



Universidade de Aveiro
2019

Departamento de Química

Gonçalo
Pinto Valente

**Desenvolvimento de fibras acrílicas
retardantes de chama a partir da
copolimerização de acrilonitrilo**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Paulo Fernando Martins de Magalhães Correia, Engenheiro de Desenvolvimento, da empresa SGL Composites, S.A. e da Professora Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Uma maioria constrói verdades, mas não factos.

Dedicatória

A todos os que continuamente me apoiam.

O júri

Presidente

Prof. Doutor Carlos Manuel Santos da Silva
Professor Associado da *Universidade de Aveiro*

Doutor Rui Manuel Barata Dias
Engenheiro de Desenvolvimento do grupo *SGL Carbon*, na empresa
Composites, SA – Portugal, Barreiro.

Prof. Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros
Timmons
Professora Auxiliar da *Universidade de Aveiro*

Agradecimentos

Agradecer à Universidade de Aveiro e a toda a colaboração profissional ao longo do curso Mestrado Integrado em Engenharia Química. À empresa *SGL Composites, S.A*, pela oportunidade do estágio curricular. Aos Orientadores – Professora Ana Barros e Engenheiro Paulo Correia. Aos colegas de trabalho – Vítor Calado e Mauro Rosário.

Agradecimentos a nível pessoal, obrigado aos meus pais – Júlio Valente e Teresa Valente, e aos meus avós – Adão Pinto e Maria José Pinto.

Um especial obrigado aos meus irmãos – Rodrigo e Daniel Valente, e à minha namorada – Margarida Rufino, por todos me terem proporcionaram a melhor estadia possível por Lisboa. Um obrigado aos amigos Zé e à Rosário pelo carinho e acolhimento na Margem Sul.

Palavras Chave

Polímero, copolimerização radicalar, acrilonitrilo, *CSTR*, fibra acrílica retardante de chama.

Resumo

No seio da empresa *SGL Composites*, produtora de fibra acrílica, foi proposto um alargamento do portfólio dos seus produtos fornecidos com o desenvolvimento de fibras acrílicas retardantes de chama, a partir da copolimerização de acrilonitrilo. Para tal, foram estudadas quatro alternativas de iniciar a polimerização de acrilonitrilo por suspensão em dispersão aquosa, em modo contínuo e à escala piloto. Deste estudo, foi seleccionada a via que minimiza o tempo de processo até à obtenção do polímero dentro de especificações, no que se refere à sua viscosidade específica.

Foram estabelecidos meios para a validação do polímero retardante de chama a desenvolver, nomeadamente no que concerne à sua dissolução, com a obtenção de um xarope e à extrusão em bancada, com obtenção de fibras acrílicas coaguladas. Para o efeito, foi realizado o estudo paralelo do efeito de aditivos na melhoria da resistência à chama da fibra acrílica têxtil. A retardância de chama das fibras coaguladas obtidas foi avaliada pela medição do seu índice limite de oxigénio (*LOI*), tendo sido possível obter valores de *LOI* superiores a 25 % em algumas das condições testadas. Foram ainda feitos estudos térmicos por calorimetria diferencial de varrimento (*DSC*) e estudos ao nível da morfologia por microscopia eletrónica de varrimento (*SEM*).

Não foi possível desenvolver o copolímero de acrilonitrilo retardante de chama por questões logísticas (atraso na receção dos comonomeros). Contudo, os resultados obtidos neste trabalho permitiram otimizar as condições iniciais da polimerização, assim como as propriedades de retardância de chama da fibra acrílica.

Key Words

Polymer, radical copolymerization, acrylonitrile, *CSTR*, acrylic fiber, textil fiber flame retardant.

Abstract

The *SGL Composites* Company, producer of acrylic fibers, proposed the expansion of their product portfolio by developing flame retardant acrylic fibers via the copolymerization of acrylonitrile. Four alternatives were studied to start the polymerization of acrylonitrile by suspension in aqueous dispersion, continuously and at pilot scale. From this study, the strategy that minimizes the process duration up until the obtained polymer is within the desired specifications regarding its specific viscosity was selected. This strategy was validated by the characterization of the flame retardant polymer obtained namely in terms of dissolution, syrup production, bench extrusion and preparation of coagulated acrylic fibers.

In parallel, the effect of additives on the flame resistance of the textile acrylic fiber was assessed. The flame retardant effect of the coagulated fibers was evaluated by measuring its limit of oxygen index (*LOI*), having obtained values of *LOI* higher than 25 % in some of the tested conditions. Thermal analyses carried out by differential scanning calorimetry (*DSC*) and studies regarding the morphology by scanning electron microscopy (*SEM*) were also performed.

Even though it wasn't possible to develop the flame retardant acrylonitrile copolymer due to logistics related constraints (delay in the reception of the comonomers), the obtained results allowed the optimization of the initial conditions of the polymerization, as well as the flame retardant properties of the acrylic fiber

Índice

Abreviaturas	ix
Áreas	ix
Compostos.....	ix
Equipamentos	ix
Métodos	ix
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xi
Lista de Símbolos e Unidades.....	xi
1 – Introdução	1
1.1 – <i>SGL Composites, S.A.</i>	1
1.2 – Objetivos	3
2 – Revisão da Literatura	5
2.1 – Poliacrilonitrilo (<i>PAN</i>).....	5
2.2 – Polimerização em suspensão.....	8
2.3 – Fibra acrílica	16
2.4 – Produção de fibra acrílica na empresa	20
2.5 – Retardância de chama na fibra acrílica	26
3 – Procedimento Experimental	35
3.1 – Procedimento para as alternativas de iniciar a polimerização acrílica	35
3.2 – Procedimento para a produção de fibras acrílicas retardantes de chama	40
4 – Análise e Discussão de Resultados	41
4.1 – Seleção das condições iniciais para polimerização acrílica	41
4.2 – Retardância de chama da fibra acrílica por efeito de aditivos.....	47
5 – Conclusões e Investigação Futura	55
Referências Bibliográficas	57
Anexo A.....	61

Abreviaturas

Áreas

CB – Corte e Embalagem

CP – Polimerização Contínua

DP – Dissolução do Polímero

IP – Instalação Piloto

Lab – Laboratório

SP – Spinning

SR – Recuperação de Solvente

TT – Top to Tow

Compostos

AN – Acrilonitrilo

AV – Acetato de Vinilo

CB – Iniciador

CD – Agente Redutor

CE – Agente Oxidante

CR – Solvente

DMF – Dimetilformamida

DIW₂ – Água desionizada

HS – Regulador de pH

L3 – Polímero Acrílico Têxtil

PAN – Poliacrilonitrilo

MB – Mistura de Monómeros

MMA – Metacrilato de Metilo

MR – Monómeros Recuperados

MEHQ – Metilhidroquinona

PVC – Poli(cloreto de Vinilo)

ST – Inibidor

TD – Dióxido de Titânio

Equipamentos

Batch – Reator Descontínuo

CSTR – Reator Perfeitamente Agitado

SPM – Máquinas de Spinning

Métodos

DSC – Calorímetro diferencial de varrimento

KF – Titulação Karl-Fischer

LOI – Índice limite de oxigênio

SEM – Microscópio eletrônico de varrimento

Lista de Figuras

<i>Figura 2.1.1 – Homopolímero acrilonitrilo (PAN).....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2.1.2 – Polímero P(AN-co-AV) e P(AN-co-AM), respetivamente.....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 2.2.1 – Esquema de um CSTR. Adaptado de [17].....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 2.2.2 – Passagem dos monómeros a polímero (polimerização dispersa). Adaptado do artigo [25].....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 2.3.1 – Diagrama dos dois processos de produção de fibra PAN, adaptado de [10].....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 2.5.1 – Vias alternativas para a formação de uma fibra acrílica retardante de chama. Adaptado de [33].....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 4.1.1 – Gráfico do NSP relativo ao ideal, do ensaio I.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 4.1.2 – Gráfico do NSP relativo ao ideal, do ensaio II.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 4.2.1 – Representação gráfica das curvas de DSC características do respetivo ensaio. Resultados do DSC modelo Q20 da TA-Instruments.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 4.2.2 – Fotografia do perfil e transversal (respetivamente) da fibra C1 por SEM, com ampliação 2000x. SEM de bancada Phenom PRO-X.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 4.2.3 – Fotografia do perfil e transversal (respetivamente) da fibra C4 por SEM, com ampliação 2000x. SEM de bancada Phenom PRO-X.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 4.2.4 – Fotografia do perfil e transversal (respetivamente) da fibra C5 por SEM, com ampliação 2000x. SEM de bancada Phenom PRO-X.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura Anexo A.1 – Fotografia do perfil e transversal (respetivamente) da fibra C1 por SEM Phenom PRO-X, com ampliação 800x.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura Anexo A.2 – Fotografia do perfil e transversal (respetivamente) da fibra C2 por SEM Phenom PRO-X, com ampliação 800x.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura Anexo A.3 – Fotografia do perfil e transversal (respetivamente) da fibra C2 por SEM Phenom PRO-X, com ampliação 2000x.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura Anexo A.4 – Fotografia do perfil e transversal (respetivamente) da fibra C3 por SEM Phenom PRO-X, com ampliação 800x.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura Anexo A.5 – Fotografia do perfil e transversal (respetivamente) da fibra C3 por SEM Phenom PRO-X, com ampliação 2000x.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura Anexo A.6 – Fotografia do perfil e transversal (respetivamente) da fibra C4 por SEM Phenom PRO-X, com ampliação 800x.....</i>	<i>63</i>

<i>Figura Anexo A.7 – Fotografia do perfil e transversal (respetivamente) da fibra C5 por SEM Phenom PRO-X, com ampliação 800x.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura Anexo A.8 – Análise gráfica das propriedades térmicas da fibra C1, por DSC Q20 da TA-Instruments.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura Anexo A.9 – Análise gráfica das propriedades térmicas da fibra C2, por DSC Q20 da TA-Instruments.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura Anexo A.10 – Análise gráfica das propriedades térmicas da fibra C3, por DSC Q20 da TA-Instruments.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura Anexo A.11 – Análise gráfica das propriedades térmicas da fibra C4, por DSC Q20 da TA-Instruments.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura Anexo A.12 – Análise gráfica das propriedades térmicas da fibra C5, por DSC Q20 da TA-Instruments.....</i>	<i>66</i>

Lista de Tabelas

Tabela 4.2.1 – Resultados dos ensaios de LOI para cada extrusão de bancada do estudo de fibra têxtil retardante de chama.....	48
Tabela 4.2.2 – Tabela de dados da caracterização calorimétrica para os cinco ensaios (C1 a C5). Resultados do <i>DSC</i> modelo <i>Q20</i> da <i>TA-Instruments</i>	50

Lista de Símbolos e Unidades

$\Delta H_{\text{ciclização}}$ (*J/g*): Entalpia de ciclização do polímero modacrílico.

NSP_i (*ad*): Viscosia específica modificada do polímero modacrílico, representativa de *i*.

1 – Introdução

Este trabalho foi realizado na *SGL Composites, S.A.*, e visa o desenvolvimento de fibras acrílicas retardantes de chama a partir da copolimerização de acrilonitrilo. Para tal, foi estudado o desenvolvimento de novas vias de iniciar a polimerização acrílica, com o objetivo de implementar na produção de fibra acrílica têxtil com propriedades retardantes de chama. Em paralelo foi desenvolvido um estudo de sobre o efeito de aditivos nas propriedades da fibra acrílica ao nível da retardância de chama.

1.1 – *SGL Composites, S.A.*

SGL Composites, S.A., é uma empresa produtora de fibras acrílicas que pertence ao grupo *SGL Carbon*, desde 2012. Com o nome embrionário *FISIPE*, Fibras Sintéticas de Portugal, foi fundada em 1973, no âmbito de uma *joint-venture*, entre a *Companhia União Fabril (CUF)* e o grupo japonês *Mitsubishi Rayon Company*. Três anos depois, em 1976, a unidade fabril arrancou com a produção de tipos de fibra de rama e cabo acrílico. Em 1980, iniciou a produção de fibras acrílicas destinadas a melhorar o desempenho no setor têxtil – *FISIVON*. Na década de noventa, foi introduzida e iniciada a produção da segunda fibra na instalação – *Black FISIVON*. Em 1999, iniciou-se o funcionamento da Instalação Piloto (*IP*), que teve como objetivo trazer a componente de investigação e desenvolvimento, no âmbito das fibras têxteis e tecnológicas, para dentro de portas. Num espaço de cinco anos, a *FISIPE* contava com mais quatro novas fibras: *Flat*, *Pil-Clean*, *Coulour FISIVON* e *Pluma*. Todas elas fibras para indústria têxtil com aplicações em malhas, vestuário desportivo e de trabalho, artigos de pêlo, fio tricot e decoração [1][2].

O ano 2005 marcou a saída da *FISIPE* do grupo *CUF*. Num espaço de cinco anos foram desenvolvidas e postas no mercado mais sete novos tipos de fibra, das quais seis no setor de fibras técnicas: a *Asphal+* utilizada na construção de vias rodoviárias (em misturas betuminosas), que permite aumentar a resistência à fissuração, à desintegração, à fadiga, melhorando também a sua rigidez estrutural; a *Binder+* para matérias de construção civil, tais como argamassas, betões,

1 – Introdução

estuques e gessos, que permite evitar a fissuração, melhora a estabilidade, a regularidade e durabilidade destas matérias; a *Filter+* utilizada na produção de filtros industriais, pois são fibras de alta tenacidade; a *Pulp+* usada em materiais de fricção na indústria automóvel em travões e discos de embraiagem, devido à sua elevada resistência mecânica e ao facto de resistir a temperaturas elevadas; a *Paper+* para aplicação em pasta de papel, com a funcionalidade de aumentar a resistência da pasta; e por último, a *White+* que é uma fibra para aplicações com intencionalidade de brancura ou para melhores tingimentos. Para além destas, foi ainda desenvolvida uma fibra o setor têxtil: a *Sunlast*, com uma maior resistência aos raios *UV*, destinada à produção de têxtil para uso exterior [1][2].

É na sequência deste processo que a empresa tem vindo a ser reconhecida, com prestígio e certificada internacionalmente, com a norma *ISO 9001*¹, *Responsible Care*² e *Oeko-Tex*³ [3].

Em 2010, a *IP* foi ampliada, permitindo testar precursores de fibra oxidada e de carbono, com o intuito de desenvolver novas fibras de carbono e estabelecer outras relações privilegiadas e de confiança com os clientes de fibras técnicas. Surgiram assim os precursores de fibras *PreOX-OPF* (oxidada) e *PreOX-CF* (carbono) [3]. É neste contexto que o grupo *SGL* se torna o principal parceiro tecnológico da empresa. Em 2012, o grupo *SGL* adquiriu a totalidade das ações da *FISIPE*. Em 2018, a fábrica foi oficialmente reconhecida com o nome de *SGL Composites* [1].

Atualmente, os objetivos da fábrica são, de uma forma gradual, ir saindo do setor têxtil e reforçar a entrada nas mais diversas aplicações técnicas, onde as fibras de carbono são o seu principal representante [1][2].

A *SGL Composites* produz, anualmente, 60 *kton* de fibra acrílica pelo método *wet spinning Monsanto* (de origem Japonesa). Uma produção caracterizada pelos seus parâmetros de qualidade, flexibilidade e o bom desempenho energético

¹ *ISO 9001*: É a norma internacional padrão de controlo do sistema de gestão de qualidade [4].

² *Responsible Care*: Uma organização voluntária que atua a nível mundial, certificando no setor da saúde, da segurança e desempenho ambiental [5].

³ *Oeko-Tex*: É um sistema internacional independente de certificação e ensaios para matérias primas, produtos têxteis intermédios e finais em todas as fases do processo, bem como acessórios utilizados [6].

e ambiental. A unidade fabril está dividida em três grandes setores: Produtos Intermédios, que é composto pelas áreas da polimerização contínua, preparação de xarope e extrusão; Serviços e Utilidades, que é composto pelas áreas de recuperação do solvente e utilidades; e Produtos Acabados, que é composto pelas áreas de Corte e Embalagem e Conversão de Cabo [1][7].

Atualmente, a *SGL Composites*, exporta mais de 99 % da sua produção para uma rede com mais de quarenta países dos quais se realça: no continente americano, o EUA, o Canadá, o México e o Brasil; no continente europeu, a Itália, a Espanha, a Turquia e a Escócia; no continente africano, Marrocos, o Egito, a África do Sul, o Quênia e a Nigéria; e no continente asiático a China [7].

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

1.2 – Objetivos

O presente trabalho, realizado na empresa, teve como objetivo o desenvolvimento de fibra acrílica com propriedades retardantes de chama, a partir de copolímeros de acrilonitrilo. Realizou-se um estudo de vias alternativas para o arranque da polimerização de modo a minimizar o tempo de arranque necessário até que o polímero cumpra e mantenha as especificações no que se refere à sua viscosidade específica.

Enquanto se aguardou a receção dos comónómeros retardantes de chama para dar continuidade aos estudos de polimerização, foi desenvolvida e validada a instalação a usar para testar o polímero retardante de chama a desenvolver. Foi nomeadamente estudado o efeito da presença de aditivos na melhoria da

⁴ *Six Sigma*: Consiste numa análise pragmática e estatística que, conseqüentemente, elimina os defeitos que o processo vai tendo – melhoramento contínuo [8].

1 – Introdução

resistência à chama de fibras acrílicas com o objetivo de atingir um índice limite de oxigênio (*LOI*) superior a 25 %.

2 – Revisão da Literatura

2.1 – Poliacrilonitrilo (PAN)

O PAN é obtido por polimerização radicalar dos monómeros de acrilonitrilo (AN). Estes foram sintetizados pela primeira vez (que há registo) pelo químico francês Charles Moureu em 1893. Atualmente o monómero AN é obtido pela amoxidação⁵ catalítica do propileno (obtido do craqueamento do petróleo) pelo processo que foi desenvolvido pela *Standard Oil of Ohio (SOHIO)* [9].

O PAN, $[C_3H_3N]$, tem um arranjo molecular geralmente atático⁶, linear e que contém grupos nitrilos fortemente polares, provenientes dos monómeros da sua origem: acrilonitrilo (AN), ver *Figura 2.1.1*.

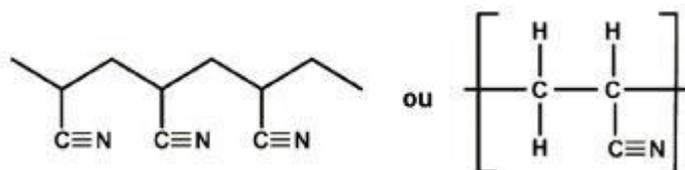


Figura 2.1.1 – Homopolímero acrilonitrilo (PAN).

Por causa da sua natureza polar, o homopolímero PAN apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g) próxima dos $95\text{ }^\circ\text{C}$ [9]. Quando o homopolímero é submetido a temperaturas superiores a $180\text{ }^\circ\text{C}$ e inferiores ao do ponto de fusão (cerca dos $230\text{ }^\circ\text{C}$), ocorre uma degradação térmica exotérmica de elevada energia, pela forte estrutura do homopolímero com a presença das ligações dos grupos funcionais de nitrilo ($-C \equiv N$) [10]. Em relação à estrutura, esta assume uma formação do tipo helicoidal irregular, devido às fortes interações dipolo-dipolo entre os grupos nitrilo [10].

O PAN dificilmente é utilizado na forma de fibras sem a incorporação de algum comonómero. Por isso, a presença de comonómeros na composição de PAN pode providenciar propriedades requeridas para um determinado uso. Assim, o acrilonitrilo copolimeriza com outros comonómeros, incorporando cerca de 6 a 50 %

⁵ Amoxidação é a substituição do grupo funcional aldeído pelo grupo funcional nitrilo na cadeia do propileno [11].

⁶ Arranjo atático num polímero é um arranjo dos grupos funcionais de forma aleatória [12].

2 – Revisão da Literatura

em massa na sua estrutura molecular, de modo a conferir ao polímero outras propriedades físico-químicas. Esta incorporação proporciona novas empregabilidades ao polímero, tais como: aplicações na indústria têxtil, membranas e plásticos [13].

No caso das fibras têxteis, são utilizados comonómeros acetato de vinilo e metacrilato de metilo formando os polímeros $P(AN-co-AV)$ e $P(AN-co-MMA)$, respetivamente, representados na *Figura 2.1.2*, este atribui uma qualidade permissível à extrusão que proporciona uma melhor capacidade de estiragem ou alongamento da fibra, influencia também no aumento da solubilidade do PAN em vários solventes orgânicos empregados em processos de extrusão da solução [13].

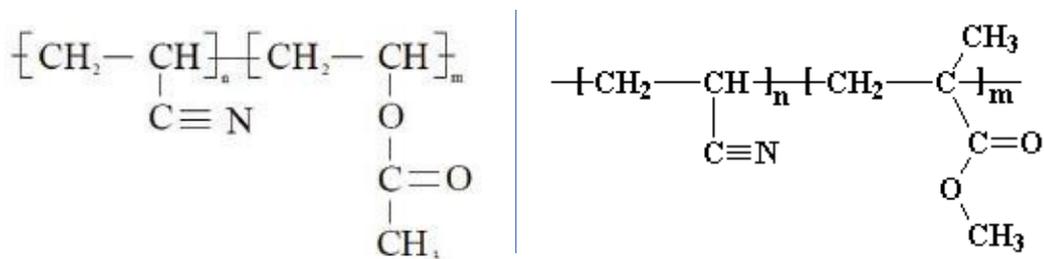


Figura 2.1.2 – Polímero $P(AN-co-AV)$ e $P(AN-co-MMA)$, respetivamente.

Portanto, a etapa de polimerização de acrilonitrilo com outros monómeros, confere ao polímero resultante uma gama de aplicações alargada. Assim, além das fibras de PAN serem aplicadas na indústria têxtil e, em menor proporção, na indústria tecnológica (precursoras de fibras de carbono) são também uma alternativa na construção civil como reforço em betões de alta resistência [13].

Muitas das características que o polímero pode conferir depende dos comonómeros que se usar no processo de polimerização do mesmo. No meio industrial dos polímeros, o PAN , é o mais resistente entre todos à degradação pela luz solar (raios ultravioleta). É inerte e resistente à maioria dos solventes orgânicos e ácidos, sendo somente atacado por líquidos fortemente polares e/ou soluções básicas concentradas. Existem quatro vias possíveis para a etapa da polimerização: em suspensão, solução, emulsão ou em massa [9].

O principal processo de polimerização é por suspensão, nomeadamente, em dispersão aquosa, uma vez que o monómero tem uma solubilidade de

aproximadamente 7 % em água e a sua polimerização é facilitada por sistemas *redox* também solúveis em água [9].

O processo de polimerização em solução é o processo mais utilizado para a produção de *PAN* destinada a fibras precursoras de carbono. Não pode ser realizada com solventes orgânicos como o *DMF* e *DMAc* (solventes mais usados no processo por suspensão) pois apresentam uma constante de transferência de cadeia mais elevada que o polímero. A principal vantagem face ao processo de suspensão é que quando o *PAN* se vai formando, este permanece dissolvido e ao atingir uma concentração entre os 20 e 30 %, a solução polimérica pode ser fiada diretamente. Com isto, as etapas de filtração e secagem são eliminadas [9].

O processo de polimerização em emulsão foi utilizado para a produção de fibras anti-chama produzidas pela *Union Carbide* com a marca *Dynel*, que apresentava 60 % de *VC* e 40 % de *AN*. A grande vantagem deste processo, é que permite a produção de copolímeros de peso molecular maior que os outros dois processos (suspensão e solução). Neste processo, uma pequena quantidade de monómeros é dispersa no meio contendo iniciadores e um agente tensioativo⁷. Os radicais formados em meio aquoso são rapidamente capturados pelas micelas e o crescimento da cadeia ocorre dentro destas, até saírem do reator e a polimerização ser interrompida com o peso molecular desejado. A emulsão contendo *PAN* necessita de ser coagulada para remoção do polímero. Para isso, é feito um ajuste de *pH* ou adição de sais ácidos. Depois disso o *PAN* é seco e dissolvido para a extrusão (*spinning*). Atualmente, devido à sua baixa produtividade e necessidade de operações adicionais para a remoção de *PAN* da emulsão, este processo acabou por ser posto de parte a nível industrial [9].

O processo de polimerização em massa, pode ser realizado com algumas vantagens em relação aos outros processos em água, principalmente para a produção de polímeros de elevado peso molecular. Porém, foi somente implementado à escala laboratorial, uma vez que é muito difícil a remoção da

⁷ Agente tensioativo serve para diminuir a tensão superficial entre dois líquidos; permite conseguir ou manter a emulsão [14].

2 – Revisão da Literatura

grande quantidade de calor libertada no processo. Atualmente, não há produção de fibras de *PAN* para fins comerciais por este processo [9].

2.2 – Polimerização em suspensão

O processo de fabrico de fibras de poliacrilonitrilo (*PAN*) envolve quatro etapas principais: a polimerização, a dissolução, a extrusão e um pós-tratamento. Em meio industrial, a síntese do *PAN* é pelo mecanismo de polimerização por adição radicalar, e esta reação de polimerização, tanto pode ser feita em solução, como em suspensão aquosa [15].

Uma vez apresentados os objetivos deste trabalho e tendo em conta o processamento da fibra pela *SGL Composites*, a parte da revisão de literatura para este estudo, foca apenas a etapa da polimerização por adição radicalar em suspensão aquosa.

Introdutoriamente, sendo a polimerização em suspensão aquosa um processo contínuo, alimenta-se continuamente água, monómeros e os iniciadores a um reator sob agitação à pressão atmosférica e temperatura entre os 30 e 70 °C. A suspensão de polímero em água é recolhida e filtrada sob vácuo. A mistura de monómeros que não reagiu é recuperada e filtrada regressando ao reator. Os iniciadores usados são geralmente sistemas *redox* solúveis em água como persulfato-bissulfito ativado por uma pequena quantidade de ferro, o clorato-bissulfito. Muitas das instalações industriais empregam este processo, pelo facto de utilizarem água como meio reacional, o que implica tempos de residência menores e favorece a troca térmica, associado a um custo reduzido [15]. Na formação de polímeros por via de adição, a velocidade de reação é rápida, com a formação imediata do polímero. Apresenta as vantagens de não gerar subprodutos, a concentração do monómero diminuir progressivamente e o grau de polimerização ser elevado [16].

Durante a polimerização ocorrem reações sucessivas em cadeia que dão origem ao polímero. O meio necessário para que as condições de polimerização aconteçam é proporcionado dentro de um equipamento – reator (ver *Figura 2.2.1*). Neste estudo, a formação do *PAN* ocorre em contínuo num reator perfeitamente

agitado **(1)**, denominado por *CSTR* (universal) ou *RPA* (português). Assim, o reator é alimentado, de uma forma contínua e em constante agitação, pelas correntes de monómeros e as dos restantes aditivos que proporcionam a reação (iniciadores, estabilizadores, terminadores). A agitação mecânica dentro do reator pode ser feita por uma ou mais hélices **(2)**, sendo que cada hélice pode ter várias pás **(3)**. É importante definir a distância entre cada hélice (no caso de serem mais do que uma no eixo do agitador) e a orientação das pás em relação ao meio. São dois fatores que têm influência na homogeneização do meio, que, por sua vez, proporcionam um polímero com maior grau de qualidade. A agitação contínua é propícia a gerar vórtice no meio reacional, impedindo a homogeneização do meio. Para que tal seja evitado, nas paredes internas do reator são colocadas chicanas ou estas são incorporadas no agitador **(4)** [17].



Figura 2.2.1 – Esquema de um CSTR. Adaptado de [17].

Os reatores e as hélices são, normalmente, em aço inox, as chicanas e o revestimento interior do reator são em alumínio (99 %). O facto de serem em alumínio serve para que perdue e não oxide durante a reação, porém a longevidade do revestimento, a eficiência no controlo do aglomerado e a prevenção da aderência do polímero às paredes internas do reator (*polymer buildup*) são um desafio à engenharia [17].

A polimerização em suspensão, corresponde a uma polimerização em massa, dentro de cada gota do monómero, suspensa em meio aquoso [18]. A

2 – Revisão da Literatura

reação de polimerização em suspensão ocorre em meio heterógeno, com água como meio dispersante e na presença de estabilizantes orgânicos ou inorgânicos, que evitam a coalescência das gotas [19]. Na fase dispersa, tem-se os monómeros. O polímero resultante dá origem a uma fase sólida dispersa. O processo reúne as vantagens das técnicas de polimerização em massa e em emulsão, porém distingue-se pela localização do iniciador e da cinética. A técnica em suspensão é usualmente concebida para reações de polimerização por adição, de onde resulta um polímero com tamanho de partículas superior ao obtido por emulsão e com alto peso molecular. É necessária uma agitação contínua, regular e firme. A separação do polímero é um processo fácil. Por outro lado, existe dificuldade na remoção do monómero e do estabilizante [20].

Um típico sistema de polimerização em suspensão apresenta um ou mais monómeros insolúveis em água, contendo o iniciador solúvel na fase orgânica. Iniciadores solúveis são utilizados para iniciar apenas a polimerização acima da temperatura ambiente e abaixo do ponto de ebulição da fase orgânica [19]. Estas espécies são dispersas numa fase aquosa contínua por uma combinação de forte agitação e uso de pequenas quantidades de agentes de suspensão (estabilizantes orgânicos ou inorgânicos) [18][19]. Uma condição satisfatória de agitação mecânica é suficiente para manter o monómero na forma de gotas, que são lentamente convertidas de um estado líquido de alta mobilidade, numa mistura altamente viscosa (conversão entre os 20 e 60 %) e, finalmente, para uma partícula de polímero dura. Os estabilizantes impedem a coalescência das gotas orgânicas suspensas na fase aquosa, estabilizando a gota de polímero. A tendência de aglomeração das gotas torna-se crítica, quando a polimerização avança para o ponto onde a gota de polímero se torna pegajosa, caracterizada pelo aumento expressivo da viscosidade da fase dispersa e pela correspondente redução da velocidade de quebra. [18]. Um dos desafios da técnica de polimerização em suspensão é prevenir a aglomeração da fase orgânica.

Quando os compostos orgânicos são usados para iniciação da reação, as etapas iniciais de polimerização ocorrem na fase aquosa. Existe um equilíbrio entre os radicais na fase aquosa e aqueles que são absorvidos à superfície do polímero, dois diferentes focos de polimerização que podem ser considerados. Porém, com

o aumento das partículas do polímero, a polimerização na fase aquosa torna-se cada vez menos importante, pois, os radicais poliméricos com baixo peso molecular precipitam [19].

Segundo Bamford e Jenkins, três reações de propagação ocorrem simultaneamente, crescimento dos radicais na fase dos monómeros, crescimento dos macroradicaís à superfície das partículas poliméricas e o crescimento dos radicais poliméricos dentro das partículas. Estas reações são responsáveis pelo efeito Trommsdorff⁸ (auto-aceleração) no meio reacional [10].

O principal local de polimerização é na superfície das partículas, devido ao pobre inchamento do polímero pelo monómero. Uma vez que *AN* e *PAN* são insolúveis em água, a tendência de captura do radical pela partícula do polímero torna-se muito limitada. A polimerização prossegue no meio contínuo e nas partículas poliméricas, que absorvem os monómeros e os radicais presentes na fase contínua. A taxa de nucleação de partículas é alta no decorrer da polimerização e o aumento de tamanho ocorre, predominantemente, pelo processo de aglomeração das partículas primárias. A tendência da coalescência varia durante a reação. Numa fase de conversão inicial (20 %) o efeito de aglomeração ocorre em caso de colisão, na superfície das partículas de polímero e/ou monómero porque estes apresentam uma certa aderência para tal. Em conversões maiores, a taxa de polimerização diminuí, devido à baixa difusão do monómero até à extremidade dos radicais poliméricos (centros ativos), tornando assim um meio com pouca tendência para aglomerar. No final, a fase polimérica aprisiona os radicais evitando modificações indesejáveis no polímero obtido. Este processo pode ser realizado com o aumento da temperatura e com a adição de um agente de terminação [19].

Na ausência de agentes estabilizadores da suspensão, a aglomeração das partículas torna-se mais provável com o aumento do seu tamanho médio. Depois de um período de aceleração, isto é, em que o número de partículas aumenta no

⁸ Efeito auto aceleração ou efeito gel ocorre quando a reação de polimerização se dá continuamente, de uma forma descontrolada, provocando fortes libertações de energia sob a forma de calor, para o meio reacional [21].

2 – Revisão da Literatura

meio reacional, a taxa de polimerização estabiliza. Durante este período, a taxa de nucleação é igual à taxa de aglomeração, e o número de partículas permanece constante. Mais perto do final da reação, a concentração de monómeros disponíveis no meio reacional diminui e conseqüentemente a taxa de polimerização diminui [19]. Uma forma de aumentar a velocidade de reação é aumentar a concentração dos monómeros [18][19].

As partículas provenientes da polimerização em suspensão têm um diâmetro intermédio, entre 20 a 500 μm [18][19]. O tamanho das mesmas pode variar consoante o grau de conversão, a concentração, o tipo e a natureza do agente estabilizante, a geometria e a dimensão do reator, a intensidade da agitação, a natureza e a composição da suspensão, a concentração de impurezas (alteram a tensão superficial da suspensão), a relação de solubilidade do monómero/polímero e fase contínua, o *pH* do meio reacional e a força iónica [19].

Como as partículas formadas são relativamente grandes e como a separação do produto final por filtração é fácil, não é necessário adicionar tensoativos, nem agentes inibidores e/ou agentes que promovam a coagulação (agentes estabilizantes). Desta forma, os níveis de impurezas no produto final são geralmente muito baixos, quando comparado com a polimerização em emulsão [18]. Além disso, os agentes estabilizantes de suspensão, ao serem incorporados nas partículas, podem afetar as propriedades do polímero, pois, as partículas em suspensão não são termodinamicamente estáveis. A coalescência é controlada pelo sistema de agitação dependendo, em parte, da solubilidade do monómero no polímero [19].

O produto final é obtido na forma de partículas esféricas de tamanho e forma relativamente homogêneas. Além disso, o tamanho médio da partícula e a distribuição de tamanhos das partículas podem ser controlados de forma simples, numa faixa relativamente estreita, manipulando-se a velocidade de agitação e a quantidade de agente de suspensão [18]. A baixa viscosidade da suspensão mesmo a altas conversões facilita a operação do sistema e permite a obtenção de suspensões bastante homogêneas. A baixa viscosidade também contribui para uma boa mistura e fácil remoção de calor e com o controle eficiente da temperatura

[18][19] (o que por vezes pode ser difícil em sistemas com reações exotérmicas [22]). Além disso, o meio de suspensão absorve parte do calor produzido, reduzindo o impacto térmico sobre o reator. Desta forma, a água é um ótimo meio para remover o calor libertado pela reação exotérmica, devido à elevada capacidade calorífica e térmica, além disso trata-se de um recurso económico. Quanto à pureza do polímero obtido, a água usada como fase contínua é uma fonte potencial de contaminantes, principalmente de iões metálicos, o que pode afetar a estabilidade térmica do produto [19].

Por todas essas razões, um grande número de polímeros comerciais importantes é produzido por polimerização em suspensão. Dentro desses, os exemplos comerciais mais importantes, tem-se a produção de poli(cloreto de vinilo) (*PVC*) e copolímeros, de poliestireno, poli(acetato de vinilo) (*PVA*) e de poli(metacrilato de metilo) [18].

Em polimerização radicalar, a distribuição do peso molecular pode apresentar-se como uma relação, estreita, larga ou bimodal. O tipo predominante de terminação radicalar influencia no perfil da distribuição (forma e largura). A mudança das condições de polimerização, tais como a variação de temperatura e pressão, consumo de iniciador, aumento da viscosidade, adição de agentes de transferência de cadeia e presença de contaminantes, ou a participação do monómero nas reações de transferência, contribuem para a uma distribuição mais larga. Outras razões são, a ocorrência de polimerização em vários locais do sistema reacional (heterogéneo), as reações de transferência intramoleculares (ramificações curtas, também denominado como processo *backbiting*) ou as reações intermoleculares (ramificações longas) [23].

A polimerização em suspensão apresenta como principais vantagens: o facto do polímero ser facilmente recuperado por filtração e, usando a água como solvente, ter-se um bom controlo da massa molecular do polímero e baixa tendência de haver formações de ramificações. Porém para razões mais altas (acima de 2,5) entre água/monómero, a remoção do calor de polimerização causa problemas e a viscosidade da solução aumenta durante a reação levando ao efeito de auto-aceleração do sistema [19].

2 – Revisão da Literatura

Dentro da polimerização em suspensão, existem sete métodos diferentes: o tipo pérola, o granular, a inversa, a massa-suspensão, a emulsão-suspensão, a micro suspensão e a dispersão [18]. É certo que a natureza do processo de polimerização afeta o comportamento cinético, a microestrutura, a geometria molecular e a homogeneidade do produto formado [18] e por isso é necessário saber qual a via a seguir. Para o estudo em questão, será apenas abordada a polimerização em dispersão, uma vez que é a via utilizada na *SGL Composites*.

A polimerização em dispersão difere dos processos de polimerização em suspensão clássicos por se tratar de um sistema de polimerização inicialmente homogêneo, composto pelos monómeros, o solvente orgânico, o iniciador solúvel na fase orgânica e um agente estabilizante. Um pré-requisito essencial para a polimerização por dispersão aquosa é um monómero solúvel em água que forma um polímero insolúvel em água. Este processo tem sido utilizado para conseguir um crescimento controlado do copolímeros em bloco *in situ*⁹, em solução aquosa [24].

Tal como ilustrado na *Figura 2.2.2*, antes de ocorrer a polimerização a mistura reacional dissolve-se completamente na fase contínua **(1)**. O sistema torna-se heterogêneo pelo facto de o polímero que se forma durante a polimerização ser insolúvel no solvente [18][25]. Quando a mistura reacional é aquecida, os radicais livres são formados por decomposição do iniciador e crescem na fase contínua para produzir oligómeros lineares, polímeros e/ou copolímeros de enxerto **(2)**. A polimerização prossegue no meio contínuo e nas partículas poliméricas, que absorvem os monómeros e os radicais presentes na fase contínua [18][26]. À medida que as partículas de polímero crescem, as moléculas estabilizadoras estabelecem ligações por forças de dispersão de *London* à superfície. Essas moléculas estabilizadoras são geralmente copolímeros de enxerto ou bloco, e podem ser pré-formadas ou podem formar-se *in situ* durante a reação [25][28]. Tipicamente, um lado do copolímero estabilizador tem uma afinidade para o solvente, enquanto que outro lado, tem uma afinidade para a partícula de polímero

⁹ *In situ* (do latim) significa “no lugar”, ou seja, quando aplicado à polimerização significa que o crescimento do polímero se dá no próprio seio (dentro das partículas geometricamente estáveis, *Fig. 2.2.2*) [27].

em crescimento. Essas moléculas desempenham um papel crucial na polimerização por dispersão, formando uma “camada de filamentos” ao redor das partículas que impede a coagulação de partículas. Isto controla o tamanho e a estabilização estérica coloidal das partículas no sistema de reação (por repulsão eletrostática) [28]. A solubilidade destes polímeros é uma função do próprio peso molecular com a composição dos copolímeros de enxerto. Polímeros com um peso molecular maior que um certo valor crítico (θ_{crit}), precipitam e começam a coagular para formar partículas instáveis (3), até à formação de partículas estabilizadas por repulsão eletrostática (por efeito do estabilizador) (4) [25]. Este ponto é referido como o ponto crítico, e ocorre quando todas as partículas contêm cadeias de polímero estabilizador suficientes, na superfície, para fornecer estabilidade coloidal. Após este ponto, não são formados novos núcleos ou partículas e as partículas podem crescer tanto pela captura difusiva de oligómeros, como pela coagulação de partículas instáveis muito pequenas (núcleos, precursores), produzidas na fase contínua e pela polimerização do monómero, até que todo o monómero seja consumido. O número total de tais partículas geometricamente estabilizadas permanece constante, de modo que o seu tamanho é apenas uma função da quantidade de polímero produzido [25] (ver *Figura 2.2.2*).

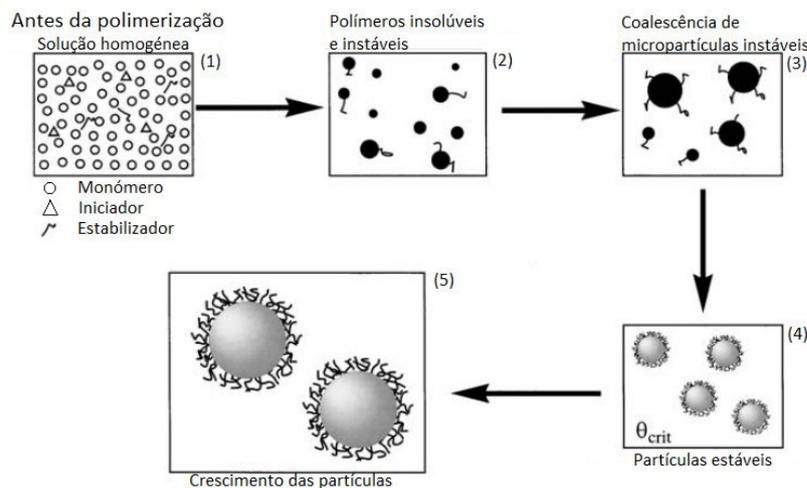


Figura 2.2.2 – Passagem dos monómeros a polímero (polimerização em dispersão). Adaptado de [25].

Os processos de polimerização em dispersão tornam-se importantes também pelo facto de, geralmente, gerarem partículas com tamanhos intermédios, entre aqueles obtidos via processos em emulsão e suspensão clássicos, isto é, na

2 – Revisão da Literatura

gama dos 0,1 a 15 μm de diâmetro [25][28]. A seleção do solvente depende da própria miscibilidade com os outros constituintes do sistema reacional. O ideal é que o monômero, o agente estabilizante e o iniciador da polimerização apresentem uma completa solubilidade no solvente, enquanto que o polímero seja insolúvel no solvente e precipite durante a polimerização [25][29].

A polimerização do acrilonitrilo por dispersão em suspensão aquosa será discutida em maior detalhe no *Capítulo 2.4*.

2.3 – Fibra acrílica

No processo de produção de fibra, nomeadamente na extrusão, o método de extrusão a quente é o processo mais benéfico para a indústria de fibras – mais rápido, com menos custos e com maior simplicidade operacional. No entanto, com polímeros com a característica de se degradarem a temperaturas próximas do seu ponto de fusão (como o é caso do *PAN*) são usadas técnicas de extrusão distintas [13].

Assim, existem duas possíveis técnicas na indústria para a produção de fibra acrílica, proveniente de *PAN*: *wet spinning* (extrusão por via húmida) ou *dry spinning* (extrusão a seco). O primeiro processo, *wet spinning*, foi patenteado pela *DuPont* em 1946, e deu origem a fibras denominadas *Orlon*. Anos depois, em 1979, a empresa *Bayer* patenteou o processo *dry spinning*, que deu origem às fibras denominadas *Dralon* [10].

A principal diferença entre as duas técnicas é que, enquanto na extrusão por via húmida o *PAN* é dissolvido num solvente, em meio aquoso, e forma as fibras por um processo de coagulação, na extrusão a seco o solvente é evaporado com ar quente, numa torre de aquecimento, e formam-se os filamentos a seco. O restante do processo é similar em ambos e as fibras apresentam praticamente as mesmas propriedades e aplicações [10].

Na extrusão por via húmida os solventes do polímero podem ser solventes orgânicos ou sais, sendo os mais comuns a dimetilformamida (*DMF*), dimetilacetamida (*DMAc*), o dimetilsulfóxido (*DMSO*) e a solução de tiocianato de sódio (*NaSCN*). Na extrusão a seco apenas são utilizados solventes orgânicos, tais

como a dimetilformida (*DMF*) e a dimetilacetamida (*DMAc*), com a vantagem de que o segundo solvente é menos perigoso por apresentar um ponto de inflamação (*flash point*) superior [10].

Ambas as técnicas estão, industrialmente, associadas ao processo de recuperação de solvente por destilação, por questões de custos e/ou ambientais. A maior parte das fábricas têxteis de fibra *PAN* utiliza o processo de extrusão por via húmida [10].

A fibra acrílica, produzida por ambas vias, pode ser diferenciada por microscopia eletrónica (*SEM*). O perfil transversal das fibras obtidas por extrusão via húmida assemelha-se à forma de um “feijão”, enquanto que o perfil transversal das fibras obtidas por extrusão a seco assemelha-se à forma de um “osso” [10].

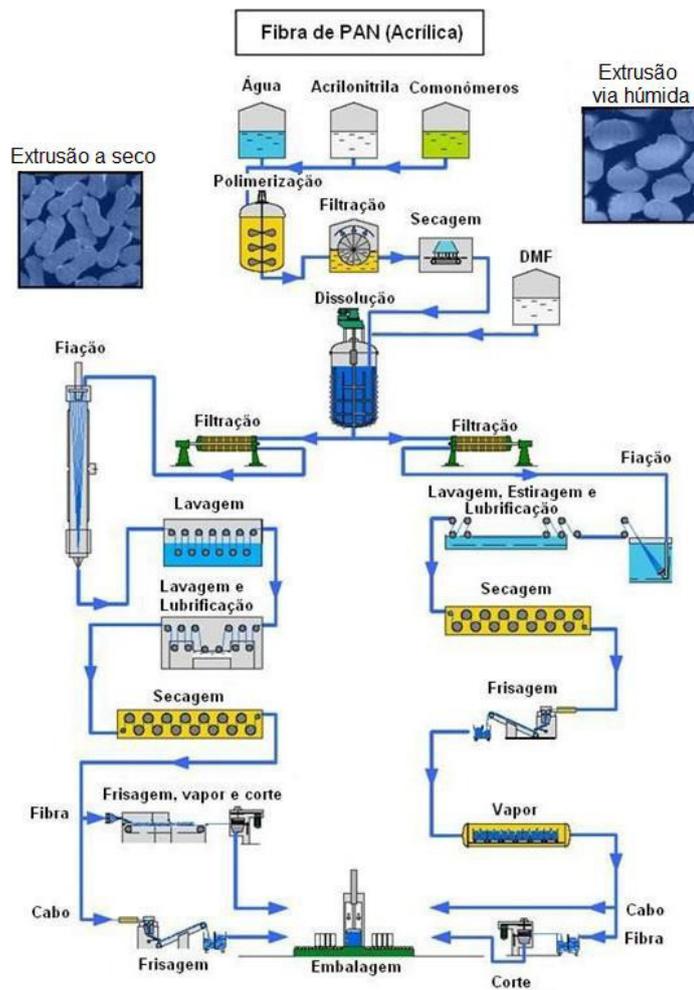


Figura 2.3.1 – Diagrama dos dois processos de produção de fibra PAN, adaptado de [10].

2 – Revisão da Literatura

Na *Figura 2.3.1*, é exemplificado, de uma forma simples, o processo de produção de fibra *PAN*, com a distinção das duas vias. Os dois processos apenas se distinguem depois da fase de polimerização, isto é, depois da suspensão sair do reator, passar pela filtração, secagem, dissolução com solvente e nova filtração. A partir deste ponto, dependendo da via que a fábrica emprega, o processo terá etapas distintas.

Sendo a extrusão húmida a via que, atualmente, é a mais utilizada na indústria de produção de fibra de *PAN* e o processo que a empresa *SGL Composites* emprega, apenas será feita a abordagem detalhada desta. A extrusão húmida, tal como o próprio nome indica, é feita submersa no solvente, isto é, a cabeça da fireira ou *spinneret*¹⁰ é mergulhada após os primeiros filamentos preencherem os orifícios, não permitindo assim que o solvente entre antes de ocorrer a extrusão. A temperatura do banho à qual o xarope (produto resultante da dissolução do polímero) é submetido à coagulação, está entre as variáveis que influenciam a forma da secção transversal da fibra, conferindo à fibra uma estrutura microfibrilar, com as fibras orientadas ao longo do eixo da mesma, e mais arredondada a temperaturas próximas de 50 °C [13].

Assim que começam a sair os filamentos submergidos na cuba de coagulação, estes são puxados, inicialmente, por um operador até percorrer todos os rolos necessários ao processo e o processo de movimentação da fibra e estiramento passa a ser feito automaticamente pela rotação dos rolos. Durante o processo, as fibras são tensionadas pelos rolos com a finalidade de aumentar a orientação molecular do polímero, fortificando as propriedades mecânicas da fibra. Enquanto se dá o alongamento das fibras, estas são lavadas para retirar o solvente em excesso e é adicionado um lubrificante, que previne a formação de eletricidade estática. A fibra passa por uma lavagem a frio e só depois a lavagem a quente, evitando assim o choque térmico da fibra na zona seguinte, a secagem. A fibra é seca, frisada e no final é submetida a um tratamento com vapor em autoclave para

¹⁰ Spinneret é uma pequena estrutura com milhares de orifícios de diâmetros na ordem das dezenas de *mícron* [30].

uniformizar as propriedades da fibra. Dependendo da utilidade que se dará à fibra, continuará o processo para fibra de cabo ou rama.

A extrusão por via húmida, tal como qualquer via, apresenta as suas vantagens e desvantagens face a outras vias. A principal vantagem, é poder ser empregue a qualquer polímero e de forma contínua. A desvantagem é ter uma baixa velocidade de produção, ainda assim, esta desvantagem consegue ser compensada aumentando o número de *spinneret*. Por outro lado, a necessidade de recuperar o solvente orgânico, durante o processo de extrusão, acarreta um maior consumo de energia, elevando o preço final da fibra [13].

A baixa densidade, a estabilidade térmica elevada, a resistência à degradação por raios *UV*, a elevada tensão de rutura e o módulo de elasticidade, fazem desta, uma fibra ideal para aplicações têxteis e de alta tecnologia [9]. Desta forma, o mercado da fibra acrílica pode ser dividido em dois grandes setores: indústria têxtil e indústria tecnológica. Na indústria têxtil, as fibras devem ser resistentes à quebra, serem macias, serem confortáveis e serem isolantes térmicas (conferindo propriedades idênticas à lã natural). Empresas como a *Monsanto* com a fibra *Acrilon* e a *DuPont* com a fibra *Orlon* dominam o mercado no EUA. Na Europa, a Turquia e a Alemanha as grandes produtoras são as empresas *AKSA* e *Dralon*, respetivamente. E no Oriente (e mundial), a grande potência, que detém aproximadamente 40 % da produção mundial, é a China com a empresa *Jilin Qifeng Chemical* [28].

Na indústria tecnológica, da produção total de fibra de carbono, 90 % é produzido por fibra de *PAN*. A empresa *Toray* do Japão domina o mercado mundial, com quase 40 % das vendas, seguida pelo grupo *SGL Carbon* com 10 % da produtividade mundial [9].

Outras aplicações minoritárias para a fibra *PAN* são a produção de membranas de filtração, reforço de cimento, tecidos para toldos ou outras aplicações *out-door*, isolamento térmico e acústico e fabricação de feltros para filtração de ar quente [9].

2 – Revisão da Literatura

2.4 – Produção de fibra acrílica na empresa¹¹

A – Área Polimerização Contínua (CP)

I. Resumo

É na área CP onde ocorre a reação exotérmica de copolimerização por dispersão em suspensão aquosa, por adição radicalar, entre o acrilonitrilo (AN) e outros comonómeros. A reação ocorre, em simultâneo, em quatro reatores contínuos perfeitamente agitados (CSTR). Antes dos reatores arrancarem, são alimentados por uma corrente com água desionizada (DIW₂), aditivos *redox* e regulador de *pH*. Os aditivos que se adicionam são previamente misturados garantindo uma entrada uniforme no reator. A mistura reacional é continuamente agitada e a suspensão de polímero que se obtém, ainda com comonómeros por reagir (conversão elevada), transborda dos reatores para a tubagem de descarga. À suspensão que transborda do reator é adicionado um inibidor de polimerização (ST). Depois da polimerização, seguem-se as etapas de filtração, lavagem, peletização, secagem e moagem do polímero [22].

Numa outra etapa paralela, ocorre a recuperação dos comonómeros. A suspensão passa por uma coluna de destilação de forma a recuperar os comonómeros que não reagiram. Estes, produtos de topo da coluna, são depois alimentados ao tanque de preparação dos comonómeros. A suspensão de polímero, produto de cauda da coluna, segue para o tanque da 2^a suspensão onde será adicionado um tensioativo num meio com agitação (mistura homogénea). Na parte da filtração, feita por um filtro rotativo sob vácuo, é triado o polímero lavado (húmido). A massa de polímero húmido é levada a um peletizador. Esta operação serve para, não só se obter dimensões idênticas entre as partículas da massa de polímero (*pellets* húmidos), como para facilitar o processo da secagem. Os *pellets* são depois distribuídos de forma uniforme sobre uma tela de secagem. Após a secagem, os *pellets* são descarregados por gravidade para uma nora onde decorrerá o processo da moagem do polímero. Depois do polímero moído, este é armazenado nos silos da área Dissolução de Polímero (DP) [22].

¹¹ O Capítulo foi sujeito a alterações devido a normas e questões de confidencialidade.

II. Preparação das soluções poliméricas de alimentação ao reator

A solução de mistura de monómeros (MB) é preparada, em três tanques de preparação. Uma corrente contínua de comonómeros recuperados (MR), proveniente do primeiro condensador da coluna de *stripping* (SS), é alternadamente enviada para cada um dos três tanques, juntamente com uma corrente de alimentação fresca de comonómeros, até se atingir a concentração desejada. Neste ponto, é cortada a alimentação de MR ao tanque, mas mantendo-se a agitação da mistura do tanque. É retirada uma amostra, conferida, e se estiver dentro das especificações adiciona-se ao reator [22].

A solução CE serve como fornecedora do agente oxidante à reação de polimerização (iniciador das cadeias). É preparada num tanque e a alimentação é feita em conjunto com DIW_2 . O volume de DIW_2 necessário à dissolução do soluto é fixado previamente. Por fim, agita-se a carga durante aproximadamente duas horas, de forma a garantir-se uma solução uniforme. Retira-se uma amostra e em caso de conformidade com as especificações é adicionada ao reator por gravidade [22].

A solução CD serve como fornecedora do agente redutor à reação de polimerização e, por isso, atua também como controlador do crescimento das cadeias moleculares. É preparada num tanque e a alimentação é feita em conjunto com DIW_2 . De forma a garantir a dissolução da matéria prima sólida, mantém-se a agitação durante cinco horas. É retirada uma amostra da solução e se estiver em conformidade com as especificações é alimentada ao reator. Uma vez que o CD é instável em solução aquosa, tende a oxidar e a perder a atividade, a alimentação é feita sob atmosfera de gás inerte [22].

A solução CB é utilizada como iniciador da reação de polimerização. A solução é preparada de forma descontínua e alternada em dois tanques, de forma a ter-se sempre um a alimentar o reator e outro a preparar a solução. Agitação nos tanques é mantida durante uma hora. Uma vez que o caudal de alimentação é muito pequeno a solução é preparada sobrepressão (1,2 bar) de forma a ajudar na alimentação ao reator [22].

2 – Revisão da Literatura

A solução *HS* é utilizada para controlar o *pH* do meio reacional, de forma a garantir-se um meio fortemente ácido. A preparação da solução é num tanque que contém maioritariamente *DIW*₂. A solução é mantida em agitação durante uma hora. No final deste período, é retirada uma amostra para análise e se estiver em conformidade com as especificações técnicas, a solução do tanque é adicionada ao reator por gravidade.

A solução *ST* serve para evitar que a reação de polimerização prossiga (inibidor). É adicionada à tubagem de transbordo do reator. Esta solução é preparada por dissolução dos três compostos sólidos em *DIW*₂ num tanque com agitação. Após quatro horas é retirada uma amostra e se os parâmetros estiverem dentro das especificações, a solução é alimentada à tubagem de transbordo do reator por gravidade [22].

III. Condições de operação

O reator tem uma camisa de aquecimento que serve, na parte inicial, para aquecer a *DIW*₂ e, na parte reacional, para manter a condição de temperatura constante, uma vez que se trata de uma reação exotérmica e, por isso, há libertação de energia sob a forma de calor. O reator tem três entradas, todas pelo topo. Estas três entradas estão predispostas de tal forma que apenas permitem às alimentações terem o seu primeiro contacto no meio da mistura reacional [22].

Os materiais de revestimento interno dos reatores têm impacto na mistura reacional, pois, como se opera em condições de *pH* baixo, a corrosão é preponderante. Desta forma, os materiais têm que ser resistentes à corrosão de modo a evitar possíveis contaminações na mistura reacional com iões metálicos, tais como o cobre, ferro ou mercúrio que podem catalisar a reação. Indesejavelmente, estes iões influenciam a reação de polimerização e a estabilidade térmica e a cor do polímero obtido. Assim, os interiores dos reatores são construídos em alumínio (99,8%), o que para além de evitar o problema corrosivo, tem a vantagem de ter um coeficiente de transferência de calor elevado e menor tendência para a formação de incrustações [22]. Para além disso, dentro do reator há chicanas e agitadores posicionados de forma a fazer circular o fluído para baixo, de modo a garantir uma agitação uniforme no interior do reator. As

chicanas são também de alumínio de elevado grau de pureza e as pás são de aço inox 316, não só por ser material inoxidável, mas também pela força de agitação que é necessária.

IV. Reações

O polímero é obtido por meio de polimerização radicalar em dispersão aquosa, via sistema *redox* (oxidação-redução). O término do crescimento das cadeias pode ocorrer por quatro vias: por combinação, onde, por junção dos radicais ocorre a combinação entre as cadeias poliméricas, ou por dismutação, isto é, à transposição do radical de uma cadeia para outra e origina polímeros insaturados. Por transferência de cadeia o radical de um polímero em crescimento é cedido para o meio, juntamente com a libertação de um hidrogénio de um polímero terminado. Esta transferência fará com o polímero, que havia terminado, se ramifique, dando origem a polímeros ramificados e o macroradical, polímero em crescimento, capture o hidrogénio e termine o seu crescimento. O crescimento do polímero pode ainda terminar por reação com o agente redutor [26]. Neste caso, o desejável é que o crescimento do polímero pare pela última via. Não é desejável que o crescimento do polímero seja por nenhuma das outras vias. Por transferência de cadeias gera cadeias de polímeros ramificados, por dismutação gera polímeros insaturados e por combinação gera cadeias poliméricas com maior massa molecular, aumentando a massa molecular média do polímero, que por sua vez confere-lhe características diferentes ao desejável [26].

B – Área de Dissolução de Polímero (*DP*)

Nesta área é preparado o xarope (têxtil), para obtenção de fibra acrílica. O polímero produzido na área *CP* é armazenado em quatro silos, sendo que um deles é para armazenamento de polímero fora das especificações técnicas. Dos três silos, o polímero segue para a zona do ciclone [22].

Na zona do ciclone é feita a separação das partículas de polímeros, com as mais pequenas a serem arrastadas para os filtros de saco. O polímero é descarregado dos filtros de saco e do ciclone para um silo tampão que opera sob uma atmosfera de gás inerte, de modo a diminuir o risco de explosão e/ou incêndio.

2 – Revisão da Literatura

Deste segue para três balanças, A e B com aferição contínua de caudal (*Coriolis*) e balança C de gravimetria descontínua. Depois de pesado, o polímero é misturado com solvente (*CR*), sendo este adicionado por método de chuveiro, de forma a garantir uma distribuição mais homogênea possível. Esta suspensão passa para os tanques de desaerificação onde se efetua a eliminação do ar da mesma.

Depois dos tanques de desaerificação, a suspensão passa por dois permutadores de calor (um pré-aquecedor e um aquecedor). À medida que a suspensão passa pelos permutadores vai-se dissolvendo no *CR*, obtendo-se assim o xarope. A dissolução total é garantida com um controlador de temperatura à saída do permutador. Para minimizar o efeito de amarelecimento do xarope em contacto com o ar, opera-se em atmosfera de gás inerte [22]. Uma vez formado o xarope, segue-se uma operação de filtração em filtros de prensa. Nestes são removidas as partículas sólidas de polímero não dissolvido e impurezas [22].

O xarope, depois da filtração passa para dois tanques. Estes funcionam como tanque de passagem e o tempo de residência do polímero é o tempo necessário para garantir uniformidade no grau de cor. Para minimizar efeitos de amarelecimento no polímero é também mantido a uma atmosfera de gás inerte. Depois é enviado como xarope para a área de *Spinning* (*SP*) [22].

C – Área *Spinning* (Extrusão de Fibra, *SP*)

Na área *SP*, a partir do xarope é obtida fibra acrílica por extrusão via húmida. O xarope é aquecido e distribuído às máquinas de *spinning* (*SPM*). O xarope é doseado para uma cuba dupla de coagulação que contém uma solução aquosa de solvente em recirculação. Antes do xarope coagular na cuba, é feito passar por uma estrutura com dezenas de milhares de orifícios com diâmetros na ordem das dezenas de *mícron* (*spinnerets*) [22]. A coagulação de xarope, depois de passar pelo *spinneret*, origina um feixe de filamentos, cujo agrupamento forma uma fita. De cada cuba são retiradas seis fitas pelos primeiros rolos, que serão sujeitas a sucessivas etapas de lavagem. Primeiro uma lavagem a frio para retirar o *CR* e alongar a fibra e, depois, pelos segundos rolos a fibra é lavada a quente antes de se proceder à secagem, evitando assim um choque térmico na fibra que condicionaria a qualidade da mesma [22].

Após a lavagem da fibra, e antes da secagem, existe uma cuba de acabamento que contém uma emulsão aquosa de produtos de acabamento, para proteção da fibra. Depois da secagem, as fitas são condicionadas por contacto com vapor que prepara a fibra para a operação de frisagem. Esta operação decorre num *crimper*, que consiste num par de rolos mordentes que forçam a fibra para uma caixa de saída restringida. Desta forma os filamentos agregados permitem um manuseamento posterior das fibras sem dar lugar a emaranhamentos [22].

No final, a fibra cai num distribuidor que deposita, em forma de ziguezague, num contentor metálico. Este segue para a zona seguinte, Corte e Embalagem (*CB*) [22].

D – Etapas finais do processo

Na reta final, as fibras provenientes da área *SP*, são recolhidas e armazenadas em contentores. As fibras têxteis, que têm, com destino a produção de rama ou cabo, são submetidas ao processo de recozimento (processo que tem como objetivo melhorar as suas características físico-químicas). A fibra com destino a cabo é embalada em fardos que contêm cerca de 500 *kg* de fibra e reencaminhada para a área seguinte *Top to Tow (TT)*. A fibra com destino a rama é submetida a uma refrisagem, arrefecimento e cortada e embalada. No caso de rama retrátil, a fibra será sujeita a um estiramento adicional antes da refrisagem [22].

Na área *TT*, o cabo é processado, consoante o tipo de produto final, em função da sua utilização futura na indústria têxtil. São depois embalados, etiquetados e enviados para o armazém [22].

A indústria fabril conta ainda com uma área de Recuperação de Solvente (*SR*). Nesta área, realizam-se três operações: separação do solvente (*CR*) da água, reaproveitamento de *CR* e a remoção de sólidos acumulados no processo. O processo para a separação de *CR* da água é em colunas na zona de destilação e evaporação. O recuperado de *CR* é posteriormente utilizado na área *DP* [22].

2 – Revisão da Literatura

2.5 – Retardância de chama na fibra acrílica

Melhoramentos nos materiais, a fim de lhes conferir um aumento nas propriedades de retardância de chama, têm vindo a ser datados desde 1735, com a primeira patente de substâncias com finalidades retardadoras de chama, nomeadamente, para telas e linho. O primeiro registo de um estudo eficaz relativamente à retardância de chama no setor têxtil é de 1821, por Gay-Lussac. Surge com o intuito do fabrico de cortinas com propriedades retardantes de chama (motivado pela ocorrência de um incêndio no teatro nacional) [31]. Impulsionado pelos resultados positivos nesta área surgem estudos mais abrangentes ao sector têxtil, nomeadamente, para reforço das propriedades de retardância de chama nas roupas, pisos, cobertores, capas, estofos, entre outros [32][31]. A pressão exercida pelos requisitos legais cada vez mais rigorosos devido à taxa de ocorrência de incêndios dentro de casa, que, na maioria das vezes, tem uma propagação de chama mais acentuada devido à quantidade de objetos feitos de fibra acrílica tem também contribuído para que se procurem melhoramentos continuamente [33][34].

Desde sempre que a procura por vestuário com propriedades retardantes de chama é elevada face à produção da mesma. As fibras acrílicas são usadas principalmente nos setores de decoração e têxtil. Dentro destes setores, existe um enorme espaço no mercado para o crescimento: de vestuário de proteção contra riscos térmicos e de reforço retardante de chama nos objetos úteis e/ou decorativos de interior. É muito neste sentido que os estudos de retardância de chama em fibras acrílicas se desenvolvem [33]. Com o avanço industrial, a fibra acrílica sobressai cada vez mais no setor têxtil e, em muitas aplicações, é preferível à lã (polímero natural). A fibra acrílica, face à lã, denota-se pelas características de alta elasticidade, do brilho de cor, da fácil lavagem e da firmeza na cor. Não só por ter estas propriedades, mas também pela facilidade em se modificar durante a sua síntese (tanto no processo de extrusão como no acabamento), a fibra acrílica experienciou um crescimento elevado na investigação – desde a fibra acrílica tecnológica, à fibra acrílica retardante de chama [35][32].

No que concerne às propriedades da fibra acrílica na retardância de chama, esta é caracterizada por ter boa resistência à ignição (temperatura de ignição de

560 °C), encolhe-se quando aquecida o que diminui a possibilidade de ignição acidental, no entanto sob condições de queima, a fibra acrílica liberta uma grande quantidade de voláteis inflamáveis, o que a faz decompor-se rapidamente, tornando-a numa fibra com alta inflamabilidade [33][36][37]. Em comparação com a lã e o *nylon*, a fibra acrílica tem maior taxa de queima e um índice limitante de oxigénio (*LOI*) entre os 18,5 a 19,5 % [33][36][37].

A fibra acrílica retardante de chama pode ser obtida por três vias alternativas: I. copolimerização de acrilonitrilo com comonómeros retardantes de chama, II. uso de aditivos retardantes de chama pós polimerização e pré extrusão e III. uso de aditivos de acabamento retardantes de chama (pós extrusão) [33][36][38], ver *Figura 2.5.1*.

À exceção da última via, ocorrem mudanças consideráveis nas propriedades físicas e químicas da fibra acrílica, devido à necessidade de incorporar grandes percentagens mássicas de retardantes de chama (comonómeros e/ou aditivos) na fibra [38]. Deste modo, a obtenção de uma fibra com propriedades de retardantes de chama para as aplicações desejáveis, não chega ter apenas em conta valores de retardância de chama, é necessário que as outras propriedades que possam alterar se mantenham desejáveis para a finalidade.

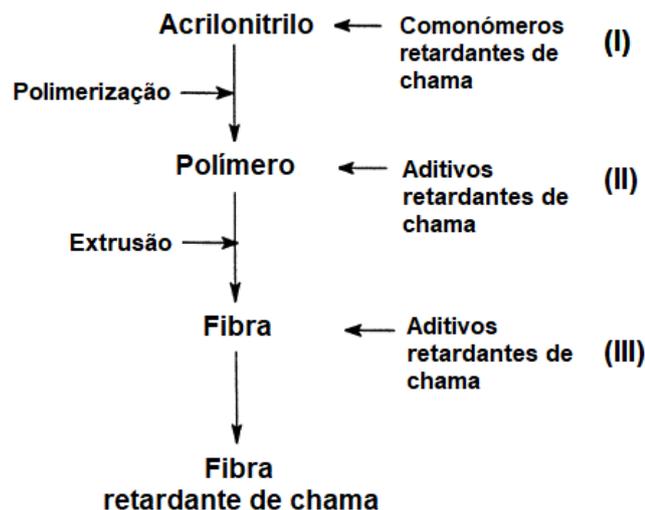


Figura 2.5.1 – Vias alternativas para a formação de uma fibra acrílica retardante de chama. Adaptado de [33].

2 – Revisão da Literatura

I. Retardância de chama por via de copolimerização.

A maior parte da literatura são registos com modacrílicos (copolímeros com 35 a 85 % de acrilonitrilo e 15 a 65 % cloreto de vilino (*VC*) ou cloreto de vinilideno (*VDC*)) [33][39]. Porém são substâncias tóxicas e estão confinadas a locais restritos para o seu desenvolvimento. Por esse motivo, desde a década de 80 que se tem vindo a desenvolver novos estudos para a incorporação de outros monómeros com propriedades retardantes de chama para se obter uma fibra retardante de chama não tóxica [33].

Por via da copolimerização, o retardamento da chama das fibras acrílicas pode ser melhorado incorporando comonómeros halogenados (cloro ou bromo) ou compostos com fósforo, tais como: os dois no parágrafo anterior mencionados, 1-bromopropano, 2-bromoetilacrilato, 2,3-dibromoacrilato, 2,3-dibromopropilacrilato, 2,4,6-tribromopropilacrilato, 2-cloroacrilonitrilo, fosfonato, derivados de ácido fosforoso e cloreto de vinilideno com estireno ou metacrilato de metilo [33][36][39].

Industrialmente, há duas grandes indústrias que produzem fibra acrílica retardante de chama a partir da copolimerização: a *Kanegafuchi Chemical Industry* com o copolímero AN-VC-VDC-Vinil-Benzilsulfonato de sódio (49,2: 34,6: 15,3: 0,9) e a *Kanebo limited* com o copolímero AN-VDC-Sulfonato de sódio de alilo-metacrilamida (57,5: 40: 2: 0,5). Ambas as fibras com valores de *LOI* de 30 %. Outras indústrias (não especificadas) documentaram mais duas fibras acrílicas retardantes de chama obtidas pelo copolímero AN-VDC-metialilsulfonato de sódio (60,5: 39,0: 0,5) e pelo copolímero AN-2,3-dibromopropilmetacrilato-metialilsulfonato de sódio (73,5: 25: 1,5), para ambas, com valores de *LOI* de 27 % [33].

Todos estes monómeros retardantes de chama foram estudados e documentados extensivamente para modificar as fibras acrílicas. Tal como já foi mencionado, a maioria dos estudos envolve copolimerizações entre o *AN* e o *VC/VDC*, devido aos bons resultados sucessivos na obtenção de uma fibra têxtil com propriedades retardantes de chama. No entanto, como é incorporado 15 a 65 % da percentagem mássica da fibra, verificou-se que as fibras resultantes têm temperaturas de aderência baixas e uma retração elevada a temperaturas

elevadas, que são inadequadas para as aplicações têxteis [39][40]. Em abordagens iniciais, a polimerização entre estes comonómeros não produzia boas fibras, já que as misturas eram incompatíveis e os produtos apresentavam muitas dificuldades na extrusão da fibra (havia segmentação da fibra). Coover e Dickey, formalizaram uma técnica para copolimerizar estes comonómeros e contornar as dificuldades descritas. O método consiste em polimerizar o *VC* e/ou *VDC* primeiro em emulsão e o *AN* é adicionado de seguida, de uma vez só, juntamente com o iniciador [39]. Verificou-se que os polímeros resultantes eram facilmente solúveis nos solventes já utilizados para a extrusão do *PAN* e que as fibras produzidas retinham a maioria das propriedades do *PAN*. Além disso, os objetivos de melhoramento nas propriedades de retardância de chama da fibra acrílica eram conseguidos. Wooten e Shields, desenvolveram um outro método contínuo para a polimerização por enxerto de *VC* ou *VDC* e *AN* sobre um polímero de X-alquilmecrilamida. Os polímeros de enxerto podem ser preparados a partir de um polímero pré-formado “morto” isolado ou de um polímero “vivo”. Os polímeros de enxerto resultantes foram caracterizados por uma temperatura vítrea mais elevada, maior compatibilidade com outros homopolímeros ou copolímeros em solução nos solventes de extrusão, melhoria na capacidade de secagem, absorção de humidade, alongamento e características de tração [39][41].

Muitos dos estudos da retardância de chama envolvem comonómeros de vinilo, porque estes diminuem a resistência ao calor de uma forma muito eficiente. Por esse motivo, a sua percentagem mássica na fibra acrílica é limitada. Por outro lado, o *VDC* é diferente, isto é, os copolímeros com acrilonitrilo têm melhor resistência ao calor, quando incorporado, pelo menos, 30 % de *VDC*. A temperatura de transição vítrea da fibra acrílica com a incorporação de *VDC* aumenta de 87 °C para 110 °C com 7 % e aumenta para 135 °C com 30 %. A alta temperatura de transição vítrea significa boa resistência a deformações a altas temperaturas [41]. No entanto, a compatibilidade do corante nessas fibras é fraca e, portanto, a sua incorporação tem de ser limitada. De forma a contrariar esse efeito, o uso de dois outros monómeros com *VDC* foi proposto. Os tipos de monómeros propostos para produzir fibras retardantes de chama com boa recetividade ao corante e alta temperatura de transição vítrea, foram aqueles que possuíam grupos laterais

2 – Revisão da Literatura

volumosos com impedimento estereoquímico. Estes grupos influenciam a ordem lateral das macromoléculas na fibra, reduzindo a compactação, e tornando assim os grupos com afinidade pelos corantes, de uma forma mais acessível, sob as condições normais de tingimento da fibra. Alguns exemplos estudados foram: o acetato de vinilo, o acrilato de etilo e a N-etilacrilamida. Com incorporações de 3,0 a 4,0 % da percentagem molecular do copolímero. Ainda outros tipos de monómeros que foram estudados e propostos foram os monómeros com grupo funcional ácido carboxílico, tais como: o ácido itacónico, o ácido fumárico e o ácido maleico. Com incorporações de 0,5 a 2,0 % [39]. Outras patentes ainda mencionam o uso de outros monómeros como: o estireno, o acrilato de metilo, a acrilamida e o acetato de vinilo. Todos com efeitos positivos no processo de tingimento e baixo encolhimento quando submetidos a calor [39].

Ainda que haja mais estudos e mais fibras acrílicas com compostos com o elemento cloro, do grupo dos elementos halogénios, o bromo é o elemento químico com melhores resultados na literatura, tanto face ao cloro, como ao fósforo [33][39]. Verificou-se que com incorporações mais baixas de bromo no copolímero consegue-se obter fibras com resultados muito positivos na retardância de chama (autoextinguíveis), com temperaturas vítreas mais altas e boa compatibilidade com o corante. Brometo de vinilo é o copolímero mais utilizado para a produção destas fibras [39]. Por exemplo, com apenas 10 % de teor de bromo na incorporação da fibra, já se consegue obter finas películas não inflamáveis na fibra, enquanto que seriam necessários 25 % do teor de cloro para se obter o mesmo resultado [39].

A fibra acrílica sob condições de queima, decompõe-se rapidamente e produz uma grande quantidade de voláteis inflamáveis. Estudos indicam que a eficiência dos retardantes de chama destes compostos halogenados, esteja associada à redução da energia libertada na reação de ciclização (reação exotérmica) e à interação do halogéneo com as partes reativas da própria chama, isto é, tem sido documentado um mecanismo de reação na fase gasosa em que a espécie ativa (haletos de hidrogénio) tem a capacidade de reduzir a concentração dos radicais livres, OH e H (que auxiliam a propagação de chama – combinações a voláteis inflamáveis), inibindo assim a continuidade da chama. No entanto, a partir

do processo de pirólise da fibra, sob condições de queima, esta não parece ser a via mais eficaz de retardar a inflamabilidade, porque os compostos halogenados só podem atuar na fase gasosa e tem pouco efeito nas reações na fase sólida que geram combustíveis voláteis [33][37].

A grande dificuldade do uso desta via está na boa compatibilidade entre os comonomeros e na tentativa de uma distribuição o mais homogênea possível durante a polimerização, sem que as propriedades físicas e mecânicas da fibra acrílica produzida sejam afetadas [34].

II. Retardância de chama por via de aditivos.

Essencialmente na literatura, são descritos dois grupos de aditivos retardantes de chama: os aditivos poliméricos retardantes de chama ou os compostos aditivos retardantes de chama. Para ambos os casos, são adicionados após a polimerização do acrilonitrilo e antes da extrusão. Deste modo, a mistura do polímero resultante, pela incorporação de aditivos poliméricos, são grandes percentagens mássicas (15 a 40 %), enquanto que, para o segundo caso, são pequenas percentagens mássicas (0,5 a 15 %). Estes podem ser usados em separado, ou podem ser combinados na mistura polimérica [34].

Muitos dos aditivos poliméricos usados para a retardância de chama, são homopolímeros cujos monómeros são usados para obter um copolímero retardante de chama descrito no ponto I.

Alguns dos aditivos estudados e documentados para o efeito são: os ésteres de antimónio, óxidos de estanho, dióxido de silício, compostos aromáticos halogenados, compostos de fósforo, compostos halofosforados e amidas de ácido polifosfórico [33][35]. Destes, destaca-se que é necessário um teor mínimo de 3 % em peso de fósforo para a obtenção de uma fibra com valores de *LOI* superiores a 25,0 %.

Estudos de combinações entre o antimónio e halogéneos (bromo, cloro e fósforo) revelaram-se com resultados muito positivos para a fibra acrílica retardante de chama [33]. Seguindo o trabalho de Bajaj [35], Hall concluiu que o tricloreto de

2 – Revisão da Literatura

antimônio, de todos os aditivos que teve em teste, foi considerado o aditivo retardante de chama mais eficaz [37]. Atua na fase gasosa, tanto com a libertação de radicais de halogênio, como na reação com radicais de *OH* e *H* (que como é mencionado no ponto anterior, são responsáveis pela propagação de chama). Outro aditivo que também revelou ser eficiente na retardância de chama da fibra acrílica foi o polifosfato de antimônio, ainda que a forma como atua seja diferente do anterior e pouco estudada [37]. Embora a sua ação ainda seja inexplicável, é geralmente admitido que o efeito retardante de chama destes compostos à base de fósforo, esteja diretamente relacionado com a sua tendência de formar carvão e à sua capacidade de reduzir os voláteis inflamáveis formados durante o primeiro estágio da pirólise do polímero acrílico. Isto ocorre pela ciclização dos grupos de nitrilo que é iniciada por ácidos fosfóricos que são formados durante a combustão da fibra produzida [34].

Mais tarde, Bajaj e Vargas concluíram que os aditivos à base de compostos de bromo são efetivamente os compostos mais eficazes para o efeito de retardância de chama, como por exemplo, o dibromoestireno. Para os resultados desejáveis, fibras com compostos halogenados, as fibras que necessitam de menor teor do halogênio, são as derivadas dos aditivos à base de bromo [33][36]. Apesar de os compostos de bromo e cloro serem os aditivos mais eficazes para a retardância de chama na fibra produzida, são também os aditivos mais tóxicos e nocivos, tanto para a saúde humana, como para a atmosfera [42][43]. Por isso, em muitos países estes retardantes foram banidos por normas e leis governamentais (Restrictions of Hazardous Substances - RoHS) [43].

Os aditivos halogenados podem ser combinados com aditivos não halogenados e gerar uma fibra com melhores propriedades. Industrialmente são conhecidos três compostos: a alumina tri-hidratada, o hidróxido de magnésio, o cianurato de melamina e o trióxido de antimônio [42]. Patenteada está a composição das primeiras fibras acrílicas com propriedades de retardância de chama, utilizadas na produção de tapetes. A composição destas incorporava três aditivos distintos: ésteres de ácido alifático clorado (teor de *Cl* de 3,5 %), trióxido de antimônio (0,6 %) e óxido de dibutil-estanho (0,07 %). Com este estudo, verificou-

se que o óxido de dibutil-estanho utilizado em conjunto com um polímero acrílico contendo halogéneo, proporciona fibras resistentes à chama, um bom grau de tingimento, boa resistência, transparência e melhora o desempenho do trióxido de antimônio (pelo efeito sinérgico) [35][44]. Fibras acrílicas retardantes de chama com adição de compostos de estanho inorgânico, homogeneamente distribuído pela fibra, confere-lhe um excelente brilho, transparência, brancura e boa capacidade de coloração [35].

Pela adição de um aditivo polimérico ao polímero acrílico, o poliuretano foi o que apresentou melhores resultados. Com a incorporação de 30-60 % de percentagem mássica foram documentadas fibras retardantes de chama, resistentes ao fogo, com alta retração térmica e boa estabilidade dimensional [35]. Esta via, apresenta as suas maiores dificuldades em: assegurar um polímero que seja solúvel na solução de extrusão, que seja uma mistura polimérica compatível, que a mistura não influencie na viscosidade e, tal como no ponto I, assegurar que a fibra acrílica produzida não afete as suas propriedades físicas e mecânicas [34]. Acrescentando que, no caso desta via é necessária uma especial atenção aos processos de lavagem da fibra porque a fibra está sujeita a perder algumas competências dos aditivos durante o processo de lavagem [34].

III. Retardância de chama por via de acabamento.

Um dos inconvenientes da alternativa do ponto II, é a fibra estar sujeita a perder algumas competências dos aditivos durante o processo de lavagem, deste modo, foram estudadas alternativas, uma delas é o reforço no acabamento, onde o agente retardante de chama é revestido e covalentemente ligado à superfície da fibra [34].

Na literatura, a principal técnica utilizada para modificar as propriedades superficiais dos substratos poliméricos, sem alterar as suas propriedades de volume, é a técnica de polimerização a plasma [38]. Os efeitos do tratamento com plasma são confinados a uma camada de 1 a 10 μm de profundidade e é principalmente limitada à superfície, com a incorporação acima dos 20 % da percentagem mássica da fibra. Como a inflamabilidade é controlada principalmente

2 – Revisão da Literatura

pelas propriedades da superfície, a modificação das superfícies de substrato e com um enxerto adequado dos grupos retardadores de chama, alteram a inflamabilidade sem afetar as propriedades do material. Embora a captação global dos grupos retardadores de chama seja em quantidades consideravelmente pequenas, neste caso, ainda assim a sua concentração na fina camada superficial concentra-se o suficiente para causar modificações consideráveis nas características da inflamabilidade da fibra [38]. Existem três vias para se usar a técnica de polimerização a plasma: por modificação simples da estrutura superficial do material e/ou funcionalização, utilizando gases não polimerizáveis (N_2 , O_2 , H_2 , NH_3 , CO_2 , entre outros); o plasma ser gerado por compostos voláteis, orgânicos, organossilícos ou organometálicos que conduzem à deposição de uma fina película polimérica na superfície do material; e por enxerto de plasma, neste caso o plasma é empregado apenas para ativar a superfície do material [34]. Akovali, estudou dois aditivos para reforço com o uso da técnica de polimerização a plasma: o fosfato de tributoxietilo e o clorofosfato de dietilo. Constatou que ambos os aditivos conferiram à fibra acrílica produzida a propriedade de ser autoextinguível e valores de *LOI* perto de 30 % [38]. Resultados deste mesmo estudo mostraram que, se o conteúdo percentual de fósforo na superfície da fibra aumenta, a inflamabilidade diminui [38].

3 – Procedimento Experimental

A parte experimental do trabalho foi elaborada na Instalação Piloto (*IP*), a par com a obtenção dos resultados, no laboratório (*Lab*), onde se caracterizaram os reagentes e os produtos dos vários os ensaios. Ambas as instalações são internas da empresa.

3.1 – Procedimento para as alternativas de iniciar a polimerização acrílica

O desenvolvimento deste trabalho foi, inicialmente, dividido em 4 ensaios: I. Branco, II. Arranque com a suspensão do polímero húmido; III. Arranque com o polímero seco; IV. Arranque com a mistura de monómeros e água.

Para cada ensaio, foi necessário alguma preparação prévia: na véspera de cada ensaio, à exceção da mistura de monómeros (*MB*), todos os aditivos que se alimentaram ao reator eram preparados em grandes quantidades: 80 *kg* de solução para os agentes *redox* (*CD*, o agente redutor, e *CE*, o agente oxidante) e para o iniciador (*CB*) e 19 *kg* de solução para o inibidor (*ST*) e para o regulador de *pH* (*HS*). Eram recolhidas amostras iniciais e levadas para o *Lab*, de forma a garantir que o ensaio decorria sob as soluções parametrizadas. As bombas peristálticas e os tubos de silicone eram conferidos e escolhidos, conforme o caudal da alimentação desejado para cada aditivo. Assim que selecionadas, as bombas eram calibradas para o caudal de alimentação constante ao longo do ensaio. Alguns pontos importantes nesta fase eram tentar manter o funcionamento da bomba entre os 70 e os 80 % do seu caudal máximo, não só para se ter margem para regular, como também para se tentar trabalhar na máxima eficiência da bomba, e deixar a montagem dos tubos de silicone sem estrangulamento e sem bolhas de ar. Ainda na preparação prévia, a montagem do tampo do reator era crucial para o ensaio, isto porque, cada uma das três entradas pelo topo do *CSTR*, direciona a entrada do aditivo para o interior do reator de forma diferente, portanto era necessário seguir o guia de orientação do ensaio. Por fim, o reator era deixado a passivar, sob agitação, com *HS* e água desionizada (*DIW₂*), durante algumas horas. Este passo, serve para garantir que não ficam resíduos de ensaios anteriores ou mesmo resíduos formados pelo revestimento interno do reator. Ajuda também a iniciar a

3 – Procedimento Experimental

polimerização seguinte com um teor de acidez já elevado. Esta base da preparação prévia foi idêntica para os quatro ensaios que se realizaram.

No final de cada ensaio eram também recolhidas as amostras finais de cada aditivo e confirmado o caudal de cada bomba peristáltica, registando (no caso de haver) as alterações do caudal inicial estipulado.

As análises dos aditivos foram feitas no *Lab*, conforme os protocolos fornecidos pela empresa. A caracterização de *CE* e de *CD* foi realizada por análise volumétrica (titulação *redox*), a caracterização de *CB* das amostragens foi por análise espectrofotométrica, no equipamento *Hitachi U-2010*, na caracterização de *MB* foi usado o método de cromatografia gasosa, no equipamento *Shimadzu GC-2014*. Ainda sobre o aditivo *MB*, este também foi caracterizado pelo teor de humidade pelo método da titulação de *Karl-Fischer (K-F)*.

Cuidados a ter com as substâncias químicas do trabalho:

- a. Na área *Lab* foi sempre usada bata. O uso de luvas nitrilo para a caracterização de *MB* e as luvas de pano para retirar objetos da estufa. As quantidades com que se trabalhou eram significativamente baixas e o local de trabalho foi sempre a *hotte* do *Lab*¹².
- b. Na área *IP*, as quantidades das substâncias químicas com que se trabalhou foram significativamente elevadas (especialmente dos aditivos *MB*¹³ e polímero seco) os cuidados a ter foram mais significativos. Usou-se roupa descartável, luvas de segurança para *MB* e resistentes a temperaturas elevadas, máscara facial completa com filtro multifuncional para: partículas (poeiras), compostos orgânicos com ponto de ebulição acima dos 65 °C, compostos inorgânicos, vapores/gases ácidos e amoníaco. Os ensaios decorreram sob uma *hotte* semi-fechada, com duas saídas para a ventilação e exaustão do interior.

¹² *Hotte* é uma bancada de trabalho iluminada, com ventilação e exaustão.

¹³ Mistura de acrilonitrilo com outros monómeros, consultar fichas técnicas.

I. Arranque segundo as condições tal qual a fábrica (Branco).

No primeiro ensaio, foram simuladas as condições de operação em curso na fábrica. No dia de ensaio foi fornecido o *MB* da área Polimerização Contínua (*CP*) para a *IP*, onde foi ajustado à zona de polimerização. A bomba respetiva a este aditivo foi calibrada e o processo de polimerização arrancou com os caudais a uma parte dos caudais nominais para o decorrer do ensaio. O ensaio arrancou à temperatura do processo fabril e, com a ajuda do banho termostaticado, aumentou-se a temperatura (de forma controlada e progressivamente lenta) para a temperatura de reação – processo crítico do ensaio, abordado no *Cap. 2 e 4*.

Inicialmente o reator arrancou com *DIW₂* e uma pequena quantidade dos aditivos, exceto o *MB* que era adicionado momentos depois. Operacionalmente o meio reacional era significativamente ácido e controlado por medições de *pH* no decorrer do ensaio (de 15 em 15 *min*), tanto no interior do reator, como no transbordo. O arranque deste ensaio não foi com o reator cheio e, por isso, numa fase inicial não ocorreu transbordo. Assim que ocorreu o primeiro transbordo, começaram as recolhas das amostragens para o controlo de *pH* de transbordo e as recolhas das amostras (de hora em hora) para a análise do parâmetro crítico de estudo – viscosidade específica (*NSP*). O ensaio decorreu ao longo de 6 horas, não se estendeu mais o ensaio, uma vez que o pretendido é o estudo da polimerização no arranque do reator. Por fim, foi feita a recolha da suspensão do interior do reator para um filtro grande sob vácuo. Este polímero, ainda húmido, foi recolhido e guardado para o ensaio seguinte – ensaio II.

II. Arranque utilizando suspensão do polímero húmido.

De ensaio para ensaio o que se mudou foi a forma como se iniciou a polimerização dentro do reator. Assim, o objetivo para este segundo ensaio (ensaio II) foi iniciar a polimerização com polímero húmido e água desionizada. Para tal, foi necessário saber a percentagem de água presente no polímero recolhido do ensaio anterior. Desta forma por gravimetria (diferenças de massas) (*Equações 3.3 e 3.4*) obteve-se a percentagem de água presente no polímero recolhido. Note-se que foi

3 – Procedimento Experimental

usada a estufa a 105 °C para a secagem da amostra de polímero húmido, com um tempo de permanência de 4 horas.

$$m_{H_2O} = m_{caixapetri+polímerohumido} - m_{caixapetri+polímeroseco} \quad Eq. 3.3$$

$$\% H_2O = \frac{m_{H_2O}}{m_{polímerohumido}} \quad Eq. 3.4$$

Uma vez obtido o valor de água presente na recolha do polímero húmido, perfez-se o restante volume do reator com DIW_2 , uma pequena quantidade de CB , de forma a garantir-se que ocorria reação logo no início do arranque do reator, e HS para se manter o pH do meio reacional ácido.

Neste ensaio iniciou-se com o reator cheio e, por isso, ocorreu logo o transbordo da suspensão interna do reator. Novamente as amostragens foram recolhidas de hora em hora para as análises de NSP , e de 15 em 15 *min* para o controlo do pH do transbordo e do interior do reator.

No fim do ensaio, foi recolhida a suspensão do interior do reator e colocada no filtro grande para a filtração sob vácuo. Após a filtração, o polímero foi recolhido e disposto sobre pequenos tabuleiros de alumínio e levados à estufa a 85 °C. Assim que o polímero ficou seco, este foi recolhido e guardado num saco de plástico, com a finalidade de se usar no ensaio seguinte – ensaio III. Porém, tal não aconteceu porque a quantidade de polímero seco guardada, foi insuficiente ao desejado para o arranque seguinte.

III. Arranque utilizando polímero seco.

Neste ensaio, o reator arrancou em fase de transbordo também, mas com adição de polímero seco e só depois se adicionou DIW_2 , e os aditivos. Uma vez que as quantidades do ensaio anterior eram insuficientes para se arrancar com o polímero seco recolhido optou-se por usar o pó do polímero proveniente dos *big-bags* de armazenamento da fábrica.

Apesar de inicialmente estar prevista a mesma duração para todos os ensaios, neste foi necessário parar ao fim de 5 horas. Apesar do controlo da

temperatura e do pH do meio reacional ter sido sempre supervisionado, ao fim das 5 horas de ensaio a temperatura subiu de forma descontrolada. Todas as tentativas de arrefecimento gradual falharam, tais como: baixar a temperatura do banho, tanto por controlo automático, como por esvaziamento de água quente e enchimento de água fria e/ou alterar as rotações da bomba do banho de arrefecimento. Tal descontrolo na temperatura do interior do reator, levou a intervir com uma abordagem de arrefecimento de emergência, isto é, usou-se a mangueira de água fria para molhar o exterior do reator e parou-se as alimentações ao reator. Deste modo, parou-se a recolha das amostras para a análise de NSP e deu-se o ensaio por terminado.

IV. Arranque utilizando uma mistura de MB e DIW_2 .

O arranque do quarto e último ensaio deu-se com uma mistura de MB e DIW_2 já dentro do reator. A adição inicial ao reator foi com cerca de 2/3 de MB face à DIW_2 , juntamente com os mesmo aditivos iniciais dos ensaios anteriores (CB , HS). A temperatura de arranque do reator foi a mesma que nos ensaios anteriores, tendo-se logo um transbordo na fase de arranque podendo ser recolhido uma amostra para NSP . A metodologia seguida no decorrer do ensaio foi idêntica, com o controlo de pH de 15 em 15 min e com a recolha de amostras para NSP de hora em hora.

O tempo deste ensaio foi apenas de 2 horas porque ocorreu polimerização descontrolada, de uma forma mais violenta, de tal modo que não se conseguiu o controlo da temperatura reacional. Deste modo, o ensaio teve de ser interrompido da mesma forma que o ensaio III, ou seja, correr água fria pelas paredes externas do reator e desligar as bombas de alimentação.

Para todos os ensaios esteve prevista e preparada a recolha de suspensão do transbordo do reator de hora em hora, para a análise posterior do parâmetro crítico – viscosidade específica (NSP). À exceção do ensaio IV, foram recolhidas amostras para análise. A análise da suspensão passava, inicialmente, por uma

3 – Procedimento Experimental

filtração num funil de Büchner (sob vácuo). A recolha deste pó era levada num vidro de relógio à estufa e, depois de seco, era recolhida para um saco de plástico. Numa segunda fase, para a leitura da viscosidade específica da amostra recolhida, esta era dissolvida e levada a uma estufa rotativa. Após este processo a solução era introduzida num viscosímetro automático, no equipamento *Schott AVSPro*. Os valores e os gráficos dos registos do *NSP* de cada ensaio, assim com a discussão dos mesmos são apresentados e discutidos no Capítulo *Análise e Discussão de Resultados*.

3.2 – Procedimento para a produção de fibras acrílicas retardantes de chama

O objetivo deste trabalho era produzir fibra acrílica retardante de chama via copolimerização de acrilonitrilo com monómeros retardantes de chama. Por questões logísticas, esses mesmos monómeros não foram fornecidos a tempo de se fazer o estudo. De forma a contornar esse imprevisto, foi feito um estudo alternativo, que consistiu em misturar os polímeros: o *PAN* e o que se obtém pela homopolimerização dos monómeros que se previa estudar. Desta forma, pôde-se obter resultados que suportam as ilações do objetivo do trabalho.

Para o estudo das fibras acrílicas retardantes de chama, misturou-se o polímero acrílico com três aditivos. O processo é denominado como extrusão de fibra por via húmida, de bancada, por ser em pequena escala. Esta fibra era recolhida para testes no *Lab*, nomeadamente: índice limite de oxigénio (*LOI*), calorímetro diferencial por varrimento (*DSC*) e microscópio eletrónico de varrimento (*SEM*). As caracterizações da fibra eram feitas num suporte adaptado ao convencional, para o teste *LOI*, no *Q20* da *TA-Instruments* eram colocadas em cadinhos de alumínio pequenas quantidades de fibra (2 a 3 *mg*), a uma taxa de aquecimento/arrefecimento de 5 °C/*min*, sob uma atmosfera de ar, para o teste de *DSC* e no *Phenom PRO-X* era colado um filamento da fibra na cápsula de carbono para a leitura de perfil e para a leitura transversal era feito um recorte dos filamentos da fibra, para o teste de *SEM*.

4 – Análise e Discussão de Resultados

Pretende-se o desenvolvimento de fibras acrílicas retardantes de chama a partir da copolimerização de acrilonitrilo. Para tal, são analisadas e discutidas algumas propriedades da fibra, nomeadamente, a viscosidade específica pelo parâmetro *NSP*, o índice limitante de oxigénio pelo fator de *LOI* (de acordo com a literatura), a estabilidade térmica por *DSC* e a morfologia por *SEM*. O objetivo consiste em produzir uma fibra acrílica têxtil com propriedades de retardância de chama e com as características ideais à fábrica, isto é, no menor tempo de produção possível. Idealmente, o objetivo é obter logo o polímero ideal na fase de arranque do reator. Desta forma, permite reduzir (ou acabar) o polímero mal processado sempre que um reator arranque. Através de um ajuste ao nível do berço do produto (polimerização), consegue-se vantagens em larga escala, tais como: a redução do armazenamento de polímero mal processado e a redução do tempo de produção para se ter a mesma quantidade de polímero bem processado. Com ambas as vantagens a trazerem benefícios ao nível económico.

4.1 – Seleção das condições iniciais para polimerização acrílica

Foram analisados os quatro ensaios, todos eles descritos no *Capítulo 3* ensaio I, II, III e IV, com a finalidade de optar pela melhor metodologia a adotar para o arranque da polimerização de acrilonitrilo num *CSTR* com a capacidade de 5 L. Todos os ensaios foram programados para serem executáveis entre 6 a 7 horas, uma vez que o estudo consiste, apenas, no arranque do processo de polimerização. Em todos os ensaios o parâmetro crítico de estudo foi a viscosidade específica modelada pela empresa para este polímero acrílico têxtil – *NSP*.

O primeiro ensaio (ensaio I) teve a duração de 6 horas, com 7 amostragens para análise de *NSP* (ver *Figura 4.1.1*). Porém, a primeira amostra, a do transbordo, à hora zero, foi em quantidade insuficiente para a caracterização e leitura com precisão deste parâmetro. Desta forma, o primeiro ponto do gráfico corresponde à primeira hora após o transbordo.

4 – Análise e Discussão de Resultados

A Fig. 4.1.1, corresponde à evolução do $NSP_{relativo}$ obtido ao longo do ensaio I, isto é, os valores que se apresenta na ordenada (no sistema de coordenadas cartesiano) são valores do NSP de cada amostragem ($NSP_{amostra}$), em relação ao NSP objetivo (NSP_{obj}) para o fabrico deste polímero acrílico na empresa (Equação 4.1.1).

$$NSP_{relativo} = \frac{NSP_{amostra}}{NSP_{obj}} \quad Eq. 4.1.1$$

Assim sendo, os valores na ordenada menores que 1 correspondem a um $NSP_{amostra}$ inferior ao NSP_{obj} , os maiores correspondem a um $NSP_{amostra}$ superior ao NSP_{obj} e no caso do ponto ser 1 corresponde exatamente ao NSP_{obj} .

As linhas a tracejado são os limites superiores e inferiores também estes sob a conversão relativa ao ideal (Equações 4.1.2 e 4.1.3). Estes limites têm uma margem, na ordem das centésimas, face ao valor de NSP_{obj} . Por historial da empresa (estudos, análises, testes, mercado, etc.) polímeros com este parâmetro fora destes limites são considerados “polímero mal processado”.

$$NSP_{lim. sup. relativo} = \frac{NSP_{lim. sup}}{NSP_{obj}} \quad Eq. 4.1.2$$

$$NSP_{lim. inf. relativo} = \frac{NSP_{lim. inf}}{NSP_{obj}} \quad Eq. 4.1.3$$

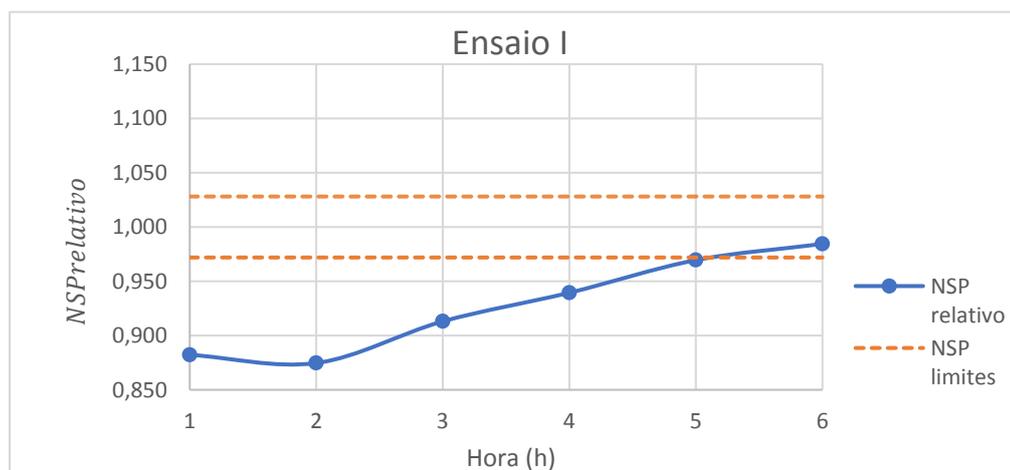


Figura 4.1.1 – Representação gráfica do $NSP_{relativo}$ ao longo do ensaio I.

4 – Análise e Discussão de Resultados

A representação dos pontos do parâmetro característico do polímero têxtil em gráfico, permite ter uma noção do comportamento da polimerização na fase inicial (no arranque). Numa fase inicial, nas primeiras 4 horas tem-se um comportamento de um polímero com um NSP ainda abaixo dos limites objetivo. Ora isto é justificado, de acordo com os dados da literatura, pelo facto de existir uma relação logarítmica entre o grau de polimerização e as propriedades mecânicas do polímero [45], assim como, a partir de um certo grau de polimerização existe uma relação exponencial entre este e a viscosidade do polímero [45]. Deste modo, era de esperar que numa fase inicial da polimerização, onde o grau de polimerização era baixo, ter-se parâmetros de viscosidade crescentes no tempo. A 6^a e a 7^a amostragem do ensaio já correspondem a uma suspensão com o NSP dentro dos limites estabelecidos. Parou-se o ensaio ao fim de 6 horas, uma vez que o estudo é sobre a fase crítica inicial. Porém, ter-se prolongado mais uma ou duas horas teria sido benéfico para o estudo, de forma a poder-se ver (graficamente) se a linha de NSP se mantinha dentro dos limites ou se continuava crescente – algo que se teve em conta no ensaio seguinte.

Conhecendo o comportamento da curva característica pelo método em funcionamento na fábrica, obteve-se um modelo de comparação para as novas metodologias a estudar.

A grande particularidade para os três ensaios seguintes é que estes foram iniciados com o reator já em fase de transbordo. Para o segundo ensaio (ensaio II), este arrancou com a adição inicial de: suspensão do ensaio I, água desionizada (DIW_2) e os aditivos. Assim, inicialmente já ocorria um bom escoamento pelo transbordo, sendo possível recolher uma amostra para a determinação do valor de NSP ao minuto zero do arranque da polimerização. O ensaio decorreu ao longo de 7 horas tendo sido apenas parado por questões de finalidades e objetivos de trabalho – estudar e caracterizar o arranque da polimerização, ver *Figura 4.1.2*.

Uma vez mais, os limites relativos estão a tracejado e a curva de $NSP_{relativo}$ são os $NSP_{amostra}$ do ensaio II face ao NSP_{obj} (tal como descrito na *Eq. 4.1.1*).

4 – Análise e Discussão de Resultados

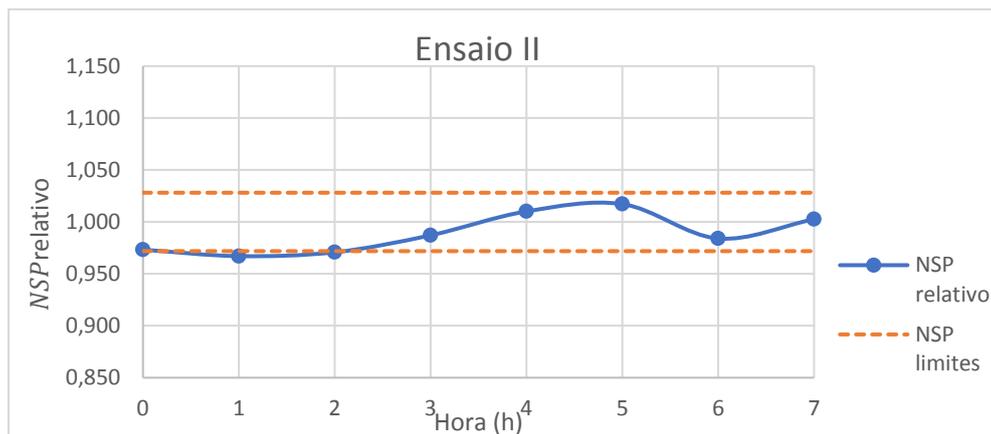


Figura 4.1.2 – Representação gráfica do $NSP_{relativo}$ ao longo do ensaio II.

Pela análise do gráfico da *Fig. 4.1.2*, pode-se observar que o ponto de partida deste é já dentro dos limites para o parâmetro em estudo e, comparativamente com o gráfico da *Fig. 4.1.1*, nota-se que as duas últimas amostragens são muito coincidentes com as duas primeiras deste ensaio. É como se os dois ensaios fossem a continuação um do outro, ou seja, é como se o primeiro ensaio tivesse sido pausado e recomeçado no segundo. Ao longo do tempo, podemos enaltecer que a polimerização manteve o parâmetro em estudo muito constante e sempre dentro dos limites. Apesar de parecer que houve um pico significativo da 6ª para a 7ª amostragem, as diferenças que se registam entre os valores de NSP das amostragens são na escala das milésimas.

À priori, previa-se que o início deste ensaio, começasse dentro dos limites estabelecidos, uma vez que o arranque do reator se dá com a suspensão final da polimerização em estado avançado (final do ensaio I) e este já se encontrava dentro dos limites. Assim, o que se pretendia estudar, era o comportamento da curva ao longo do ensaio. O que este veio demonstrar, foi uma boa resposta, ao manter um comportamento do parâmetro em estudo sempre muito constante e dentro dos seus limites. Desta forma, supõe-se que se o ensaio I tivesse sido prolongado, se iria obter um gráfico semelhante ao do ensaio II. Notoriamente é um ensaio com resultados muito promissores para o estudo de uma nova metodologia de arranque da polimerização acrílica. Seria, não só um ganho muito significativo em termos do tempo de produção de polímero bem processado, como também uma poupança no armazenamento de polímero mal processado.

4 – Análise e Discussão de Resultados

O terceiro ensaio iniciou-se com pó do polímero seco, DIW_2 e os aditivos. O ensaio estava previsto decorrer ao longo de 6/7 horas também, porém foi interrompido ao fim de 5 horas. Os resultados da caracterização das amostras recolhidas para a leitura do parâmetro de NSP foram inconclusivos. Apesar de o frasco estar igualmente cheio, tal como nos ensaios anteriores, o filtrado desta suspensão foi uma quantidade mínima. Realça-se também o facto de a suspensão recolhida visivelmente apresentar duas fases dispersas: por cima a fase orgânica (menos densa) e em baixo uma fase aquosa (mais densa). Até à subida descontrolada da temperatura do meio reacional, não houve ocorrência de reação, isto porque, a suspensão que foi recolhida, pela dispersão de fases que apresentava, evidenciava uma fase orgânica menos densa que a aquosa, ou seja, uma fase rica em monómeros, oligómeros e/ou cadeias poliméricas de massa molecular baixa. A partir do aumento da temperatura do meio reacional, de forma abrupta, deu-se a reação de polimerização, que é qualificada pelo seu caráter fortemente exotérmico. Ora tal sucedido pode ser justificado se no arranque da polimerização ainda houvesse evidências de inibidor de reação (ST), algo que tem que ser posto como hipótese, uma vez que o pó do polímero seco que se adicionou era das descargas armazenadas dos reatores da fábrica e, por isso, apesar de a suspensão passar por filtração e secagem, a possibilidade de haver vestígios de inibidor está presente. Ter ocorrido reação apenas ao fim de 5 horas de ensaio, reforça esta possibilidade, isto é, ao longo do tempo, pelo transbordo foram saindo vestígios de inibidor, até que deixou de ser suficiente ou mesmo nulo.

No final deste terceiro ensaio (ensaio III), ao remover a tampa do reator notou-se uma enorme quantidade de aglomerados no fundo do mesmo. Outro ponto que reforça a possibilidade que estivesse a ocorrer reação e paragem da mesma dentro do reator. Apesar do sucedido, um estudo de uma adição inicial de pó do polímero, livre de inibidor, isto é, aproveitar a descarga (pelo fundo do reator), filtrado e seco, seria uma via a ter em consideração e não descartada pelos resultados deste ensaio, até porque o ensaio II se mostra promissor e este não se prevê que seja muito diferente. Ainda assim, não deixou de ser uma via boa a considerar, pois permitiu o estudo para um arranque com o aproveitamento das

4 – Análise e Discussão de Resultados

armazenagens do polímero em pó, que, a resultar seria um ganho significativo para a empresa.

O quarto ensaio (e último) foi com um arranque do reator cheio com a adição inicial da mistura de monómeros (*MB*) e *DIW*₂. Estava previsto ter uma duração de 6/7 horas, ainda que à priori se previa que fosse difícil controlar a temperatura no interior do reator, pelo facto de ser uma reação fortemente exotérmica e pela quantidade excessiva de monómeros presentes no meio reacional. Tal como é referido na revisão da literatura, o meio reacional deve ser o mais homogéneo possível e é essencial um bom escoamento pelo transbordo [18][19]. Deve ser evitada a aglomeração na fase orgânica – com a acumulação de polímero formado dentro do reator (*polymer buildup*), ora nas paredes, ora entre as chicanas e a parede, ora nas bordas do transbordo, isto, porque com a formação de polímero de forma descontrolada pode levar a um descontrolo reacional que dificilmente possibilitará o controlo da temperatura interna do reator, denominado como efeito de auto-aceleração. O efeito de auto-aceleração dá-se quando a velocidade do término da reação deixa de ser igual à velocidade de iniciação da reação, isto é, o sistema deixa de estar num estado estacionário, quando a viscosidade do meio reacional não permite que a velocidade do término das cadeias (por dismutação ou combinação) seja igual à velocidade de iniciação da reação. Desta forma, com um meio reacional mais viscoso a velocidade do término da reação baixa. Continuamente há formação de cadeias macrorradicais e, por isso, a velocidade de propagação aumenta e propaga cada vez mais cadeias macrorradicais, o que faz com que a água dispersa no meio reacional deixe de ser suficiente para absorver a quantidade de calor libertado pela formação destas cadeias e, conseqüentemente, a temperatura do meio reacional aumente de forma descontrolada.

Sabendo à priori estas características, previa-se um ensaio extremamente difícil de controlar. O resultado ao fim de 1 hora de ensaio era precisamente aquilo que se pretendia evitar no ensaio de polimerização: um reator a criar *polymer buildup* e a não conseguir fazer um bom escoamento. Na fase de conversão inicial, a aglomeração ocorre por colisão, ora se o ensaio se inicia com uma enorme

4 – Análise e Discussão de Resultados

quantidade de monómeros disponíveis no meio reacional, que proporciona um meio reacional mais viscoso que nos ensaios anteriores, a quantidade de água disponível no meio dispersante não foi suficiente para absorver o calor de reação que foi libertado, levando a um descontrolo na temperatura por efeito de auto-aceleração, descrito no parágrafo anterior. Consequente, com a aglomeração não se criam as condições necessárias para um bom escoamento do polímero que se ia formando dentro do reator. O fundo do reator mostrava isso mesmo, havia um aglomerado de polímero tipo “requeijão”, que fez com que acabasse por sobreaquecer o meio. Face ao estudo prévio para esta reação de polimerização, nestas condições, o resultado foi de encontro ao que se reviu no capítulo *Revisão da Literatura* e, por isso, o não funcionamento deste arranque era algo esperado.

Apesar dos objetivos terem sido alcançados com o ensaio II, apenas o estudo do parâmetro crítico não é por si suficiente para implementar como nova metodologia de polimerização acrílica. Desta forma, será benéfico dar continuidade a este trabalho, com a obtenção de outros parâmetros de caracterização do polímero produzido. Resultados ao nível de brancura, granulometria e, principalmente dar continuidade ao processo de produção de fibra acrílica, seriam testes muito importantes para reforço de análise e conclusões a retirar.

A continuidade do desenvolvimento do estudo da produção de fibra acrílica com propriedades retardantes de chama por copolimerização, não foi possível devido ao atraso significativo da chegada, à fábrica, dos comonómeros, que se iria adicionar para a copolimerização com o acrilonitrilo. Por via alternativa, optou-se por estudar o efeito da adição dos homopolímeros retardantes de chama (produzidos pelos monómeros retardantes de chama que se faziam esperar) ao PAN, de forma a poder-se analisar algumas propriedades da fibra produzida: o parâmetro do índice limitante de oxigénio (*LOI*), a morfologia e algumas propriedades calorimétricas.

4.2 – Retardância de chama da fibra acrílica por efeito de aditivos

Tal como foi descrito no Capítulo do *Procedimento Experimental*, o objetivo do trabalho era o estudo de fibras acrílicas retardantes de chama via

4 – Análise e Discussão de Resultados

copolimerização. Ora a análise que se segue foi feita por via de mistura de polímeros de PAN e os homopolímeros retardantes de chama a estudar. Não sendo efetivamente este o processo que se previa, os resultados que se obteve suportam as ilações do estudo da produção de uma fibra acrílica retardante de chama por via da copolimerização destes comónómeros.

Para a análise da propriedade de retardância de chama na fibra acrílica, pelo efeito de aditivos, foram feitas várias misturas (diferenciadas pelas percentagens mássicas) entre o polímero acrilonitrilo (L3) e os três aditivos com propriedades retardantes de chama (A1, A2 e A3). O A1 é um polímero convencionalmente muito utilizado em mistura de polímeros com a finalidade de reforçar a propriedade de retardância de chama. O A2 não só tem como propriedade a retardância de chama, como também é resistente à abrasão, é anticorrosivo, é permanentemente flexível e é duradouro. E o A3 é um aditivo inorgânico não polimérico.

O parâmetro crítico para este estudo inicial é o valor de LOI da fibra acrílica têxtil produzida. Foi feito um varrimento nas percentagens mássicas entre A1 e A2, mantendo a quantidade mássica de A3, até se atingir um valor de LOI para fibra retardante de chama, superior a 25,0 % [46]. Os resultados do LOI são apresentados na Tabela 4.2.1.

Tabela 4.2.1 – Resultados dos ensaios de LOI para cada extrusão de bancada do estudo de fibra acrílica têxtil retardante de chama.

	L3 (%)	A1 (%)	A2 (%)	A3 (%)	LOI (%)
L3	100	0	0	0	19,0
C1	95	0	0	5	21,0
C2	90	2,5	2,5	5	21,1
C3	85	5	5	5	23,0
C4	80	7,5	7,5	5	25,5
C5	80	15	0	5	26,3

O primeiro ensaio (C1), apenas com a adição de 5 % do A3, tal como é evidenciado na Tab. 4.2.1, registou-se um ligeiro aumento no valor de LOI, face ao valor do ensaio L3 e dos valores registados na literatura para a fibra 100 % acrílica

– 18,5 a 19,5 % [33][36][37]. Para os ensaios seguintes, pode-se observar que, de ensaio para ensaio, o aumento de aditivos com propriedades retardantes de chama (*A1* e *A2*), na mistura, são o fator mais significativo para um aumento de *LOI* – algo que vai de encontro à revisão da literatura que foi feita e apresentada no *Capítulo 2.5*. O objetivo de atingir o resultado de *LOI* superior a 25,0 %, conseguiu-se atingir com as misturas *C4* e *C5*. Note que, do ensaio *C4* para o *C5*, fez-se variar a composição *A2* da mistura de 7,5 % para 0 %, perfazendo essa percentagem com apenas um dos polímeros (*A1*), tendo-se obtido resultados muito similares. Desta forma, ao nível de *LOI* as fibras produzidas apresentam uma resistência à retardância de chama muito idêntica, quer com o uso de *A2*, quer com o uso apenas de *A1*. Sendo o *A2* uma matéria prima mais dispendiosa que o *A1*, a redução desta é algo que pode ser benéfico a nível industrial.

No que concerne aos resultados das propriedades calorimétricas, fez-se uma análise às fibras produzidas, por *DSC*, no equipamento *Q20* da *TA-Instruments*, a uma taxa de aquecimento/arrefecimento lenta, $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de ar. A escolha de um aquecimento lento permite ter-se uma melhor resolução dos eventos térmicos, visíveis e próximos do valor termodinâmico verdadeiro. A *Figura 4.2.1* é representativa dos resultados da leitura de *DSC* das fibras *PAN (L3)*, *C1*, *C2*, *C3*, *C4* e *C5*. Pela análise da *Fig. 4.2.1*, foi possível obter os resultados, para cada da fibra acrílica produzida, da entalpia de ciclização dos grupos nitrilo e desidrogenação, (a área integral entre a temperatura de fim da transição vítrea e a temperatura final de ciclização da fibra), a temperatura do pico máximo e do *onset point*. Resultados são evidenciados na *Tabela 4.2.2*. Observa-se que não existe, termicamente, uma clara distinção entre o polímero acrílico e os aditivos, uma vez que não se registam temperaturas de ciclização a diferentes picos exotérmicos. Efetivamente, é um resultado desejável, uma vez que se pretendia obter uma fibra o mais homogênea possível, ainda assim, esta ilação foi reforçada com a análise por *SEM* (descrita na página 51).

4 – Análise e Discussão de Resultados

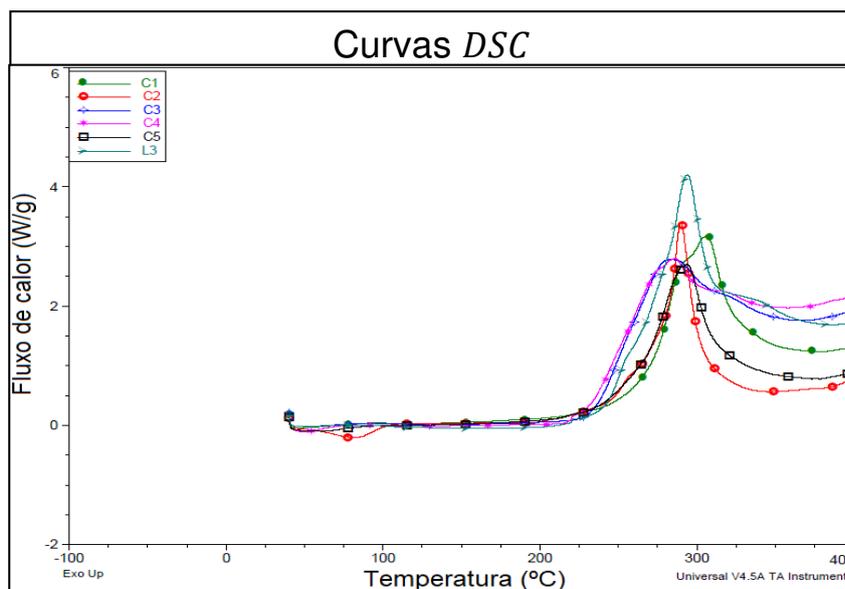


Figura 4.2.1 – Representação gráfica das curvas de DSC características do respectivo ensaio, com as misturas de PAN:A1:A2:A3 – L3 (100:0:0:0), C1 (95:0:0:0), C2 (90:2,5:2,5:5), C3 (85:5:5:5), C4 (80:7,5:7,5:5) e C5 (80:15:0:0). Resultados do DSC pelo equipamento Q20 da TA-Instruments.

Tabela 4.2.2 - Tabela de dados da caracterização calorimétrica para os cinco ensaios (C1 a C5). Resultados do DSC modelo Q20 da TA-Instruments.

	Massa (mg)	Pico máximo (°C)	Onset Point (°C)	$\Delta H_{\text{ciclização}}$ (J/g)
L3	3,0300	294,25	265,63	1780
C1	2,3800	306,33	266,74	1435
C2	2,7200	289,92	276,60	1116
C3	2,4700	283,86	233,98	1321
C4	2,5500	286,61	231,12	1099
C5	3,0200	294,33	258,77	1274

Tal como é ilustrado na *Fig. 4.2.1*, é perfeitamente notório um pico bem definido na sua curva *DSC* da amostra L3 (100 % do polímero acrilonitrilo). Quando se começa a incorporar os aditivos nas amostragens, apenas a partir de 15 % da concentração da mistura, se nota uma descida mais larga. De acordo com a literatura são dados concordantes, que explicitam e evidenciam, que uma mistura de polímeros/copolímeros tende a formar curvas tipicamente com picos de ciclização mais largos ou vários, devida à sua heterogeneidade [47][48]. Relativamente ao fluxo de calor libertado na ciclização da fibra (reação exotérmica),

é, também, a partir da amostra *C3*, ou seja, a partir da incorporação de 15 % de aditivos na concentração da mistura, que se obtém uma diminuição significativa face ao seu homopolímero (*L3*). Este resultado é o desejado. No caso de ocorrência de combustão de fibra, quanto menor for a energia libertada para meio, menor será a quantidade disponível para a formação de reagentes de combustão e, conseqüentemente, maior será a dificuldade em sustentar a combustão da fibra. No que respeita às temperaturas de pico máximo e do *onset point* da fibra, os resultados são semelhantes entre todas as amostras. Apesar disso, os registos são coerentes com os dados das fibras retardantes de chama revistas na literatura [46][34]. No que concerne à temperatura de transição vítrea, sabe-se que altas temperaturas de transição vítrea, significam boa resistência às deformações, a altas temperaturas, durante o processamento [39]. No entanto, não se notou efetivamente diferenças significativas entre as amostragens, nas temperaturas vítreas: entre 115 °C a 130 °C. Apesar de ter havido um ligeiro aumento face à temperatura de transição vítrea do *PAN* (95-110 °C), face ao que foi revisto no *Capítulo 2.5* estas temperaturas de transição vítrea encontram-se ligeiramente abaixo das temperaturas de registo em testes de semelhantes para retardância de chama. No *Anexo A* são apresentadas, individualmente, as curvas de *DSC* para cada amostra.

Posto isto, correlacionando estas duas últimas observações, estes resultados não comprometem as propriedades térmicas da fibra acrílica produzida, face às aplicações desejáveis, uma vez que para o mesmo intervalo de temperaturas de ciclização, nas amostragens com maior incorporação de aditivos, estas libertam um menor fluxo de calor na ciclização. Este é o principal efeito dos aditivos para conferir uma propriedade de retardância de chama na fibra melhorada. Outro efeito que permite que tal seja possível é a interação dos constituintes do aditivo com as partes reativas da própria chama, isto é, existe uma capacidade acrescida para a redução de radicais livres *OH* e *H* (intervenientes na propagação da chama com combinações voláteis inflamáveis), inibindo desta forma a continuidade da chama.

4 – Análise e Discussão de Resultados

A nível intermolecular, a mistura de A1 com polímero acrílico é algo que não se interliga de uma forma uniforme, criando vários problemas à fibra têxtil produzida. Este facto é mais evidente nos testes de SEM, ver *Figuras 4.2.2 e 4.2.3*. Tendo por base a revisão da literatura descrita no *Capítulo 2.5*, foi adicionado o aditivo A3, de matéria inorgânica não halogenada, pelo seu efeito positivo nos testes LOI na fibra acrílica produzida.

Tal como é mencionado na *Revisão da Literatura*, dependendo de como a fibra é processada, esta pode ter uma configuração geométrica de “feijão” (extrusão por via húmida) ou de “osso” (extrusão por via seca). Ora o processo de extrusão de fibra de bancada foi por extrusão por via húmida. O resultado da configuração geométrica da fibra vai de encontro ao esperado, tal como a *Fig.4.2.2*, representativa do ensaio L3 num estágio final, ilustra. O ensaio L3, uma fibra que contém 100 % do polímero acrílico (L3).

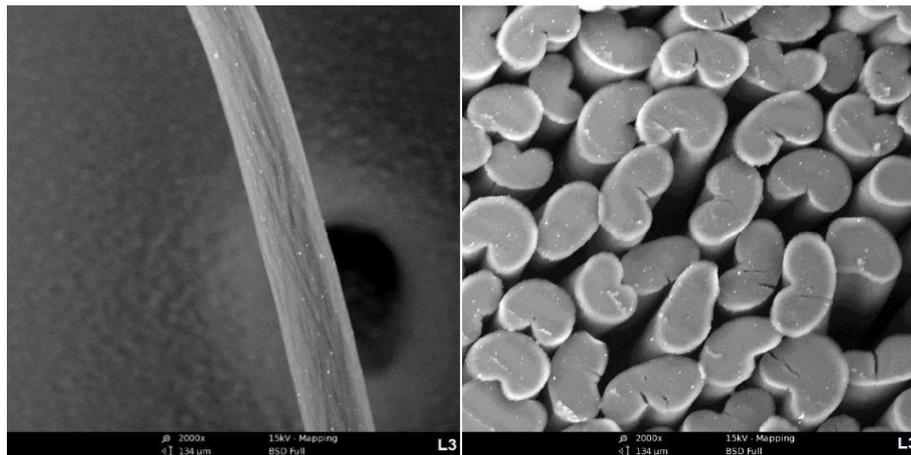


Figura 4.2.2 – Fotografia do perfil e transversal (respetivamente) da fibra L3 por SEM, com ampliação 2000x. SEM de bancada Phenom PRO-X.

A *Fig.4.2.3*, representativa do ensaio C4, ilustra a fibra que provém da mistura entre o polímero acrílico, A1, A2 e A3. Nas imagens de perfil e transversal da fibra são notórios os espaços entre os filamentos da fibra, criando uma área significativa de vazio no seio da fibra produzida. A fibra deste ensaio, adapta uma configuração geométrica distinta do ensaio L3 e mais parecida à do A1. Nestas imagens já são perceptíveis os pequenos pontos brilhantes na fibra, que correspondem a aglomerados do aditivo A3. Este aditivo tem com característica uma elevada intensidade refletora de luz, que por efeito da incidência dos eletrões

sobressai na imagem com um contraste mais brilhante face ao resto dos constituintes. É visível, no centro da imagem transversal, pequenos filamentos individuais da fibra têxtil (idênticos aos da *Fig.4.2.2*). A heterogeneidade na configuração da fibra produzida poderá comprometer nas suas propriedades mecânicas e conseqüentemente poderá comprometer o seu desempenho.

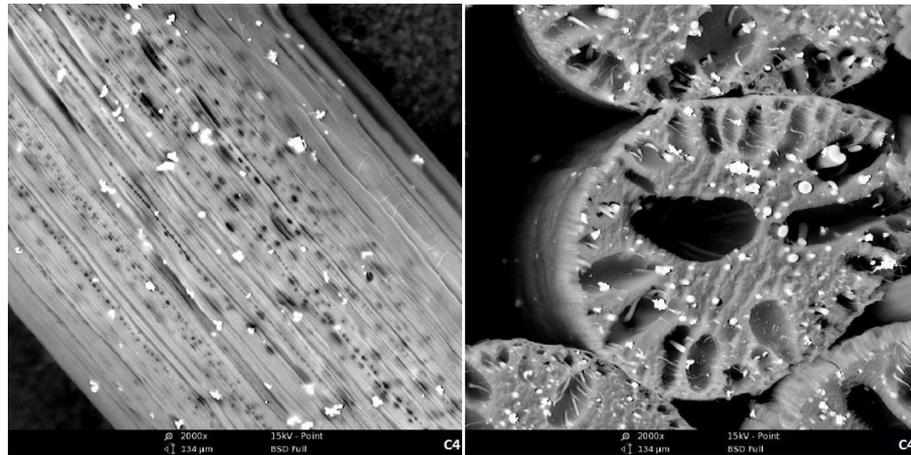


Figura 4.2.3 – Fotografia do perfil e transversal (respectivamente) da fibra C4 por SEM, com ampliação 2000x. SEM de bancada Phenom PRO-X.

A ausência do A2 na mistura de polímeros torna-se mais evidente quando comparadas as amostras C4 (*Fig 4.2.3*) e C5 (*Fig.4.2.4*). A configuração da fibra deixa de ter uma forma geométrica definida e passa a ser mais abstrata. Os filamentos transversais na imagem transversal da *Fig. 4.2.4* são filamentos de fibra têxtil que foram arrastados no processo de corte para a leitura de SEM. Da mesma forma que no ensaio C4, neste também é visível a presença de pequenos espaços vazios no seio dos filamentos da fibra, bem como aglomerados de A3. O que comprova a grande dificuldade do uso desta via, isto é, haver uma boa compatibilidade entre os polímeros e na tentativa de uma distribuição o mais homogênea possível durante a polimerização, sem que as propriedades físicas e mecânicas da fibra acrílica produzida sejam afetadas.

4 – Análise e Discussão de Resultados

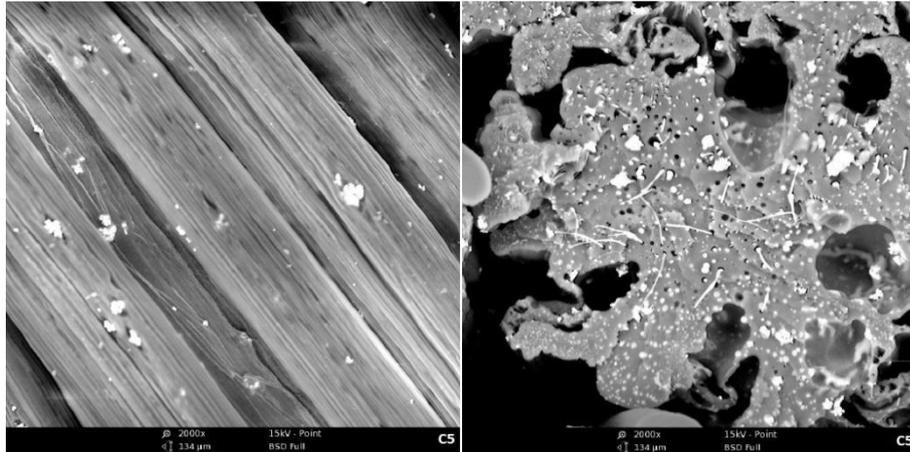


Figura 4.2.4 – Fotografia do perfil e transversal (respectivamente) da fibra C5 por SEM, com ampliação 2000x. SEM de bancada Phenom PRO-X.

Apesar do objetivo de o parâmetro crítico em estudo ter sido alcançado com as fibras C4 e C5, não implica que assegure um bom desempenho nas aplicações desejáveis e, por isso, é importante referir o interesse de dar continuidade à caracterização da fibra com o estudo de outras propriedades, tais como: testes à energia de coesão e adesão (espalhamento e molhagem), testes de tensão superficial, testes na estabilidade térmica e testes às propriedades mecânicas (tensão de rutura, alongamento à rutura, módulo elástico, entre outros) . É por este seguimento, que, dentro da empresa, se continua a estudar e o desenvolvimento de uma fibra têxtil com propriedades retardantes de chama.

No *Anexo A*, pode-se consultar as imagens que caracterizam cada ensaio (perfil e transversal) a uma ampliação de 800x e 2000x (no caso das que não foram apresentadas no corpo do trabalho).

5 – Conclusões e Investigação Futura

O desenvolvimento deste trabalho visou o estudo de fibras acrílicas retardantes de chama a partir da copolimerização de acrilonitrilo.

Com base nos resultados obtidos, pode-se retirar duas ilações: o arranque do reator com a suspensão do polímero húmido (ensaio II) ser objetivamente melhor que o arranque do reator nas condições atuais da fábrica (ensaio I), e o arranque do reator com a mistura de monómero (ensaio IV) é definitivamente uma via a não seguir. O arranque da polimerização do ensaio II é muito semelhante à continuação da polimerização do ensaio I ao fim de 5 horas de ensaio (momento em que a viscosidade específica se encontra dentro dos limites desejáveis). Pelo facto do arranque da via do ensaio II permitir obter resultados de viscosidade específica dentro dos limites, do início ao fim do ensaio, pode-se concluir que existe um ganho significativo no tempo de produção do polímero. Desta forma, a via do ensaio II permite ter-se um ganho na redução de armazenamento de polímero fora das especificações e um aumento da taxa de produtividade de polímero dentro das especificações. Por outro lado, e de uma perspetiva oposta, o ensaio IV é a via mais complicada de se iniciar a polimerização de acrilonitrilo. O resultado por esta via é coerente com a literatura revista. Ocorreu uma reação descontrolada por efeito de auto-aceleração e formação de um bloco semirrígido de polímero no fundo do reator – dois efeitos que não se pretendia, o primeiro impossibilita o controlo da reação e o segundo não só tira volume ao reator, como deixa um meio reacional longe das condições favoráveis à reação. Relativamente ao ensaio III, serão necessários novos estudos, por exemplo, usar a filtração da suspensão de descarga do fundo do reator e secar, de forma a ter-se um pó do polímero têxtil livre da possibilidade de existência de inibidor de reação.

Apesar dos objetivos terem sido alcançados com o ensaio II, apenas o estudo viscosidade específica não é, por si, suficiente para implementar como nova metodologia de polimerização acrílica. Desta forma, é benéfico dar continuidade a este trabalho, com a caracterização do polímero obtido ao nível de brancura e granulometria.

5 – Conclusões e Investigação Futura

No que concerne aos ensaios da extrusão de bancada da fibra acrílica retardante de chama, estes vão de encontro à revisão da literatura, isto é, quanto maior a percentagem, incorporada na mistura da fibra, dos aditivos retardantes de chama, maior a eficiência à retardância de chama. A análise deste estudo incidiu essencialmente no parâmetro do índice limite de oxigénio (*LOI*) da fibra, onde o objetivo era superar o valor típico da fibra acrílica, 18,5 a 19,5 %, para um valor típico de fibra retardante de chama, acima dos 25,0 %. Este resultado conseguiu-se atingir com as misturas *C4* e *C5*, que incorporam 20 % de aditivos com propriedades de retardância de chama. Em termos de propriedades térmicas, para o mesmo intervalo de temperaturas de ciclização, nas amostras com maior incorporação de aditivos, estas libertam um menor fluxo de calor na ciclização. No que respeita às propriedades da morfologia da fibra, em todas as amostragens eram evidentes uma heterogeneidade, tal como espaços vazios e aglomerados de aditivo *A3*. A geometria da fibra produzida assemelhou-se à do aditivo *A1*, sendo que na ausência do aditivo *A2*, a fibra apresentou ausência de configuração geométrica definida (abstrata).

Apesar de se ter atingido os resultados de *LOI* pretendidos e os registos térmicos da fibra serem favoráveis, a morfologia da fibra pode comprometer as suas finalidades. Seria importante fazer-se um reforço ao nível de registos com outros tipos de teste, tais como: determinação da tensão superficial, avaliação da energia de coesão e adesão (espalhamento e molhagem), análise térmica sob ar (*TGA*), testes na estabilidade térmica e testes às propriedades mecânicas (tensão de rutura, alongamento à rutura, módulo elástico, entre outros).

Em suma, com os resultados obtidos e com as ilações que foram retiradas é possível ter-se uma boa perspetiva à produção de fibra acrílica retardante de chama por via da copolimerização com os monómeros que se estudou. Em relação à morfologia da fibra produzida poderá ser melhorada promovendo uma maior homogeneidade do sistema durante a polimerização do polímero retardante de chama, através da copolimerização aleatória dos monómeros.

Referências Bibliográficas

- [1] SGL Composites, SA. Manual de Acolhimento. Lavrado, Portugal: SGL Carbon. 2ª revisão 2017.
- [2] *SGL Composites, S.A (antiga FISIFE)* – Homepage. Disponível em: <<https://bit.ly/2Vlapat>>. Acedido a: 22 fevereiro 2019.
- [3] *SGL Composites, S.A (antiga FISIFE)* – Apresentação por Dr. João Dotti em 2012. Disponível em: <<https://bit.ly/2Ee0JrD>>. Acedido a: 25 de fevereiro 2019.
- [4] *Société Générale de Surveillance* – Empresa que certifica a ISO 9001. Disponível em: <<https://bit.ly/2XhXcB8>>. Acedido a: 25 de fevereiro 2019.
- [5] *Responsible Care – Homepage*. Disponível em: <<https://bit.ly/2rxyYUL>>. Acedido a: 25 de fevereiro 2019.
- [6] *Oeko-Tex – Homepage*. Disponível em: <<https://bit.ly/2y8RhVM>>. Acedido a: 25 de fevereiro 2019.
- [7] *SGL Composites, S.A (antiga FISIFE)* – Apresentação 2010. Disponível em: <<https://bit.ly/2GZDRPA>>. Acedido a: 25 fevereiro 2019.
- [8] Linderman, K. W.; Schroeder, R. G.; Zaheer, S. e Choo, A. S. – “Six Sigma: A goal-theoretic perspective”. *JOM, USA*. **21**(2), (2003), 193-203.
- [9] Poliacrilonitrilo – IGTPAN. Disponível em: <<http://bit.ly/2DMMkD5>>. Acedido a: 2 de abril 2019.
- [10] Brito Júnior, C. A. R.; Alves, N. P.; Garcia, É. e Pardini, L. C. – “Poliacrilonitrila Termoplástica plastificada em extrusora: considerações iniciais sobre as propriedades mecânicas”. *10º CBpol, Brasil*. (2009).
- [11] Amoxidação – Descrição. Disponível em: <<http://bit.ly/2VjnrKg>>. Acedido a: 2 de abril 2019.
- [12] Arranjo de polímeros atático. Disponível em: <<http://bit.ly/2J5zdBo>>. Acedido a: 2 de abril 2019.
- [13] Brito Júnior, C. A. R.; Fleming, R. R.; Pardini, L. C. e Alves, N. P. – “Poliacrilonitrila: Processos de Extrusão Empregados na Indústria”. *Polímeros Ciência e Tecnologia*. **23**(6), (2013), 764-770. DOI:10.4322/polímeros.2013.006.
- [14] Agente tensioativo – Descrição. Disponível em: <<http://bit.ly/2w4HRHX>>. Acedido a 2 de abril 2019.

Referências Bibliográficas

- [15] Ullmann, F.; Gerhartz, W.; Yamamoto, Y. S.; Campbell, F. T.; Pfefferkorn, R. e Rounsaville, J. F. – “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”. *VCH*. **1**(4), (1985), p.180-182.
- [16] Billmeyer, F. W. – “Textbook of Polymer Science”. *John Wiley & Sons*. **1**(3), (1984), p. 22-23. ISBN: 0-471-03196-8.
- [17] Reator CSTR – Descrição. Disponível em: <<http://bit.ly/2UO7zOM>>. Acedido a: 11 de abril 2019.
- [18] Machado, F.; Lima, E. L. e Pinto, J. C. – “Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **17**(2), (2007), 166-179. DOI:10.1590/s0104-14282007000200016.
- [19] Lewin, M. – “Handbook of fiber science and technology: Third Edition”. *CRC Press*. **16**, (2007), p.817-828.
- [20] Polimerização – Suspensão. Disponível em: <<https://bit.ly/2pBX5By>>. Acedido a: 19 de março 2019.
- [21] Odian, G. – “Principles of polymerization”. *Wiley-Interscience*. **1**(4), (1970), p.308-320. DOI: 0-471-27400-3.
- [22] SGL Composites, SA. Manual Geral e Descritivo A. Lavradio, Portugal: SGL Carbon. 2ª revisão 2017.
- [23] Backbiting – Descrição. Disponível em: <<http://bit.ly/2VRzoXU>>. Acedido a: 19 de março 2019.
- [24] Sugihara, S.; Blanz, A.; Armes, S. P.; Ryan, A. J. e Lewis, A. L. – “Aqueous Dispersion Polymerization: A New Paradigm for in Situ Block Copolymer Self-Assembly in Concentrated Solution. *JACS*. **133**(39), (2011), 15707-15713. DOI:10.1021/ja205887v.
- [25] Kawaguchi, S. e Ito, K. – “Dispersion Polymerization”. *Adv Polym Sci*. **175**, (2005), 299-328. DOI:10.1007/b100118.
- [26] Masson, J. C. – “Acrylic Fiber Technology and Applications”. *CRC Press*. **1**, (1995). ISBN:9780824789770.
- [27] *In situ* – Descrição. Disponível em: <<http://bit.ly/2LTwDAO>>. Acedido a: 11 de abril 2019.
- [28] Slomkowski, S.; Alemán, J. V.; Gilbert, R. G.; Hess, M.; Horie, K.; Jones, R. G.; Kubisa, P.; Meisel, I.; Mormann, W.; Penczek, S. e Stepto, R. F. T. – “Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011)”. *Pure Appl. Chem*. **83**(12), (2011), 2229-2259. DOI:10.1351/pac-rec-10-06-03.

- [29] Odian, G. – “Principles of polymerization”. *Wiley-Interscience*. **1**(4), (1970), p.320-400. DOI: 0-471-27400-3.
- [30] Spinneret – Descrição. Disponível em: <<http://bit.ly/2VMhrtx>>. Acedido a: 11 de abril 2019.
- [31] Weil, E. D. e Levchik, S. V. – “Flame Retardants in Commercial Use or Development for Textiles”. *Journal of Fire Sciences*. **26**(3), (2008), 243-281. DOI:10.1177/0734904108089485.
- [32] Horrocks, A. R. – “Flame retardant challenges for textiles and fibres: New chemistry versus innovatory solutions”. *Polymer Degradation and Stability*. **96**(3), (2011), 377-392. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.
- [33] Bajaj, P.; Agrawal, A. K.; Dhand, A.; Kasturia, N. e Hansraj – “Flame Retardation of Acrylic Fibers: An Overview”. *Journal of Macromolecular Science*. **40**(4), (2000), 309-337. DOI: 10.1081/MC-100102400.
- [34] Tsafack, M. J.; Grützmacher, J. L. – “Plasma-induced graft-polymerization of flame retardant monomers onto PAN fabrics”. *Surface & Coatings Technology*. **200**(11), (2006), 3503– 3510. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.11.030.
- [35] Bajaj, P. e Kumari, S. – “Modification of Acrylic Fibers: An Overview”. *Journal of Macromolecular Science*. **27**(2), (1987), 181-217. DOI:10.1080/07366578708081915.
- [36] Varga, K.; Noisterning, M. F.; Griesser, U. J.; Aljaž, L. e Koch, T. – “Thermal and Sorption Study of Flame-resistant Fibers”. *LB*. **89**, (2011), 50-59.
- [37] Hall, M. E.; Zhang, J. e Horrocks, A. R. – “The Flammability of Polyacrylonitrile and its Copolymers 111. Effect of Flame Retardants”. *Fire Materials*. **18**(4), (1994), 231-241. DOI:10.1002/fam.810180406.
- [38] Akovali, G. e Gundogan, G. – “Studies on Flame Retardancy of Polyacrylonitrile Fiber Treated by Flame-Retardant Monomers in Cold Plasma”. *Journal of Applied Polymer Science*. **41**(910), (1990), 2011-2019. DOI:10.1002/app.1990.070410907.
- [39] Nametz, R. C. – “Flame-Retarding Synthetic Textile Fibers”. *Organic Research*. **62**(3), (1970), 41-53.
- [40] Shalev, I. e Barker, R. L. – “Analysis of Heat Transfer Characteristics of Fabrics in an Open Flame Exposure”. *Textile Research Journal*. **53**(8), (1983), 475-482. DOI: 10.1177/004051758305300806.
- [41] Zhang, X. X.; Wang, X. C.; Tao, X. M. e Yick, K. L. – “Structures and Properties of Wet Spun Thermo-Regulated Polyacrylonitrile-Vinylidene Chloride Fibers”. *Textile Research Journal*. **76**(5), (2006), 351–359. DOI:10.1177/0040517506061959.

Referências Bibliográficas

- [42] Aditivos – Fundamentação teórica. Disponível em: <<http://bit.ly/2VQiQys>>. Acedido a 6 de maio 2019.
- [43] Silva, M.V.; Rodrigues, V. V.; Cardoso, E. F.; Benoliel, M. J. e Almeida, C. M. – “Retardantes de chama bromados: Éteres difenílicos polibromados (PBDEs)”. Artigo: *Acta Farmacêutica Portuguesa*. **3**(1), (2014), 67-78.
- [44] Wypych, G. – “PVC Formulary”. *ChemTec Publishing*. **1**(2), (2015), p.45-88. ISBN:9781895198843.
- [45] Grau de polimerização – Estudo. Disponível em: <<http://bit.ly/2vYti8L>>. Acedido a 20 de maio 2019.
- [46] Perkins, R. M.; Drake Jr., G. L. e Reeves, W. A. – “DTA and TGA Studies of Flame-Resistant Fabrics”. *Journal of Applied Polymer Science*. **10**(7), (1966), 1041-1066. DOI:10.1002/app.1966.070100708.
- [47] Wang, Y. X.; Wang, C. G.; Wu, J. W. e Jing, M. – “High-Temperature DSC Study of Polyacrylonitrile Precursors during Their Conversion to Carbon Fibers”. *Journal of Applied Polymer Science*. **106**(3), (2007), 1787-1792. DOI: 10.1002/app.26862.
- [48] Bourbigot, S. e Flambard, X. – “Heat Resistance and Flammability of High Performance Fibres: A Review”. *Fire Materials*. 26(4-5), (2002), 155-168. DOI: 10.1002/fam.799.

Anexo A

Todas a imagens são do SEM de bancada Phenom PRO-X.

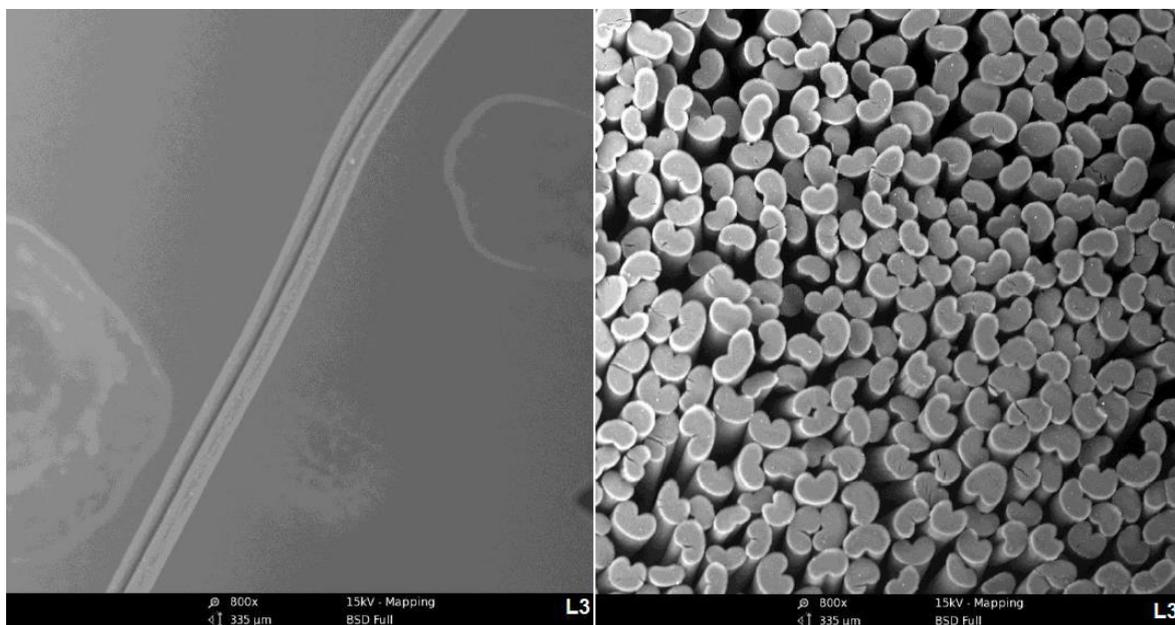


Figura Anexo A.1 – Fotografia do perfil e transversal (respectivamente) da fibra L3 por SEM Phenom PRO-X, com ampliação 800x.

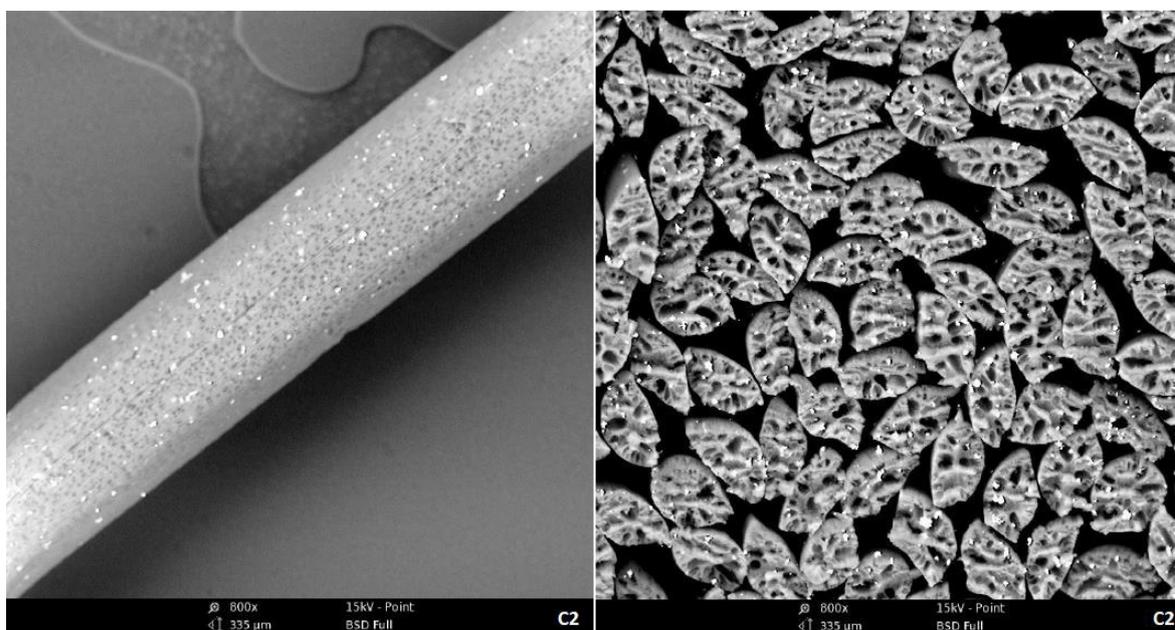


Figura Anexo A.2 – Fotografia do perfil e transversal (respectivamente) da fibra C2 por SEM Phenom PRO-X, com ampliação 800x.

Anexo A

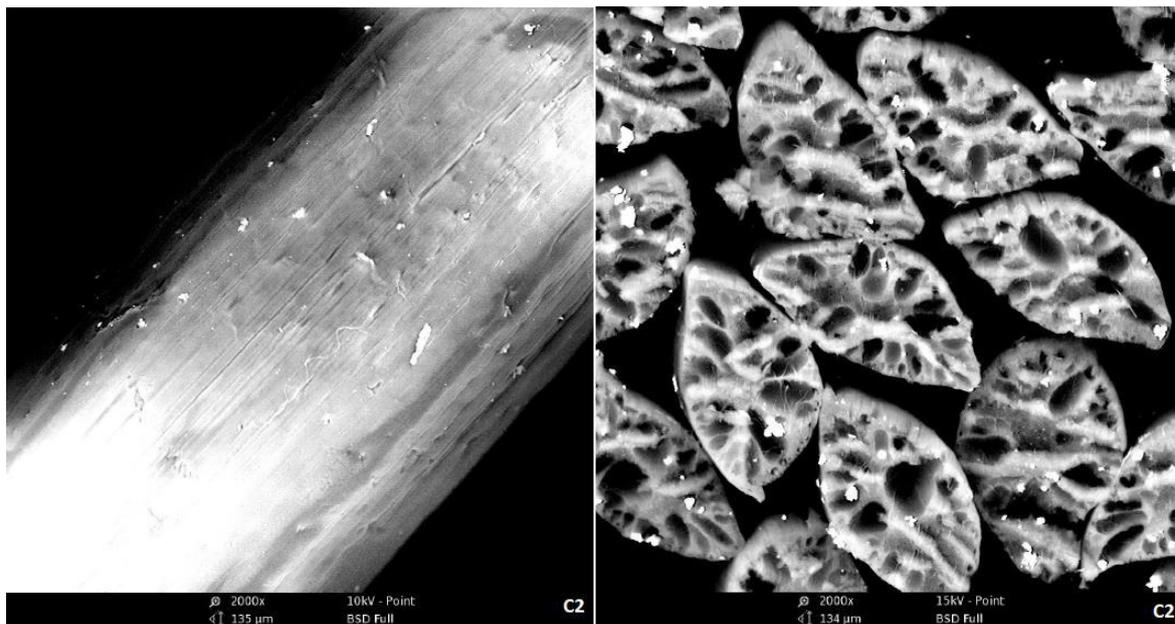


Figura Anexo A.3 – Fotografia do perfil e transversal (respectivamente) da fibra C2 por SEM Phenom PRO-X, com ampliação 2000x.

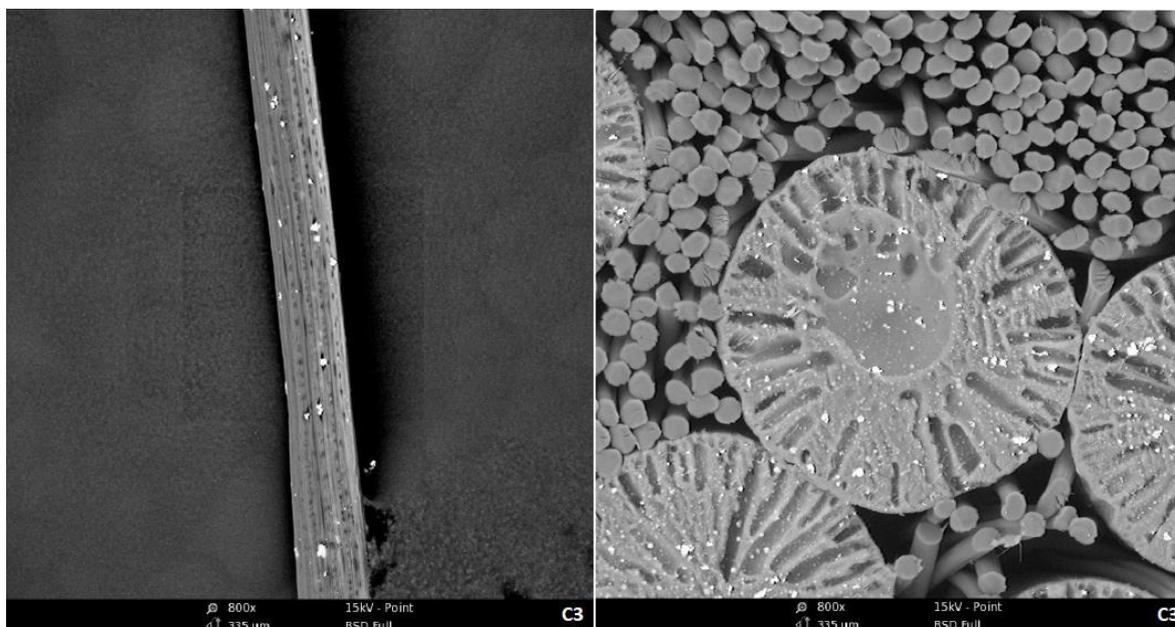


Figura Anexo A.4 – Fotografia do perfil e transversal (respectivamente) da fibra C3 por SEM Phenom PRO-X, com ampliação 800x.

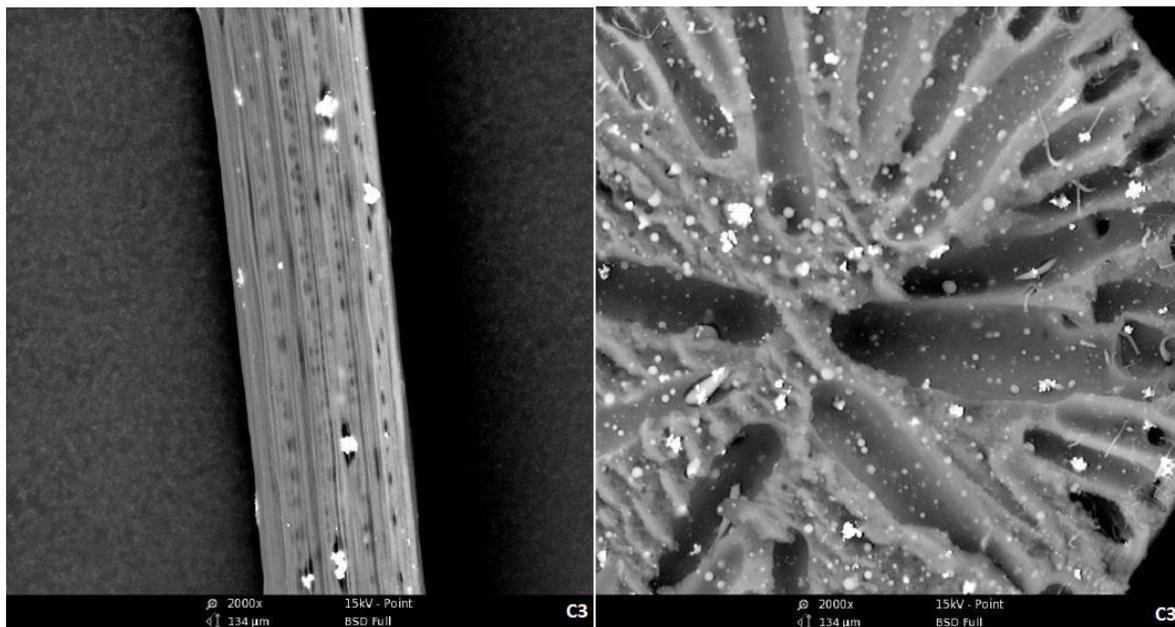


Figura Anexo A.5 – Fotografia do perfil e transversal (respectivamente) da fibra C3 por SEM Phenom PRO-X, com ampliação 2000x.

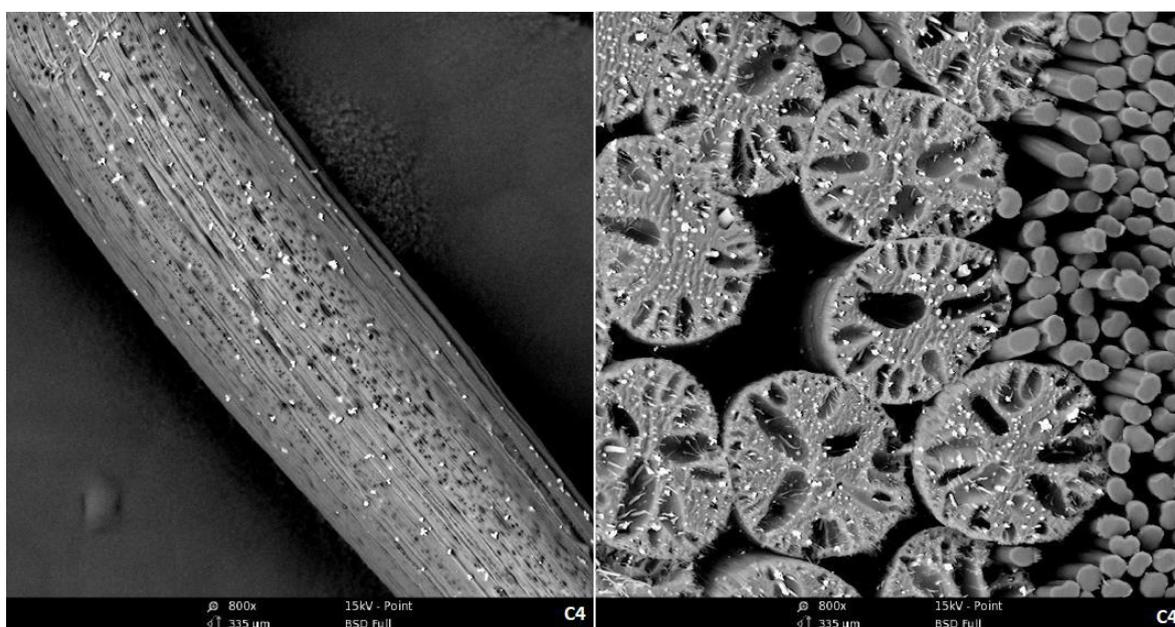


Figura Anexo A.6 – Fotografia do perfil e transversal (respectivamente) da fibra C4 por SEM Phenom PRO-X, com ampliação 800x.

Anexo A

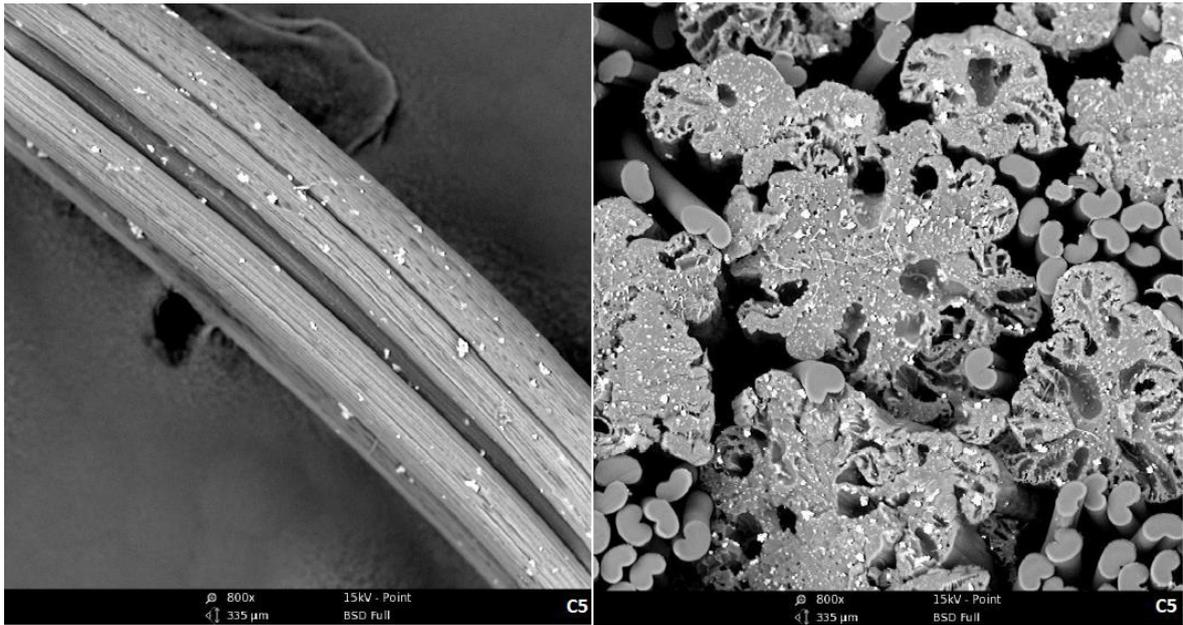


Figura Anexo A.7 – Fotografia do perfil e transversal (respectivamente) da fibra C5 por SEM Phenom PRO-X, com ampliação 800x.

Representação gráfica das leituras por DSC das fibras acrílicas retardantes de chama – C1, C2, C3, C4 e C5.

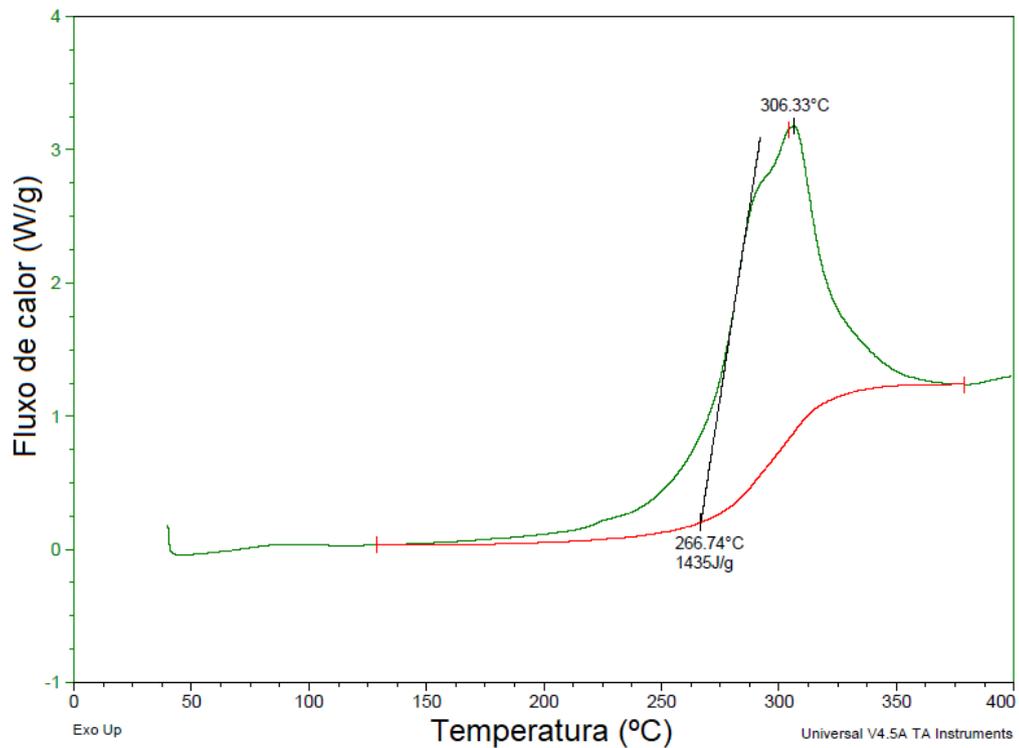


Figura Anexo A.8 – Análise gráfica das propriedades térmicas da fibra C1, por DSC Q20 da TA-Instruments.

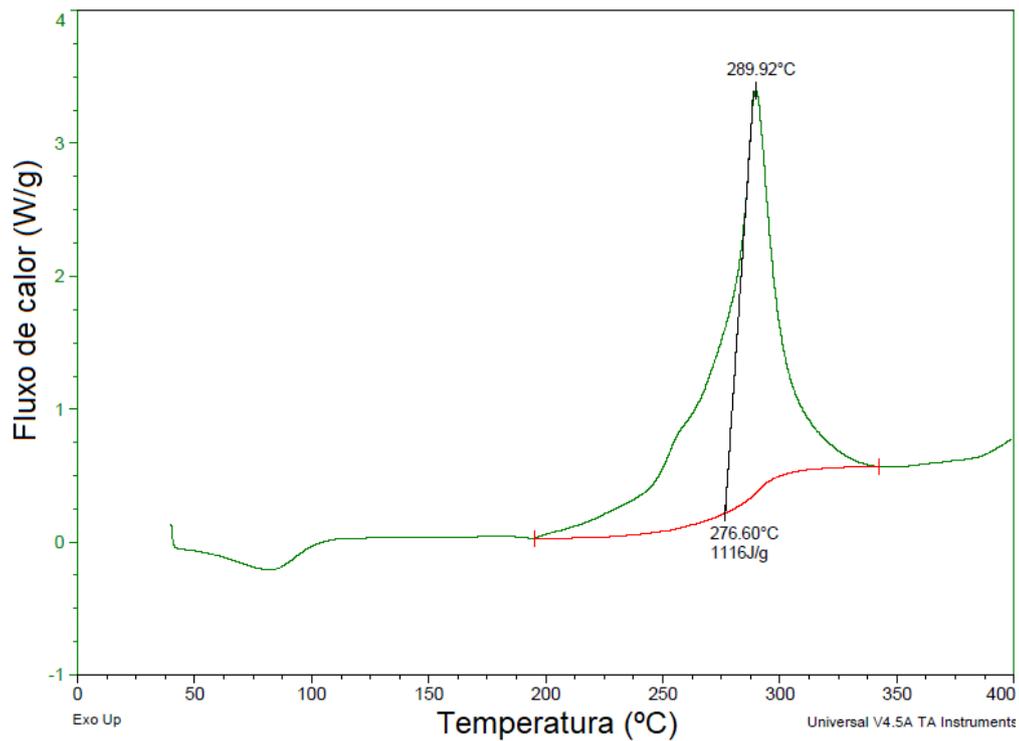


Figura Anexo A.9 – Análise gráfica das propriedades térmicas da fibra C2, por DSC Q20 da TA-Instruments.

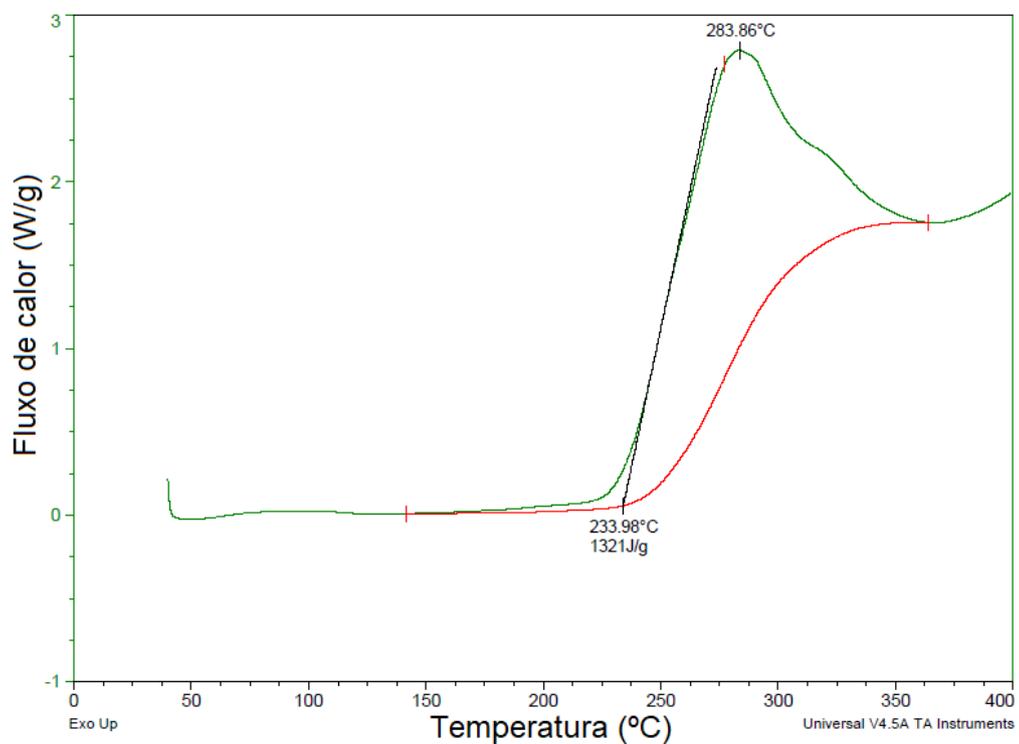


Figura Anexo A.10 – Análise gráfica das propriedades térmicas da fibra C3, por DSC Q20 da TA-Instruments.

Anexo A

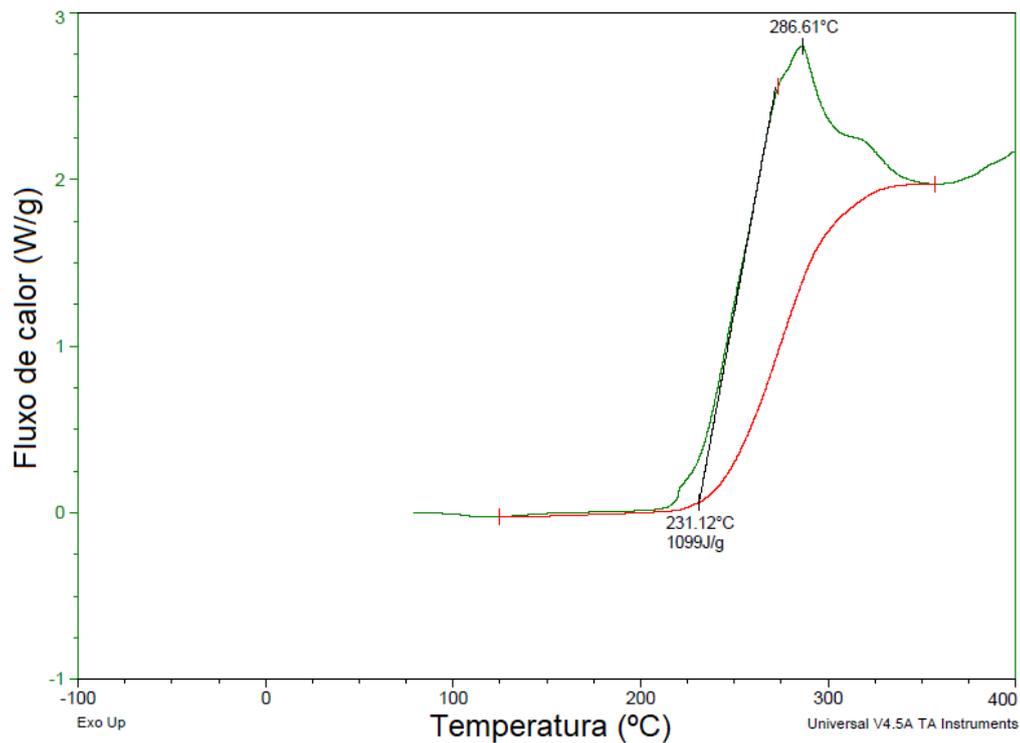


Figura Anexo A.11 – Análise gráfica das propriedades térmicas da fibra C4, por DSC Q20 da TA-Instruments.

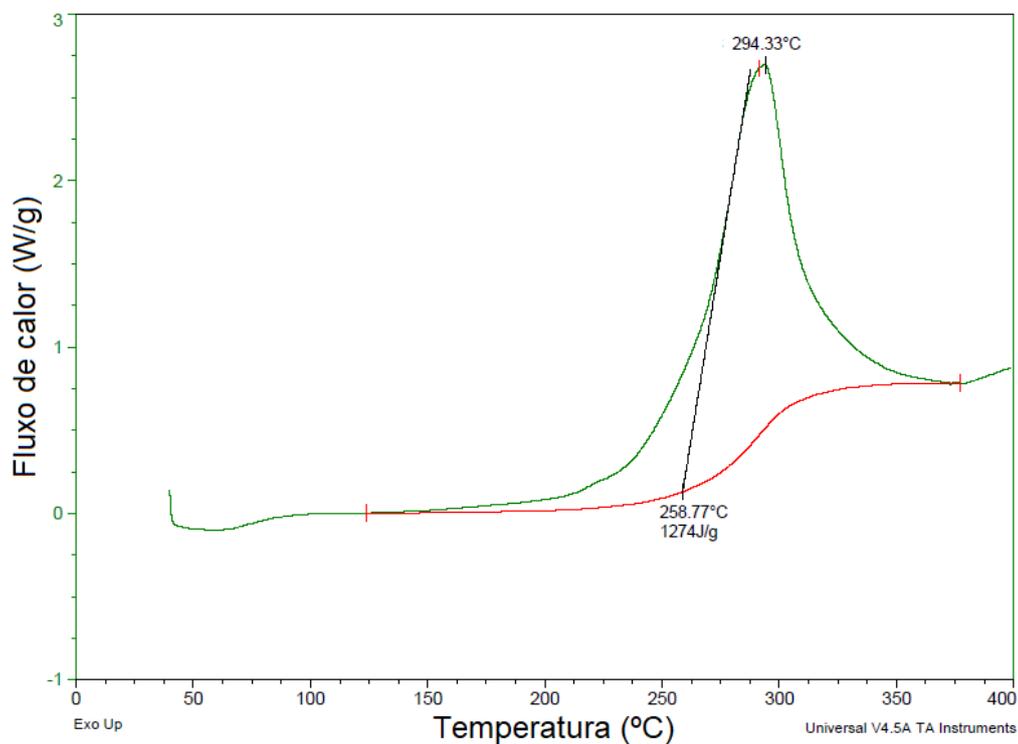


Figura Anexo A.12 – Análise gráfica das propriedades térmicas da fibra C5, por DSC Q20 da TA-Instruments.