



**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Aplicação de Calorimetria  
Diferencial de Varrimento  
(DSC) na Caracterização de  
Fibras Sintéticas**

**Teodora Cristina Pires Ferreira Leal da Silva**

Orientação: Doutor Paulo Fernando Martins de Magalhães  
Correia

Co - Orientação: Professor Doutor Peter Joseph Michael Carrott

**Mestrado em Química**

Área de Especialização: Química dos Materiais

Dissertação

Évora, 2013



# **Aplicação de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) na Caracterização de Fibras Sintéticas**

**Orientação: Doutor Paulo Fernando Martins de Magalhães Correia**

**Co-Orientação: Professor Doutor Peter Joseph Michael Carrott**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Química

Teodora Leal da Silva

Nº9555

Outubro de 2013



*Ao meu marido e  
Ao meu filho Diogo*

*“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objectivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”*

José de Alencar (1829-1877)

*“Conhecimento não é aquilo que você sabe, mas o que você faz com aquilo que você sabe.”*

Aldous Huxley (1894-1963)



## Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Administração da Fisipe, SA, por me dar a oportunidade de realizar a parte prática deste projecto e todas as facilidades que me foram permitidas.

De seguida queria agradecer ao Dr. Eng.º Paulo Correia, pela orientação, ajuda e assistência que sempre mostrou para que este trabalho decorresse da melhor forma possível e ainda pela disponibilidade na formação nas várias técnicas necessárias. Agradeço também por todas as palavras de apoio e pelo tempo despendido que dedicou a este projecto.

Ao Prof. Dr. Peter Carrott agradeço por esta oportunidade e pelo apoio e orientação que dedicou sempre que precisei e pela confiança que depositou em mim para a realização deste projecto.

Ao Chefe de Laboratório, Manuel Monteiro, bem como ao Analista Coordenador Luís Vale, pela ajuda que me foram dando ao longo da concretização do projecto e pela constante preocupação na disponibilização dos meios necessários.

Ao Eng.º Ricardo Caldas pelo interesse que sempre demonstrou pelo projecto e pela ajuda com a amostragem, assim como aos colegas da Instalação Piloto pelo auxílio que me deram.

De seguida queria agradecer a todos os meus colegas de laboratório pela boa disposição e auxílio que me deram ao longo do decorrer do projecto.

Ao meu marido, José Miguel Silva e ao meu filho, Diogo, todo o apoio e paciência que tiveram para me aturar nos momentos bons e nos menos bons, nunca me deixando desanimar e fazendo-me acreditar sempre que conseguia fazer tudo a que me propusesse.

Agradeço aos meus pais, tudo o que fizeram por mim desde sempre, tornando-me na pessoa que sou hoje com todos os valores que sempre me transmitiram.

Por último, queria agradecer à minha restante família, em especial ao meu sogro, pela ajuda que me deu e aos meus amigos que sempre estiveram presentes para me dar apoio, sempre com palavras de ânimo e de encorajamento.

A todos, o meu muito obrigado!





## Resumo

Pretendeu-se com este trabalho aplicar a técnica analítica de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) na caracterização de fibras sintéticas. Apesar de o trabalho ser focalizado em fibras acrílicas e derivados, foram estudados outros tipos de fibras, sintéticas e naturais. Este estudo foi complementado com análises em Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). Verificou-se que se conseguiu distinguir as fibras de naturezas diferentes e nalguns casos entre fibras acrílicas de origens diferentes.

Foi também desenvolvida uma técnica analítica baseada em DSC com o objectivo de monitorizar o grau de oxidação/estabilização de fibras acrílicas precursoras na primeira etapa do seu processo de conversão térmica em fibras de carbono. Esta foi complementada com análises de densidade e às suas propriedades mecânicas, bem como com ensaios de Índice de Oxigénio Limitante (LOI).

Verificou-se que, com a extensão da oxidação, aumenta a densidade, alongamento e a aromatização da fibra oxidada, diminuindo o calor libertado.

**Palavas chave:** DSC, Fibra acrílica, Fibra oxidada, Oxidação, FTIR, Densidade, LOI.



## Abstract

### “Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) for the Characterization of Synthetic Fibers”

The purpose of this work was to apply the analytical technique of Differential Scanning Calorimetry (DSC) for the characterization of synthetic fibers. Although the work is focused on acrylic fibers and derivatives, other types of synthetic fibers and some fibers of natural origin were also studied. This study was complemented with analysis by infrared spectroscopy. It was found that it was possible to distinguish between fibers of different nature and in some cases from acrylic fibers of different origins.

An analytical technique based on DSC was also developed for the purpose of monitoring the degree of oxidation / stabilization of acrylic fiber precursors in the first step of the process of thermal conversion to carbon fibers. This was complemented with analysis of the mechanical properties of the fibers and testing of Limiting Oxygen Index.

It was found that, with the extent of oxidation the density, elongation and aromatization of the oxidized fiber increased, reducing the heat release.

**Keywords:** DSC, Acrylic Fiber, Oxidized Fiber, Oxidation, FTIR, Density, LOI.



## Índice

Agradecimentos .....	i
Resumo .....	iii
Abstract .....	v
Índice .....	vii
Índice de figuras .....	ix
Índice de tabelas .....	xi
Lista de siglas e abreviaturas .....	xiii
1. Preâmbulo.....	1
2. Introdução .....	3
2.1.    FISIPE, Fibras Sintéticas, SA .....	3
2.1.1.    Modo de Produção da Fibra na Fisipe SA.....	4
2.1.2.    Fibras sintéticas acrílicas no universo das fibras têxteis .....	6
2.1.3.    História e Desenvolvimento das Fibras Acrílicas.....	10
2.2.    Fibras de Carbono e Oxidadas .....	13
2.2.1.    História e desenvolvimento .....	13
2.2.2.    Fibras oxidadas e suas aplicações .....	16
2.2.3.    Processo de Ciclização e de Desidrogenação das fibras PAN .....	18
2.3.    Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) .....	20
2.3.1.    História e Desenvolvimento .....	22
2.3.2.    Vantagens/desvantagens e aplicações do DSC.....	24
2.3.3.    Determinação da Energia de Activação a partir de Valores de DSC .....	26
2.3.4.    Determinação da Capacidade calorífica ( $C_p$ ) através de DSC .....	27
2.4.    Análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR) .....	28
3. Materiais e Métodos.....	31
3.1.    Introdução .....	31
3.2.    Materiais estudados .....	31
3.3.    Métodos de Caracterização das Amostras .....	33
3.3.1.    Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) .....	33
3.3.2.    Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR).....	37
3.3.3.    Finura, Tenacidade e Alongamento .....	39

3.3.4.	Densidade.....	41
3.3.5.	LOI (Índice de Oxigênio Limitante).....	43
4.	Resultados e Discussão.....	49
4.1.	Repetibilidade da Análise por DSC da Amostra padrão.....	49
4.2.	Alteração nas condições do método de análise por DSC .....	53
4.3.	Análise de amostras de fibras acrílicas sintéticas.....	57
4.4.	Estudo de FTIR das fibras acrílicas e naturais.....	62
4.5.	Fibra oxidada .....	67
4.5.1.	Estudo de DSC.....	68
4.5.2.	Estudo de FTIR .....	71
4.5.3.	Estudo das restantes propriedades mecânicas das fibras oxidadas .....	75
4.5.4.	Estudo do LOI.....	76
5.	Conclusões .....	79
5.1.	Estudos Futuros.....	83
6.	Bibliografia .....	85
7.	Anexos .....	89
7.1.	Resultados do Ensaio de LOI .....	91

## Índice de figuras

Figura 2.1 - Esquema do processo de fabrico da fibra acrílica. <sup>[2]</sup> .....	5
Figura 2.2 - Evolução da produção de fibras acrílicas ao longo do tempo <sup>[3]</sup> .....	6
Figura 2.3 - Classificação do tipo de fibras. <sup>[4]</sup> .....	7
Figura 2.4 - Exemplo de fibra acrílica em rama <sup>[12]</sup> .....	10
Figura 2.5 - Exemplo das etapas de oxidação de uma fibra oxidada <sup>[14]</sup> .....	16
Figura 2.6 - Modo de processo de estabilização contínuo com dois fornos e rolos separados. <sup>[15]</sup> .....	17
Figura 2.7 - Mecanismo reaccional para a degradação térmica da fibra PAN e as reacções envolvidas na ciclização das fibras PAN <sup>[18]</sup> .....	19
Figura 2.8 – Tipos de DSC: a) DSC por fluxo de calor; b) DSC por compensação de potência <sup>[21]</sup> .....	21
Figura 2.9 - Exemplo de gráfico de DSC por fluxo de calor <sup>[20]</sup> .....	23
Figura 3.1 - Aparelho de DSC .....	34
Figura 3.2 - Termograma de DSC com a representação da determinação das diferentes temperaturas obtidas. <sup>[27]</sup> .....	35
Figura 3.3 - Termograma de DSC com exemplos dos diferentes tipos de reacções possíveis de identificar <sup>[28]</sup> .....	36
Figura 3.4 - Aparelho para determinação de Finura .....	39
Figura 3.5 - Aparelho para determinação de Tenacidade e Alongamento .....	39
Figura 3.6 - Esquema de preparação da amostra para análise de Finura, Tenacidade e Alongamento.....	40
Figura 3.7 - Diagrama de funcionamento do aparelho para determinação de densidades .....	41
Figura 3.8 - Esquema de posicionamento da amostra segundo a norma adoptada <sup>[29]</sup> .....	44
Figura 3.9 - Suporte de amostras utilizado no LOI para as fibras oxidadas .....	45
Figura 4.1 - Termograma da repetibilidade da amostra padrão (FA_P) a 5°C/min em atmosfera de ar de 40°C até aos 400°C .....	50
Figura 4.2 - Termograma da amostra padrão (FA_P) com a apresentação dos tipos de cálculos efectuados para integração linear e sigmoidal a 5°C/min em atmosfera de ar de 40°C até aos 400°C.....	51

Figura 4.3 - Termograma da alteração do gás da amostra padrão (FA_P) a 5°C/min em atmosfera de ar e azoto de 40°C até 400°C .....	54
Figura 4.4 - Termograma comparativo da alteração do gás e da temperatura da rampa de aquecimento da amostra padrão (FA_P) a 5 e a 20°C/min em atmosfera de ar e azoto de 40°C até 400°C .....	55
Figura 4.5 - Termograma comparativo de todas as condições da amostra padrão (FA_P) a 5 e a 20°C/min em atmosfera de ar e azoto de 40°C até 400°C.....	55
Figura 4.6 - Termograma de comparação de diferentes fibras sintéticas acrílicas e naturais estudadas a 5°C/min em atmosfera de ar de 40°C até 400°C .....	57
Figura 4.7 - Termogramas obtidos das restantes fibras acrílicas a 5°C/min em atmosfera de ar de 40°C até 400°C.....	59
Figura 4.8 Termogramas da alteração da temperatura da rampa de aquecimento de várias amostras de fibras acrílicas sintéticas a 20°C/min em atmosfera de ar de 40°C até 400°C.....	61
Figura 4.9 – Espectro de FTIR obtido para a fibra padrão (FA_P) .....	63
Figura 4.10 – Espectro de FTIR obtido da FA_P vs. Restantes fibras acrílicas em estudo.....	65
Figura 4.11 – Espectro de Ftir de FA_P vs. Fibras Naturais em estudo.....	66
Figura 4.12 – Espectro de FTIR da FA_P vs. restantes fibras acrílicas .....	67
Figura 4.13 - Termograma obtido de um ensaio de fibra oxidada desde o precursor ate à zona mais oxidada a 5°C/min em atmosfera de ar de 40°C até 400°C .....	68
Figura 4.14 - Espectro de FTIR obtido para uma amostra oxidada com as diferentes etapas de oxidação.....	72
Figura 4.15 - Sobreposição do Precursor de fibra Oxidada (PFO) com a etapa final de oxidação .....	74
Figura 7.1 - Termograma do Ensaio 2 de Fibra oxidada a 5°C/min em atmosfera de ar de 40°C a 400°C.....	89
Figura 7.2 - Termograma do Ensaio 3 de Fibra Oxidada a 5°C/min em atmosfera de ar de 40°C a 400°C.....	90
Figura 7.3 - Termograma do ensaio 4 de Fibra Oxidada a 5°C/min em atmosfera de ar de 40°C a 400°C.....	90



## Índice de tabelas

Tabela 2.1 - Resumo das principais aplicações da técnica de DSC <sup>[24]</sup> .....	25
Tabela 3.1 - Nomenclatura das amostras de fibras acrílicas e naturais estudadas .....	32
Tabela 3.2 - Nomenclatura das fibras oxidadas estudadas.....	33
Tabela 3.3 - Equipamentos e materiais utilizados para a análise de DSC .....	36
Tabela 3.4 - Equipamentos e materiais utilizados para a análise de FTIR.....	38
Tabela 3.5 - Equipamentos utilizados para análise das propriedades mecânicas das fibras.....	40
Tabela 3.6 - Equipamentos e materiais utilizados para análise da densidade .	42
Tabela 3.7 – Equipamentos e materiais utilizados para determinação de LOI.	46
Tabela 4.1 - Análise térmica da repetibilidade da FA_P a 5°C/min em Ar de 40°C até aos 400°C.....	52
Tabela 4.2 – Análise térmica da FA_P a 5 e 20°C/min em ar e azoto de 40°C até 400°C .....	56
Tabela 4.3 - Análise térmica das fibras acrílicas e naturais em estudo a 5°C/min em atmosfera de ar de 40°C até 400°C.....	58
Tabela 4.4 - Análise térmica para as restantes fibras acrílicas analisadas em estudo a 5°C/min em Ar de 40°C até 400°C.....	60
Tabela 4.5 - Análise térmica de algumas fibras acrílicas em estudo a 20°C/min em atmosfera de ar de 40°C até 400°C.....	62
Tabela 4.6 - Resumo dos valores das principais bandas obtidas no espectro de FTIR <sup>[30,33,34,35]</sup> .....	64
Tabela 4.7 - Análise dos termogramas do Ensaio 1 de Fibra Oxidada a 5°C/min em atmosfera de ar de 40°C até 400°C.....	68
Tabela 4.8 - Análise dos Termogramas dos Ensaios 2,3 e 4 de Fibra Oxidada a 5°C/min em atmosfera de ar de 40°C a 400°C .....	70
Tabela 4.9 - Análise do espectro de FTIR obtido para o PFO. <sup>[35,8,36]</sup> .....	72
Tabela 4.10 - Resultados obtidos de Densidade, Finura, Alongamento, Tenacidade e Módulo de Young para o Ensaio 1, 2, 3 e 4 de Fibra Oxidada ..	75
Tabela 4.11 - Comparação do valor de IA vs. LOI .....	77
Tabela 7.1 - Determinação do coeficiente K.....	89
Tabela 7.2 - Valores obtidos de LOI por Amostra do Ensaio 4.....	91



## Lista de siglas e abreviaturas

DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento

LOI – Índice de Oxigénio Limitante (“Low Oxygen Index”)

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

PFC – Precursor de Fibras de Carbono

AN – Acrilonitrilo

AV – Acetato de Vinilo

PES – Poliéster

PA – Poliamida

PAN – Fibra acrílica

PP – Polipropileno

PUR – Poliuretano

AM – Acrilato de Metilo

DMF – N,N'-dimetilformamida

DTA – Análise Térmica Diferencial

PFO – Precursor de Fibra Oxidada

IA – Índice de Aromatização

$E_a$  – Energia de Activação

$C_p$  – Capacidade calorífica

DRIFT – Espectroscopia de Infravermelho de Reflectância Difusa com Transformada de Fourier

IO – Índice de Oxigénio

$T_{max}$  – Temperatura máxima

$T_{on-set}$  – Temperatura *on-set*

$\Delta H$  – Variação da entalpia específica

$\sigma$  - Desvio padrão

CV- Coeficiente de Variação

## 1. Preâmbulo

Este trabalho enquadra-se na área de Inovação e Desenvolvimento da Fisipe SA, sendo esta uma empresa produtora de fibras acrílicas há mais de 35 anos. Foi realizado no âmbito da conclusão do Mestrado em Química (Especialização em Química de Materiais) na Universidade de Évora.

Para a realização deste projecto, foram estabelecidos vários objectivos, entre os quais temos:

### 1. Estudo do método analítico de DSC e melhoria das condições do mesmo para futuras análises a fibras acrílicas.

Deu-se início ao estudo com a calibração do equipamento e teste da sua repetibilidade numa fibra acrílica (FA\_P) de modo a verificar a resposta do aparelho e a sua sensibilidade.

De seguida foram testadas algumas alterações ao método implementado na Fisipe, SA, de modo a verificar quais as condições mais adequadas a utilizar nas fibras em estudo. Foi estudado o efeito da velocidade de aquecimento da amostra, assim como o tipo de atmosfera utilizada na análise.

### 2. Aplicação da técnica analítica de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) na caracterização de fibras sintéticas.

Pretende-se com este objectivo tentar aplicar a técnica de DSC na caracterização de fibras sintéticas. Apesar de o trabalho ser focalizado em fibras acrílicas e derivados, foram estudados outros tipos de fibras sintéticas e algumas fibras de origem natural, de modo a tentar verificar se é possível identificar o tipo de fibra pelo seu termograma e os processos que ocorrem na mesma durante a análise de DSC.

Para cada fibra foram caracterizadas as transições de 1ª e 2ª ordem relevantes para a sua identificação e tecidas considerações sobre o seu possível desempenho em aplicações técnicas.

### **3. Desenvolvimento de uma técnica analítica baseada em DSC com o objectivo de estimar o grau de oxidação / estabilização de fibras acrílicas precursoras na primeira etapa do seu processo de conversão térmica em fibras de carbono.**

Foi desenvolvida uma técnica analítica em DSC com o objectivo de estimar o grau de oxidação de fibras acrílicas precursoras na primeira etapa do seu processo de versão térmica em fibras de carbono.

Habitualmente o grau de estabilização de uma fibra oxidada é determinado pela avaliação da densidade da fibra em colunas de gradiente de densidades ou em picnómetro de hélio. Estes métodos analíticos são bastante morosos e sujeitos a erros de operador que poderão afectar os resultados obtidos. Com a avaliação do calor de reacção ainda remanescente na fibra precursora após submetida a diferentes condições de oxidação na unidade piloto já existente na FISIFE, pretende-se estabelecer um índice do grau de oxidação mais objectivo e fidedigno.

### **4. Complemento dos resultados de DSC com outras técnicas de análise.**

Para além de calorimetria diferencial de varrimento (DSC), foram abordadas a determinação da densidade da fibra em picnómetro de hélio, a determinação do índice limite de oxigénio (LOI), de modo a se fazer a correlação com o índice de aromatização da fibra oxidada. Fez-se a caracterização de fibras por espectrofotometria de infravermelhos (FTIR), bem como análises das propriedades mecânicas da fibra (Finura, Tenacidade e Alongamento).

Estas técnicas serviram para completar os estudos feitos por DSC, de modo a tentar confirmar os resultados obtidos.

## 2. Introdução

Neste trabalho, pretendeu-se aplicar a técnica analítica de DSC (Calorimetria Diferencial de Varrimento) na caracterização de fibras sintéticas produzidas pela Fisipe SA. Seguidamente fez-se o enquadramento da empresa, das fibras produzidas e da sua parcela no mercado das fibras. Apresenta-se também a conversão das fibras acrílicas em fibras oxidadas e de carbono. Finalmente apresenta-se as técnicas analíticas utilizadas.

### 2.1. FISIFE, Fibras Sintéticas, SA

A Fisipe, Fibras Sintéticas de Portugal, SA é, desde 1976, um produtor europeu de fibras acrílicas sintéticas. Sediada no Lavradio, Barreiro, resultou de uma *joint-venture* entre a CUF e o grupo japonês Mitsubishi, sendo, desde início uma empresa de vocação essencialmente exportadora (actualmente 99% da produção).

Desde sempre produtora de fibras têxteis *standard*, tornou-se ao longo do tempo produtora de fibras acrílicas especiais, como sejam as fibras pré-tintas, funcionais e para aplicações técnicas.

Em Março de 2012, a empresa foi adquirida pelo grupo alemão SGL Group – The Carbon Company, um dos maiores produtores europeus de fibras de carbono. Esta aquisição decorreu da opção estratégica da Fisipe quanto à inovação e à pesquisa sistemática de novas aplicações para a fibra acrílica e às novas necessidades dos segmentos actuais, como é o caso do desenvolvimento de precursores de fibra de carbono (PFC).

Com a aquisição da Fisipe pelo Grupo SGL, este novo projecto de PFC ganhou maiores estrutura e dimensão que incluem a conversão gradual de algumas linhas de produção de fibras têxteis já existentes para a produção destas novas fibras de elevada qualidade.<sup>[1]</sup>

### 2.1.1. Modo de Produção da Fibra na FisiPE SA

O processo de produção da fibra acrílica original na FisiPE integra-se na tecnologia “wetspun” (via húmida), de origem norte-americana (também designada por tecnologia Monsanto) e é caracterizado por possuir uma grande estabilidade nos parâmetros de qualidade, grande flexibilidade e bom desempenho, em termos energéticos e ambientais.

Assim, este processo tem início com uma reacção de polimerização, em suspensão aquosa de acrilonitrilo (AN) com acetato de vinilo (AV), sob condições controladas de pH, temperatura, pressão, agitação, e diluição do meio. Após a reacção de polimerização, com conseqüente formação do polímero, ocorre o processo de lavagem, filtração, recuperação de monómeros, peletização, secagem e moagem do polímero.

De seguida, o polímero é transportado para um silo e é de seguida misturado com o solvente orgânico (a dimetilacetamida), dando origem a uma suspensão que, após desarejamento, dissolução com aquecimento e filtração, que se designa por xarope.

Como já foi referido o método do processo de produção da fibra designa-se por “wet-spinning”, onde o xarope é extrudido através de feiras que se encontram imersas num banho de coagulação que contém solvente e água. Assim o xarope, ao entrar em contacto com esta solução aquosa, coagula imediatamente formando os filamentos sólidos (fibra).

Após esta sair da cuba de coagulação, sofre uma série de processos que geralmente incluem a lavagem, estiramento, secagem, frisagem e o recozimento. São estas operações que vão dar as propriedades finais à fibra.

A Figura 2.1 exemplifica esquematicamente o processo de produção da fibra acrílica.



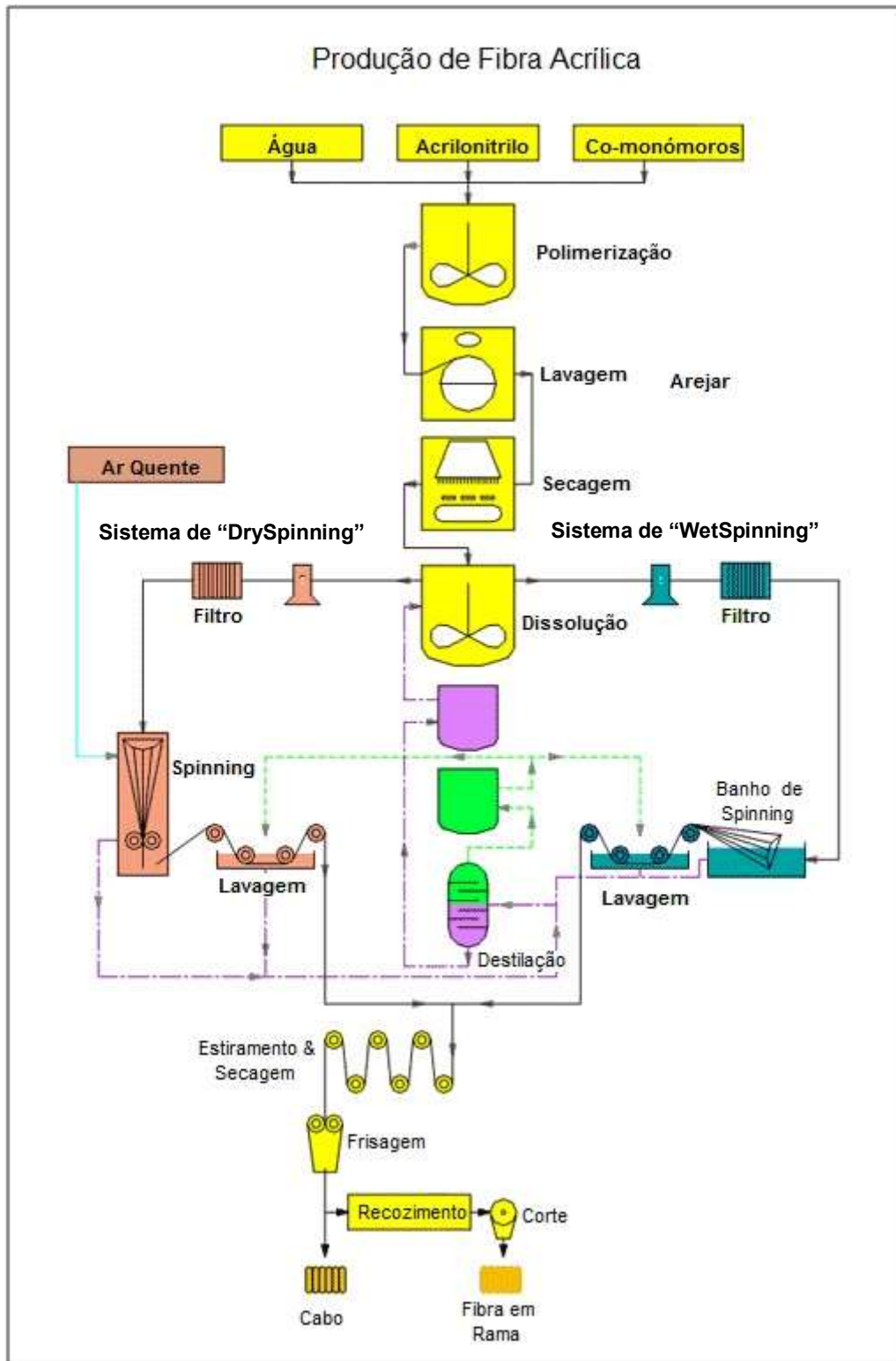


Figura 2.1 - Esquema do processo de fabrico da fibra acrílica. [2]

A Fisipe possui um domínio notável na condução do processo de produção, aliado a uma experiência acumulada ao longo de mais de trinta anos de actividade. No momento da abertura da fábrica (em 1976) a empresa vendia cerca de 12.500 Ton/ano. Actualmente produz cerca de 55.000 Ton/ano, como se pode ver pelo seguinte gráfico da Figura 2.2:

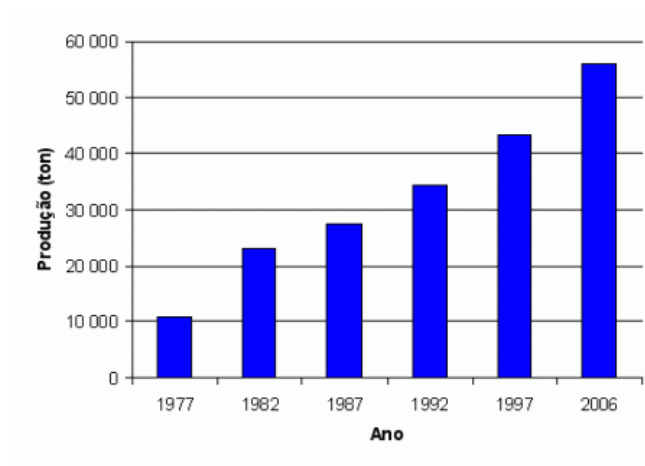


Figura 2.2 - Evolução da produção de fibras acrílicas ao longo do tempo <sup>[3]</sup>

### 2.1.2. Fibras sintéticas acrílicas no universo das fibras têxteis

As fibras têxteis podem ter várias origens, sendo geralmente esse o seu critério de classificação. Assim, as fibras podem ser classificadas em fibras naturais e fibras artificiais. Na Figura 2.3, apresenta-se um esquema representativo da classificação das fibras.

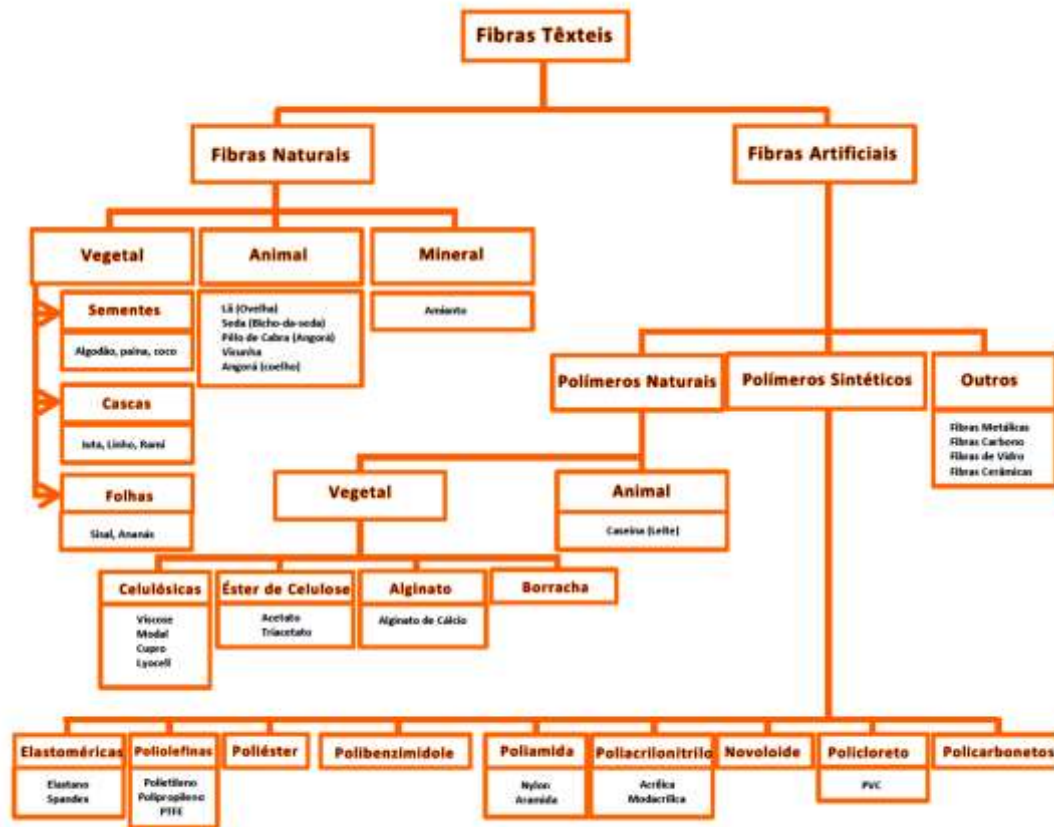


Figura 2.3 - Classificação do tipo de fibras. [4]

As fibras naturais (produzidas pela Natureza) podem ser de origem vegetal, sendo principais exemplos deste tipo o algodão, cânhamo, juta, linho e sisal, animal (por exemplo lã, caxemira, angorá, pêlos diversos e seda) e mineral (como é o caso do amianto, actualmente em desuso, devido a ser cancerígeno).

A utilização de fibras naturais em vestuário, como é o caso do algodão têm como principal vantagem o facto de não possuírem produtos químicos nem pesticidas, não provocando assim as reacções alérgicas que os produtos têxteis artificiais podem originar, principalmente na roupa da cama ou na roupa para bebé. [5]

O cânhamo é uma das fibras mais resistentes encontradas na natureza, pois é cerca de oito vezes mais resistente que o algodão, originando têxteis bastante duráveis, resistentes à luz ultravioleta, bolor, água do mar e abrasão.

O linho é a fibra vegetal mais resistente que existe, sendo uma fibra bastante macia. Como possui uma cor clara, é facilmente tingida com corantes, que não saem com a lavagem.

O bambu é uma fibra natural que cresce sem o uso de pesticidas e pode ser extrudido em fibra de celulose para ser produzido de acordo com os padrões industriais mais elevados. Possui propriedades antibacterianas, que são extremamente adaptáveis ao vestuário.<sup>[5]</sup>

Das fibras de origem animal temos a lã, que dependendo da origem do animal, pode ser mais ou menos macia. Já a seda é uma proteína natural, tal como o cabelo humano, que possui como principal propriedade o facto de não encolher.<sup>[5]</sup>

Dentro das fibras químicas, temos as artificiais e as sintéticas.<sup>[6]</sup> As fibras químicas servem como uma alternativa criada pelo Homem para suprimir as necessidades da indústria, que antes usava apenas as fibras encontradas na Natureza. Devido às suas qualidades e excelente aceitação de mercado, as fibras químicas estão a expandir cada vez mais a sua utilização com aplicações específicas, além de ampliar também o uso das fibras naturais.

Assim, inicialmente foram desenvolvidas com o objectivo de copiar e melhorar as características e propriedades das fibras naturais. No entanto, à medida que a sua produção foi crescendo, elas tornaram-se numa necessidade, principalmente porque o crescimento da população mundial passou a requerer vestuários confeccionados com rapidez e a um custo mais baixo.<sup>[7]</sup>

As fibras de origem químicas artificiais provêm da transformação de substâncias macromoleculares naturais ou artificiais ou da sua solubilização através da acção de agentes químicos. Estas podem ser obtidas a partir de celulose de várias plantas ou de proteínas de animais, sendo que o processo de produção de fibras de origem celulósicas resulta da transformação desta por acção de agentes químicos numa solução de celulose.<sup>[8]</sup> As de origem proteica possuem um processo mais complexo que implica a adição de uma enzima. As fibras mais conhecidas resultantes deste processo são a viscose, o acetato, o *lyocell* e o modal e todas elas têm como base o mesmo processo de fabrico, variando apenas no solvente utilizado e nas fases de processo.<sup>[9]</sup>

No caso das fibras de origem química sintéticas, estas podem ser de origem orgânica (derivadas do petróleo) e inorgânica. <sup>[6]</sup>

As fibras produzidas pelo Homem são fabricadas a partir de um polímero sintético que é dissolvido num solvente apropriado (originando uma solução) ou fundido. A partir do polímero em solução, fabrica-se um filamento por passagem forçada do líquido através da fieira, e da solidificação do material, designando-se este processo por extrusão. <sup>[8]</sup>

Deste processo de fabrico, resulta principalmente o poliéster (PES), a poliamida (PA) (como é o caso do *nylon* e aramidias), o acrílico (PAN), o polipropileno (PP), o poliuretano (PUR) (elastano). <sup>[10]</sup>

O poliéster (PES) é um polímero sintético que contém na sua cadeia principal o grupo funcional éster. Conforme a sua estrutura química, este pode ser termoplástico ou termoendurecível, sendo que na sua maioria são termoplásticos.

A poliamida é um polímero termoplástico composto por amidas como monómeros ligadas através de ligações peptídicas. Os mais conhecidos deste tipo são o *nylon* (que surgiu como substituinte da seda natural) e as aramidias. Estas últimas tratam-se de fibras sintéticas resistentes ao fogo e à tracção mecânica, tendo como principais aplicações o vestuário resistente à chama e aplicações aeronáuticas e militares e comercializadas como Kevlar®, Nomex® e Twaron®.

O termo acrílico (PAN) refere-se especificamente a uma fibra que é constituída por pelo menos 85% de acrilonitrilo (AN) (m/m) e resulta de um processo de polimerização, onde os principais co-monómeros são o acetato de vinilo (AV) ou o acrilato de metilo (AM). Outros exemplos de monómeros possíveis de ser utilizados seriam o ácido itacónico, o ácido acrílico, o ácido metacrílico e a acrilamida. Este tipo de fibra trata-se uma fibra termoplástica, ou seja, torna-se fluida a uma determinada temperatura, permitindo a sua moldagem, com uma estrutura amorfa e com boa resistência a bastantes solventes. É bastante utilizada na indústria têxtil, assemelhando-se com o algodão artificial. <sup>[11]</sup> Na Figura 2.4 encontra-se um exemplo de uma fibra acrílica em rama.



Figura 2.4 - Exemplo de fibra acrílica em rama <sup>[12]</sup>

Um outro tipo de fibra acrílica é a fibra modacrílica, que é bastante semelhante com a fibra PAN alterando apenas a composição do co-polímero e são adicionados outros tipos de monómeros à sua estrutura, sendo que no total tem de ter entre 35 e 85% de acrilonitrilo. Este tipo de fibra possui também uma elevada resistência ao fogo.

O polipropileno (PP) é um polímero reciclável termoplástico derivado do propeno (ou propileno) e possui propriedades muito semelhantes às do polietileno (PE), é utilizado principalmente no interior de automóveis.

Por último, o poliuretano (PUR) é um polímero que possui uma cadeia de unidades orgânicas ligadas através de ligações uretânicas, sendo inicialmente um substituto da borracha. Tem uma vasta utilização em espumas rígidas e flexíveis, em fibras e em adesivos de alto desempenho.

### 2.1.3. História e Desenvolvimento das Fibras Acrílicas

A primeira síntese de acrilonitrilo e poli(acrilonitrilo) (PAN) data de 1893 por Moureu. Este descreveu dois métodos de síntese de acrilonitrilo, e um ano mais tarde, a polimerização de acrilonitrilo. No entanto, esta descoberta não teve grande impacto, uma vez que não descrevia os solventes utilizados e o polímero decompunha-se antes de atingir o ponto de fusão. <sup>[11]</sup>

O primeiro avanço no desenvolvimento dos solventes utilizados chegou um pouco antes da Segunda Guerra Mundial na Alemanha onde Rein de I.G. Farbenindustrie teve sucesso na extrusão de fibras a partir de uma solução de polímero numa solução aquosa de compostos de amónio quaternário, como o cloreto de peritónio benzílico, ou de sais metálicos, tais como o brometo de lítio, o tiocianato de sódio e o perclorato de alumínio.

No entanto, o primeiro interesse na síntese de polímeros de acrilonitrilo não era para o uso em fibras sintéticas, mas sim na utilização para borracha sintética. Em 1937, I.G. Farbenindustrie divulgou a sua primeira borracha de acrilonitrilo-butadieno.

No entanto, a empresa DuPont mudou esta situação ao desenvolver a primeira fibra acrílica comercial. Isto aconteceu um pouco depois de, simultaneamente, DuPont e I.G. Farbenindustrie divulgarem solventes adequados para a extrusão de fibras de acrilonitrilo em 1942. Baseado nesta descoberta, a DuPont conseguiu desenvolver um processo comercial para a produção de fibras acrílicas. Este método consistia na extrusão a seco (“dryspinning”) utilizando como solvente a N,N'- dimetilformamida (DMF). Em 1944, o produto final foi designado por Orlon. Pouco tempo depois, a empresa Chemstrand (que mais tarde passou a ser Monsanto Fibersand Intermediates Company) introduziu o Acrilan, a Süddeutsche Chemiefaser (Hoechst) introduziu o Dolan, e a Bayer introduziu o Dralon. A partir desse momento, a evolução desta indústria nascente ocorreu rapidamente.

Os principais problemas técnicos foram resolvidos por essas empresas para manter em vigor os seus esforços comerciais. As dificuldades de tingimento foram ultrapassadas através do desenvolvimento de corantes catiónicos e da alteração da morfologia da fibra com co-monomeros, tais como acrilato de metilo (AM) e acetato de vinilo (AV).

A indústria de fibra acrílica atingiu um crescimento espectacular em 1950 com pelo menos 18 empresas a incorporar produtos de fibra acrílica durante esse período. A Europa teve consideráveis produtores, tais como I.G. Farbenindustrie, Bayer e Hoechst, na Alemanha, Courtaulds, na Inglaterra, Rhone-Poulenc, na França, e a Montefibre e Snia Viscosa, na Itália. Em 1957, a maior parte da fibra acrílica foi produzida na forma de rama. Os processos de produção de cabo foram muito mais caros do que a rama. Além disso, os mercados de reposição de lã e algodão favoreceram a rama. Em 1960, a DuPont produziu uma fibra acrílica de dois componentes, que foi projectada para tentar simular as características desejáveis da lã. Estas fibras bicomponentes foram concebidas para ter um frisado helicoidal natural, quer através da incorporação lado a lado de polímeros de diferentes pontos de fusão e níveis de encolhimento, ou, no caso dos assim chamados bicomponentes de



frisado reversível de água, onde um dos componentes era mais hidrófilo do que o outro. A absorção de humidade diferencial entre os dois componentes provocava uma expansão diferencial, gerando o frisado.<sup>[11]</sup>

Entre 1960 e 1970, o consumo de fibra acrílica continuou o seu rápido crescimento, com um aumento de 19% no consumo mundial. A fibra acrílica encontrou uma ampla utilização como uma fibra de substituição da lã em tapetes, artigos de decoração, e produtos de vestuário de malha. O mercado mundial, reivindicado por fibras acrílicas e de poliéster, aumentou acentuadamente durante este período, principalmente à custa da redução do mercado de lã e *nylon*.<sup>[11]</sup>

O maior desenvolvimento nos anos 1970 e 1980 foi devido ao rápido aumento da capacidade de produção mundial em relação ao consumo total mundial. Durante os anos 70, houve um rápido crescimento no Japão, Europa Oriental, e nos países em desenvolvimento.

Na sequência desse crescimento da capacidade de produção a nível mundial, no início de 1970 ocorreu o declínio do consumo de fibras sintéticas em geral. Antes deste tempo, o maior crescimento no consumo de fibra sintética foi nos países industrializados. Este foi provocado pelos baixos custos das matérias-primas, a melhoria geral no rendimento *per capita* e o rápido desenvolvimento de novas aplicações importantes, tais como os produtos sintéticos de fácil limpeza e a utilização de fibras de *nylon* e acrílicas em tapetes. No entanto, a economia mundial mudou esta situação favorável, começando com a crise do petróleo, em meados dos anos 70, os custos das matérias-primas e de energia aumentaram muito e a economia mundial entrou numa recessão, que persistiu até a década de 80. O consumo de fibra acrílica foi mais afectado do que do *nylon* e do poliéster. O factor mais importante para esse declínio foi, provavelmente, o amadurecimento do mercado de reposição de lã.<sup>[11]</sup>

Um outro factor que contribui para a estabilização do crescimento do consumo acrílico é o facto das fibras acrílicas serem amplamente utilizadas em aplicações domésticas para mobiliário e decoração.<sup>[11]</sup>



## 2.2. Fibras de Carbono e Oxidadas

Um mercado actualmente em crescimento para as fibras acrílicas é a sua utilização como precursores de fibras oxidadas e de carbono. Na secção seguinte, faz-se uma ressalva histórica dos desenvolvimentos realizados neste campo.

### 2.2.1. História e desenvolvimento

Há cerca de 30 anos, as fibras de carbono foram consideradas como um dos materiais mais promissores para incorporação em compósitos. Muito embora a fibra de carbono não pudesse ser então referida como uma fibra recente, só então se lhe reconhecia valor como um material de reforço de grande utilidade.

De facto, Thomas Alva Edison, ao desenvolver, em 1877, a lâmpada eléctrica de incandescência, patenteou em 1890 o uso de fibras de carbono como material apropriado para o respectivo filamento.

Essa escolha resultava de um longo processo experimental. Durante 15 meses, Edison e os seus colaboradores construíram no laboratório um novo tipo de gerador. Procuraram materiais adequados para o filamento incandescente e incorporaram-nos num globo de vidro sob alto vácuo. Para descobrirem o material mais adequado para o filamento, viriam a ensaiar mais de 1600 materiais diferentes desde papel e tecido a cascas de coco, cortiça e bambu. No dia 21 de Outubro de 1879, Edison teve a ideia de carbonizar um fio de algodão, que brilhou no vácuo durante cerca de metade desse dia. O filamento foi depois substituído por uma fibra de um cartão corrente no mercado, que brilhou durante 170 horas, concedendo perspectivas a este equipamento de iluminação.<sup>[13]</sup>

Em 1889, Hughes e Chambers patentearam um modo de produção de filamentos de carbono a partir de uma mistura de metano e hidrogénio pirolisada num cadinho de ferro, originando filamentos de carbono do tipo capilar. Esta solução que não se mostraria economicamente atractiva. Mais

tarde, em 1909, Whitney melhorou este processo produzindo um filamento com um núcleo de carbono impuro rodeado por uma camada externa de carbono pirolítico que, aquecido num forno eléctrico tubular de carbono a temperaturas entre os 2300 e 3700°C, assumiu uma estrutura mais grafitosa, permitindo melhorar as suas propriedades eléctricas. No entanto, a fibra continuou muito fraca e quebradiça. <sup>[13]</sup>

O período de desenvolvimento de fibras de carbono para as lâmpadas de incandescência terminaria nos primeiros anos do século XX, com a introdução de filamentos metálicos e, em definitivo, com o uso do tungsténio.

Já fora dessa aplicação histórica, o estudo do comportamento das fibras artificiais quando aquecidas veio levantar, novamente, a possibilidade de obtenção de fibras de carbono com comportamentos inesperados e promissores. Assim, em 1950, R. C. Houtz aqueceu uma fibra de poliacrilonitrilo (PAN) feita pela DuPont, comercialmente designada por “Orlon” durante 16-20h ao ar a 200°C e verificou que esta sofreu uma série de alterações de cor desde branco, amarelo, castanho até preto. <sup>[13]</sup>

Esta fibra mostrou-se não inflamável, mesmo quando exposta à chama nua do bico de Bunsen. Embora, nesses ensaios, a fibra incandescesse e perdesse cerca de 30% em peso, não derreteu nem se deformou. Este tipo de fibra foi o primeiro exemplo de uma “fibra PAN oxidada” (FO). O comportamento encontrado foi tão surpreendente e de tão difícil crédito, que decorreu uma década até que tal descoberta adquirisse algum significado comercial. <sup>[13]</sup>

Durante os anos 50, nos Estados Unidos, o desenvolvimento do programa espacial e o forte apoio concedido pelas agências governamentais determinou um maior esforço para a produção de fibras de carbono que demonstrassem propriedades mecânicas incomparavelmente superiores que as manifestadas em desenvolvimentos anteriores e que pudessem ser produzidas a partir de *rayon* (fibra sintética de celulose regenerada) e outros precursores.

Em 1959, a National Carbon Company (uma divisão da Union Carbide) introduziu um tecido de carbono obtido por carbonização de um tecido de *rayon*, seguido depois, em 1960 por feltros, ramas e tops e no ano seguinte através do desenvolvimento de fio. Quanto a este, existem três formas básicas

de apresentação, geralmente designadas como carbonáceas, carbono e grafite.<sup>[13]</sup>

A empresa H.I. Thompson Fiberglass Company (mais tarde designada de Hitco) também se mostrou activa neste campo e D. W. Gibson e G. B. Langlois divulgaram o seu método de produção de fibra de carbono, iniciando-o com um suficiente aquecimento das fibras através de um tubo cerâmico numa atmosfera inerte de azoto, até se tornar em condutor eléctrico. Em seguida, foi enrolado em volta de um par de rolos de eléctrodos de grafite por meio do qual foi passada uma corrente eléctrica para aquecer a fibra. Uma vez que a fibra se tornou electricamente condutora, deixou de haver necessidade de a pré-aquecer, uma vez que tal foi conseguido através da emissão de radiação directa a partir da passagem inferior de fibras electricamente condutoras. O tratamento térmico final foi conseguido através da passagem ao longo de um segundo par de eléctrodos de grafite condutores.<sup>[13]</sup>

W. T. Soltis descreveu uma técnica de conversão térmica de um material celulósico, tal como o algodão, *rayon*, cânhamo ou linho como um processo de duas fases que na ausência de oxigénio originava um têxtil de carbono, que era electricamente condutor, sendo este processo posteriormente comercializado pela Union Carbide.<sup>[13]</sup>

C.E. Ford e C. V. Mitchell da Union Carbide patentearam um melhoramento do processo que podia ser usado em monofilamentos de *rayon*, fios celulósicos ou num material têxtil de *rayon* pré-tecido. Este produto era altamente flexível, quando comparado com os filamentos de lâmpadas comerciais, produzidos através do método de Edison ou de Whitney, e em parte foi devido às secções transversais menores (5-25  $\mu\text{m}$  de diâmetro), quando comparadas com as dos filamentos da lâmpada eléctrica (20-500  $\mu\text{m}$ ). Este produto possuía uma elevada resistência à tensão e uma forma mais gráfica, originando uma menor resistência específica.<sup>[13]</sup>

No Japão, 1959 e 1962 são as primeiras datas de patentes de fibras de carbono obtidas a partir de precursores PAN por Shindo e a sua equipa no Industrial Research Institute em Osaka.<sup>[13]</sup>

## 2.2.2. Fibras oxidadas e suas aplicações

As fibras oxidadas são um dos produtos intermediários obtidos durante a produção de fibras de carbono. Resultam de uma etapa de estabilização oxidativa da fibra acrílica em transformação. Na figura 2.5. encontra-se um exemplo de uma fibra oxidada nas diferentes fases de oxidação.



Figura 2.5 - Exemplo das etapas de oxidação de uma fibra oxidada <sup>[14]</sup>

As suas principais aplicações podem ser:

- Sistemas vedantes;
- Precursor de fibra de carbono;
- Mobiliário;
- Vestuário de protecção;
- Indústria automóvel e aeronáutica: <sup>[11]</sup><sup>[14]</sup>

Assim o precursor, numa primeira fase, é estabilizado numa atmosfera de ar e a fibra é passada através de uma série de zonas de ar quente, que aumentam gradualmente a temperatura. O ar quente a cerca de 200-

300°C, aquece a fibra e fornece o oxigénio para a reacção ocorrer, para além de remover os componentes de gases de extracção e o calor da reacção exotérmica da fibra. É nesta fase que se dá a reacção de ciclização do grupo nitrilo e a reacção de oxidação, obtendo-se uma fibra com propriedades retardantes ao fogo.

No entanto, uma das maiores limitações das aplicações das fibras oxidadas é que apenas pode ser utilizada na cor preta. Para protecção contra o calor intenso, quando comparada com as fibras têxteis convencionais de protecção contra o fogo, as fibras oxidadas apresentam uma protecção muito superior, uma vez que consegue manter uma barreira contra chamas a 900°C durante mais de 5 minutos. Para além da sua baixa inflamabilidade, é um condutor térmico excepcionalmente fraco. <sup>[11]</sup>

O grau de oxidação da fibra é dado pelo número de passagens nos fornos de oxidação e pelo tempo de residência em cada um deles. Na Figura 2.6. apresenta-se um exemplo de um esquema da disposição dos fornos e de como é feita a passagem da fibra nos mesmos.

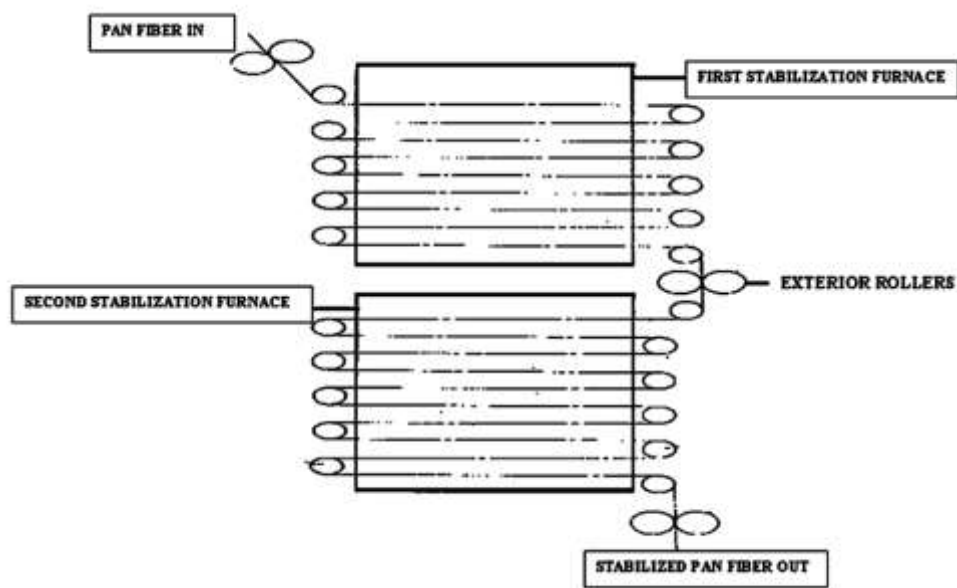


Figura 2.6 - Modo de processo de estabilização contínua com dois fornos e rolos separados. <sup>[15]</sup>

Existem vários métodos para a avaliação do grau de oxidação para estabelecer as condições ideais para a estabilização e que são:

- Determinação do LOI (índice de oxigénio limitante);
- Determinação da densidade da fibra oxidada;
- Determinação da humidade da fibra oxidada;
- Determinação do DSC da fibra oxidada.
- Determinação do índice de aromatização da fibra oxidada. <sup>[13]</sup>

No âmbito do tema deste trabalho, foram utilizados quase todos estes métodos para a determinação do grau de oxidação da fibra oxidada, como se pode verificar posteriormente.

Seguidamente desenvolve-se em detalhe a química do processo de conversão de precursores em fibras oxidadas.

### **2.2.3. Processo de Ciclização e de Desidrogenação das fibras PAN**

Um passo bastante importante na produção de fibra oxidada a partir de fibra PAN consiste no aquecimento do precursor a 200-300°C em atmosfera de oxigénio, sendo este processo designado de estabilização. Este processo leva à formação de um polímero em escada característico da fibra estabilizada. Os passos da reacção envolvidos na formação das fibras PAN estabilizadas têm sido estudados e confirmados por diversos autores, como é o caso de Fitzer <sup>[16]</sup> e Jain. <sup>[17]</sup>

Existe um mecanismo reaccional sugerido para a degradação térmica da fibra PAN, com a formação das estruturas bi-dimensionais através da condensação de produtos de ciclização, como se pode ver na Figura 2.7.



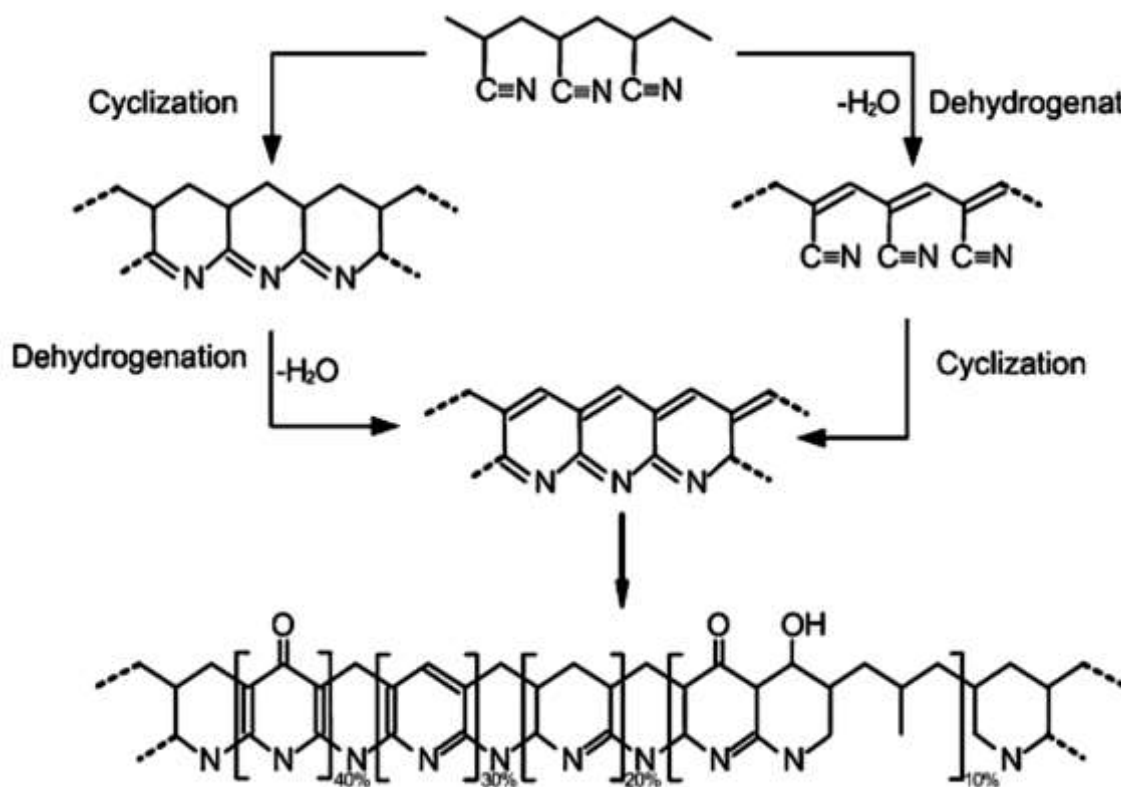


Figura 2.7 - Mecanismo reaccional para a degradação térmica da fibra PAN e as reacções envolvidas na ciclização das fibras PAN<sup>[18]</sup>

O processo de ciclização para fibras PAN (baseadas em homopolímeros) ocorre devido à presença de um grupo com radical livre na fase de iniciação, seguido de reacções oxidativas.

A ciclização dos grupos nitrilo pendentes da PAN que originam uma estrutura do tipo poliamina parece ser bem aceite como a reacção principal durante a estabilização. A presença de grupos polares C=O, OH e COOH na cadeia, provenientes do co-monomómero, facilita a iniciação do processo de ciclização através de um ataque nucleófilo e acelera as subsequentes reacções de encerramento de anéis oxidativos.

Assim, o tempo de reacção para o processo de estabilização é reduzido, permitindo algumas poupanças consideráveis de custos de produção.

Como se pode ver pela figura 2.7, ocorrem três passos reaccionais, que são:

1. Ciclização dos grupos nitrilos pendentes, originando estruturas do tipo escada.
2. Formação de sistemas de electrões conjugados através de reacções de desidrogenação ao longo do esqueleto do polímero e nas estruturas dos anéis condensados.
3. Reacções de oxidação, resultando na formação de grupos funcionais carbonilo e hidroxilo.

Uma vez que o processo de estabilização em polímeros atácticos leva a ciclizações e desidrogenações parciais, são esperadas uma série de unidades de estruturas olefínicas e alifáticas nos anéis aromáticos e não aromáticos com heterótomos.

A detecção do pico exotérmico do termograma de DSC na zona dos 200-350°C pode ser associada a polimerização do grupo nitrilo da fibra PAN, ou seja, corresponde ao fenómeno de oxidação/estabilização ou desidrogenação/ciclização. Durante a subsequente carbonização em atmosfera não oxidante, os átomos de oxigénio e o azoto heterocíclico são divididos e formam-se poliaromáticos planos.<sup>[19]</sup>

### 2.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma técnica na qual é medida a diferença de energia fornecida à substância a analisar e a um material de referência, em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma evolução controlada da temperatura. Existem dois tipos de medições por DSC: a calorimetria diferencial de varrimento com compensação de potência e a calorimetria diferencial com fluxo de calor.<sup>[20]</sup>

Na Figura 2.8apresenta-se um exemplo de cada tipo de DSC:



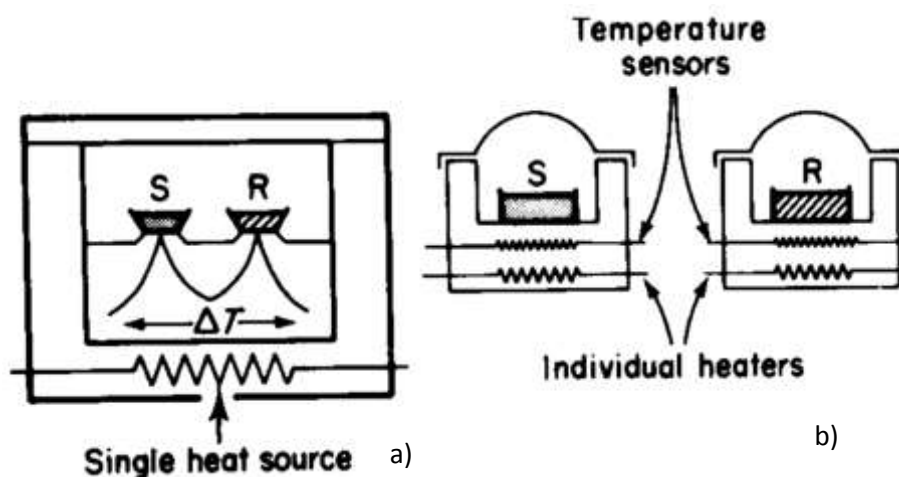


Figura 2.8– Tipos de DSC: a) DSC por fluxo de calor; b) DSC por compensação de potência <sup>[21]</sup>

O DSC por compensação de energia surgiu em 1964 como invenção da empresa Perkin-Elmer Co. Neste método, a amostra e a referência são colocados em compartimentos diferentes com fornos individuais e onde a temperatura e a energia são medidas e geradas por filamentos de platina semelhantes, actuando assim como termómetros resistentes e aquecedores. Desta técnica, obtém-se um gráfico da energia fornecida pelos aquecedores, permitindo quantificar as transformações, uma vez que a energia é proporcional à energia envolvida na reacção.

O DSC por fluxo de calor é mais semelhante com o DTA (Análise Térmica Diferencial), uma vez que também é utilizado apenas um forno. No forno os cadinhos são colocados sobre uma base de um metal altamente condutor, que geralmente é de platina, sendo as duas bases aquecidas pelo mesmo sistema de aquecimento. Assim, cada vez que a amostra reage, estabelece-se um fluxo de energia entre os cadinhos e as bases de platina. O fluxo é então medido através dos sensores de temperatura posicionados sobre cada cadinho, obtendo-se um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência. <sup>[22]</sup>

Através de DSC, é possível verificar os efeitos do calor associados a alterações físicas ou químicas na amostra, como é o caso das transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelações, inversões de estruturas cristalinas) ou reacções onde possa provocar variações de calor (desidratação, dissociação, decomposição, ou oxidação-redução). Assim, pode-se verificar a

existência de processos endotérmicos (absorção de calor) e exotérmicos (libertação de calor) através da análise por DSC.

Esta técnica permite ainda estudar transições que envolvem variações de entropia (transição de segunda ordem), como é o caso das transições vítreas que alguns polímeros podem sofrer.

### **2.3.1. História e Desenvolvimento**

As primeiras referências da Análise Térmica Diferencial surgem em 1887 e estão ligadas ao nome H. L. LeChatelier, que publicou um trabalho intitulado de “De l’action de la chaleur sur les argilles”, <sup>[23]</sup> onde descreveu um método aplicável a argilas e minerais, que mais tarde veio a dar origem à técnica da análise térmica diferencial.

Mais tarde, LeChatelier e outros investigadores (H. E. Ashley, J. W. Mellor, A. D. Holdcraft, H. Wallach, C. N. Fenner) realizaram um estudo onde observavam as modificações que ocorriam nas substâncias à medida que lhe era aplicado calor. Estas medições de temperaturas obtidas eram efectuadas com um termopar, e colocadas num gráfico cartesiano em função do tempo, obtendo-se “curvas de aquecimento”. No entanto, estas curvas de aquecimento apresentavam descontinuidades sempre que o aquecimento provocava transições de fase, ou reacções de outro tipo (decomposição, desidratação, etc.). Contudo, o método apresentava-se pouco sensível a pequenos efeitos térmicos e muito afectado pelas variações na razão linear do aquecimento existentes.

Em 1899, W. C. Roberts–Austen sugeriu a aplicação de dois termopares em vez de um, colocando um dentro da amostra e outro no interior do bloco de referência do forno, aumentando assim a sensibilidade do método para pequenas variações, que eram medidas em função do tempo ou da temperatura com a ajuda de galvanómetros sensíveis.

Assim, em 1923, H. S. Houldsworth e J. W. Cobb aplicaram o método térmico diferencial com a aplicação de dois termopares, no estudo de problemas químicos. Após este estudo, muitos outros investigadores

começaram a ocupar-se do estudo da decomposição térmica em argilas e minerais através da análise térmica diferencial. [20]

No entanto, só em 1963, é que Watson e seus colaboradores utilizaram o termo “Differential Scanning Calorimetry” (DSC) pela primeira vez para descrever a técnica instrumental desenvolvida pela Perkin Elmer Corporation. Nessa técnica, a amostra e o material de referência, são ambos mantidos à mesma temperatura através da aplicação de energia, quando eles são sujeitos a calor ou a arrefecidos a uma razão linear. Obtém-se então um registo de fluxo de calor  $dH/dt$  em  $\text{mcals}^{-1}$  como função da temperatura, como se pode ver na Figura 2.9.

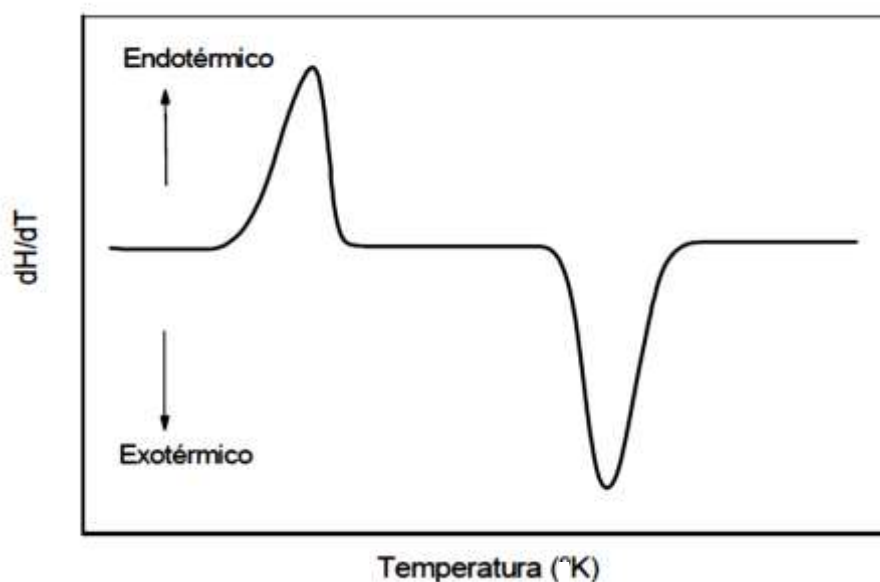


Figura 2.9 - Exemplo de gráfico de DSC por fluxo de calor [20]

Assim, o DSC surge para tentar preencher uma lacuna e evitar as dificuldades existentes no DTA ou compensá-las, criando um equipamento capaz de quantificar a energia envolvida nas reacções.

De acordo com a convenção termodinâmica, um pico endotérmico é indicado no sentido ascendente, enquanto um pico exotérmico é obtido na direcção oposta, sendo que a curva do DSC apenas se diferencia da do DTA nas unidades do eixo da ordenada.

Na convenção termoquímica os fluxos de calor têm sentido contrário. Por este motivo, nas curvas de DSC é sempre indicada a convenção utilizada.

### 2.3.2. Vantagens/desvantagens e aplicações do DSC

As principais vantagens das técnicas de DSC sobre a calorimetria clássica são:

- Rapidez nas determinações;
- Pouca massa de amostra;
- Amostra pode ser sólida ou líquida;
- Aplicável a processos de arrefecimento e medidas sob alta pressão;
- Permitem estudar vários tipos de reacções químicas. <sup>[20]</sup>

As principais desvantagens são:

- Não permite separar a entalpia de reacções sobrepostas;
- Inexactidão na determinação da área do pico devido à mudança de linha de base durante a transição ou reacção. <sup>[20]</sup>

A técnica analítica do DSC é principalmente aplicada na caracterização de processos físicos e químicos. Na Tabela 2.1, apresenta-se um resumo do tipo de processos possíveis de caracterizar e o modo de reacção ocorrida:

Tabela 2.1 - Resumo das principais aplicações da técnica de DSC <sup>[24]</sup>

Tipo de processos	Tipo de reacção	Tipo de transição	
		Endotérmica	Exotérmica
Processos Físicos	Absorção		X
	Adsorção	X	
	Cristalização		X
	Fusão	X	
	Sublimação	X	
	Transição Vítreas	Alteração da linha de base	
	Transição de capacidade calorífica	Alteração da linha de base	
	Vaporização	X	
Processos Químicos	Combustão		X
	Oxidação em atmosfera gasosa		X
	Decomposição	X	X
	Desidratação	X	
	Reacção Redox	X	X
	Polimerização		X

Uma outra aplicação para a técnica analítica do DSC é a determinação do índice de aromatização de uma fibra oxidada. A estabilização de uma estrutura PAN pode ser atingida através da conversão de uma estrutura de cadeia aberta em cadeia fechada (estrutura aromatizada). A sua aromaticidade pode ser analisada através de difracção de Raios-X ou através de DSC, surgindo então o termo índice de aromatização (IA). No caso da difracção de Raios-X, é dado pela equação 2.1: <sup>[25]</sup>

$$IA = \frac{I_A}{I_A + I_P} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Onde,

IA – Índice de aromatização

I<sub>A</sub> – Intensidade da difracção produzida por estruturas aromatizadas

I<sub>P</sub> - Intensidade da difracção produzida por estruturas com fase amorfa.

O índice de aromatização segundo a técnica de DSC é dado através da equação 2.2:

$$AI = \frac{\Delta H_{PFO} - \Delta H_{FOX\_Zx}}{\Delta H_{FOX\_Zx}} \times 100\% \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Onde,

IA- Índice de Aromatização

$\Delta H_{PFO}$  – Entalpia de PFO

$\Delta H_{FOX\_Zx}$  – Entalpia de fibra oxidada conforme a zona de oxidação.

Verifica-se que o índice de aromatização aumenta com o aumento da extensão da oxidação e que ambos os métodos permitem obter resultados muito comparáveis. [25]

### 2.3.3. Determinação da Energia de Activação a partir de Valores de DSC

A técnica analítica de DSC é utilizada para medir o fluxo de calor de uma mostra, tal como se encontra exposta a um perfil térmico controlado. Esta técnica permite determinar tantas informações qualitativas assim como quantitativas da amostra e também a cinética da reacção ocorrida durante o processo.

A energia de activação ( $E_a$ ) pode ser dada através do método de Kissinger pela equação 2.3. [26]

$$-\frac{\Delta E_a}{R} = \frac{d \ln\left(\frac{\theta}{T_d^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_d}\right)} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Onde,

$\Delta E_a$  – Energia de activação aparente

$\Theta$  – Taxa de elevação da temperatura (taxa de aquecimento)

$T_d$  – temperatura máxima do pico exotérmico

R- Constante dos gases perfeitos.

A energia de activação aparente de degradação pode ser determinada através do declive de um gráfico linear de  $\ln(\Phi \cdot T_d)$  em função de  $10^3 \cdot T_d^{-1}$ . O coeficiente angular ( $m$ ) da equação da recta ( $y = mx + b$ ) pode ser relacionado como:

$$m = -\frac{E_a}{R} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

O factor pré-exponencial de Arrhenius ( $k$ ) também pode ser associado à equação da recta pela relação com o coeficiente linear  $b = \ln(AR/T_d)$  ou através da equação 2.5:

$$k = \frac{\theta E_a e^{E_a/RT_d}}{RT_d^2} \times (s^{-1}) \quad (\text{Eq. 2.5})$$

#### 2.3.4. Determinação da Capacidade calorífica ( $C_p$ ) através de DSC

A capacidade calorífica ( $C_p$ ) consiste no quociente entre a quantidade de calor fornecido a uma amostra e a correspondente variação de temperatura. De modo a ser obter resultados fiáveis, são geralmente realizadas três corridas: a da amostra, a linha de base e a do padrão. A linha de base é subtraída da amostra e de modo a se obter valores absolutos de fluxo de calor para a amostra. Assim a capacidade calorífica é dada pela equação 2.6. <sup>[24]</sup>

$$C_p = \frac{1}{m} \times \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{m} \times \left(\frac{\partial H / \partial t}{\partial T / \partial t}\right)_p = \frac{1}{m} \times \frac{\Delta P}{\beta} \quad (\text{Eq.2.6})$$

Onde,

$m$ - massa da amostra,

$H$ - entalpia,

$\Delta P$  – Valor absoluto do fluxo de calor para a amostra.

Esta equação deriva da utilização da definição de capacidade calorífica segundo o equilíbrio termodinâmico. No entanto, as medidas de DSC são dinâmicas, não se encontrando em equilíbrio. Por isso, a calibração é feita com um padrão com valor de capacidade calorífica conhecido, como é o caso da safira.<sup>[24]</sup>

## 2.4. Análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de Infravermelho (espectroscopia IV) é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa o infravermelho como região do espectro electromagnético, em que a região de análise é normalmente entre os 4000 e os  $400\text{cm}^{-1}$ .<sup>[13]</sup>

A espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), pode ser usada para identificar um composto ou a sua composição através de frequências de vibração, sendo que as vibrações de alongamento têm uma frequência maior que as vibrações de flexão do mesmo grupo funcional. Pode-se verificar que, quanto menor a massa do átomo e mais forte a ligação, maior a sua frequência de vibração.

No caso de preparação de amostras sólidas, existem três métodos:

- O método de Mull (de mistura);
- O método de disco ou de *Pellet* de KBr;
- O método de *DRIFT*.

Foi escolhido o método de DRIFT (*Difuse Reflectance Infrared Fourier Transform*), Espectroscopia de Infravermelho de Reflectância Difusa com Transformadas de Fourier, para as amostras em estudo, uma vez que é uma técnica de reflexão que estuda a química da superfície de um pó com uma elevada área superficial. Nesta técnica, a luz dispersa é recolhida e transmitida para o detector de Infravermelhos.



Foram ainda utilizadas outras técnicas analíticas de caracterização de fibras, que serão descritas no capítulo seguinte. Optou-se por apenas se descrever estas duas técnicas na introdução, uma vez que eram as únicas comuns a todas as amostras em estudo.



## 3. Materiais e Métodos

### 3.1. Introdução

Neste capítulo, será feita uma descrição dos materiais, das técnicas e dos equipamentos utilizados para a realização deste projecto, bem como das metodologias aplicadas.

### 3.2. Materiais estudados

As amostras estudadas neste projecto dividem-se em dois grupos:

- **O primeiro grupo** englobou fibras sintéticas de várias origens e de diferentes tipos, onde se procedeu a um estudo comparativo por DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) e de FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier).

Estas fibras foram também comparadas com fibras de origem natural e com uma fibra acrílica que consideramos como a nossa referência (FA\_P). Esta possui na sua constituição, um teor superior a 90% (m/m) de acrilonitrilo.

Sobre essa fibra de referência (FA\_P), conduziram-se dois estudos prévios: um de repetibilidade, para analisar a resposta do aparelho e um estudo de alterações de condições do método normal de análise por DSC, para verificar quais as mais adequadas para realizar as análises posteriores.

A Tabela 3.1 resume as amostras incluídas neste primeiro grupo.

Tabela 3.1 - Nomenclatura das amostras de fibras acrílicas e naturais estudadas

Nomenclatura	Amostra
FA_P	Padrão
FA1	Fibra acrílica 1
FA2	Fibra acrílica 2
FA3	Fibra acrílica 3
FA4	Fibra acrílica 4
FA5	Fibra acrílica 5
FA6	Fibra acrílica 6
FA7	Fibra acrílica 7
FA8	Fibra acrílica 8
FA9	Fibra acrílica 9
FA10	Fibra acrílica 10
FA11	Fibra acrílica 11
FA12	Fibra acrílica 12
FA13	Fibra acrílica 13
FN1	Fibra Natural 1
FN2	Fibra Natural 2
FN3	Fibra Natural 3

- **O segundo grupo** envolve amostras de fibras oxidadas, obtidas através de diferentes precursores de poliacrilonitrilo, durante as várias etapas de oxidação nos fornos localizados na Instalação Piloto da Fisipe, SA.

Sobre as amostras deste segundo grupo, foram realizadas análises de DSC, Finura, Tenacidade, Alongamento e Densidade. Para o último conjunto de amostras, estas determinações foram complementadas com análises de FTIR e LOI (Índice de Oxigénio Limitante).

A Tabela 3.2 apresenta as amostras incluídas neste segundo grupo.

Tabela 3.2 - Nomenclatura das fibras oxidadas estudadas

Nomenclatura	Amostra
PFO1	Precursor do Ensaio 1
FOX1_Z1	Fibra oxidada do Ensaio 1 retirada na Zona 1
FOX1_Z2	Fibra oxidada do Ensaio 1 retirada na Zona 2
FOX1_Z3	Fibra oxidada do Ensaio 1 retirada na Zona 3
FOX1_Z4_T1	Fibra oxidada do Ensaio 1 retirada na Zona 4 a Temperatura T1
FOX1_Z4_T2	Fibra oxidada do Ensaio 1 retirada na Zona 4 a Temperatura T2
PFO2	Precursor do Ensaio 2
FOX2_Z1	Fibra oxidada do Ensaio 2 retirada na Zona 1
FOX2_Z2	Fibra oxidada do Ensaio 2 retirada na Zona 2
FOX2_Z3	Fibra oxidada do Ensaio 2 retirada na Zona 3
FOX2_Z4_T1	Fibra oxidada do Ensaio 2 retirada na Zona 4 a Temperatura T1
FOX2_Z4_T2	Fibra oxidada do Ensaio 2 retirada na Zona 4 a Temperatura T2
PFO3	Precursor do Ensaio 3
FOX3_Z1	Fibra oxidada do Ensaio 3 retirada na Zona 1
FOX3_Z2	Fibra oxidada do Ensaio 3 retirada na Zona 2
FOX3_Z3	Fibra oxidada do Ensaio 3 retirada na Zona 3
FOX3_Z4	Fibra oxidada do Ensaio 3 retirada na Zona 4
PFO4	Precursor do Ensaio 4
FOX4_Z1	Fibra oxidada do Ensaio 4 retirada na Zona 1
FOX4_Z2	Fibra oxidada do Ensaio 4 retirada na Zona 2
FOX4_Z3	Fibra oxidada do Ensaio 4 retirada na Zona 3
FOX4_Z4	Fibra oxidada do Ensaio 4 retirada na Zona 4

### 3.3. Métodos de Caracterização das Amostras

#### 3.3.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A análise de DSC (calorimetria diferencial de varrimento) permite avaliar a variação da entalpia, em relação a uma referência, durante o processo de aquecimento ou arrefecimento de uma amostra. Para o efeito, foi utilizado um equipamento TA Instruments (DSC Q20) (Fig. 3.1). O procedimento utilizado envolve, na maioria das situações, um varrimento a 5°C/min entre 40 e 400°C em atmosfera de ar.

A Figura 3.1 mostra o aparelho utilizado para conduzir as análises descritas.



Figura 3.1 - Aparelho de DSC

Para a análise, foi utilizada uma toma de 2-3 mg de amostra, tendo sido efectuado um estudo das condições do aparelho para aperfeiçoamento do método utilizado na empresa.

Assim, foi realizada primeiramente uma calibração do aparelho com um metal raro, o índio, para verificar a respectiva resposta do aparelho. Após a calibração, foram realizadas alterações nas condições do método. No caso da rampa de temperatura, testou-se de 5°C/min e 20°C/min. No que se refere ao gás utilizado testou-se ar e azoto.

Para a determinação da variação da entalpia obtida nos termogramas, considerou-se o sentido oposto ao termodinâmico, ou seja, as reacções exotérmicas encontram-se orientadas segundo o eixo positivo das ordenadas. Os picos resultantes foram integrados através de dois métodos de integração: um considerando uma linha de base linear e outro considerando uma linha de base sigmoidal.

Através destas integrações, é ainda possível obter outros parâmetros de caracterização, como é o caso da temperatura *on-set* ( $T_{on-set}$ ) que é obtida pela intersecção das tangentes à linha de base e à curva no momento do início da transição e da temperatura máxima ( $T_{max}$ ), que corresponde à temperatura do pico máximo obtido no termograma. A Figura 3.2 representa um termograma com as temperaturas obtidas.

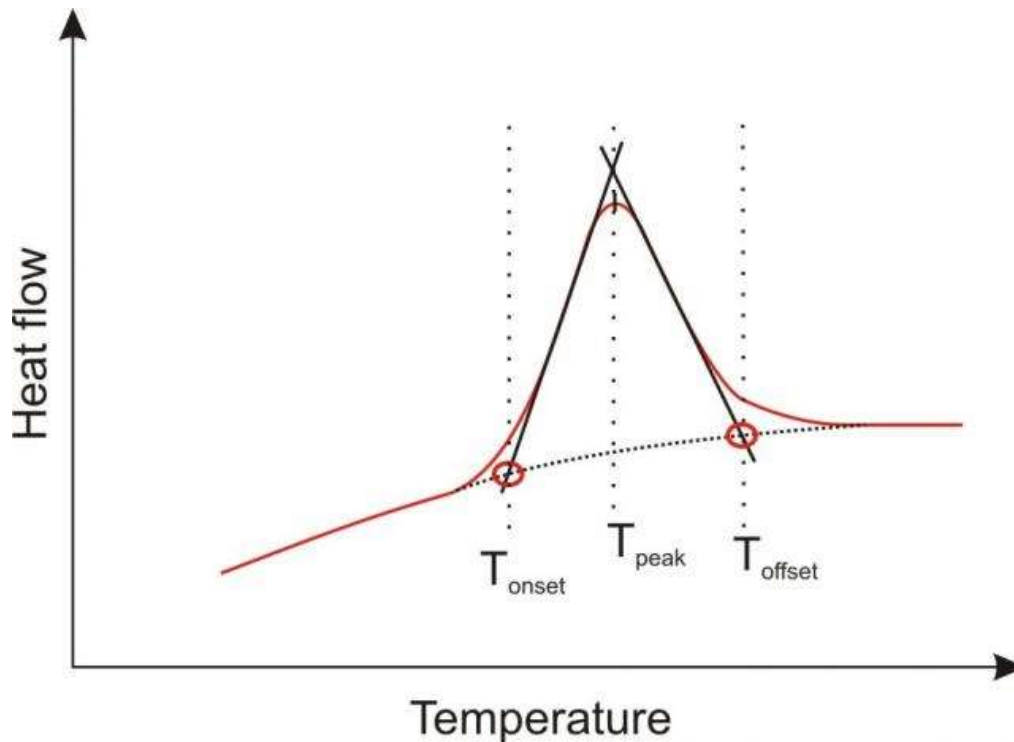


Figura 3.2 - Termograma de DSC com a representação da determinação das diferentes temperaturas obtidas.<sup>[27]</sup>

Estes parâmetros são obtidos no termograma de DSC e caracterizam uma transição de 1ª ordem, sendo a área do pico proporcional ao valor de entalpia específica.

Um outro parâmetro, também possível de determinar através da análise dos termogramas, é a temperatura de transição vítrea da fibra, que se trata de uma transição de segunda ordem. Esta é caracterizada como uma alteração na linearidade da curva (“degraus”). Ocorre apenas uma variação da capacidade calorífica.

A Figura 3.3 apresenta, a título de exemplo, um termograma de DSC de uma amostra com as principais reacções ocorridas durante o processo de aquecimento de amostra.

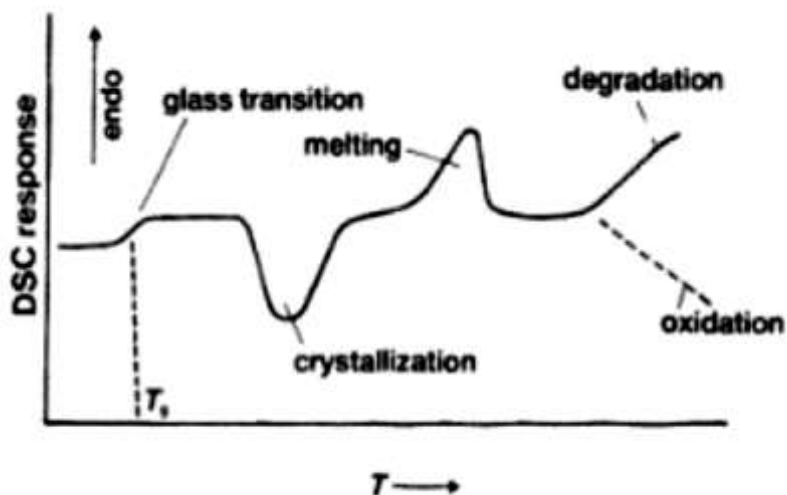


Figura 3.3 - Termograma de DSC com exemplos dos diferentes tipos de reacções possíveis de identificar <sup>[28]</sup>

A Tabela 3.3 apresenta os materiais e os equipamentos utilizados para efectuar as análises de DSC.

Tabela 3.3 - Equipamentos e materiais utilizados para a análise de DSC

Equipamento	Marca	Modelo e outras características
DSC	TA Instruments	DSC Q20
Balança Analítica	KERN	KERN ABT 120-5DM Incerteza: $\pm 0,00001$ g
Unidade criogénica	TA Instruments	Refrigerated Cooling System - RCS40
Prensa	TA Instruments	Tzero™ press
Cadinhos e Tampas	TA Instruments	Tzeropan Material: Alumínio
Desionizador	Kern	YBI-01



Foi utilizado o seguinte procedimento experimental:

1. Corte da amostra em troços com cerca de 1-3mm com uma tesoura previamente limpa;
2. Tara do cadinho de alumínio e sua tampa;
3. Pesagem de cerca de 2-3 mg de fibra;
4. Desionização do cadinho já com a tampa colocada no desionizador;
5. Pesagem do cadinho e registo do valor da massa;
6. Prensagem da tampa do cadinho;
7. Introdução do cadinho na célula do DSC;
8. Início da análise, tendo como referência um cadinho vazio, após introduzir a massa final no *software* do programa.

### **3.3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)**

A análise de FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier) foi determinada no equipamento Genesis II FTIR™ da Mattson e permite identificar os principais grupos funcionais existentes nas amostras.

Uma vez que as amostras a analisar eram sólidas, foi necessário utilizar a técnica de reflectância difusa (DRIFTS) para sólidos. Foi aplicado KBr como meio de suporte da nossa amostra, numa gama de  $4000$  a  $400\text{cm}^{-1}$ .

O espectro final obtido foi convertido de transmitância para unidades de Kubelka-Munk, pois trata-se de uma análise qualitativa de DRIFT. A única diferença corresponde ao eixo dos Y, uma vez que os picos mantem-se nas mesmas posições. A equação derivada de Kubelka-Munk relaciona a intensidade ou a luz reflectida difusa com a concentração.

Na Tabela 3.4, lista-se o equipamento utilizado.

Tabela 3.4 - Equipamentos e materiais utilizados para a análise de FTIR

<b>Equipamento</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo e outras características</b>
<i>FTIR</i>	Genesis II FTIR™Mattson	960M0000
<i>Balança Analítica</i>	KERN	KERN ABT 120-5DM Incerteza: ± 0,00001 g
<i>Estufa</i>	Heraeus	Omron E5AS T <sub>operação</sub> : 100 °C

Foi utilizado o seguinte procedimento experimental:

Para a preparação da amostra para o método referido de DRIFTS, foi considerada uma proporção de 1:10 relativamente a KBr em massa.

1. Secagem do KBr (brometo de potássio) dentro de um pesa-filtros na estufa a 100°C durante 3h, antes de dar início à análise de modo a este estar o mais isento de humidade possível.
2. Arrefecimento do KBr num exsiccador durante 2h, após retirado da estufa;
3. Corte da fibra em troços o mais pequenos possível;
4. Pesagem de 10-30 mg de fibra num vidro de relógio;
5. Adição de KBr à amostra necessário para preparar uma solução sólida a 10% (m/m);
6. Moagem e mistura da amostra com o KBr num almofariz de ágata e colocação novamente na estufa para secagem a 100 °C, durante cerca de 30 minutos para remoção da humidade da fibra;
7. Remoção da mistura da estufa e colocação no exsiccador a arrefecer durante 30 minutos;
8. Análise no equipamento, de KBr puro, tendo-se considerado este como o branco do aparelho;
9. Análise da amostra preparada no equipamento.

### 3.3.3. Finura, Tenacidade e Alongamento

No segundo grupo de amostras, os ensaios foram complementados com análises de finura, tenacidade e alongamento. Estas análises dão-nos as propriedades mecânicas da fibra.

A finura é uma medida da densidade linear da fibra. A unidade de medida é o dtex, sendo que 1 dtex equivale a 1g/10000m. Pode-se então dizer que existe uma relação entre a finura e o diâmetro da fibra.

A tenacidade é a capacidade que o filamento tem de suportar carga até à ruptura e é dada em g/dtex. O alongamento é a percentagem de incremento de comprimento que o filamento sofre até romper.

A Tabela 3.5 identifica os equipamentos usados nestas determinações, cujas fotografias são apresentadas nas Figuras 3.4 e 3.5.



Figura 3.4 - Aparelho para determinação de Finura



Figura 3.5 - Aparelho para determinação de Tenacidade e Alongamento

Tabela 3.5- Equipamentos utilizados para análise das propriedades mecânicas das fibras

<b>Equipamento</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo e outras características</b>
<i>Finura:</i>	Lenzing AG	Vibroskop
<i>Tenacidade e alongamento:</i>	Instron 3342	Instron

O procedimento experimental utilizado foi o seguinte:

A preparação das amostras exige que estas sejam, previamente condicionadas no laboratório, em termos de temperatura e humidade. Os valores adequados de humidade entre  $60 \pm 10\%$  e de temperatura de  $21 \pm 3^\circ\text{C}$ . Uma vez condicionada a amostra, o procedimento experimental é o seguinte:

1. Corte de 10 tufos de cabo com comprimento igual ou superior a 50 mm na forma indicada na Figura 3.6:

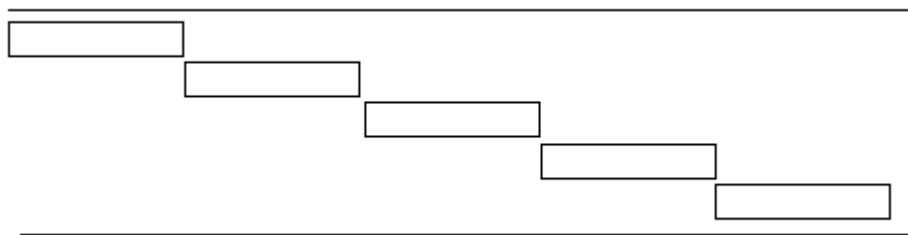


Figura 3.6 - Esquema de preparação da amostra para análise de Finura, Tenacidade e Alongamento

2. Colocação da amostra numa tábua de veludo, de modo a que os tufos fiquem separados entre si.
3. Início da análise nos equipamentos respectivos, segundo as instruções dos mesmos.

### 3.3.4. Densidade

A densidade é determinada, num picnómetro de gás, por determinação do volume exacto de uma determinada massa de amostra, através da deslocação de um gás inerte (tal como é o caso do hélio e do azoto). A amostra é colocada no compartimento do aparelho, com um volume conhecido, que seguidamente se fecha. A Figura 3.7 representa uma foto retirada do aparelho utilizado, que mostra o esquema de funcionamento deste para a determinação da densidade.

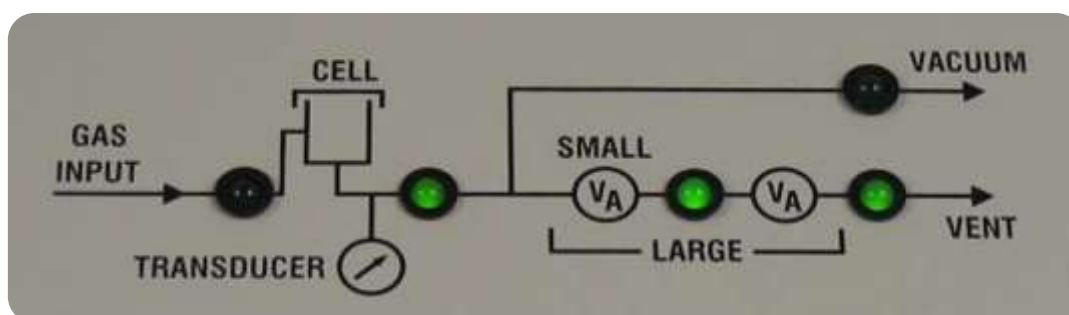


Figura 3.7 - Diagrama de funcionamento do aparelho para determinação de densidades

Assim, segundo este esquema, o hélio é introduzido na câmara da amostra (*cell*) até à pressão de trabalho. O volume de hélio é então expandido para um segundo compartimento ( $V_A$ ), cujo volume interno é conhecido com exactidão. A pressão, antes e após a expansão, é medida e utilizada para determinar o volume real da amostra. Dividindo o volume real, assim obtido, pela massa da amostra, obtém-se a sua densidade real.

Antes de se iniciar a análise de uma sequência de amostras, era realizada uma calibração do aparelho, para testar as condições do mesmo. Após a calibração, quando se inicia a medição, o aparelho inicia uma purga ao sistema do aparelho, para ter a certeza que não existem contaminações gasosas. De seguida, a célula é ventilada e é medida a temperatura ambiente e a Pressão do zero da célula. A célula é pressurizada para a pressão alvo com o segundo compartimento ( $V_A$ ) isolado e é lido o valor da pressão. Abre-se então a válvula que faz a ligação entre a célula que contém a amostra e o

compartimento adicional ( $V_A$ ). Obtém-se conseqüentemente uma diminuição da pressão no sistema e é lido o valor da pressão. Finalmente, a célula é ventilada com o ar ambiente.

A Tabela 3.6 lista os equipamentos e os materiais utilizados na determinação da densidade de amostras.

**Tabela 3.6 - Equipamentos e materiais utilizados para análise da densidade**

<b>Equipamento</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo e outras características</b>
<i>Balança</i>	Mettler Toledo	PM460 Delta Range -USTER AUTOSORTER Incerteza: $\pm 0,001$ g
<i>Picnómetro de gás</i>	Quantachrome Instruments	ULTRAPYC 1200e Gás usado: Hélio Pressão de operação: 19 psig
<i>Estufa</i>	Heraeus	Omron E5AS $T_{\text{operação}}: 145$ °C

O procedimento experimental utilizado foi o seguinte:

1. A amostra foi preparada de modo a se obter cerca de 3,5g a 6g de amostra e para isso realiza-se um corte no cabo com cerca de 1,75m;
2. Entrançamento da amostra, de modo a compactar a amostra e melhor ser colocada no porta-amostras do aparelho;
3. Colocação da fibra a secar durante 15 minutos na estufa a 145°C;
4. Arrefecimento da amostra no exsiccador dentro de uma caixa de Petri ( $m_0$ ), previamente tarada e colocada num exsiccador a arrefecer durante 15 minutos;
5. Após arrefecimento da amostra, pesagem da caixa de Petri com a amostra ( $m$ ) de modo a se obter a massa de fibra seca;

6. Tara do porta-amostras e colocação no mesmo a amostra o mais rapidamente possível, de modo a evitar a re-humidificação da mesma;
7. Colocação do porta-amostras com a fibra lá dentro na câmara do aparelho e fecho da tampa do picnómetro;
8. Iniciou-se a análise no picnómetro, após determinação da massa, através da equação 3.1:

$$m_{fibra\ seca} = m - m_0 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

com determinação do volume real correspondente à massa seca e, por quociente, da respectiva densidade.

### 3.3.5. LOI (Índice de Oxigénio Limitante)

A última técnica referida e utilizada para a caracterização das fibras oxidadas foi a determinação do Índice de Oxigénio Limitante (LOI), baseada na norma ASTM D 2863-06a. <sup>[29]</sup>

Esta técnica consiste na medição do teor mínimo de oxigénio, expresso em percentagem volúmica, que suporta a combustão com chama, numa mistura de oxigénio e azoto. Para proceder ao ensaio, uma amostra, apoiada verticalmente e colocada dentro de uma chaminé transparente, é sujeita a combustão, no seio de uma mistura de oxigénio e azoto em fluxo ascendente, como mostra a Figura 3.8:

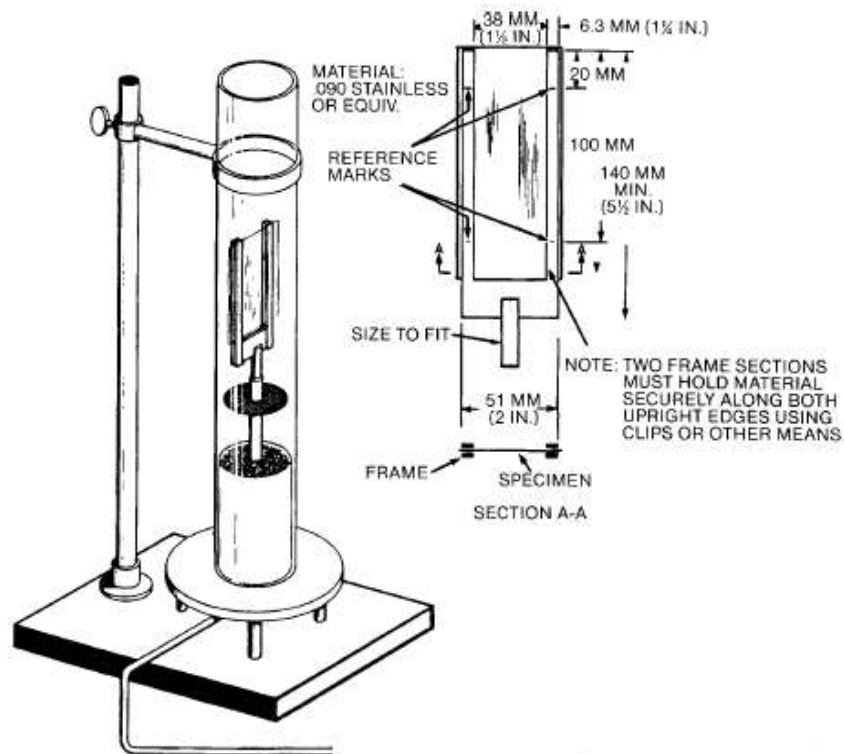


Figura 3.8 - Esquema de posicionamento da amostra segundo a norma adoptada <sup>[29]</sup>

Constata-se da mesma figura, que a norma está concebida para a determinação em tecidos, quando, no caso presente, se pretendem analisar amostras em cabo contínuo de filamentos individualizados. Por este motivo, não é possível utilizar o suporte daquele modo descrito. Este facto determinou uma modificação do método através da adaptação de uma peça em forma helicoidal, suportada verticalmente onde a fibra fica enrolada, como a fotografia na Figura 3.9 mostra:





Figura 3.9 - Suporte de amostras utilizado no LOI para as fibras oxidadas

A amostra foi então incendiada e observado o comportamento da queima e o tempo que a fibra arde, conforme se altera as percentagens de  $N_2$  e  $O_2$  na mistura de gases.

No nosso caso, a fibra oxidada é uma fibra não inflamável, ocorrendo um tipo de combustão designado por *glowing combustion* (combustão sem chama visível). Assim, apenas se pode observar alguma incandescência na fibra. Com o aumento do teor de  $O_2$ , a fibra degrada-se, acabando por haver consumo de fibra por contacto com a chama aplicada.

Na norma são descritos três procedimentos diferentes para esta técnica, tendo sido escolhido para a nossa amostra o terceiro procedimento (C).

Houve ainda uma alteração no cálculo do Índice de Oxigénio (IO). Segundo a norma é determinado através da expressão:

$$IO = C_F + kd \text{ (Eq. 3.2)}$$

Onde,

$C_F$  - valor final da concentração de oxigénio, em percentagem de volume com uma casa decimal;

$d$  – intervalo, em percentagem de volume no mínimo de uma décima, entre os níveis de concentração usados no procedimento;

$k$  – factor obtido pela tabela X da norma <sup>[29]</sup> (ver tabela 7.1 em anexo), e obtido de acordo com a secção 12.2 da norma referida.

No nosso caso, considerou-se para a determinação do LOI apenas o valor de  $C_F$ , uma vez que este valor dá uma boa aproximação do valor real, tornando o método mais explícito.

Na Tabela 3.7, segue uma lista dos equipamentos e materiais utilizados para a determinação do LOI.

**Tabela 3.7– Equipamentos e materiais utilizados para determinação de LOI**

<b>Equipamento</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo e outras características</b>
<i>LOI</i>	Jinan Drick Instruments Co. Ltd.	DRK304A Oxygen Index Detector Incerteza da escala analógica: Fluxo O2: $\pm 0,05 \text{ L.min}^{-1}$ Fluxo N2: $\pm 0,25 \text{ L.min}^{-1}$
<i>Balança</i>	Mettler Toledo	PB602-S/FACT Precisão: $\pm 0,01\text{g}$
<i>Suporte da amostra</i>	---	Estrutura: Arame de Cobre de cerca de 8mm enrolado em hélice o mais regularmente possível e com aprox. 20 cm de altura
<i>Cronómetro</i>	Casio	--

O procedimento experimental utilizado foi o seguinte:

A fibra oxidada produzida na Fisipe é de 320k. Para uniformizar a quantidade de amostra a utilizar nos ensaios, converteu-se a amostra em estudo para cabo de 48k através da equação 3.3:

$$m_{fibra\ 48k} = \frac{48 \times m_{fibra\ 320k}}{320} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

1. A massa da fibra de cabo de 320k foi determinada após se proceder ao corte de um pedaço de cabo, com um comprimento entre 15-18 cm.
2. Dividiu-se a amostra em 3 partes e pesou-se cada uma individualmente;
3. Enrolou-se uma das partes do cabo da fibra ao arame de cobre, de modo a ficar o mais uniforme possível e sem filamentos partidos;
4. Colocou-se o suporte no aparelho e a chaminé de vidro em volta.
5. Iniciou-se a análise alterando a proporção da mistura de gases de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, até que a fibra queime durante mais de 30 segundos ou o cabo quebre.
6. Repetiu-se o procedimento com os outros dois pedaços de cabo restantes.



## 4. Resultados e Discussão

Previamente ao estudo das condições de análise por DSC foi realizada uma calibração do equipamento.

Foi inicialmente feito o estudo de repetibilidade da amostra e de efeito de alterações das condições do aparelho de DSC, tais como alteração do gás de arraste e a velocidade da rampa de aquecimento. Após se terem definido as condições mais adequadas, foram analisadas as diferentes amostras em estudo e complementadas estas análises com estudos de FTIR.

No caso das fibras oxidadas, para além do estudo de DSC e FTIR, foram também feitas análises de Finura, Tenacidade e Alongamento e densidade. Num dos ensaios, foi também determinado o LOI das amostras de precursor e fibra oxidada. De seguida, apresentam-se os respectivos resultados assim como as principais conclusões obtidas.

### 4.1. Repetibilidade da Análise por DSC da Amostra padrão

Após calibração do aparelho, foi realizado um estudo de repetibilidade da amostra padrão (FA\_P) no equipamento de DSC.

Esta amostra foi analisada várias vezes e em dias diferentes, para verificar a capacidade de resposta do aparelho e a sua sensibilidade. Na Figura 4.1, apresenta-se as análises efectuadas.

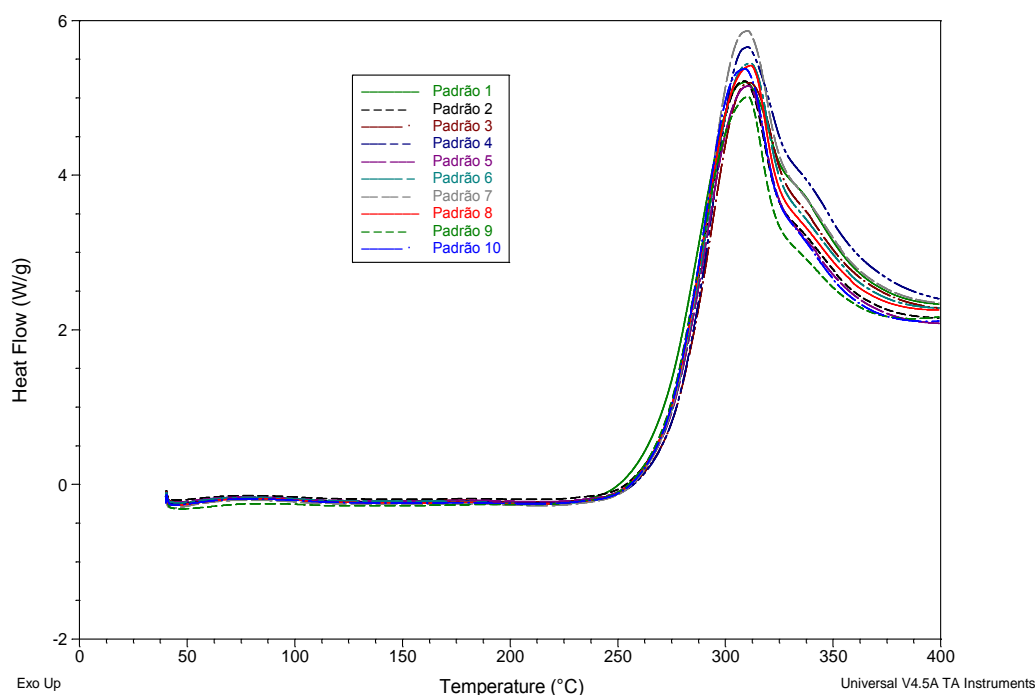


Figura 4.1 - Termograma da repetibilidade da amostra padrão (FA\_P) a 5°C/min em atmosfera de ar de 40°C até aos 400°C

A partir dos termogramas obtidos, pode-se determinar para cada amostra a temperatura de pico da transição ( $T_{max}$ ), a temperatura *on-set* ( $T_{on-set}$ ) e a entalpia específica ( $\Delta H$ ) de cada amostra, segundo dois métodos diferentes de integração (linear e sigmoideal).

A temperatura máxima é determinada como o pico máximo e a temperatura a que este foi determinado. O  $T_{on-set}$  corresponde à intersecção entre a linha de base e à tangente à curva do termograma no momento do início da transição. Assim, foi escolhido um intervalo igual para todas a amostras e ele devolve o valor obtido dessa gama.

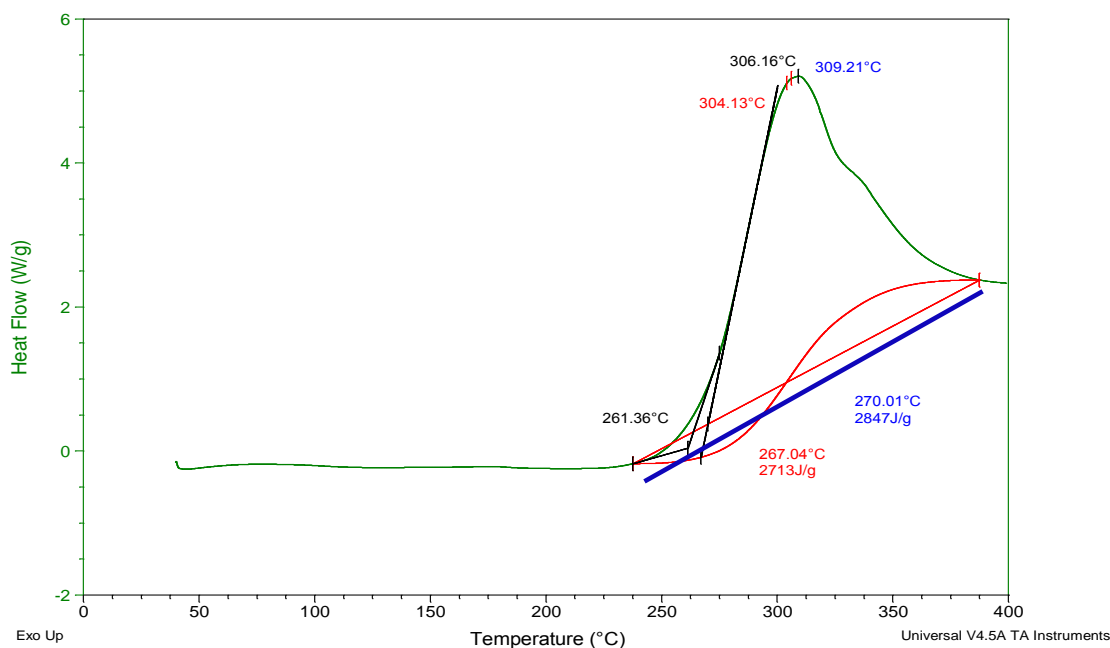
Para o caso da entalpia específica, também foi escolhida uma gama de intervalos de temperatura, onde ocorre o pico de transição, tal como na  $T_{on-set}$ , é devolvido um valor, em termos de áreas obtidas, que correspondem à entalpia específica.

Na Figura 4.2, apresenta-se um exemplo de como foram calculados os diferentes valores obtidos e os dois tipos de integrações.

Os valores a preto correspondem ao valor  $T_{on-set}$  e  $T_{max}$ , respectivamente.

O valor obtido com a recta azul corresponde à entalpia específica por integração linear, enquanto o valor obtido com a cor vermelha corresponde à entalpia específica por integração sigmoidal.

Também neste caso, foram escolhidos os mesmos intervalos de integração, de modo a podermos comparar os dois métodos.



**Figura 4.2 - Termograma da amostra padrão (FA\_P) com a apresentação dos tipos de cálculos efectuados para integração linear e sigmoidal a 5°C/min em atmosfera de ar de 40°C até aos 400°C**

Na Tabela 4.1, apresenta-se os resultados das análises dos termogramas da Figura 4.1, incluindo o cálculo do calor libertado durante a decomposição de cada amostra, de acordo com o tipo de integração e a massa utilizada.

O calor libertado é obtido segundo a equação 4.1:

$$Calor = \frac{\Delta H \times massa}{1000} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Tabela 4.1 - Análise térmica da repetibilidade da FA\_P a 5°C/min em Ar de 40°C até aos 400°C

	T <sub>on-set</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Entalpia Específica (l. Linear) (J/g)	Entalpia Específica (l. Sigmoidal) (J/g)	Massa (mg)	Calor (l. Linear) (J)	Calor (l. Sigmoidal) (J)
<b>Padrão 1</b>	261,36	309,21	2847	2713	2,65	7,54	7,19
<b>Padrão 2</b>	262,51	308,81	2531	2401	2,99	7,57	7,18
<b>Padrão 3</b>	262,34	311,24	2517	2460	2,52	6,34	6,20
<b>Padrão 4</b>	262,43	310,13	2666	2697	2,08	5,55	5,61
<b>Padrão 5</b>	262,47	310,64	2516	2402	3,11	7,82	7,47
<b>Padrão 6</b>	262,24	311,36	2670	2554	2,61	6,97	6,67
<b>Padrão 7</b>	262,46	310,03	2885	2791	2,43	7,01	6,78
<b>Padrão 8</b>	262,23	311,7	2648	2506	2,84	7,52	7,12
<b>Padrão 9</b>	262,38	311,07	2406	2191	2,4	5,77	5,26
<b>Padrão 10</b>	262,18	310,39	2639	2482	2,38	6,28	5,91
<b>Média</b>	<b>262,26</b>	<b>310,46</b>	<b>2632,50</b>	<b>2519,70</b>	<b>2,60</b>	<b>6,84</b>	<b>6,54</b>
$\sigma$	0,318	0,891	141,81	168,74	0,29	0,77	0,72
<b>CV</b>	0,12%	0,29%	5,39%	6,70%	11,32%	11,21%	10,95%

Foi determinada a média, o desvio padrão ( $\sigma$ ) e o coeficiente de variação (CV) dos valores obtidos. Verificou-se que o aparelho possui uma boa repetibilidade e as variações obtidas não são muito significativas, apresentando valores de CV bastante baixos.

No caso das entalpias segundo os dois métodos, os valores de desvio padrão são superiores, o que era de esperar, uma vez que são valores mais elevados e existe maior variação entre eles, mas também porque dependem do intervalo da temperatura que escolhermos para a integração. Ocorre a dificuldade adicional da curva não voltar à linha de base inicial.

Em relação ao calor obtido, segundo os dois métodos, verifica-se que, como dependem da entalpia específica e da massa utilizada, os calores até são bastante concordantes entre si e a variação entre eles é semelhante à variação da massa. Os resultados na Tabela 4.1 mostram que a variação do calor é semelhante à variação da massa e, portanto, podem-se obter resultados coerentes, mesmo com alguma variação na quantidade exacta de amostra utilizada.



Na realidade, estes resultados também contemplam a própria variabilidade da amostra, uma vez que esta análise é um ensaio destrutivo, pelo que nunca se pode repetir a análise na mesma amostra.

Após a análise destes resultados, optou-se então por escolher o método de integração linear, uma vez que é o que possui valores que mais se adequam a este tipo de amostras. Além disso, a própria linha de base de integração acaba por, na maioria das situações, ter mais significado físico que a sigmoidal.

#### **4.2. Alteração nas condições do método de análise por DSC**

Foram realizadas algumas alterações às condições do método para verificar quais as mais adequadas para as fibras em estudo.

Primeiramente estudou-se o gás utilizado para realizar a análise, tendo-se modificado o gás de ar para azoto com a mesma rampa de aquecimento (a 5°C/min entre 40°C até aos 400°C), obtendo-se os termogramas apresentados na Figura 4.3.

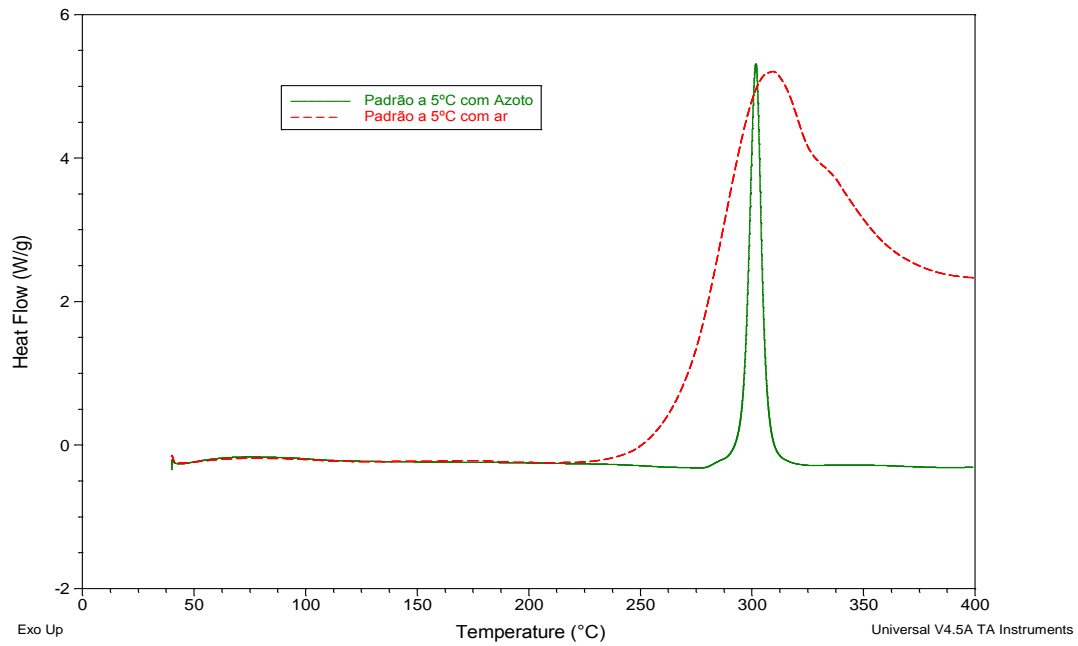


Figura 4.3 - Termograma da alteração do gás da amostra padrão (FA\_P) a 5°C/min em atmosfera de ar e azoto de 40°C até 400°C

Seguidamente aumentou-se a velocidade da rampa de aquecimento de 5°C/min para 20°C/min. Comparou-se também a alteração do gás utilizado de ar para azoto.

Obteve-se então os resultados apresentados na Figura 4.4:

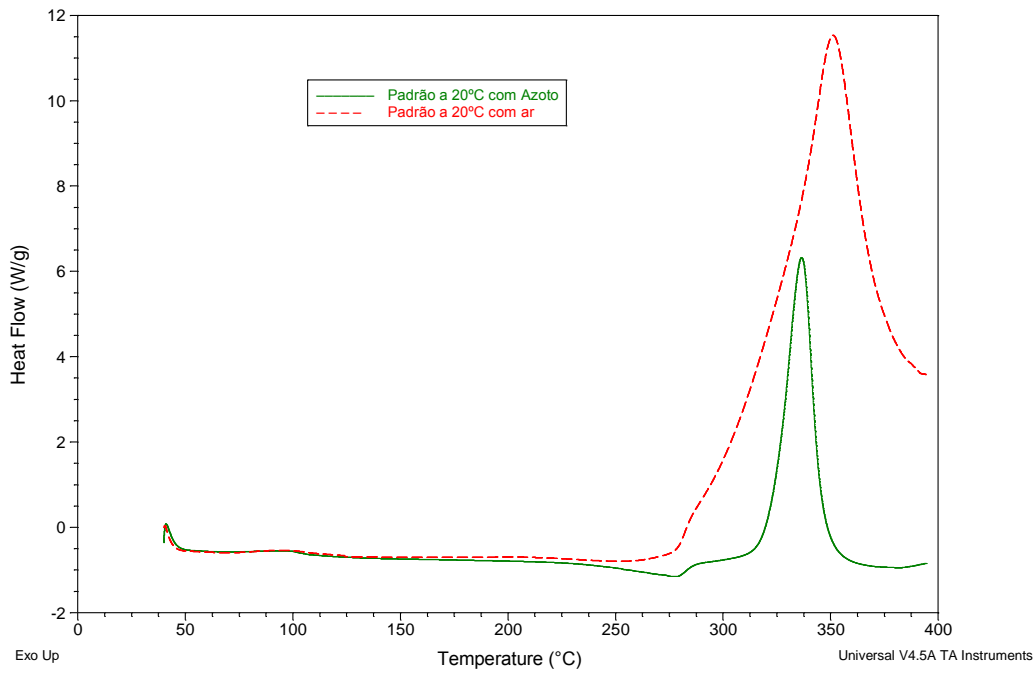


Figura 4.4 - Termograma comparativo da alteração do gás e da temperatura da rampa de aquecimento da amostra padrão (FA\_P) a 5 e a 20°C/min em atmosfera de ar e azoto de 40°C até 400°C

Finalmente, sobrepõem-se todas as alterações realizadas ao método no mesmo termograma, apresentado na Figura4.5:

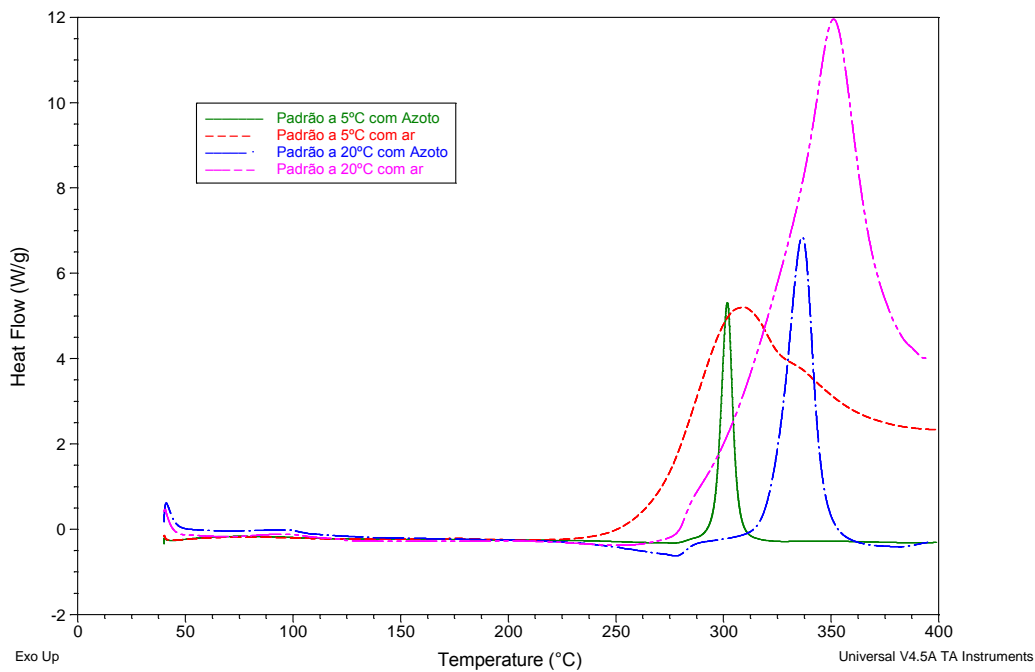


Figura 4.5 - Termograma comparativo de todas as condições da amostra padrão (FA\_P) a 5 e a 20°C/min em atmosfera de ar e azoto de 40°C até 400°C

Na Tabela 4.2 apresenta-se os valores obtidos para as alterações das condições realizadas no DSC.

**Tabela 4.2– Análise térmica da FA\_P a 5 e 20°C/min em ar e azoto de 40°C até 400°C**

Condições analisadas	T <sub>on-set</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Entalpia Específica (J/g)
Padrão a 5°C com ar	262,26	310,39	2632,5
Padrão a 20°C com ar	317,22	350,76	1187
Padrão a 5°C com Azoto	289,05	301,67	446
Padrão a 20°C com Azoto	314,44	336,42	336

Ao analisar os termogramas, verifica-se que a temperatura de *on-set* e de pico de transição em atmosfera de ar são sempre inferiores às obtidas em atmosfera de azoto para a mesma velocidade de varrimento. Em atmosfera de azoto, apenas se observa o fenómeno de ciclização, enquanto, no termograma realizado em atmosfera de ar pode-se observar dois fenómenos: o de ciclização e o de desidrogenação. <sup>[30]</sup>

Ainda em relação aos termogramas em atmosfera de azoto, verifica-se que ambos os picos obtidos são bastante definidos, retornando o termograma à linha de base inicial. Contudo, como o grande objectivo do trabalho é simular o desempenho técnico da fibra na etapa de oxidação / estabilização, foi preferencialmente usada no trabalho a atmosfera de ar.

No caso da alteração da velocidade da rampa de aquecimento, verifica-se que com o seu aumento os picos deslocam-se para temperaturas superiores perdendo-se assim a sua resolução, não se conseguindo visualizar tão correctamente os fenómenos ocorridos. No ensaio a 20°C/min, não se consegue observar tão definidamente os fenómenos que queremos determinar como a 5°C/min.

Verificamos assim que as condições mais adequadas para a determinação do T<sub>on-set</sub> e da entalpia específica são a 5°C/min, em atmosfera de ar, pelo que foi nessas condições que foram realizadas as restantes análises das fibras em estudo.

### 4.3. Análise de amostras de fibras acrílicas sintéticas

Após a otimização das condições do método, foram realizados termogramas de várias fibras acrílicas de diferentes origens e comparadas com a nossa fibra padrão. As fibras foram divididas em dois subgrupos. O primeiro subgrupo possui as características mais semelhantes às da fibra padrão. O outro inclui as que mais se diferenciam.

Na Figura 4.6, apresenta-se os resultados obtidos. Na Tabela 4.3, apresenta-se o resumo dos valores individuais de cada termograma.

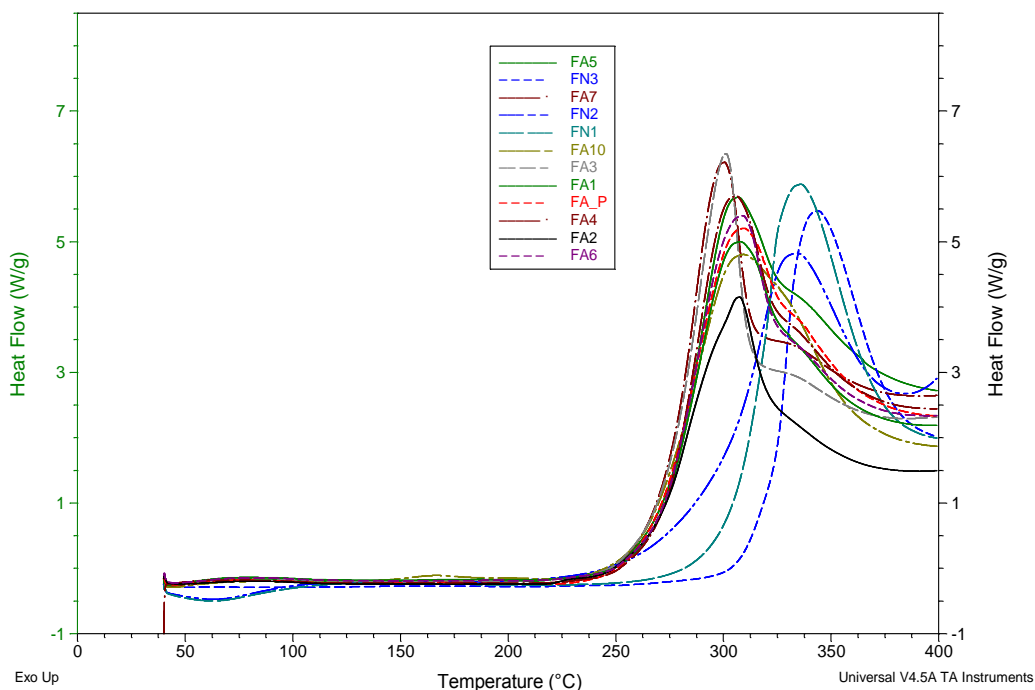


Figura 4.6 - Termograma de comparação de diferentes fibras sintéticas acrílicas e naturais estudadas a 5°C/min em atmosfera de ar de 40°C até 400°C

Tabela 4.3 - Análise térmica das fibras acrílicas e naturais em estudo a 5°C/min em atmosfera de ar de 40°C até 400°C

Amostra	T <sub>on-set</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	Entalpia específica (J/g)
FA_P	262,26	310,46	2632,5
FA1	262,5	307,67	2583
FA2	260,89	307,44	2043
FA3	262,08	301,22	2554
FA4	262,91	305,7	2823
FA5	261,84	306,74	3158
FA6	262,75	308,83	2637
FA7	262,38	300,37	2742
FA10	257	309,05	2917
FN1	285,17	335,74	2658
FN2	250,82	333,82	1749
FN3	303,09	343,8	2125

Como se pode verificar pelos resultados obtidos dos termogramas, as fibras naturais (FN) possuem valores de temperaturas máximas mais elevados que as fibras acrílicas. Além disso, verifica-se que as fibras naturais apenas possuem um pico enquanto as outras não. Estas diferenças podem dever-se a diferenças no mecanismo de decomposição das várias fibras.

Contudo, as fibras acabam por ser semelhantes em termos de comportamento, uma vez que todas apresentam uma transição exotérmica causada por fenómenos de ciclização ou de reticulação.

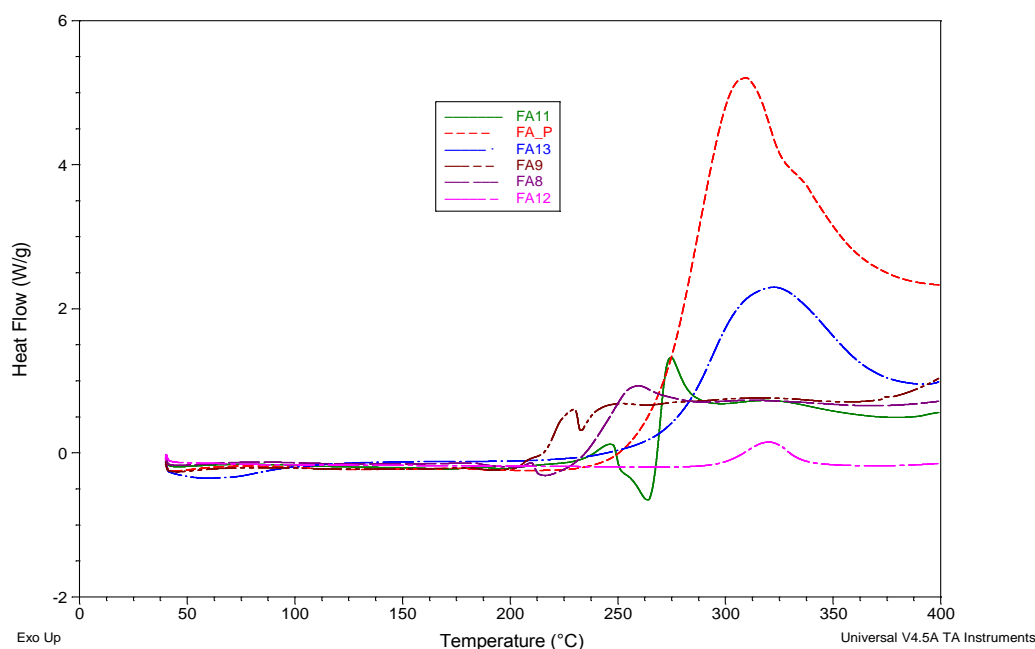
Quando comparadas as fibras acrílicas em estudo com o padrão, pode-se observar que se aproximam bastante, quer em termos de picos máximos, quer de T<sub>on-set</sub>, assim como em relação aos valores de entalpia específicos, existindo apenas algumas diferenças. As principais diferenças existentes são, por exemplo a FA3 e FA7, que possuem T<sub>máx</sub> cerca de 6 a 7°C menores que a fibra padrão e que as restantes fibras em estudo. A entalpia específica da fibra FA2, é bastante inferior quando comparada com a FA\_P e as da FA5 e FA10 são bastante superiores.

Assim, pode-se concluir que, uma vez que o nosso padrão se trata de uma fibra acrílica, constituída maioritariamente por acrilonitrilo, que as restantes fibras podem ter a mesma origem e o mesmo modo de produção. Apesar de as fibras terem termogramas semelhantes, conseguem-se distinguir

umas das outras, pelo que cada fibra acrílica parece ter o seu “*footprint*” característico.

Também se pode concluir que é possível distinguir fibras de naturezas diferentes através da análise dos termogramas, sendo este um dos objectivos deste trabalho.

Na Figura 4.7, apresentam-se as restantes fibras acrílicas que foram analisadas, também por DSC, nas mesmas condições que as anteriormente descritas e comparadas com a fibra padrão (FA\_P).



**Figura 4.7 - Termogramas obtidos das restantes fibras acrílicas a 5°C/min em atmosfera de ar de 40°C até 400°C**

Na tabela 4.4, apresenta-se os valores individuais da análise dos termogramas obtidos na figura 4.7.

Tabela 4.4 - Análise térmica para as restantes fibras acrílicas analisadas em estudo a 5°C/min em Ar de 40°C até 400°C

Amostra	T <sub>on-set</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Entalpia Específica (J/g)
FA_P	262,26	310,46	2632,5
FA8	191,59	259,53	548,3
FA9	199,86	229,5	102,6
FA11	249,47	274,92	490,6
FA12	285,58	320,07	107,6
FA13	251,85	322,4	1338

Em relação a este segundo grupo de amostras, quando comparados com a nossa fibra padrão (FA\_P), podemos concluir que se trata de fibras bastante diferentes da nossa referência, uma vez que possuem temperaturas *on-set* e temperaturas máximas de transição e valores de entalpia específicos bastante diferentes da fibra padrão.

Pode-se ainda observar que na FA9 e na FA11 existe um fenómeno de processo endotérmico antes do processo de ciclização, ou seja, existe absorção de calor com o aumento da temperatura na amostra. Isto pode ser justificado pelo facto de poder se tratar de fibras modacrílicas, ou seja, fibras em que são incorporados nos co-polímeros monómeros halogenados, como é o caso do cloreto de vinilo, cloreto de vinilideno, brometo de vinilo, 1-bromopropano, 2-bromoetilacrilato, 2,3-dibromoacrilato, cloroestireno, cloroacrilonitrilo e 2,3-dibromopilacrilato. <sup>[31] [32]</sup>

Destes monómeros, também designadas por retardantes de chama, os mais utilizados industrialmente na produção de fibras modacrílicas são o cloreto de vinilo (designado abreviadamente por VCl e contendo 56.7% de Cl), cloreto de vinilideno (também designado por VCl2 e contendo 73.1% de Cl) e brometo de vinilo (designado abreviadamente por VBr e contendo 74.7% de Br). Para serem eficientes, em relação à sua propriedade de retardância de chama, o teor em halogéneo típico para as fibras modacrílicas comerciais é entre 25-34% (o que corresponde a 34-51% no monómero). A percentagem restante é de acrilonitrilo, utilizando-se em alguns casos um terceiro co-monómero para facilitar o tingimento da fibra ou a sua dissolução no solvente usado na extrusão. <sup>[32]</sup>



No caso das restantes fibras deste grupo, pode-se concluir que se trata de fibras acrílicas com propriedades diferentes, possivelmente produzidas a partir de polímeros com diferentes composições. Apesar dos termogramas se assemelharem, possuem valores bastante diferentes, sendo o mais parecido com a nossa referência a FA13, apesar de ser bastante inferior o valor de entalpia específica.

Realizaram-se análises de DSC para as fibras mais semelhantes à nossa fibra padrão, alterando-se a rampa de aquecimento de 5°C/min para 20°C/min, com uma temperatura inicial de 40°C até 400°C. Os resultados são apresentados na Figura 4.8.

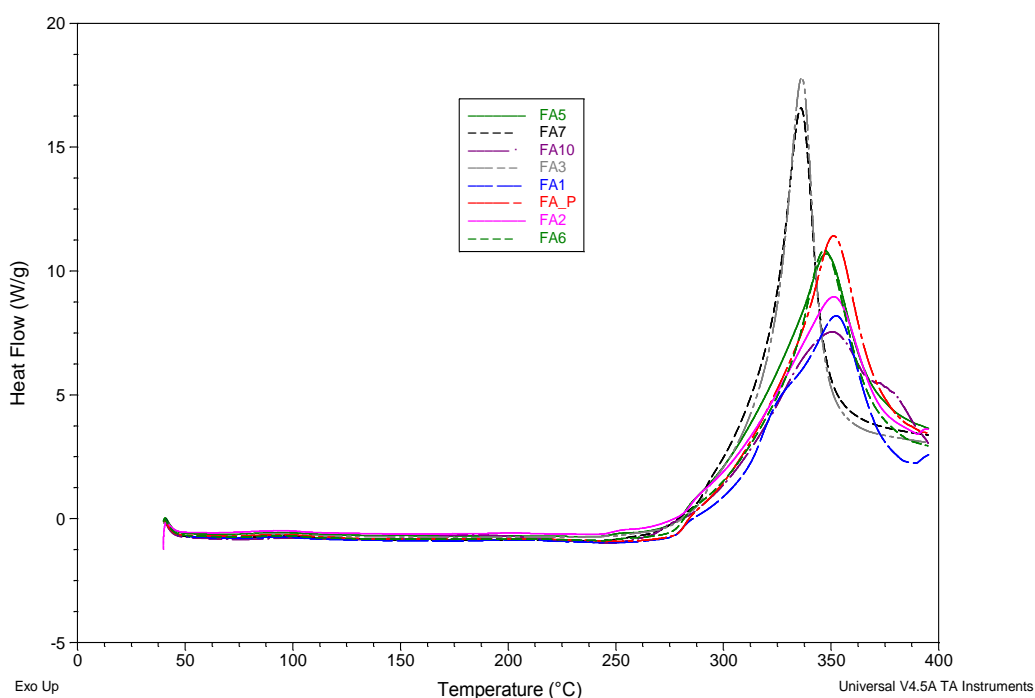


Figura 4.8 Termogramas da alteração da temperatura da rampa de aquecimento de várias amostras de fibras acrílicas sintéticas a 20°C/min em atmosfera de ar de 40°C até 400°C

Os valores obtidos de integração do pico para cada termograma e de temperatura *on-set* e pico máximo de temperatura são apresentados na Tabela 4.5.

**Tabela 4.5- Análise térmica de algumas fibras acrílicas em estudo a 20°C/min em atmosfera de ar de 40°C até 400°C**

Amostra	T <sub>on-set</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Entalpia específica (J/g)
FA_P	278,52	351,02	912,7
FA1	277,12	352,11	850,6
FA2	278,11	351,11	862,4
FA3	285,11	336,16	922,2
FA5	277,36	347,56	1023
FA6	276,4	346,76	880,5
FA7	272,67	335,76	1085
FA10	264,84	350,68	408,3

Como se pode verificar pela análise dos valores obtidos, com o aumento da velocidade da corrida, pode-se verificar que os picos de todas as amostras ficam mais definidos.

Tal como nos termogramas a 5°C/min, agora a 20°C/min as amostras mais semelhantes com a nossa amostra padrão (FA\_P) são a FA1, FA5 e FA6.

Isto significa que, apesar de alterarmos a velocidade da corrida, o comportamento térmico das fibras não se altera e que a composição do polímero destas fibras deve ser semelhante. As fibras que mais se desviam da amostra padrão são as FA3 e FA7 que possuem uma temperatura de pico máximo menor, ou seja o processo de ciclização começa mais cedo.

#### **4.4. Estudo de FTIR das fibras acrílicas e naturais**

Seguidamente foi realizada uma análise por FTIR da amostra padrão, que se apresenta na Figura 4.9 e identificados os principais picos de acordo com a bibliografia pesquisada. Os resultados são apresentados na tabela 4.6.

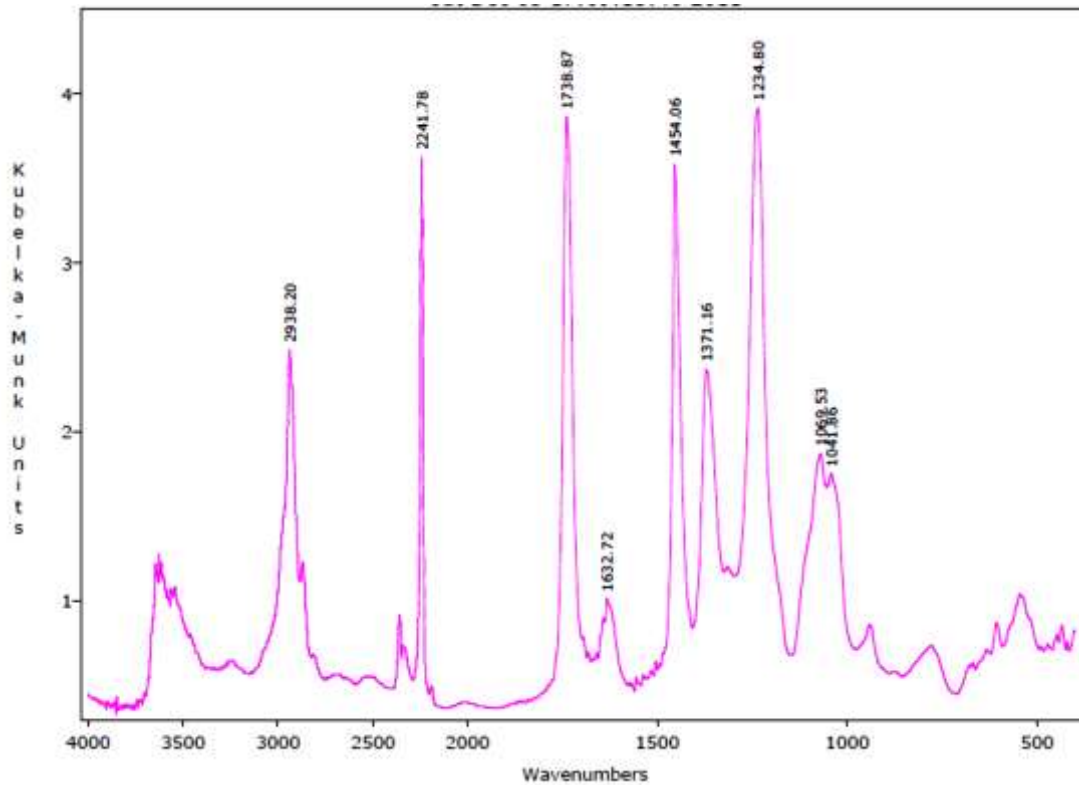


Figura 4.9– Espectro de FTIR obtido para a fibra padrão (FA\_P)

Como se pode verificar pelo espectro de FTIR a amostra de fibra acrílica padrão é constituída principalmente por acrilonitrilo e acetato de vinilo.

Os principais picos são a  $2938\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao grupo metileno ( $\text{CH}_2$ ) e um pico a  $2241\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao grupo nitrilo ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). A  $1452\text{ cm}^{-1}$  observa-se um pico que corresponde à dobra dos grupos  $\text{CH}_2$ .<sup>[30,33,34,35]</sup>

Na Tabela 4.6 encontra-se o resumo das principais conclusões que se podem retirar dos picos encontrados no espectro da Figura 4.9.

Tabela 4.6 - Resumo dos valores das principais bandas obtidas no espectro de FTIR [30,33,34,35]

Bandas no espectro	Bandas de referências bibliográficas (cm <sup>-1</sup> )	Descrição
2938	2920-2960	Vibrações anti-simétricas de alongamento dos grupos -CH
2241	2243	Vibrações de alongamento dos grupos nitrilo C≡N
1454	1455	Vibrações de dobra do CH <sub>2</sub>
1234	1250	Torção da deformação de C-H
1738	1741	Ligações C=O, C=C, e -O-CO-CH <sub>3</sub> presente no grupo carbonilo.
1632	1628	
1371	1372	

Na Figura 4.10, apresenta-se uma sobreposição dos vários espectros das restantes fibras acrílicas em estudo, em comparação com a fibra acrílica padrão (FA\_P).

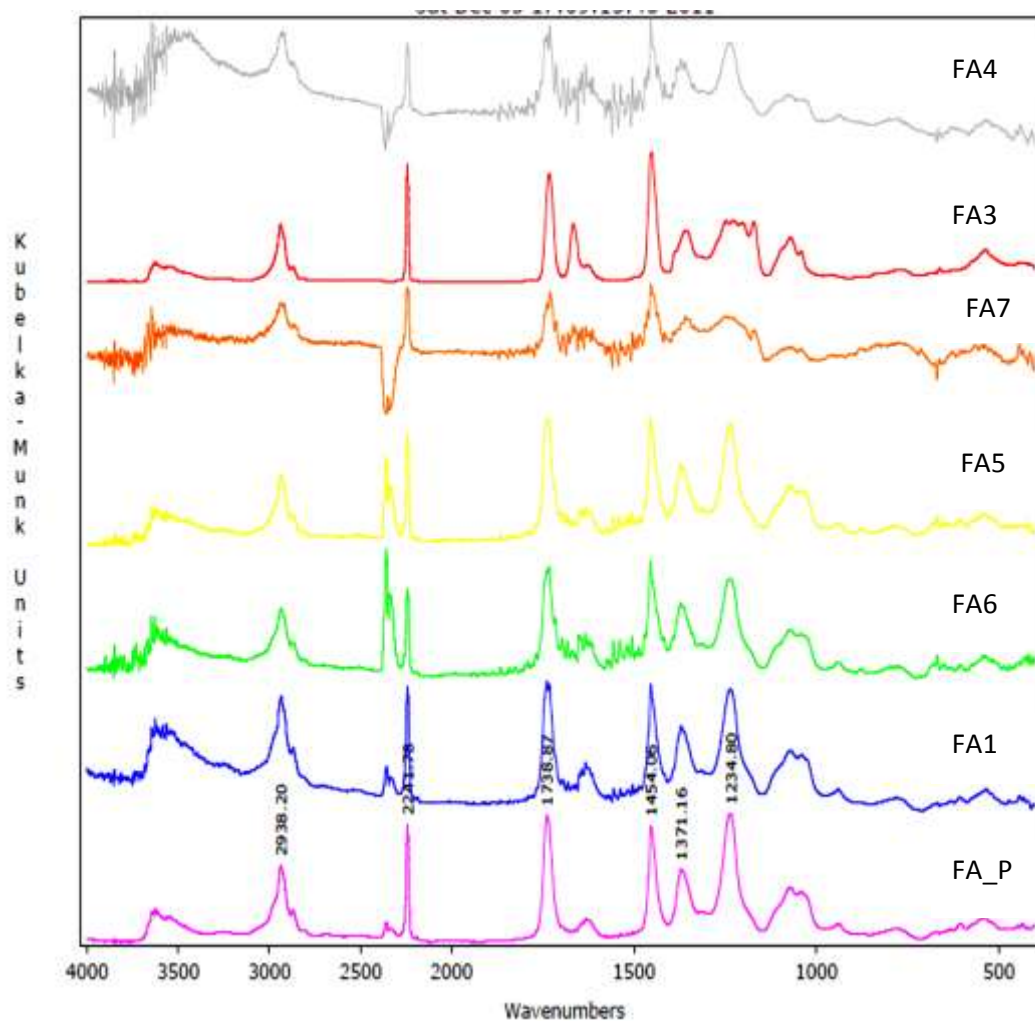


Figura 4.10– Espectro de FTIR obtido da FA\_P vs. Restantes fibras acrílicas em estudo

Como se pode ver pelos espectros, os principais picos da fibra padrão encontram-se presentes nas restantes fibras, pelo que se pode concluir que em princípio, terão a composição do grupo funcional similar.

Pode-se verificar que a banda a cerca de  $2240\text{ cm}^{-1}$  que indica a presença do grupo nitrilo, se encontra presente em todas as amostras. As bandas que indicam a presença do grupo carbonilo também se podem visualizar em todas as amostras (a cerca de  $1738\text{ cm}^{-1}$ ).

Na Figura 4.11 apresenta-se a comparação da fibra acrílica padrão com as fibras naturais em estudo.

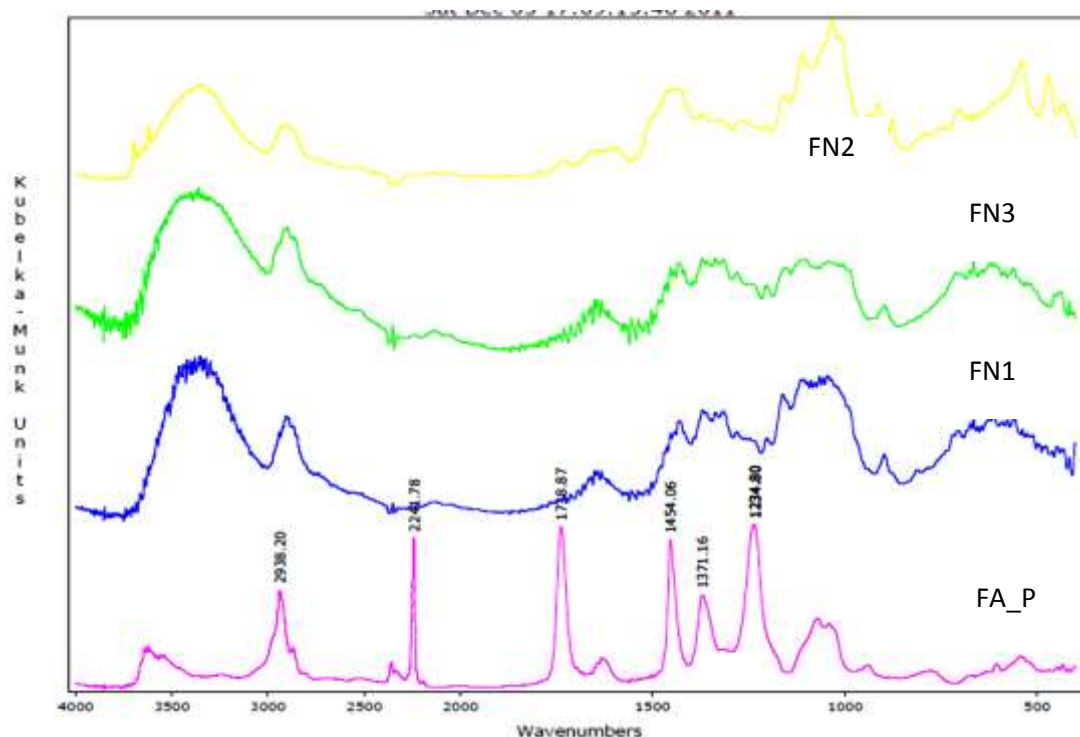


Figura 4.11– Espectro de Ftir de FA\_P vs. Fibras Naturais em estudo

Através do espectro da figura 4.11, pode-se observar que nenhum dos principais picos da fibra acrílica (grupo nitrilo e grupo carbonilo), que indica a presença do co-monómero de acrilonitrilo, se encontra presente. Assim, pode-se concluir que estas fibras em princípio não são de origem acrílica.

Por último, apresenta-se, na Figura 4.12, o espectro da sobreposição da amostra de fibra acrílica padrão com as restantes fibras acrílicas em estudo e que não foram apresentadas na Figura 4.10.

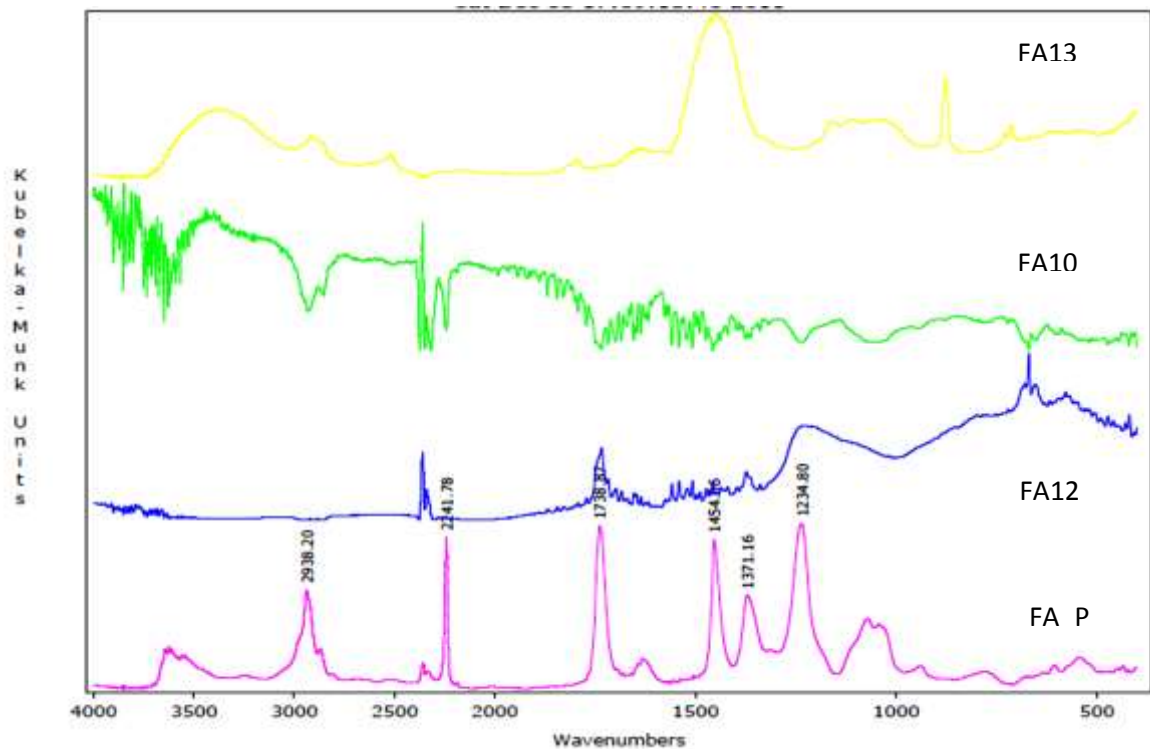


Figura 4.12– Espectro de FTIR da FA\_P vs. restantes fibras acrílicas

Pela análise do gráfico, pode-se observar que os principais picos da amostra de fibra acrílica padrão não se encontram presentes também, tal como as amostras apresentadas na Figura 4.10. No entanto, estas fibras possuem algumas bandas noutras zonas.

#### 4.5. Fibra oxidada

Foi realizado um estudo numa série de ensaios de fibra oxidada, desde o precursor que lhe deu origem até à fibra oxidada final. Realizaram-se análises nas amostras em estudo de DSC, FTIR, Finura, Tenacidade e Alongamento, Densidade e LOI.

### 4.5.1. Estudo de DSC

Na Figura 4.13, apresenta-se um exemplo do termograma obtido para um dos ensaios de fibra oxidada completo, desde o precursor (PFO) até à última etapa de oxidação.

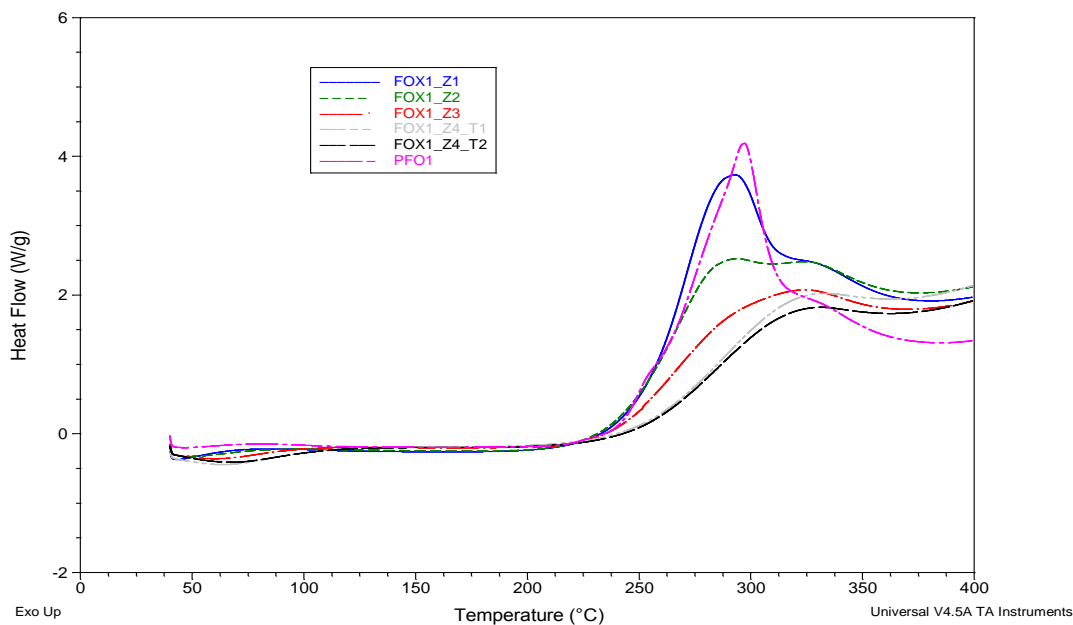


Figura 4.13 - Termograma obtido de um ensaio de fibra oxidada desde o precursor até à zona mais oxidada a 5°C/min em atmosfera de ar de 40°C até 400°C

Na Tabela 4.7 encontra-se o resumo dos valores obtidos de cada termograma em individual, bem como o valor do Índice de aromatização (IA) obtido para cada etapa de oxidação.

Tabela 4.7 - Análise dos termogramas do Ensaio 1 de Fibra Oxidada a 5°C/min em atmosfera de ar de 40°C até 400°C

Amostra	T <sub>on-set</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Massa (mg)	Entalpia específica (J/g)	IA (%)
PFO1	242,40	297,16	2,48	2088,0	-
FOX1_Z1	232,50	292,84	2,49	1997,0	4,36
FOX1_Z2	228,05	293,69	2,30	1347,0	35,49
FOX1_Z3	224,64	324,26	2,97	1045,0	49,95
FOX1_Z4_T1	227,54	332,92	2,56	693,7	66,78
FOX1_Z4_T2	226,91	331,29	2,95	543,3	73,98



Como se pode verificar, pela análise da Tabela 4.7, o PFO (precursor de fibra oxidada) possui o maior valor de  $T_{on-set}$ . Com o aumento da oxidação esta vai diminuindo, uma vez que a extensão da reacção de oxidação aumenta e a fibra fica com menos calor para libertar durante a etapa de ciclização. Tal facto conduz a um aumento da temperatura de início da reacção.

No caso da  $T_{max}$ , verifica-se que esta aumenta com o aumento do estado de oxidação. Observa-se também que o valor de entalpia específica vai diminuindo, com o aumento do estado de oxidação da fibra, uma vez que quanto mais oxidada a fibra se encontra, menor o calor libertado.

Tal como no caso da análise da FA\_P, também o PFO possui dois picos no termograma: o da ciclização a temperaturas menores e o da oxidação a temperaturas mais elevadas. Verifica-se que, com o aumento da oxidação da fibra, o pico da ciclização diminui, resultando cada vez mais notório o pico da oxidação; conseqüentemente a  $T_{max}$  aumenta também.

Pode-se verificar ainda pela análise da Figura 4.13, que, quanto mais oxidada a fibra se encontra, maior a sua estabilização, uma vez que as curvas tendem a diminuir de valor, diminuindo assim o valor de entalpia específica.

No caso do índice de aromatização (AI) este é determinado segundo a seguinte equação 4.1:

$$IA = \frac{\Delta H_{PFO} - \Delta H_{FOX\_Zx}}{\Delta H_{FOX\_Zx}} \times 100\% \quad (\text{Eq. 4.1})^{[22]}$$

Verifica-se que o Índice de Aromatização aumenta com o aumento da extensão da oxidação, uma vez que quanto mais oxidada a fibra está, mais ciclizado se encontra o polímero e maior é a sua aromatização.

Resta ainda referir que, a partir da Figura 4.13, é possível observar a existência de processos endotérmicos, no início do termograma. Isto pode ser justificado pelo facto da fibra oxidada possuir uma grande capacidade de adsorção da água com o aumento da sua oxidação. Assim, estes picos

endotérmicos correspondem à evaporação da água com o aumento da temperatura ao longo da análise por DSC.

Os restantes ensaios analisados encontram-se em anexo, nas Figuras 7.1, 7.2 e 7.3. A Tabela 4.8 descreve o resumo dos valores obtidos dos restantes ensaios.

O ensaio de oxidação 2 foi obtido a partir do mesmo precursor do ensaio 1 e com as mesmas condições de oxidação. O ensaio 3 e 4 foram obtidos a partir de precursores de fibra oxidada diferentes, sendo o ensaio 3 com as mesmas condições de oxidação que o ensaio 1 e 2. Já o ensaio 4 foi realizado com condições de oxidação diferentes.

**Tabela 4.8 - Análise dos Termogramas dos Ensaios 2,3 e 4 de Fibra Oxidada a 5°C/min em atmosfera de ar de 40°C a 400°C**

Amostra	T <sub>on-set</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Massa (mg)	Entalpia específica (J/g)	IA (%)
PFO2	242,40	297,16	2,48	2088,0	-
FOX2_Z1	231,69	291,19	2,69	1919,0	8,09
FOX2_Z2	228,17	291,91	2,14	1473,0	29,45
FOX2_Z3	223,45	326,86	2,67	989,5	52,61
FOX2_Z4_T1	229,83	331,69	2,75	683,4	67,27
FOX2_Z4_T2	225,25	330,9	2,73	570,5	72,68
PFO3	242,63	300,22	2,07	2097,0	-
FOX3_Z1	230,31	293,35	2,28	1964,0	6,34
FOX3_Z2	227,35	287,53	2,37	1611,0	23,18
FOX3_Z3	227,18	326,18	2,5	994,9	52,56
FOX3_Z4	223,68	334,97	2,33	427,7	79,60
PFO4	242,64	297,52	2,73	1793,0	-
FOX4_Z1	227,89	285,16	2,52	1541,0	14,05
FOX4_Z2	225,42	320,71	2,97	924,2	48,46
FOX4_Z3	225,96	326,86	2,57	755,3	57,88
FOX4_Z4	212,82	332,1	2,79	321,3	82,08

Através da análise da Tabela 4.8, verifica-se que o precursor de fibra oxidada que deu origem ao ensaio (PFO), utilizado no ensaio 1 e 2, é o mesmo e os resultados obtidos para os dois ensaios são bastante coerentes. Em termos de T<sub>on-set</sub> e de T<sub>max</sub>, os valores obtidos são bastante semelhantes aos do

ensaio 1. No caso da entalpia específica, esta diminui com o aumento da oxidação da fibra, e o Índice de aromatização aumenta, tal como no ensaio 1. Pode-se então dizer que temos repetibilidade entre ensaios, desde que a origem seja a mesma e as condições de oxidação também.

No ensaio 3 o precursor de fibra oxidada utilizado foi diferente dos anteriores, mas verifica-se também repetibilidade entre ensaios nos valores obtidos de  $T_{on-set}$  e de  $T_{max}$  e de entalpia específica. Pode-se então verificar que, desde que as condições de oxidação se mantenham iguais, teremos repetibilidade no processo de oxidação.

Por último, no ensaio 4 foram alterados tanto o precursor de fibra oxidada, como as condições de oxidação/estabilização do ensaio, pelo que se obteve valores um pouco diferentes, tanto em termos de  $T_{on-set}$ ,  $T_{max}$  ou de entalpias específicas das diferentes etapas de oxidação. Em relação aos outros ensaios, obteve-se valores de temperaturas máximas um pouco mais baixos, assim como os valores de entalpia específica. Pode-se então dizer que o que altera os valores de entalpias e temperaturas obtidas são as condições de oxidação/estabilização utilizadas durante o ensaio de oxidação.

#### 4.5.2. Estudo de FTIR

O estudo de DSC foi complementado com a análise por FTIR e os resultados obtidos apresentam-se nas Figuras 4.14 e 4.15.

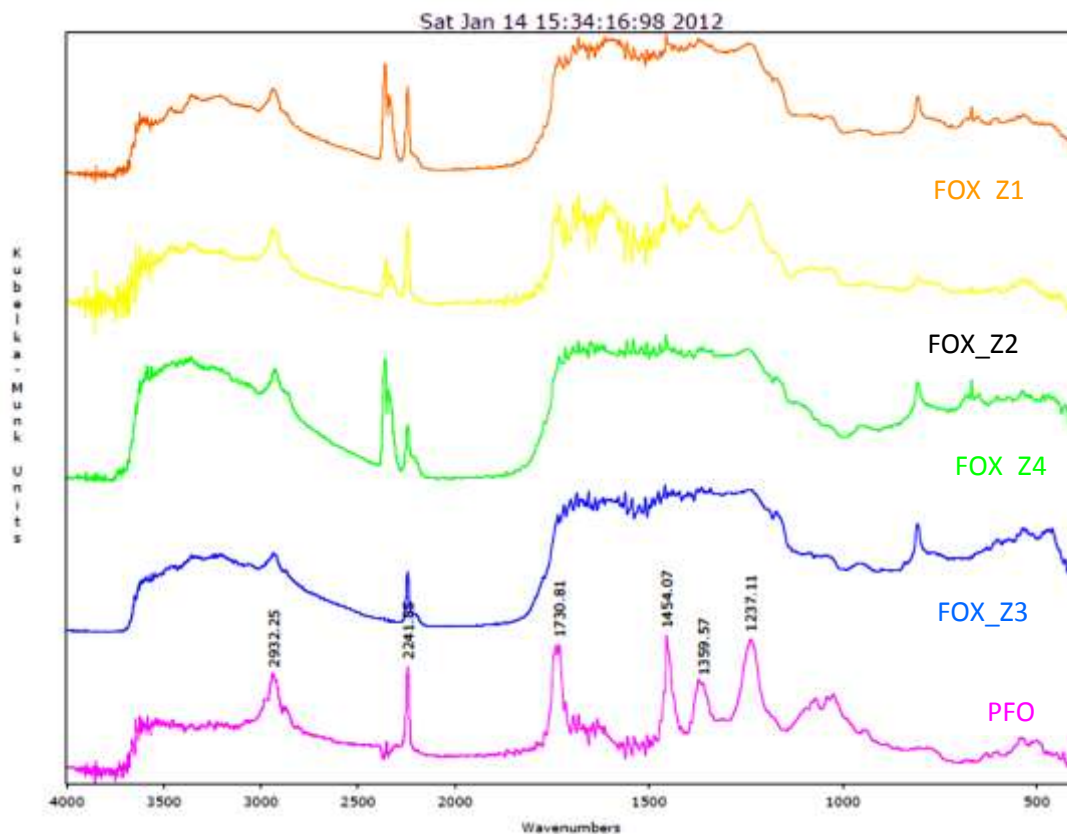


Figura 4.14 - Espectro de FTIR obtido para uma amostra oxidada com as diferentes etapas de oxidação

Na Figura 4.14, é possível verificar os principais picos presentes no PFO que se encontram resumidos na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Análise do espectro de FTIR obtido para o PFO. [35,8,36]

Bandas no espectro (cm <sup>-1</sup> )	Bandas de referências bibliográficas (cm <sup>-1</sup> )	Descrição
2932	2920-2960	Vibrações anti-simétricas dos grupos alifáticos (CH-CH <sub>2</sub> )
2241	2243	Vibrações de alongamento dos grupos nitrilo C≡N
1730	1741	Ligações C=O, C=C
1454	1455	Deformação vibracional -CH <sub>2</sub>
1359	1372	Grupos Alifáticos (-CH; -CH <sub>2</sub> ; CH <sub>3</sub> )
1237	1250	Grupos Alifáticos (-CH; -CH <sub>2</sub> ; CH <sub>3</sub> ); Torção da deformação de C-H

Pode-se então observar, através da Tabela 4.9 a presença de 6 bandas principais que foram identificadas, de acordo com a bibliografia referida. A banda principal para identificar o grau da reacção de oxidação é o do grupo nitrilo (a cerca de  $2241\text{cm}^{-1}$ ). Ele é o ponto de partida da ciclização da cadeia, a partir da sua polimerização com os grupos funcionais adjacentes. O processo de iniciação de polimerização ocorre devido ao ataque dos grupos nitrilo, que, por sua vez, reagem com o grupo nitrilo seguinte e assim sucessivamente, formando uma estrutura em escada.

O processo de ciclização da cadeia origina a alteração dos grupos presentes na estrutura da fibra.

Pode-se verificar, através da Tabela 4.9, a presença dos grupos alifáticos desde o PFO, sendo que estes, ao longo do processo de oxidação, vão sendo transformados e conjugados de diferentes formas – CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>.

Isto vai provocar alterações na estrutura da molécula, originando diferentes formas de vibração destes grupos, como é o caso das vibrações anti-simétricas a cerca de  $2930\text{cm}^{-1}$  e a cerca de  $1450\text{cm}^{-1}$ , as deformações de grupos –CH<sub>2</sub>, que vão diminuindo de intensidade ao longo do processo de estabilização.

A primeira banda quase que desaparece ao longo do processo de oxidação e isto pode ser explicado pela ciclização e aromatização do polímero, onde os grupos nitrilo são mais reduzidos numa estrutura polimérica aromatizada.

Isto pode ser comprovado pela presença de uma outra banda a cerca de  $800\text{cm}^{-1}$ , que não se encontra presente no PFO, mas que vai surgindo ao longo da oxidação da fibra, que corresponde à formação de ligações duplas – C=C-H. Pela presença desta banda, pode-se verificar o aumento da aromatização da estrutura do polímero, pois na última zona já temos um polímero em forma aromatizada e em escada.

A cerca de  $1730\text{cm}^{-1}$  surge também uma banda característica que corresponde aos grupos ésteres –C=O, que se encontram presentes no grupo éster do acetato de vinilo (co-monómero utilizado na produção do PFO).

Uma vez que, com a aromatização da fibra ao longo do processo de oxidação, se formam grupos funcionais com oxigénio, pode ocorrer o aumento do teor de humidade na fibra (higroscopicidade), conforme aumenta extensão da oxidação. Isto pode também explicar a presença das transições endotérmicas obtidas nos termogramas dos DSC, devido à presença de humidade na amostra.

Na Figura 4.15, encontra-se apenas sobreposto o FTIR obtido para o PFO e o da última zona de oxidação da fibra.

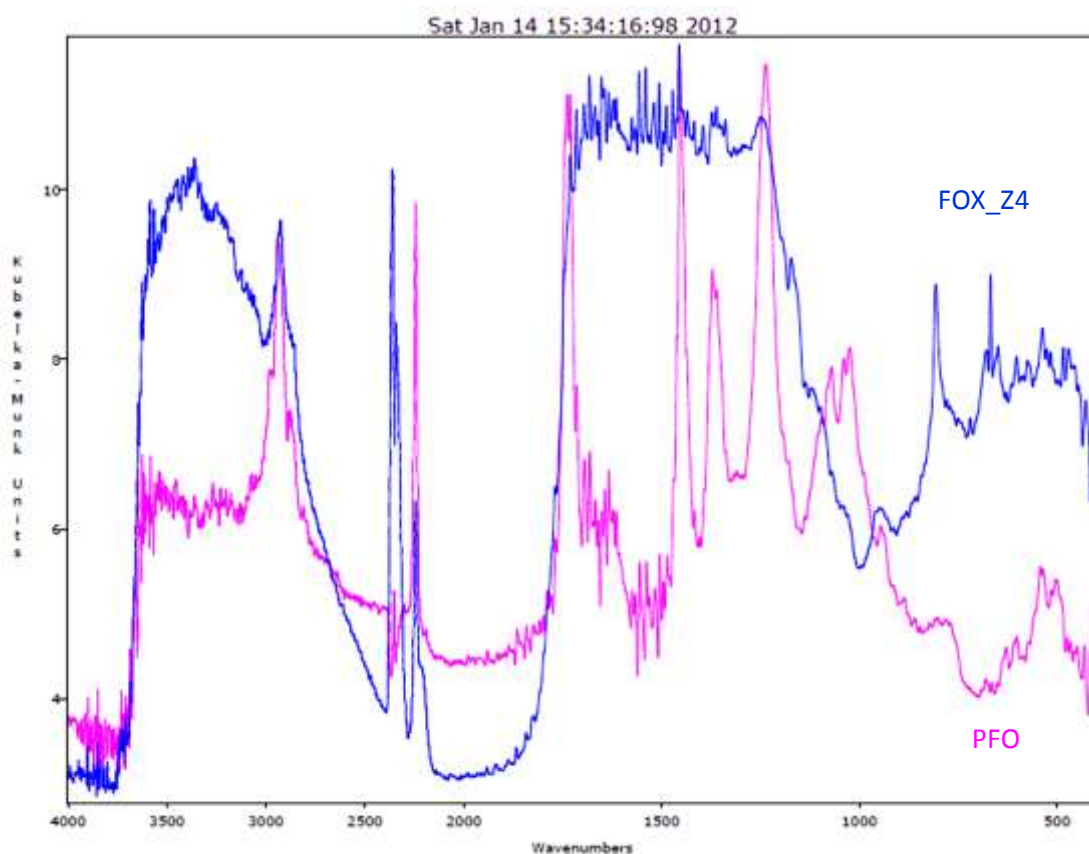


Figura 4.15 - Sobreposição do Precursor de fibra Oxidada (PFO) com a etapa final de oxidação

Como já referido anteriormente, com o processo de oxidação da fibra, existem bandas que desaparecem por completo e outras que surgem devido às alterações da estrutura do polímero e a ligações de grupos funcionais que se formam.

A intensidade da banda a cerca de  $2930\text{ cm}^{-1}$  diminui com a oxidação, assim como os picos entre  $1500$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  que correspondem aos grupos alifáticos. A cerca de  $800\text{ cm}^{-1}$  forma-se um pico que não existia no PFO, que corresponde a ligações duplas  $\text{-C=C-H}$ .

#### 4.5.3. Estudo das restantes propriedades mecânicas das fibras oxidadas

Na Tabela 4.10, apresentam-se os resultados obtidos das propriedades mecânicas das fibras estudadas dos diferentes ensaios de oxidação.

**Tabela 4.10 - Resultados obtidos de Densidade, Finura, Alongamento, Tenacidade e Módulo de Young para o Ensaio 1, 2, 3 e 4 de Fibras Oxidadas**

Ensaio	Amostra	$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	Finura (dtex)	CV da Finura (%)	Tenacidade ( $\text{g/dtex}$ )	Alongamento (%)	MY ( $\text{g/dtex}$ )
1	PFO1	1,190	1,97	14,30	3,46	14,4	49,93
	FOX1_Z1	1,206	1,83	9,60	2,31	25,2	69,69
	FOX1_Z2	1,269	1,77	11,80	1,90	32,7	62,26
	FOX1_Z3	1,326	1,92	14,60	1,47	31,1	53,92
	FOX1_Z4_T1	1,385	1,87	13,20	1,57	34,3	45,10
	FOX1_Z4_T2	1,393	1,87	14,50	1,56	32,8	42,80
2	PFO 2	1,190	1,97	14,30	3,46	14,4	49,93
	FOX2_Z1	1,210	1,81	8,30	2,73	25,4	71,17
	FOX2_Z2	1,260	1,90	12,30	1,73	29,3	66,87
	FOX2_Z3	1,323	1,97	10,00	1,58	33,5	52,63
	FOX2_Z4_T1	1,382	1,90	16,80	1,59	31,1	48,67
	FOX2_Z4_T2	1,401	1,96	10,60	1,53	36,5	43,39
3	PFO3	1,190	2,08	11,80	3,57	15,3	51,55
	FOX3_Z1	1,208	1,86	13,60	3,41	21,7	88,53
	FOX3_Z2	1,247	1,71	16,00	2,81	24,4	83,81
	FOX3_Z3	1,323	1,96	7,00	2,05	27,8	67,75
	FOX3_Z4	1,395	1,77	14,10	1,74	31,6	51,94
4	PFO4	1,187	2,11	9,80	3,69	19,3	55,70
	FOX4_Z1	1,228	1,67	8,60	2,52	19,1	81,61
	FOX4_Z2	1,234	1,70	8,60	1,86	21,7	66,25
	FOX4_Z3	1,304	1,69	11,60	1,73	23,0	53,04
	FOX4_Z4	1,391	1,67	11,40	1,66	22,7	50,38



Pela análise da tabela, pode-se verificar que, com o aumento da oxidação da fibra, ocorre um aumento do valor da sua densidade. Isto ocorre por duas razões, uma física, e outra química.

A causa física é que a fibra encolhe com o calor, originando uma estrutura mais compacta.

A causa química é que, com a oxidação, formam-se ligações duplas, com menor comprimento de ligação que as ligações simples da fibra não oxidada, provocando por sua vez também uma fibra mais densa.

Em relação aos valores de finura, estes não sofrem grandes alterações com o aumento do estado de oxidação da fibra, mas a tenacidade diminui ligeiramente.

No caso do Alongamento da fibra, verifica-se que, com o aumento da oxidação, o alongamento aumenta, uma vez que a fibra encolhe ligeiramente e a finura aumenta, após estar sujeita a altas temperaturas, logo aguenta maior carga até quebrar o filamento.

No que respeita ao Módulo de Young (MY), como este é dado em função da finura e da tenacidade do filamento, verifica-se que, com o aumento do estado de oxidação da fibra, o seu valor é inversamente proporcional.

Na análise do conjunto dos ensaios, verifica-se que existe concordância entre os resultados de ensaio para ensaio e os valores seguem todos o mesmo sentido.

#### **4.5.4. Estudo do LOI**

Foi realizado um estudo de LOI num ensaio de fibra oxidada. Os valores obtidos em resumo encontram-se na Tabela 4.11. Como o ensaio de LOI é feito em triplicado, cada amostra para confirmar os valores obtidos, estes encontram-se em anexo, na Tabela 7.2. Esta análise é feita em triplicado uma vez que se trata de um ensaio destrutivo, é um modo de confirmar se os valores da mistura de gases é a correcta para a fibra arder ou quebrar o cabo.



Tabela 4.11 - Comparação do valor de IA vs. LOI

	Entalpia específica (J/g)	IA (Índice de Aromatização)	LOI
PFO4	1793,0	-	19,46
FOX4_Z1	1541,0	14,05	20,26
FOX4_Z2	924,2	48,46	39,60
FOX4_Z3	755,3	57,88	43,30
FOX_Z4	321,3	82,08	43,59

De acordo com os valores da Tabela 4.11, verifica-se que ocorre um aumento do índice de aromatização e do valor de LOI obtido para cada etapa de oxidação.

Isto ocorre uma vez que, com o aumento da reticulação com a oxidação, a capacidade de resistência ao fogo da fibra aumenta.

Os valores de referência de um material para que este seja ignífugo são a partir de 21% de consumo de oxigénio. <sup>[31,37]</sup> Como se pode verificar pelos resultados obtidos, a partir da zona 2 a fibra já possui propriedades retardantes da chama.

Com o aumento do grau de oxidação, obtém-se uma fibra termoendurecível e completamente ignífuga.



## 5. Conclusões

Este trabalho enquadrou-se na área de Inovação e Desenvolvimento da Fisipe SA. Foi realizado de modo a tentar desenvolver uma técnica analítica de caracterização de fibras analíticas por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).

Sendo a Fisipe SA, uma empresa produtora de fibras sintéticas há mais de 35 anos, tornou-se importante tentar determinar um método de caracterização das fibras analíticas através de DSC, para complementar as técnicas já existentes no laboratório da empresa.

Primeiramente foi realizado um estudo de repetibilidade de uma amostra de fibra acrílica (FA\_P) (várias vezes e em dias diferentes), de modo a tentar verificar a resposta do aparelho e a sua reprodutibilidade. Verificou-se que o aparelho possuía boa reprodutibilidade. Apesar de não existirem valores de referência, obtiveram-se valores de desvio padrão e de CV relativamente baixos.

De seguida, foi realizado um estudo das condições mais adequadas às fibras acrílicas em estudo. Para isso, realizaram-se análises com velocidades de aquecimento de 5 e 20°C/min entre 40°C e 400°C. Verificou-se que, com o aumento da velocidade da rampa de aquecimento, os picos deslocavam-se para temperaturas superiores. Além disso, perdeu-se alguma resolução na definição dos termogramas., verificando-se que a 20°C/min não se conseguia observar tão definidamente os fenómenos ocorridos durante o aquecimento da amostra devido ao atraso na recepção do sinal pelo detector face à evolução do fenómeno.

Estudou-se também o efeito do gás de arraste utilizado na análise por DSC numa fibra acrílica (FA\_P). Foi analisado o comportamento da fibra em atmosferas de ar e de azoto. Observou-se que, em atmosfera de azoto, os picos resultantes eram bastante definidos e que o termograma retomava a linha de base inicial, ao contrário do que aconteceu nas análises térmicas realizadas em atmosfera de ar. No caso das análises feitas em atmosfera de ar, observou-se ainda a presença de dois picos, correspondentes aos processos

de ciclização e de desidrogenação. Em atmosfera de azoto, apenas é possível observar o fenómeno de ciclização.

Assim, apesar de, em atmosfera de azoto, os picos serem bem definidos, como um dos principais objectivos do trabalho é tentar caracterizar os processos ocorridos durante a etapa de oxidação / estabilização de precursores de fibra de carbono (a qual ocorre em atmosfera de ar), foi esta a atmosfera escolhida para as amostras em estudo.

Na referência deste estudo, estabeleceu-se que as condições mais adequadas para a realização das análises de caracterização de fibras acrílicas por DSC no âmbito deste trabalho, foram as de varrimento a 5°C/min, em atmosfera de ar, entre 40°C e 400°C.

Seguidamente, procedeu-se ao estudo da caracterização de fibras acrílicas e seus derivados por DSC, nas condições referidas anteriormente.

As fibras em estudo foram divididas em dois subgrupos: as amostras que mais se assemelham com a FA\_P e as que mais se diferenciam do mesmo. Sabendo que a FA\_P possui na sua constituição mais de 90% (m/m) de acrilonitrilo, podemos dizer que as fibras que mais se assemelham a esta, pelos seus valores de  $T_{on-set}$ ,  $T_{max}$  e entalpia específica, são a FA1 e a FA6. Assim, podemos afirmar que, em princípio, estas fibras terão composição e origem similar à da FA\_P.

Pode-se verificar também que é possível distinguir o tipo de fibras pelos termogramas obtidos por DSC, mas não é possível identificar a sua origem. Apenas podemos dizer qual o tipo de fenómeno ocorrido durante a degradação da amostra e pode-se observar que cada amostra possui uma “*footprint*” característica.

Em relação ao estudo das fibras naturais, verificou-se que estas possuíam apenas um pico de transição, enquanto as fibras acrílicas apresentavam dois picos, e a temperaturas máximas bastante superiores. Isto pode ser justificado pela composição das mesmas. Verificou-se também que, nas amostras de fibras naturais, no início do termograma ocorreu um fenómeno endotérmico, que pode ser justificado pela presença de água nas amostras.

Seria interessante ter-se realizado um ensaio de DSC com as fibras previamente secas.

No segundo grupo de fibras acrílicas, quando comparadas com a FA\_P, verificou-se que a constituição das mesmas era bastante diferente, uma vez que os seus termogramas possuíam picos completamente distintos. As que mais se distinguem são as FA9 e FA11, uma vez que é possível observar um processo endotérmico no termograma antes da ciclização. Isto pode ser justificado pelo facto de se poder tratar de fibras modacrílicas, onde são incorporados nos co-polímeros das fibras monómeros contendo halogéneos com o objectivo de promover alguma retardância ao fogo, frequentemente conseguida pela promoção de fenómenos endotérmicos que possam compensar o incremento local de temperatura promovido pela chama.

Procedeu-se ainda a um estudo de algumas amostras de fibras acrílicas em atmosfera de ar a 20°C/min, de modo a verificar se o comportamento das mesmas não se alterava com a velocidade de aquecimento, uma vez que não era conhecida a origem das restantes amostras. Observou-se que o seu comportamento não se alterou com a alteração da velocidade de aquecimento das corridas.

Seguidamente, as fibras mais semelhantes à FA\_P foram analisadas por FTIR, de modo a complementar a caracterização das mesmas. Foram identificadas as bandas correspondentes em cada caso. Observou-se que as bandas típicas dos grupos nitrilo e carbonilo, respectivamente a 2240 e a 1730  $\text{cm}^{-1}$ , se encontravam presentes nas amostras, indiciando serem de origem acrílica.

O segundo objectivo deste trabalho era o estabelecimento de um método para quantificar o grau de oxidação de fibras acrílicas oxidadas. Para isso, foram estudados vários ensaios de oxidação, desde a fibra precursora que lhe deu origem até à última etapa de oxidação. Verificou-se que o Índice de Aromatização aumentava com a extensão da oxidação, assim como a temperatura máxima de transição exotérmica. Já o valor da entalpia específica diminuía com a extensão da oxidação, uma vez que, quanto mais oxidada a fibra se encontrava, menor o calor remanescente libertado.

A caracterização destas fibras foi ainda complementada com análises de FTIR, das suas propriedades mecânicas (Densidade, Finura, Tenacidade e Alongamento) e por último com a análise de LOI (Índice Limitante de Oxigénio). Todas estas análises vieram confirmar os resultados obtidos com a técnica analítica de DSC, no sentido que confirmavam que a estrutura ficava mais aromatizada com a oxidação e mais ignífuga. À medida que aumenta a extensão da oxidação, observou-se um aumento da densidade e uma diminuição da tenacidade da fibra diminui.

O ensaio de LOI confirmou que a fibra com a oxidação se torna numa fibra ignífuga. Verificou-se que, a fibra, a partir da zona 2 da etapa de oxidação, é uma fibra com propriedades retardantes de chama, com valores de LOI superiores a 21% (sendo este o valor de referência tabelado para o teor de oxigénio na atmosfera em condições ambientes).

Uma outra conclusão que se pode retirar deste estudo foi que se obteve repetibilidade de resultados, desde que as condições de oxidação se mantivessem iguais, não dependendo do precursor utilizado. Enquanto nos ensaios 1 e 2 de oxidação foram utilizados os mesmos precursores e as mesmas condições de oxidação, no ensaio 3 foi alterado o precursor, mas as condições mantiveram-se as mesmas. Isto foi confirmado com o ensaio 4, onde foram alteradas as condições de ensaio e o precursor.

## 5.1. Estudos Futuros

De forma a dar continuidade a este estudo, seria interessante tentar através da técnica analítica de DSC complementar as análises com a determinação da capacidade calorífica (CP) das fibras acrílicas. Isto não foi possível neste trabalho, uma vez que teria de ser efectuada uma calibração do aparelho de DSC com safira, que não existia disponível no laboratório.

Durante a realização deste trabalho, apercebemos que a fibra oxidada com a extensão da oxidação vai adquirindo humidade. Seria interessante tentar monitorizar a humidade da fibra durante as etapas de oxidação, de modo a tentar visualizar a evolução do processo de oxidação / estabilização.

Da técnica analítica de DSC, é também possível determinar as energias de activação, sendo que neste trabalho isso não foi realizado, pelo que seria interessante tentar analisar esse processo através de DSC em fibras acrílicas.





## 6. Bibliografia

- [1] - <http://www.fisipe.pt/gca/?id=19> (acedido a 05-03-2013)
- [2] - [http://www.sdef.com/webenglish/prod\\_esquema.htm](http://www.sdef.com/webenglish/prod_esquema.htm) (acedido a 09-05-13)
- [3] - <http://www.fisipe.pt/gca/?id=21> (acedido a 05-03-2013)
- [4] - <http://www.eps.ufsc.br/teses99/oashi/cap6a.html> (Acedido a 05-03-13)
- [5] - <http://info.fabrics.net/fabric-facts/fabric-identification/> (acedido a 05-07-13)
- [6] - [http://www.ctb.com.pt/?page\\_id=898](http://www.ctb.com.pt/?page_id=898) (acedido a 05-03-2013)
- [7] - <http://www.slideshare.net/Ferdario/materiais-e-tecnologia-txtil-iii> (acedido a 05-03-2013)
- [8] - [www.troficolor.pt/img/ficheiros/file/295.pdf](http://www.troficolor.pt/img/ficheiros/file/295.pdf) (acedido a 05-03-2013)
- [9] - <http://pt.scribd.com/doc/28814013/Engenharia-Textil-Fibras-Artificiais> (acedido a 05-07-2013).
- [10] - <http://tecidos.pt/tecidos/composicao-dos-tecidos> (acedido a 05-03-13)
- [11] – B. G. FRUSHOUR; R. S. KNORR, (2006) *Handbook of Fiber Chemistry*, Brooklyn, New York, USA: CRC Press Taylor & Francis Group.
- [12] - [http://www.fisipe.pt/catalogo/detalhes\\_produto.php?id=35&sessao=1](http://www.fisipe.pt/catalogo/detalhes_produto.php?id=35&sessao=1) (acedido a 09-05-13)
- [13] – P.E. MORGAN, (2005) *Carbon Fibers and Their Composites*, 6000 Broken Parkway NW: CRC Press Taylor & Francis Group.
- [14] - [http://www.sqlgroup.com/cms/international/products/product-groups/cf/oxidized-fiber/index.html?\\_locale=en](http://www.sqlgroup.com/cms/international/products/product-groups/cf/oxidized-fiber/index.html?_locale=en) (acedido em 09-05-13)
- [15] - IMAI, K.; IZUMICHI, H., (1989) "Process for producing stabilized yarn for producing carbon fiber, US Patent, 4, 814, 129.
- [16] – FITZER, E.; FROHS, W.; HEINE, M., (1986), "Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibers and structural characterization of the resulting carbon fibers", *Carbon*, 24, 387-395.

- [17] – JAIN, M. K.; ABHIRAMAN, A. S., (1987), "Conversion of acrylonitrile-based precursor fibers to carbon fibers Part 1. A review of the physical and morphological aspects", *J. Mater. Sci.*, 22, 278-300.
- [18] - RAHMAN, M. S. A.; ISMAIL, A. F.; MUSTAFA, A., (2007) "A Review of heat treatment of polyacrylonitrile fiber", *Pol Deg Stab*, 92, 1421-1432.
- [19] – AVILEZ, M. A., GINÉS, J. M., DEL RIO, J. C., PASCUAL, J., PERÉZ-RODRÍGUEZ, J. L., SÁNCHEZ-SOTO, P. J., (2002) "Thermal analysis of acrylonitrile polymerization and cyclization in the presence of N,N-dimethylformamide", *J. Therm. Analys. And Calorim.*, 67, 177-188.
- [20] – IONASHIRO, M.; GIOLITO, I., (2004) *Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial*, São Paulo, Giz Editorial.
- [21] - [http://www.uzaktanegitimplatformu.com/UEP/uep\\_ylisans/ey2/ey2\\_download/DSC%20Thermal2.pdf](http://www.uzaktanegitimplatformu.com/UEP/uep_ylisans/ey2/ey2_download/DSC%20Thermal2.pdf) acessado em (03-07-2013)
- [22] - WENDHAUSEN, P. A. P., in: Guilherme V. Rodrigues e Otávio Marchetto (elab) (s/ data), *Análises térmicas*, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [23] - LÊ CHATELIER., H. L., (1887), " De l'action de la chaleur sur les argilles", *Bull. Soc. Franc. Mineral.*, 10, 204.
- [24] - [http://www.fasul.edu.br/pasta\\_professor/arquivos/54/8336\\_aplicacoes\\_dsc\\_28-06.pdf](http://www.fasul.edu.br/pasta_professor/arquivos/54/8336_aplicacoes_dsc_28-06.pdf) (acessado a 09-05-13)
- [25] – TSAI, J. S, HSU, H-N, (1992), "Determination of the aromatization index for Oxidized Polyacrylonitrile Fiber by the Differential Scanning Calorimetry Method", *J. Mater. Sci. Letters*, 11,1403-1045.
- [26] – BRITO JUNIOR, C. A. R., FLEMING, R. R., (2012), "Análise Térmica da Poliacrilonitrila Plastificada com Glicerol em Extrusora", *Polímeros*, 22 (4), 364-368.
- [27] - <http://www.hydrateweb.org/dsc>

- [28] – BROWN, M. E., (2001), *Introduction to thermal analysis – Techniques and Applications*, New York, USA, Kluwer Academic Publishers.
- [29] - ASTM INTERNATIONAL, (2006), *Standard Test method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index) D2863-06a*, United States.
- [30] - BAHRAMI, S. H.; BAJAJ, P.; SEN, K., (2003), “Thermal Behavior of Acrylonitrile Carboxylic Acid Copolymers”, *J. App. Polym. Sci.*, 88, 685-698.
- [31] – BAJAJ, P., AGRAWAL, A. K., DHAND, A., KASTURIA, N., HANSRAJ, (2000), “Flame Retardation of Acrylic Fibers: An Overview”, *J. M. S. – Rev. Macromol. Chem. Phys.* C40 (4), 309-337.
- [32] – MASON, J. C., “Product Variants”, In Mason J.C (Edit) *Acrylic Fiber Technology and applications*, Marcel Dekker, New York, 168-171.
- [33] – NABAIS, J. M. V., CARROTT, P. M. J., CARROTT, M. M. L., (2005) “From Commercial Textile Fibres to Activated Carbon Fibres: Chemical Transformations”, *Mater. Chem. and Phys.*, 93, 100-108.
- [34] – BAJAJ, P., BAHARAMI, S. H., SEN, K., SREEKUMAR, T. V., (1999) “Thermal and Rheological Behavior of Acrylonitrile–Carboxylic Acid Copolymers and Their Metal Salt Complexes”, *J.App. Polym, Sci.*, 74, 567-582.
- [35] – RAHMAN, M. S. A., ISMAIL, A. F., MUSTAFA, A., (2007) “A Review of heat treatment of polyacrylonitrile fiber”, *Polym. Degrad. and Stabil.*, 92, 1421-1432.
- [36] - TSAI, J. S., (1994), “Coefficient Variation of the Mechanical Properties of Carbon Fiber during Carbonization”, *J. Polym Research*, 1, 399-402.
- [37] - KONG, Q-S., WANG, B-B, JI, Q., XI, Y-Z., GUO, Z-X., YU, J., (2009), “Thermal Degradation and Flame Retardancy of Calcium Alginate Fibers”, *Chin. J. Polym. Sci.*, 7 (6), 807-812.



## 7. Anexos

Tabela 7.1 - Determinação do coeficiente K na norma ASTM D2863

TABLE 3 Determination of k					
1	2	3	4	5	6
Responses for the Last Five Measurements	Values of k for which the first N <sub>i</sub> determinations are:				Responses for the Last Five Measurements <sup>a</sup>
	(a) O	OO	OOO	OOOO	
XOOOO	-0.55	-0.55	-0.55	-0.55	OXXXX
XOOOX	-1.25	-1.25	-1.25	-1.25	OXXXX
XOOXO	0.37	0.38	0.38	0.38	OXXXX
XOOXX	-0.17	-0.14	-0.14	-0.14	OXXOO
XOXOO	0.02	0.04	0.04	0.04	OXXOX
XOXOX	-0.50	-0.46	-0.45	-0.45	OXXOO
XOXOO	1.17	1.24	1.25	1.25	OXXOX
XOXXX	0.61	0.73	0.76	0.76	OXXOO
XXOOO	-0.30	-0.27	-0.26	-0.26	OXXXX
XXOOX	-0.83	-0.76	-0.75	-0.75	OXXXX
XXOXO	0.83	0.94	0.95	0.95	OXXOX
XXOXX	0.30	0.46	0.50	0.50	OXXOO
XXXOO	0.50	0.65	0.68	0.68	OXXOX
XXXOX	-0.04	0.19	0.24	0.25	OXXOO
XXXXO	1.60	1.92	2.00	2.01	OXXOX
XXXXX	0.89	1.39	1.47	1.50	OXXXX

<sup>a</sup> Values of k for which the first N<sub>i</sub> determinations are (b) X, XX, XXX, and XXXX are as given in Table 3 opposite the appropriate response in Column 6, but with the sign of k reversed, that is: OI = C<sub>p</sub> - kI (see 12.1).

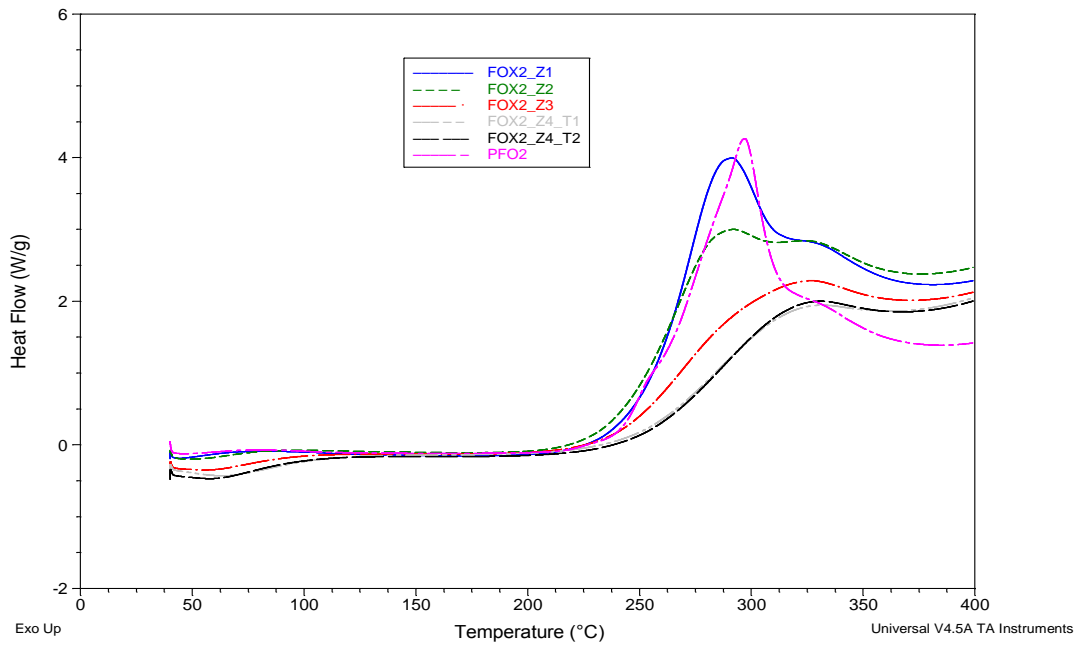


Figura 7.1 - Termograma do Ensaio 2 de Fibra oxidada a 5°C/min em atmosfera de ar de 40°C a 400°C

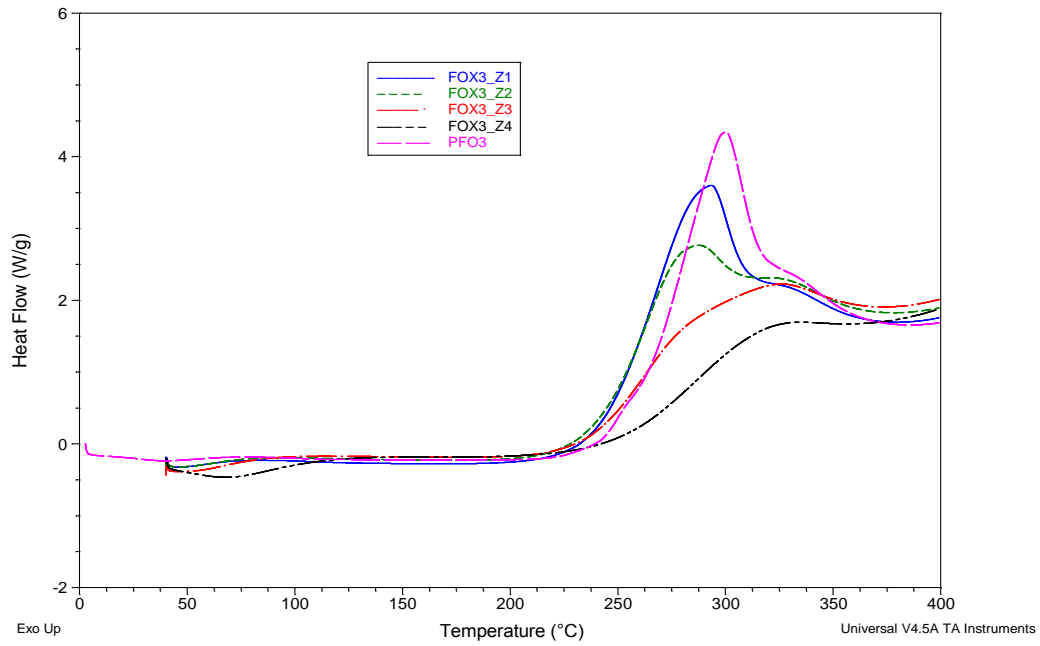


Figura 7.2 - Termograma do Ensaio 3 de Fibra Oxidada a 5°C/min em atmosfera de ar de 40°C a 400°C

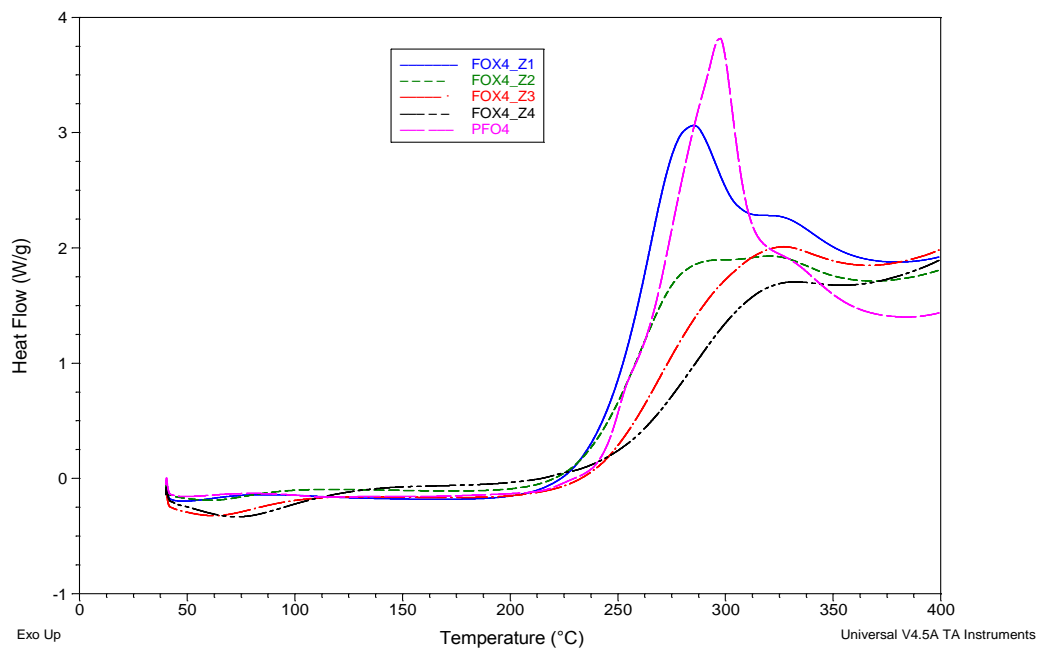


Figura 7.3 - Termograma do ensaio 4 de Fibra Oxidada a 5°C/min em atmosfera de ar de 40°C a 400°C

### 7.1. Resultados do Ensaio de LOI

Tabela 7.2 - Valores obtidos de LOI por Amostra do Ensaio 4

		Nível de N <sub>2</sub>	Nível de O <sub>2</sub>	LOI	Valor obtido a partir da média dos últimos valores de cada ensaio
PFO	Amostra 1	8	1,85	18,78	19.46
		8	1,90	<b>19,19</b>	
	Amostra 2	8	1,75	17,95	
		8	1,90	19,19	
		8	1,95	<b>19,60</b>	
	Amostra 3	8	1,70	17,53	
8		1,95	<b>19,60</b>		
FOX_Z1	Amostra 1	8	1,80	18,37	20.26
		8	1,90	19,19	
		8	2,05	20,40	
		8	2,10	<b>20,79</b>	
	Amostra 2	8	1,80	18,37	
		8	1,90	19,19	
		8	2,00	<b>20,00</b>	
	Amostra 3	8	1,80	18,37	
		8	2,00	<b>20,00</b>	
		8	2,00	<b>20,00</b>	
FOX_Z2	Amostra 1	7,5	2,00	21,05	39.60
		7	2,60	27,08	
		7	3,00	30,00	
		6,5	3,50	35,00	
		6	3,75	38,46	
		6	4,00	<b>40,00</b>	
	Amostra 2	6,5	3,00	31,58	
		6	3,50	36,84	
		6	3,90	<b>39,39</b>	
	Amostra 3	7,5	2,50	25,00	
		6,5	3,00	31,58	
		6	3,50	36,84	
		6	3,90	<b>39,39</b>	
		6	3,90	<b>39,39</b>	
FOX_Z3	Amostra 1	7	3,00	30,00	43.30
		6,5	3,50	35,00	
		6	4,00	40,00	
		5,5	4,00	42,11	
		5,5	4,10	42,71	
		5,5	4,20	<b>43,30</b>	
	Amostra 2	6,5	2,80	30,11	
		6,5	3,50	35,00	
		6	4,00	40,00	
		5,5	4,00	42,11	
		5,5	4,10	42,71	
		5,5	4,20	<b>43,30</b>	
	Amostra 3	6,5	2,50	27,78	
		6,5	3,20	32,99	
		6	4,00	40,00	
		5,5	4,10	42,71	
5,5		4,20	<b>43,30</b>		

Cont. Tabela 7.2		Nível de N <sub>2</sub>	Nível de O <sub>2</sub>	LOI	Valor obtido a partir da média dos últimos valores de cada ensaio
FOX_Z4	Amostra 1	7	3.00	30,00	43.59
		6,5	3.00	31,58	
		6	3,50	36,84	
		6	4.00	40,00	
		5,5	4.00	42,11	
		5,5	4,25	<b>43,59</b>	
	Amostra 2	6,5	3.00	31,58	
		6	3,50	36,84	
		6	3,80	38,78	
		6	4.00	40,00	
		5,5	4,20	43,30	
		5,5	4,25	<b>43,59</b>	
	Amostra 3	6,5	3.00	31,58	
		6	3,70	38,14	
		5,5	4.00	42,11	
		5,5	4,25	<b>43,59</b>	