condições daí os valores tão dispares

final. Sendo a polimerização um processo controlado e bem definido, as impurezas são geralmente conhecidas e a sua inserção nas cadeias de polímero, controlada. Os comonomeros, como são habitualmente conhecidos, têm propriedades consideradas vantajosas para o polímero mas em quantidades excessivas podem causar o seu declínio.

Quando o polímero acrílico é aquecido dá-se a ciclização dos grupos nitrilos. Tal reação resulta na alteração e perda de alguns grupos funcionais e de cadeias poliméricas. Desta forma os mecanismos de ciclização contribuem para a degradação do polímero e consequentemente do aparecimento da cor. Estes métodos de degradação térmica podem ser contabilizados como mecanismos formação de anéis aromáticos ao longo da cadeia polimérica (Avilés et al., 2002; Wilkie et al., 1881).

Commented [C16]: Era conveniente referir o fenómeno de ciclização do polímero (eventualmente com equações químicas). A ciclização do PAN leva à alteração da estrutura molecular do polímero e à degradação das propriedades mecânicas da fibra resultante.

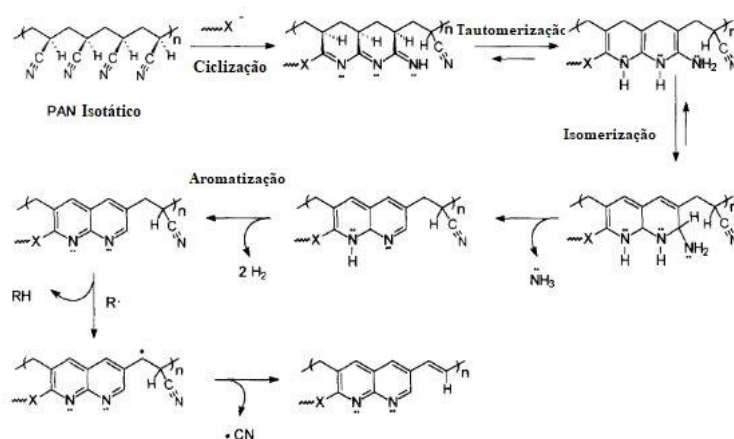


Figura 8.11 - Reação de Ciclização do PAN (adaptado de Wilkie et al., 1881).

8.3. Produção de xarope à escala de bancada

O último objetivo traçado para este estudo envolve a fase intermédia entre o polímero e a fibra, o xarope. De forma a garantir um bom desempenho nos futuros ensaios de *spinning* e uma produção de fibra com as características desejadas, há primeiro a necessidade de garantir uma ótima dissolução do polímero no solvente.

O objetivo a cumprir nesta fase era a obtenção de uma solução translúcida de polímero com ausência de géis ou outros aglomerados insolúveis de polímero. Para tal, foi usado DMF como solvente e o polímero resultante do ensaio 5, variando a quantidade deste último.

Foi usado o procedimento descrito no subcapítulo 7.8 e podemos ver descritas diferentes fases do processo podem ser vistas na Figura 8.13.

Figura 8.12 Figura 8.12 - Fase de arrefecimento do solvente (esquerda) e adição de polímero (direita).

A solução diluída foi recolhida para frascos, fotografada e colocada num banho termostático para serem realizadas análises adicionais.



Figura 8.13 – Frasco de recolha de xarope (esquerda) e reator de bancada a e frasco de recolha (direito).

O resultado final pode ser observado na Figura 8.13. Como é possível observar, a solução contida nos frascos é translúcida e não é detetável a presença de partículas não dissolvidas.

Tendo em conta o aspeto da solução no final deste ensaio, podemos auferir que a solubilização foi bem-sucedida para a concentração de sólidos usada. Desta forma, admitimos que o objetivo foi cumprido.

9. Conclusão e perspectivas de trabalho futuro

Este trabalho foi desenvolvido na empresa FISPE S.A., tendo como principais focos de estudo a copolimerização de acrilonitrilo com teores vestigiais de acetato de vinilo e a análise do comportamento do polímero em sucessivos ensaios de solubilidade. De salientar que os principais objetivos propostos foram primeiramente obter um valor de NSP superior a 0,260, seguido da obtenção de uma brancura que, quando comparada com valores já definidos apresentasse valores favoráveis e finalmente aquando da solubilização, a solução de polímero exibisse uma aparência translúcida e não fosse detetável a presença de partículas de polímero por dissolver.

Ao longo deste estágio curricular foram realizados 5 ensaios de polimerização que permitiram obter matéria-prima suficiente para serem desenvolvidas análises que corroborassem os objetivos traçados. Foi possível ver que ao longo dos 5 ensaios o polímero aí desenvolvido tendeu para a estabilização e para o atingir do primeiro objetivo delineado. Podemos observar uma evolução nos valores de NSP, sendo que estes tendem para um valor cada vez mais elevado e próximo do pretendido. É no último ensaio que é atingido o valor desejado, 0,263. Concluiu-se, pela análise dos ensaios e pelo estudo da massa molecular, que ambas as variáveis são grandemente afetadas pelas condições operatórias dos mesmos. Havendo grandes variações de temperatura e pH, nomeadamente valores de temperatura e pH fora do intervalo de trabalho, contribuem para uma instabilidade da reação e por sua vez na produção de um polímero fora das especificações desejadas.

Olhando agora para o estudo da cor, podemos concluir que apenas o polímero produzido no primeiro ensaio se tornaria demasiado amarelo quando submetido a altas temperaturas. Comparando os valores de ΔLb do polímero acrílico produzido pela FISPE S.A. com os restantes valores de ΔLb do polímero resultante dos ensaios de polimerização, é possível concluir que estes estarão aptos a produzir fibra com propriedades de resistência térmica.

Ao nível da dissolução, uma vez que foi obtida uma solução translúcida sem partículas de polímero, podemos concluir que também este objetivo foi cumprido. Podemos concluir que o polímero produzido no quinto ensaio demonstrou uma boa afinidade pelo solvente usado, visto que a dissolução foi na sua totalidade estável a nível de temperatura e deu origem a uma solução homogénea.

Em suma, é possível concluir que o polímero mais estável e que preenche todos os requisitos impostos *a priori* no início deste estágio é o polímero resultante do ensaio 5, uma vez que apresenta um NSP superior a 0,260, tem uma brancura, depois de sujeito a tratamento térmico,

inferior ao polímero acrílico produzido nas instalações da FISIFE S.A e quando dissolvido em DMSO forma uma solução homogênea, translúcida e ausente de partículas não dissolvidas.

Uma vez que todos os objetivos traçados para este estudo foram cumpridos e que a receita deste produto atingiu um grau de estabilidade e otimização desejado, resta agora desenvolver o produto no sentido da sua implementação em ambiente fabril. Sendo que a instalação piloto mimica quase na perfeição as condições de operação da área CP resta apenas assegurar que o polímero perfaz as características desejadas nas seguintes fases do seu tratamento em produto final. Desta forma podemos sugerir que sejam realizados no futuro ensaios de dissolução de polímero com maior extensão e mais pormenor de maneira a assegurar a que aquando da passagem do polímero para a área DP, este não cause problemas na linha.

Um estudo detalhado sobre a dissolução de homopolímero pode evitar grandes embaraços a nível fabril sendo que caso houvesse algum dano na linha de abastecimento de polímero os danos causados seriam devastadores.

10. Referências Bibliográficas

Commented [C17]: Convém rever a apresentação das referências de acordo com o que falámos.

- Avilés, M. A., Ginés, J. M., Del Rio, J. C., Pascual, J., Pérez-Rodríguez, J. L., & Sánchez-Soto, P. J. (2002). Thermal analysis of acrylonitrile polymerization and cyclization in the presence of N,N-dimethylformamide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 67(1), 177–188. <http://doi.org/10.1023/A:1013706501882>
- Billmeyer, F. W. (1984). *Textbook of Polymer Science Third Edition. Chemical And Engineering New* (Third Edit). New York.
- Brown, D., Brunt, K., & Rehmann, N. (2016). Chitosan Biopolymer from Fungal Fermentation for Delivery of Chemotherapeutic Agents. Obtido 9 de Agosto de 2017, de <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/material-matters/chitosan-biopolymer-from-fungal-fermentation.html>
- FISIPE S.A. (2010). Apresentação da FISIPE, Novembro de 2010. Lavradio.
- FISIPE S.A. (2017a). Fisipec - Recursos Humanos. Obtido 20 de Março de 2017, de <http://www.fisipec.pt/gca/?id=24>
- FISIPE S.A. (2017b). Manual Geral e Descritivo. Lavradio.
- Flory, P. J. (1953). *Principles of polymer chemistry* (1st Edition). Ithaca, United States : Cornell University Press.
- Frushour, B. G., & Knorr, R. S. (2006). Acrylic Fibers. Em *Handbook of Fiber Chemistry, Third Edition* (CRC Press, Vol. Volume 8, pp. 812–958). <http://doi.org/doi:10.1201/9781420015270.ch12>
- Gelmini, L., Hiltz, R. W., & Wismer, R. K. (2002). *General Chemistry: Principles and Modern Applications* (Eighth Edi).
- Holland, C. D., & Anthony, R. G. (1977). R7.1 Polymerization. Em *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed.
- Kasaai, M. R. (2007). Calculation of Mark – Houwink – Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent – temperature system using experimental reported viscometric constants data, 68, 477–488. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.11.006>
- Levy, G. (1961). Viscosity-Stability of Aqueous Solutions of Certain Hydrophilic Polymers. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 50(5).
- Mahapatra, A. P., Samal, R. K., Samal, R. N., & Roy, S. (2001). Evaluation of Huggins' Constant , Kraemer 's Constant and Viscosity Concentration Coefficient of Polymer Dextran in Urea, Glycine and Glucose. *Physics and Chemistry of Liquids: An International Journal*. <http://doi.org/10.1080/00319100108030337>
- Masson, J. C. (1995). *Acrylic Technology And Applications* (1st Editio). New York: Marcel Dekker, In.
- Mayo, F. R., & Walling, C. (1950). Copolymerization. Em *General Laboratories, United States Rubber Company*.
- Moad, G., & Solomon, D. H. (2006). *The Chemistry of Radical Polymerization*. Reino Unido.
- Neira-Velázquez, M. G., Rodríguez-Hernández, M. T., Hernández-Hernández, E., & Ruiz-

- Martínez, A. R. Y. (2013). Polymer Molecular Weight Measurement. Em *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing, First Edition*.
- Nesvadba, P. (2012). Radical Polymerization in Industry. Em *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*. John Wiley & Sons, Ltd.
<http://doi.org/10.1002/9780470971253.rad080>
- Pereira, A. S. (2011). Central de Cogeração da Fisigen no Barreiro Utiliza tecnologias do mais novo que existe no país. *JORNAL ROSTOS*, (80), 12.
- Ramos, A. M. (2017). Aulas de Ciência dos Polímeros.
- Rogosic, M., Mencer, H. J., & Gomzi, Z. (1996). Polydispersity Index and Molecular Weight Distributions of Polymers, 32(II).
- Tadmor, Z., & Gogos, C. G. (2006). *Principles of Polymer Processing* (2nd Edition).
- Wagner, H. L. (1985). The Mark-Houwink-Sakurada Equation for the Viscosity of Linear Polyethylene. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*.
<http://doi.org/10.1063/1.555751>
- Ward, T. C. (1981). Molecular Weight and Molecular Weight Distributions in Synthetic Polymers. *Journal of Chemical Education*, 58(11), 867–879.
- Wilkie, C. a, Xue, T. J., & McKinney, M. a. (1881). of Polyacrylonitrile, 3910(97).

Anexos

Anexo I

Ensaio 1

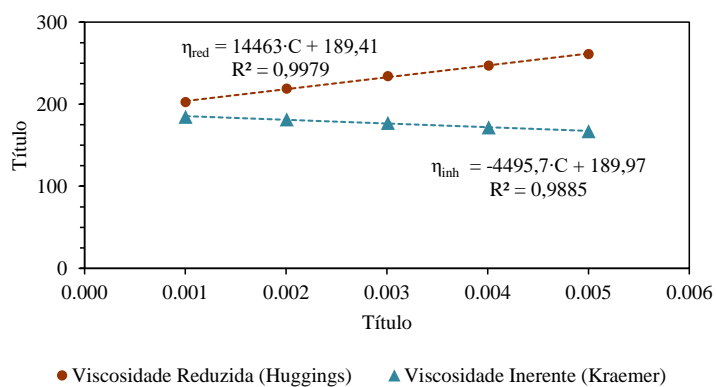


Figura 0.1 - Extrapolação das linhas de Huggins e Kraemer para o ensaio 1

Ensaio 2

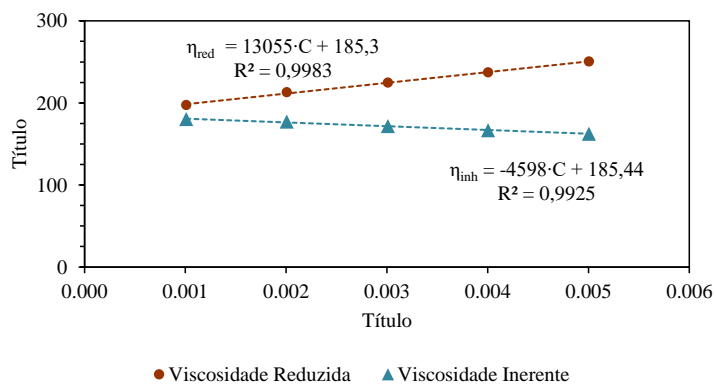


Figura 0.2 - Extrapolação das linhas de Huggins e Kraemer para o ensaio 2

Ensaio 3

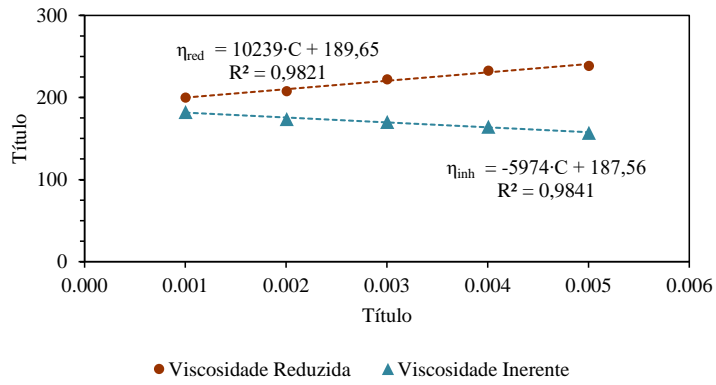


Figura 0.3 - Extrapolação das linhas de Huggins e Kraemer para o ensaio 3

Ensaio 4

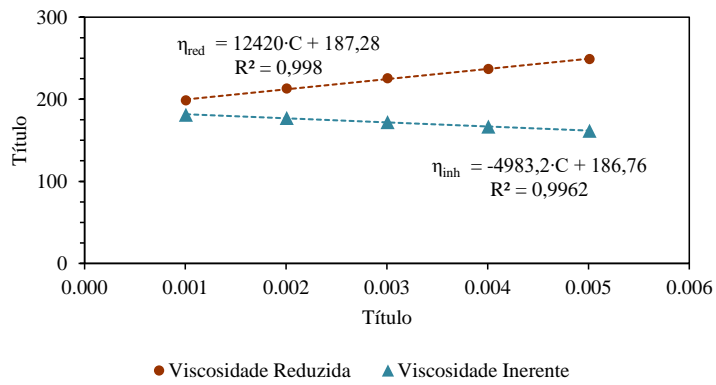


Figura 0.4 - Extrapolação das linhas de Huggins e Kraemer para o ensaio 4

FTIR

Ensaio 1

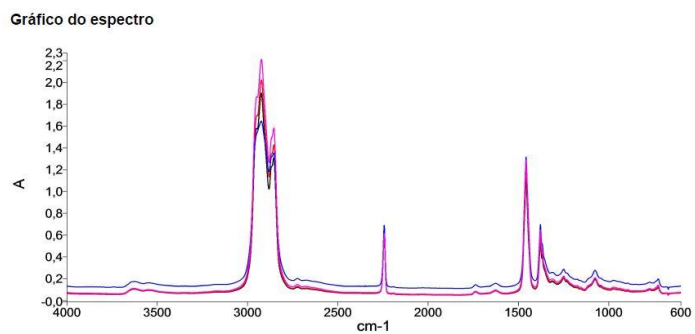


Figura 0.5 – FTIR do ensaio 1

Ensaio 2

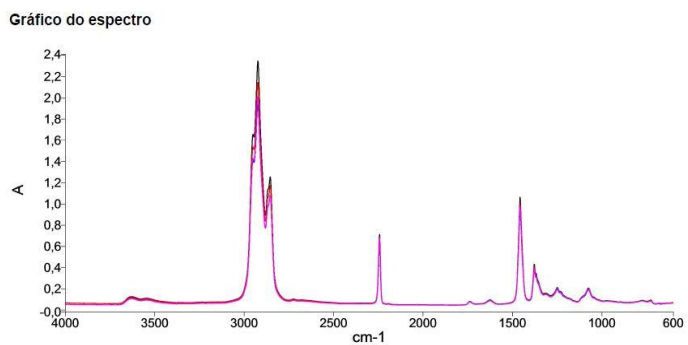


Figura 0.6 - FTIR do ensaio 2

Ensaio 3

Gráfico do espectro

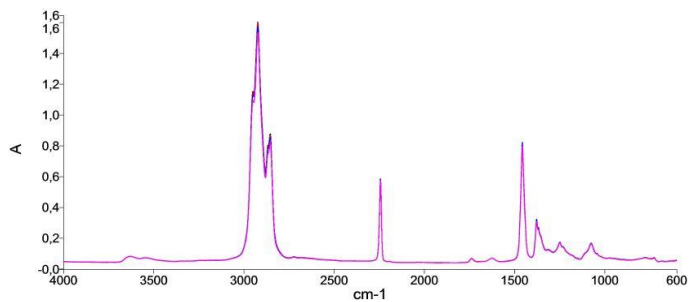


Figura 0.7 - FTIR do ensaio 3

Ensaio 4

Gráfico do espectro

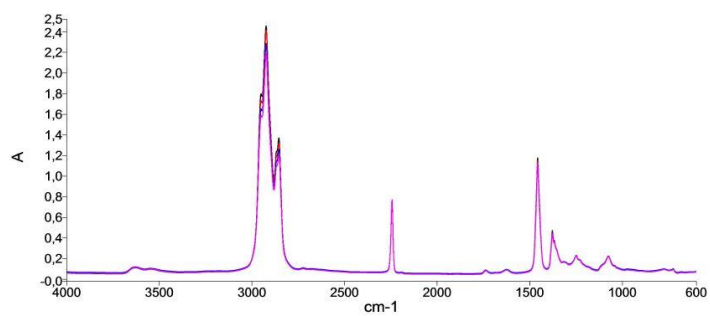


Figura 0.8 - FTIR do ensaio 4

Ensaio 5

Gráfico do espectro

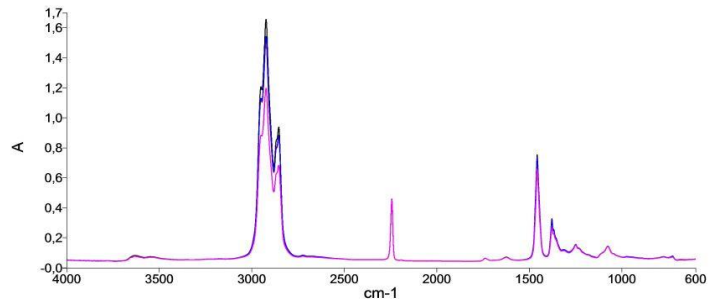


Figura 0.9 - FTIR do ensaio 5

Sobreposição dos DSC

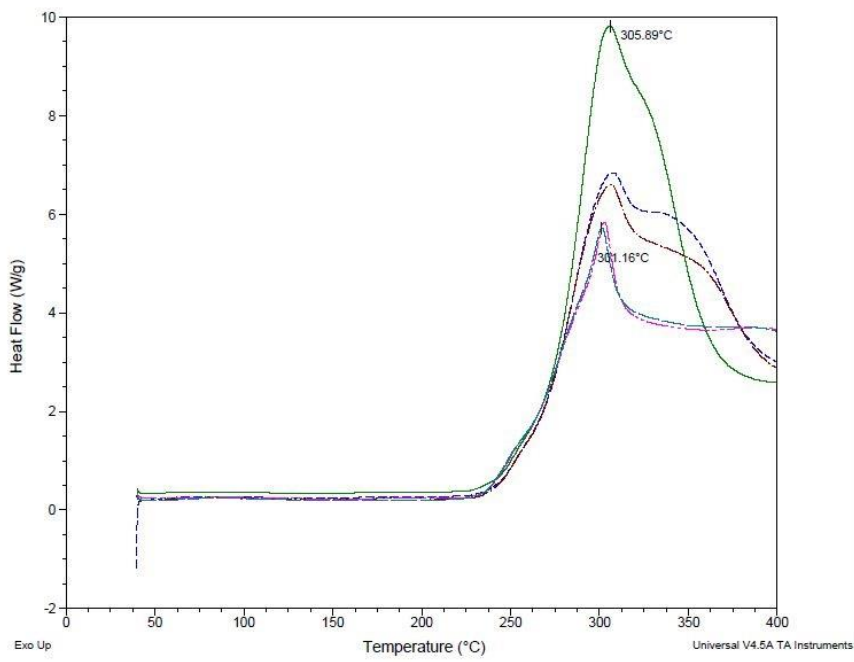


Figura 0.10 - Sobreposição dos gráficos de DSC