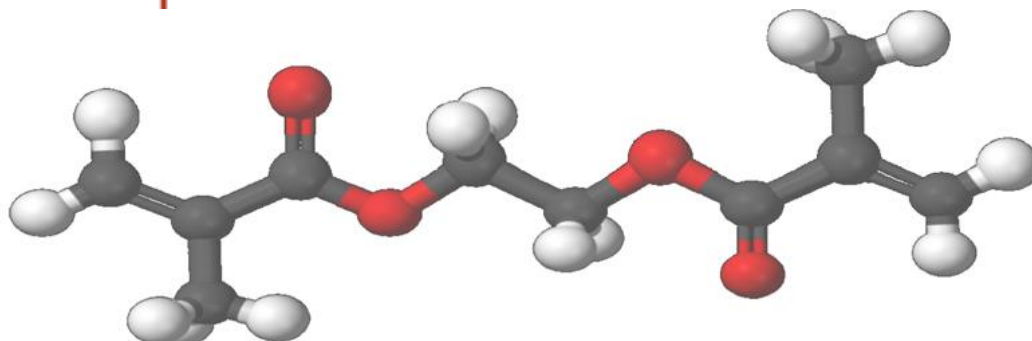




ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA



IDENTIFICAÇÃO DE ESTRATÉGIAS INTEGRADAS PARA A VALORIZAÇÃO DE SUBPRODUTOS GERADOS NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FIBRAS ACRÍLICAS

Mauro Tomé Lourenço Cabral Vaz do Rosário

(Licenciado em Engenharia Química)

Trabalho final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em
Engenharia da Qualidade e Ambiente

Orientadores:

Doutor João Miguel Alves da Silva

Doutor Paulo Fernando Martins de Magalhães Correia

Júri:

Presidente: Doutor João Fernando Pereira Gomes

Vogal (Arguente): Doutor Rui Manuel Barata Dias

Vogal (Orientador): Doutor João Miguel Alves da Silva

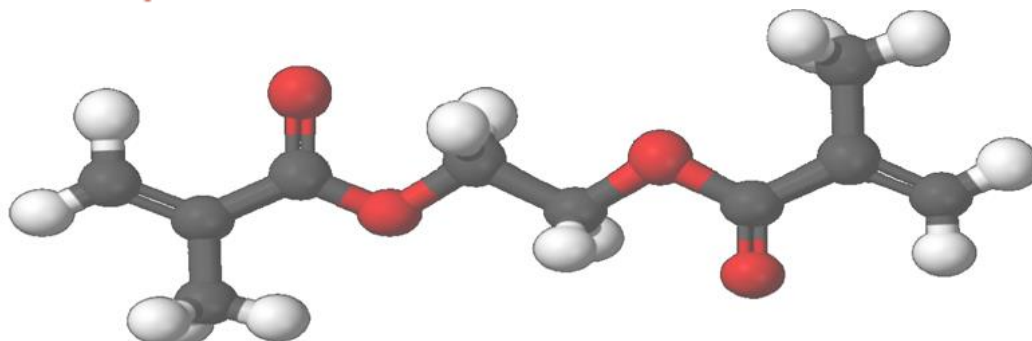
Julho de 2019



ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA



IDENTIFICAÇÃO DE ESTRATÉGIAS INTEGRADAS PARA A VALORIZAÇÃO DE SUBPRODUTOS GERADOS NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FIBRAS ACRÍLICAS

Mauro Tomé Lourenço Cabral Vaz do Rosário

(Licenciado em Engenharia Química)

Trabalho final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em
Engenharia da Qualidade e Ambiente

Orientadores:

Doutor João Miguel Alves da Silva

Doutor Paulo Fernando Martins de Magalhães Correia

Júri:

Presidente: Doutor João Fernando Pereira Gomes

Vogal (Arguente): Doutor Rui Manuel Barata Dias

Vogal (Orientador): Doutor João Miguel Alves da Silva

Julho de 2019

Dedicado aos meus pais e irmãos, pelo apoio incondicional, ao meu grande amigo Rúben Rosa e à Cátia Balsinha pela pessoa incrível que é, por tudo o que tem sido e significa para mim.

“O impossível existe até que alguém duvide dele e prove o contrário”

“A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro”

Albert Einstein (1879-1955)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Administração da SGL Composites, S.A, pela oportunidade em realizar o trabalho de projeto nas suas instalações.

Ao Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, por proporcionar todas as condições para que este trabalho de projeto decorresse da melhor forma possível.

Ao Doutor Engenheiro Paulo Correia, por toda a compreensão e disponibilidade ao longo destes anos, e ainda por todo o acompanhamento ao longo do projeto.

Ao Doutor Engenheiro João Silva, agradeço a forma como se prontificou a acolher este projeto em parceria com a SGL Composites, S.A. Tornou a hipótese de realização do meu projeto naquela que hoje é para mim uma das minhas mais importantes realidades.

À chefia do Laboratório, Luís Vale e Ricardo Santos, agradeço a oportunidade e confiança depositada aquando da divisão de tarefas entre o meu posto de trabalho e o meu projeto. Agradeço ainda por todo o acompanhamento e por terem proporcionado as condições necessárias para que este trabalho decorresse da melhor forma possível.

Ao coordenador da Instalação Piloto, José Figueira, e a toda a sua equipa, agradeço a forma com que me receberam nas suas instalações e o grande contributo para que este projeto se concretizasse.

À Cátia Balsinha, agradeço a amizade, amabilidade, boa disposição, os conselhos, pelo que poderia agradecer o dia todo e mesmo assim não seria suficiente, aliás nunca será. Tornou-se especial para mim e a verdade é que com ela torno-me alguém melhor. Tem o dom de transformar um dia de pouca luz num dia brilhante. Como transcreve e bem “Eu não percebo porquê que eu não devo dar o melhor de mim hoje”. Aprendi e aprendo imenso com ela, pelo que a “levarei” para onde a vida me levar. Uma parceira e amiga de uma vida. De coração, muito obrigado pelo enorme contributo na realização deste projeto.

Ao Vasco Azinheira, agradeço o companheirismo, boa disposição e a amizade.

Ao António Baptista, obrigado pelas dicas, motivação e pela amizade.

À Joana Correia, agradeço o suporte, preocupação, companheirismo e amizade.

À Daniela Campos, agradeço o empurrão e o incentivo que me deu para a inscrição neste Mestrado. Uma amiga para a vida.

À Raquel Marques, muito obrigado pelas dicas durante a realização deste projeto e pela amizade.

À Zilda Fortes, agradeço os conselhos e a amizade.

Ao Rui Cardoso, agradeço a amizade e disponibilidade.

Agradeço a todos os meus colegas de Laboratório por me apoiarem neste percurso.

Aos meus colegas de Mestrado, agradeço toda a boa disposição. Um agradecimento especial ao Pedro Lopes, Vânia Gomes, Filipa Santos, Gil Novo e Inês Amaral.

À minha família, agradeço a força transmitida ao longo destes anos. Não foi fácil, mas com o vosso apoio tornaram este sonho numa realidade.

RESUMO

Atualmente, a grande maioria da Fibra de Carbono produzida tem por base, e como matéria prima predominante, a Fibra Acrílica. O processo de produção de Fibras de Carbono caracteriza-se por possuir como etapa intermédia a produção de Fibras Oxidadas. Destas derivam alguns subprodutos que poderão ser direcionados para aplicações com menor grau de exigência e, conseqüentemente, economicamente menos rentáveis.

O presente trabalho final de Mestrado, incidiu sobre o aproveitamento de resíduos resultantes do processo que constituíam um custo para a economia do mesmo, nomeadamente na valorização do polímero não conforme desde o arranque à paragem do processo de polimerização.

O principal objetivo passou pela incorporação de percentagens de polímero conforme, com polímero não conforme utilizado na produção de precursores de Fibra Oxidada e precursores de Fibra de Carbono.

Numa fase inicial, em laboratório, foram realizados ensaios de DSC das misturas de polímeros, sendo comparados com resultados previamente obtidos de polímero bem processado. Desta forma, foi identificada e definida aquela que seria a gama de trabalho mais promissora.

Posteriormente, procedeu-se à realização de ensaios de preparação do xarope e extrusão da fibra, efetuados em bancada. Com a fibra extrudida e com o xarope resultante da mistura, foram realizados ensaios de DSC e SEM para caracterização da fibra e, no caso do xarope, determinação da percentagem de sólidos e *ball fall*.

Os resultados dos testes em bancada foram bastante promissores. Passou-se à produção de precursor, através da máquina de spinning da Instalação Piloto. Foram produzidas 3 bobines de cada uma das condições escolhidas (80% polímero dentro de especificação em 20% polímero fora de especificação e ainda 50/50 (%m/m)). Efetuaram-se ensaios de caracterização química e física do precursor, Fibra Oxidada e Fibra de Carbono resultantes.

Atendendo aos resultados obtidos, conclui-se que é possível aproveitar esse resíduo proveniente do processo e transformá-lo num subproduto de valor acrescentado.

Palavras Chave:

Fibra Acrílica, Precursor, Fibra Oxidada, Fibra de Carbono, Resíduos, Subprodutos, Valor Acrescentado

ABSTRACT

Currently, the great majority of the Carbon Fibers produced are based and use as the predominant raw material the Acrylic Fiber.

The process of production of Carbon Fibers is characterized by having as intermediate step the production of Oxidized Fibers. From these derives some by-products that can be directed to applications with less demanding and, consequently, economically less profitable.

The present master's work focused on the use of waste resulting from the process that constituted a cost for the economics of the process, namely in the valorization of the non-compliant polymer from the beginning to the end of the polymerization process.

The main objective was to incorporate polymer percentages to non-conforming polymer used in the production of Oxidized Fiber precursors and Carbon Fiber Precursors.

In an initial phase, in the laboratory, DSC tests of the polymer mixtures were carried out, being compared with previously obtained results of well processed polymer. In this way, the most promising range of work was identified and defined.

Subsequently, it was carried out the tests of preparation of the dope and extrusion of the fiber made in the workbench. With the extruded fiber and the dope resulting from the mixture, DSC and SEM tests were performed to characterize the fiber and, in the case of dope, determination of the percentage of solids and Ball Fall.

The results of workbench were very promising. The production of precursor was made, through the spinning machine of the Pilot Plant. Three spools of each of the chosen conditions were produced (80% polymer within specification in 20% polymer out of specification and still 50/50 (%m/m)). Chemical and physical characterization of the resulting precursor, oxidized fiber and carbon fiber were carried out.

Considering the results obtained, it is concluded that it is possible to take advantage of this waste from the process and turn it into a by-product of added value.

Keywords:

Acrylic Fiber, Precursor, Oxidized Fiber, Carbon Fiber, Waste, By-Products, Added Value

GLOSSÁRIO

APA – Armazém de produto acabado;

AN – Acrilonitrilo;

AV – Acetato de Vinilo;

CB – Área de Corte e Embalagem (*Cut and Bailing*);

CP – Área de Polimerização Contínua (*Continuous Polymerization*);

CQ – Controlo de Qualidade;

CR – Dimetilacetamida;

DIW – Água desmineralizada;

DMA – Dimetilamina;

DMSO – Dimetilsulfóxido;

DP – Área de Preparação de Xarope (*Dope Preparation*);

EDP – Energias de Portugal;

FC – Fibra de Carbono;

IP – Instalação Piloto;

L3 – Designação do polímero utilizado para produção de fibra acrílica;

PAN – Poliacrilonitrilo;

PFOX – Precursor de Fibra Oxidada;

PFC – Precursor de Fibra de Carbono;

PS – Parque de Silos;

P2 – Designação do polímero utilizado para produção de Fibra de Carbono;

SP – Área de *Spinning*;

SR – Área de Recuperação do Solvente (*Solvent Recovery*);

TTT – *Tow-to-top*;

TF – Parque de Tanques (*Tank Farm*);

UT – Área das Utilidades.

Índice

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract.....	viii
Glossário.....	ix
Índice de Figuras	xiv
Índice de Tabelas.....	xvii
1. Motivação, Objetivo e Estrutura do Trabalho	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Objetivo.....	2
1.3 Estrutura do Trabalho	2
2. Caracterização da Empresa.....	5
2.1 SGL Composites, S.A	5
2.2 Processo de Produção.....	6
3. Enquadramento Teórico.....	13
3.1 Panorama geral	13
4. Fibra de Carbono	15
4.1 História.....	15
4.2 Análise Económica.....	19
4.3 Etapas do Processo	22
4.3.1 Oxidação/Estabilização	22
4.3.2 Carbonização	22
4.3.3 Tratamento de Superfície	23
4.3.4 Acabamento	24
4.4 Custos estimados de venda de FC	25
4.4.1 Aeroespacial.....	26
4.4.2 Indústria Automóvel.....	26

4.4.3	Vasos de pressão	26
5.	Estrutura e propriedade das Fibras de Carbono	27
5.1	Fibra de Carbono baseada em PAN	30
5.2	Oxidação / Estabilização	31
5.3	Carbonização e Grafitização	32
6.	Técnicas Analíticas	35
6.1	Teor de Humidade (<i>Karl Fischer</i>)	35
6.2	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	36
6.3	Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)	39
6.4	Viscosidade (<i>Ball Fall</i>).....	42
6.5	Teor de Sólidos	44
6.6	Propriedades Físicas e Mecânicas.....	45
6.7	Acabamento.....	47
6.8	Índice limite de Oxigénio (LOI)	48
6.9	Densidade.....	51
7.	Metodologia Experimental.....	53
7.1	Teor de Humidade	53
7.2	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	54
7.3	Sólidos no Xarope.....	55
7.4	Viscosidade do Xarope	56
7.5	Perfil da fibra por SEM	56
7.6	Propriedades Físicas e Mecânicas (Precursor de Fibra de Carbono).	57
7.7	Densidade por picnometria de hélio	58
7.8	Acabamento.....	60
7.9	Índice Limite de Oxigénio (LOI)	60
7.10	Propriedades Mecânicas (Fibra de Carbono).....	62
8.	Resultados e Discussão.....	63

8.1	Teor de Humidade	63
8.2	DSC	64
8.3	SEM	67
8.4	Teor de Sólidos e Viscosidade	69
8.5	Caracterização do precursor de Fibra Oxidada e Fibra de Carbono...	70
8.6	Caracterização da Fibra Oxidada	74
8.7	Caracterização da Fibra de Carbono	76
9.	Conclusões	79
10.	Perspetivas Futuras	85
11.	Bibliografia	87
12.	Anexos	93
12.1	Anexo A - Procedimentos Experimentais	93
12.1.1	Anexo A1 – Determinação de Sólidos no Xarope	93
12.1.2	Anexo A2 – Determinação de Viscosidade de Queda da Bola .	94
12.1.3	Anexo A3 – Análise do Perfil Transversal de Fibras por SEM ..	95
12.1.4	Anexo A4 – Determinação do Frisado, Finura, Tenacidade e Alongamento (Favimat).....	97
12.1.5	Anexo A5 – Determinação do LOI de uma amostra de Fibra Oxidada	98
12.2	Anexo B – Imagens recolhidas durante as várias etapas do processo Produtivo	99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma de processo da SGL Composites S.A (Adaptado de Composites, 2017)	7
Figura 2 - Historial da pesquisa, ao desenvolvimento das Fibras de Carbono (Adaptado de Choi, Kil, & Lee, 2019).	17
Figura 3 - Fluxograma relativo aos custos estimados do sistema (Adaptado de Singh Gill et al., 2016)	20
Figura 4 - Cadeia de valor das FC PAN (Adaptado Das et al., 2016).	25
Figura 5 - Estrutura dos cristais de grafite (Huang et al., 2009)	27
Figura 6 - Microestrutura das FC baseadas em PAN (Huang et al., 2009)	27
Figura 7 - Microestrutura das FC baseadas em Piche (Adaptado de Huang et al., 2009)	29
Figura 8 - Etapas de produção de FC baseadas em PAN (SGL, 2019)	31
Figura 9 - Estrutura da fibra oxidada estabilizada (Masson, 1955)	32
Figura 10 - Processo de produção de fibras oxidadas (Adaptado de Hirai, 2012)	32
Figura 11 - Formação da estrutura de grafite (Adaptado de Huang et al., 2009)	33
Figura 12 - Célula de Karl Fischer (Adaptado de Lucio, 2013)	36
Figura 13 – Representação de um DSC por Compensação de Potência (Adaptado de Catita, 2012)	37
Figura 14 – Representação de um DSC por Fluxo de Calor (Adaptado de Catita, 2012)	38
Figura 15 - Termograma de um DSC incluindo diferentes transições (Adaptado de Nanjwade, 2013)	38
Figura 16 - Tamanhos relativos e equipamentos de deteção (Adaptado de Kogure, 2013)	40
Figura 17 - Diagrama esquemático do Microscópio Eletrónico de Varrimento (Adaptado de Zhou et al., 2007)	41
Figura 18 - Imagens típicas de SEM (Kogure, 2013)	42
Figura 19 - Esquema de medição do tempo de queda da bola (Adaptado de BROOKFIELD, 1AD)	44

Figura 20 – À esquerda Secção de teste do equipamento FAVIMAT+ (Textechno Herbert Stein GmbH & Co. KG, 2015) ; À direita equipamento ZwickRoell (Zwickroell, n.d.).....	46
Figura 21 - Esquema de aplicação de acabamento na Fibra de Carbono (Adaptado de Jiao et al., 2017)	48
Figura 22 - Triângulo do fogo (wordpress, 2015).....	49
Figura 23 - Layout típico do equipamento (Adaptado de ASTM D2863-06a)...	50
Figura 24 - Valores típicos de LOI de fibras (Kaneka Corporation, n.d.).....	50
Figura 25 - Esquema de funcionamento de um picnómetro (“AccuPyc II 1340 Micromeritics,” n.d.).....	52
Figura 26 – Titulador volumétrico Karl-Fischer Mettler Toledo V10S.....	53
Figura 27 - Equipamento TA DSC Q20	55
Figura 28 - Tubo de Ball Fall após a realização do ensaio de viscosidade	56
Figura 29 - Microscópio eletrónico de varrimento da marca Phenom ProX	57
Figura 30 – Equipamento FAVIMAT (Balsinha, 2017)	58
Figura 31 - Picnómetro de marca Micromeritics e modelo AccuPyc II 1340	59
Figura 32 - Equipamento de determinação do LOI.....	61
Figura 33 – Equipamento ZwickRoell.....	62
Figura 34 - Termograma do polímero L3.....	65
Figura 35 - Termograma do polímero P2	65
Figura 36 - Termograma da mistura de polímeros (50% P2 em L3)	66
Figura 37 - Termograma da mistura de polímeros (20% P2 em L3)	66
Figura 38 - Imagem SEM da condição 1 (x800)	68
Figura 39 - Imagem SEM da condição 1 (x2000)	68
Figura 40 - Imagem SEM da condição 2 (x800)	68
Figura 41 - Imagem SEM da condição 2 (x2000)	68
Figura 42 - Imagem SEM da condição 1 (Máquina Spinning) (x800).....	73
Figura 43 - Imagem SEM da condição 1 (Máquina Spinning) (x2000).....	73
Figura 44 - Xarope à entrada do tanque de alimentação da Instalação Piloto .	99
Figura 45 – Xarope resultante da condição 2	100
Figura 46 – Passagem das fitas de precursor pelos rolos na IP.....	100
Figura 47 – Bobines de precursor resultantes da condição 2.....	101
Figura 48 – Precursor de Fibra de Carbono resultante da condição 1.....	101
Figura 49 - Fibra Oxidada resultante da condição 1	102

Figura 50 - Ensaio de LOI da Fibra Oxidada (Condição 1).....	102
Figura 51 - Fibra de Carbono resultante da condição 1.....	103

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Valores típicos das propriedades de FC (Carrot, 2004).....	16
Tabela 2 - Consumo global estimado de FC (Huang et al., 2009; Roberts, 2006)	17
Tabela 3 - Estimativa global dos principais produtores de FC em todo o mundo (Roberts, 2006)	18
Tabela 4 - Comparação e informações do valor de mercado das fibras de carbono para o setor aeroespacial (Das et al., 2016).....	26
Tabela 5 - Valores estimados das FC no mercado automóvel (Das et al., 2016)	26
Tabela 6 - Estimativas do valor de mercado da FC dos vasos de pressão (Das et al., 2016).....	26
Tabela 7 - Propriedades das fibras oxidadas e fibras de carbono (Adaptado de Masson, 1995)	34
Tabela 8 - Equipamentos utilizados na determinação do teor de humidade....	53
Tabela 9 - Equipamentos utilizados na análise do DSC	54
Tabela 10 - Equipamentos utilizados na determinação da % de sólidos no xarope	55
Tabela 11 - Equipamentos utilizados na determinação da viscosidade do xarope	56
Tabela 12 - Equipamentos utilizados na análise por SEM.....	57
Tabela 13 - Equipamentos utilizados para os ensaios físicos e mecânicos através do equipamento Favimat.....	58
Tabela 14 - Equipamentos utilizados na determinação da densidade por picnometria de hélio	59
Tabela 15 - Equipamentos necessários para a determinação de acabamento	60
Tabela 16 - Reagentes utilizados para a determinação de acabamento	60
Tabela 17 - Equipamentos utilizados na determinação do LOI.....	60
Tabela 18 - Equipamento necessário aos ensaios de tração da Fibra de Carbono	62
Tabela 19 - Resultados do teor de humidade dos polímeros em estudo relativamente às especificações estabelecidas	63

Tabela 20 - Resultados da % de sólidos e viscosidade "Ball Fall" para as condições em estudo relativamente às especificações estabelecidas.....	69
Tabela 21 - Resultados das propriedades físicas da fibra resultante da condição 1 (Bobine 1) relativamente às especificações estabelecidas.....	71
Tabela 22 - Resultados das propriedades físicas da fibra resultante da condição 1 (Bobine 2) relativamente às especificações estabelecidas.....	71
Tabela 23 - Resultados das propriedades físicas da fibra resultante da condição 2 (Bobine 1) relativamente às especificações estabelecidas.....	72
Tabela 24 - Resultados das propriedades físicas da fibra resultante da condição 2 (Bobine 2) relativamente às especificações estabelecidas.....	72
Tabela 25 - Resultado de acabamento da fibra resultante da condição 1 (Bobine 1) relativamente às especificações estabelecidas.....	73
Tabela 26 - Resultado de acabamento da fibra resultante da condição 1 (Bobine 2) relativamente às especificações estabelecidas.....	73
Tabela 27 - Resultados das propriedades químicas da fibra resultante da condição 2 (Bobine 1) relativamente às especificações estabelecidas.....	74
Tabela 28 - Resultado de acabamento da fibra resultante da condição 2 (Bobine 2) relativamente às especificações estabelecidas.....	74
Tabela 29 - Resultado da densidade da Fibra Oxidada resultante da condição 1 relativamente às especificações estabelecidas.....	75
Tabela 30 - Resultado da densidade da Fibra Oxidada resultante da condição 2 relativamente às especificações estabelecidas.....	75
Tabela 31 - Resultado do LOI do precursor relativamente às especificações estabelecidas.....	76
Tabela 32 - Resultados dos ensaios de densidade da Fibra de Carbono e amostra de referência relativamente às especificações estabelecidas.....	77
Tabela 33 - Resultados dos ensaios de acabamento da Fibra de Carbono e amostra de referência relativamente às especificações estabelecidas.....	77
Tabela 34 - Resultados dos ensaios mecânicos da Fibra de Carbono (Bobine 1) relativamente às especificações estabelecidas.....	78
Tabela 35 - Resultados dos ensaios mecânicos da Fibra de Carbono (Bobine 2) relativamente às especificações estabelecidas.....	78
Tabela 36 - Resultados dos ensaios mecânicos da Fibra de Carbono (Bobine 3) relativamente às especificações estabelecidas.....	78

Tabela 37 - Resultados dos ensaios mecânicos da Fibra de Carbono da amostra de referência relativamente às especificações estabelecidas 78

1. MOTIVAÇÃO, OBJETIVO E ESTRUTURA DO TRABALHO

Neste capítulo é descrita a motivação, o objetivo assim como a estrutura deste trabalho de projeto.

1.1 MOTIVAÇÃO

Tendo em conta a conjuntura em que vivemos, é necessário a adoção de modelos de gestão mais eficientes que permitam o aumento da competitividade em todas as áreas, pelo que a implementação de um conjunto de boas práticas de gestão de produção torna-se um fator chave para a sobrevivência de muitas indústrias.

No decorrer do processo de fabrico de um produto existe necessariamente a geração de subprodutos que podem constituir uma mais-valia ou um custo para a economia do processo, de acordo com o seu destino final.

De uma forma generalizada a maioria das organizações têm como princípios base perseguir a perfeição, sendo possível, através da eliminação de desperdícios, melhoria continua, a promoção da inovação, aplicação de sistemas de gestão entre outros aspetos.

Sempre com o foco no cliente, é necessário uniformizar processos com base na tecnologia, nas pessoas e nos sistemas de gestão pois só assim é possível ambicionar atingir o topo.

A maioria das organizações são levadas a produzir produtos com um maior valor acrescentado possível, esbarrando-se muitas vezes no grau de exigência, pois muitas delas vêm-se confrontadas com a incapacidade de responder às acrescidas exigências, seja por falta de recursos ou mesmo pela própria organização.

O tema deste trabalho de projeto foi proposto ao Instituto Superior de Engenharia de Lisboa em parceria com a SGL Composites, S.A, sendo submetido e aceite pela comissão coordenadora do Mestrado em Engenharia da Qualidade e Ambiente.

Pretende-se assim com este trabalho de projeto, a implementação de medidas que permitam a redução de custos, mas aumentando simultaneamente o desempenho em termos de qualidade, mediante a valorização de um polímero não conforme usado para a produção de Fibras de Carbono.

1.2 OBJETIVO

Pretende-se com este trabalho de projeto a valorização do polímero não conforme usado para a produção de Fibras de Carbono (P2).

Esta valorização do polímero não conforme surge pelo desenvolvimento de uma fibra híbrida envolvendo o polímero P2 e o polímero usado na produção de fibras acrílicas para aplicações têxteis e técnicas (L3), que permitisse a produção de **Fibras Oxidadas**.

Este polímero fora de especificação constitui um custo para a Empresa na medida em que, para além dos custos inerentes ao fabrico do produto, existe ainda o acréscimo de no final constituir um prejuízo, pelo que a sua valorização constituirá efetivamente numa mais valia para Empresa.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho de projeto está dividido em 10 capítulos. Neste primeiro capítulo é abordada a motivação, o objetivo assim como a estrutura do trabalho.

No capítulo 2 é efetuada a caracterização da SGL Composites, S.A (Empresa acolhedora que permitiu em parceria com Instituto Superior de Engenharia de Lisboa a realização deste trabalho de projeto), através da sua história sendo igualmente abordado o seu processo de produção.

No capítulo 3 faz-se o enquadramento teórico do presente trabalho de projeto abordando de que forma a implementação de boas práticas de gestão de produção é fundamental para a sobrevivência da indústria química. É efetuada uma contextualização do que cada indústria está sujeita no decorrer do seu processo produtivo. São também identificados alguns fatores importantes para que se possa atingir o sucesso pretendido.

No capítulo 4 é efetuada a introdução à Fibra de Carbono, nomeadamente a sua história, os tipos de precursores existentes e as propriedades físicas e

químicas que nos permitem obter um produto de qualidade. Recorre-se também a uma análise económica que permite ter uma ideia dos custos envolvidos na produção da Fibra de Carbono, estando estes divididos pelas várias etapas do processo de produção. Aborda-se igualmente as etapas do processo e os custos estimados de venda da Fibra de Carbono em função da aplicação final.

O capítulo 5 introduz a estrutura e as propriedades das Fibras de Carbono onde é dado enfoque à Fibra de Carbono baseada em PAN (precursor utilizado no decorrer deste trabalho de projeto). Introduce-se também as etapas do processo desde a oxidação à grafitação.

No capítulo 6 é abordado de forma teórica as diferentes técnicas analíticas recorridas no decorrer deste trabalho de projeto, de modo a que se possa entender a importância de cada uma delas para a obtenção de resultados o mais fidedignos possíveis. Algumas das técnicas analíticas recorridas são complementadas com as respetivas normas internacionais.

O capítulo 7 descreve a metodologia experimental utilizada, sendo referido de que forma é que cada técnica foi aplicada partindo dos diversos métodos experimentais disponibilizados pela Empresa.

No capítulo 8 são apresentados e discutidos os resultados obtidos.

No capítulo 9 são referidas as conclusões do trabalho.

No capítulo 10 são dadas algumas sugestões para trabalhos futuros que possam vir a ser desenvolvidos com base nos resultados alcançados com este trabalho de projeto.

2. CARACTERIZAÇÃO DA EMPRESA

2.1 SGL COMPOSITES, S.A

A SGL Composites, S.A, é um produtor europeu de fibras acrílicas cuja fábrica em Portugal está localizada no Barreiro. Foi constituída sob a denominação de FISIFE S.A, em 1973 fruto de uma *joint-venture* entre a Companhia União Fabril (C.U.F) e o grupo japonês Mitsubishi Rayon Company e Mitsubishi Corporation (SGL, 2017).

Em 1976 dá-se o arranque da unidade no Lavradio com uma capacidade produtiva de 12.500 ton/ano. Para responder à expansão do mercado nacional e em antecipação à entrada de Portugal na CEE, em 1980 ocorrem a primeira expansão da capacidade produtiva para 23.000 ton/ano (SGL, 2017).

Com o aumento das exigências e competitividade do mercado, em 1987 entrou em funcionamento a fição *Open End*, munida dos mais modernos equipamentos que permitiram aperfeiçoar e otimizar o processo de produção das fibras. Em 1989, a empresa fixou a sua capacidade produtiva em 39.000 ton/ano (SGL, 2017).

Apostando na Inovação e Desenvolvimento e tendo como principal objetivo a oferta de uma diversificada gama de produtos, bem como maximizar a sua competitividade nos diferentes países, em 1999 foi inaugurada a Unidade Piloto (SGL, 2017).

Em 2000, a CUF, *holding* do Grupo José de Mello para o setor químico, celebrou um contrato de aquisição da unidade industrial da multinacional anglo-holandesa Accordis em Barcelona (SGL, 2017).

Com a aquisição desta empresa em Barcelona, a SGL Composites, S.A, passou a dispor de uma capacidade de produção anual de aproximadamente 116 mil toneladas, tornando-se num dos maiores produtores europeus de fibras acrílicas e assegurando 700 postos de trabalho em Portugal e Espanha (SGL, 2017).

Em 2001, foi inaugurada uma unidade industrial de conversão de cabo penteado acrílico na Hungria. Por não se revelarem economicamente viáveis,

em 2004, a empresa alienou a sua fábrica em Espanha, seguindo-se um processo de falência da FISIPE Hungria em 2005 (SGL, 2017).

No ano de 2005, na sequência de uma operação de *management buy out* (MBO), a capacidade produtiva da empresa foi fixada em 50.000 ton/ano (SGL, 2017).

Uma das grandes apostas da empresa incide sobre a Fibra de Carbono atendendo às suas aplicações técnicas. Com este intuito, em 2008 foi projetada uma instalação piloto para produção de Fibra de Carbono, em protocolo com a empresa Norte Americana Harper International, tendo esta ficado concluída em 2010 (SGL, 2017).

Em 2012, a empresa foi adquirida pela SGL Carbon, com o objetivo de produzir precursores de Fibras Oxidadas e de Carbono de modo a complementar o portfolio de produtos da empresa (SGL, 2017).

Em novembro de 2018, o grupo SGL Carbon alterou o nome da empresa passando então a designar-se por SGL Composites, S.A (SGL, 2018).

Presentemente a SGL Composites, S.A, é uma empresa com mais de 300 trabalhadores, que atua a nível global, com uma produção essencialmente destinada ao mercado externo, exportando mais de 99% da sua produção para a União Europeia, América do Norte, África, Ásia e América Latina (SGL, 2017).

2.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO

A unidade industrial da SGL Composites compreende áreas fabris ocorrendo em cada uma delas ações específicas de forma a otimizar, converter e integrar o processo de produção. Através do fluxo de processo fabril (cf. Figura 1), é possível observar as diferentes áreas de produção (SGL, 2017).

FLUXO DE PROCESSO SGL COMPOSITES

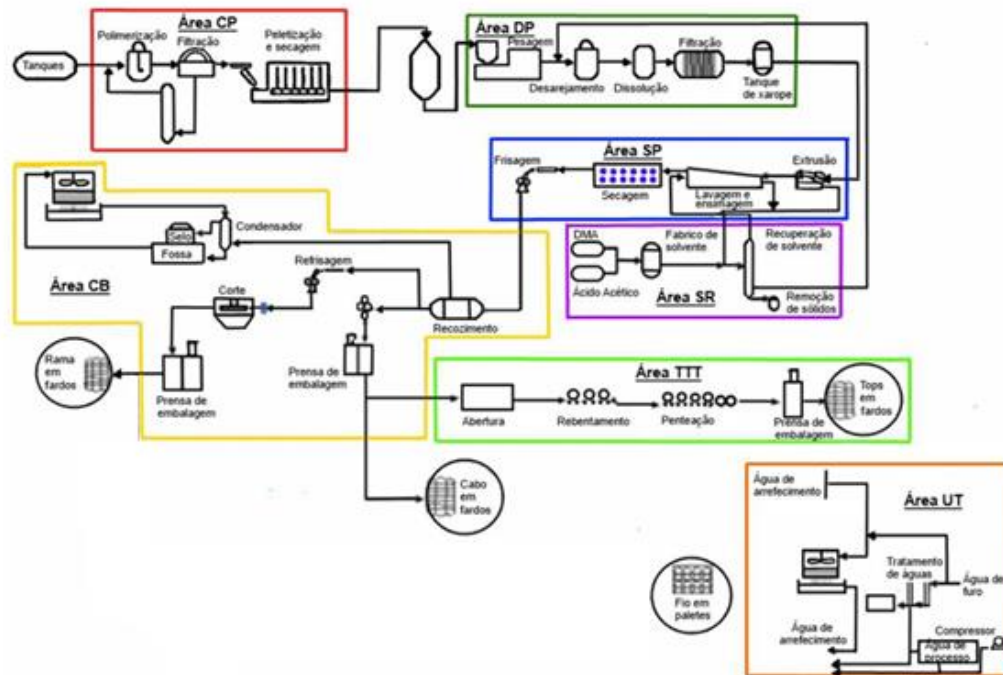


Figura 1 - Fluxograma de processo da SGL Composites S.A (Adaptado de Composites, 2017)

Área de polimerização contínua – CP

Na área de polimerização contínua realiza-se, sob condições controladas de temperatura, pH, pressão, agitação e diluição do meio, a reação de copolimerização do acrilonitrilo e o acetato de vinilo em dispersão aquosa.

A reação realiza-se em quatro reatores CSTR sendo dois de 12 m³ e outros dois de 8 m³ onde são alimentadas soluções aquosas diluídas de alguns aditivos.

A reação de mistura de monómeros com os aditivos é exotérmica, pelo que os reatores estão equipados com camisas de arrefecimento. Este processo é designado por polimerização em suspensão aquosa. Estão em contacto três fases:

- I. **Fase aquosa**, onde os aditivos inorgânicos permanecem dissolvidos;
- II. **Fase orgânica**, constituída pelos monómeros;
- III. **Fase sólida**, composta por pequenas partículas do polímero formado.

A temperatura da massa reacional é controlada por recirculação de água nas camisas dos reatores. A suspensão aquosa do polímero formado sai dos reatores por transbordo, recebe uma solução inibidora da polimerização e é enviada para uma coluna de *stripping*, onde são removidos os monómeros por reagir. Estes são posteriormente realimentados à polimerização.

Seguidamente, a suspensão é enviada para um filtro de vácuo de tambor rotativo no qual o polímero é lavado e separado da solução aquosa (solução com concentração residual de monómeros).

O bolo húmido formado é peletizado e alimentado a um secador, onde a humidade dos *pellets* é reduzida.

Os filtrados e águas de lavagem obtidos são enviados para uma coluna de destilação (*Monomer Stripping*) para remoção dos monómeros retirados na filtração.

Os *pellets* secos são descarregados da tela do secador para um sem-fim e transportados por uma nora para os silos de pesagem. Depois de moído num moinho de martelos, o polímero na forma de pó, é enviado por transporte pneumático em atmosfera inerte para os silos de armazenagem (Área PS) (SGL, 2017).

Área de Preparação de Xarope – DP

O polímero produzido na área CP, é continuamente misturado e dissolvido no solvente dimetilacetamida arrefecido. Assim, é produzida uma solução de elevada viscosidade – designada por Xarope – que, por sua vez, pode ser classificada como sendo brilhante ou Mate. O Xarope Brilhante é obtido após dissolução do polímero na forma de pó no solvente. Parte deste Xarope é misturado com uma suspensão deslustrante de dióxido de titânio (TiO₂), obtendo-se o Xarope Mate.

O Xarope é posteriormente bombeado para a área de extrusão, correntemente conhecida como área de *spinning* (SGL, 2017).

Área de *Spinning* – SP

Na área SP, o xarope proveniente da área DP é extrudido por via húmida através de feiras com orifícios na ordem dos micrómetros (*spinnerets*) que se encontram mergulhados em banhos compostos por uma mistura de solvente orgânico e água, de modo a que ocorra a coagulação do polímero em filamentos.

Estes filamentos são agrupados em seis fitas, retiradas da cuba de coagulação através da movimentação de rolos, sendo posteriormente sujeitas a diversas etapas de estiramento onde a diferença de velocidades entre os rolos condiciona as propriedades físicas da fibra.

As seis fitas são ainda lavadas em diversos banhos de água de temperatura elevada, de forma a remover e recuperar as quantidades de solventes e produtos de hidrólise possíveis.

Os efluentes resultantes são bombeados para a Área de Recuperação do Solvente (SR), para recuperação de solvente e da água para reutilização.

Posteriormente, fazem-se passar as fitas por um banho onde são aplicados agentes de acabamento. Estes são responsáveis pela introdução de determinadas características como suavidade ou coesão da fibra. Segue-se uma etapa de secagem onde ocorre remoção da água contida na fibra, e frisagem. A fibra assim extrudida (também designada por *Spun Tow*) é transferida para a área de Corte e Embalagem e cai num distribuidor que a deposita, em ziguezague, num contentor metálico (SGL, 2017).

Área de Corte e Embalagem – CB

Quando nos contentores metálicos se encontram depositados cerca de trezentos quilos de fibra proveniente da área SP, estes são encaminhados para autoclaves para que a fibra sofra um tratamento térmico composto por ciclos de vapor saturado sob pressão - recozimento. O objetivo principal da etapa do recozimento é uniformizar as propriedades físicas da fibra filamento a filamento.

Terminada a etapa do recozimento, a fibra pode dar origem a dois tipos de produto: cabo e rama. O cabo é embalado em fardos que seguem para o armazém ou para abastecer a área *Tow-to-top*.

Quanto à fibra acrílica em rama (fibra cortada), esta é produzida sob a forma de rama estabilizada (normal) ou rama retráctil. A rama normal, que não apresenta encolhimento, é sujeita a refrisagem, arrefecimento e corte. A rama retráctil tem de ser sujeita a um estiramento antes da refrisagem.

Na refrisagem, a fibra é puxada pelo refrisador, sendo depois arrefecida de forma a fixar o frisado, e aumentar a coesão entre os filamentos. Após o arrefecimento, a fibra passa no cortador, sendo depois transportada pneumáticamente para as prensas. Os fardos resultantes são pesados e enviados para o armazém (SGL, 2017).

Armazém de Produto Acabado – APA

A fibra produzida e embalada é encaminhada para o armazém, ficando sob a responsabilidade do Controlo de Qualidade que, através da análise dos parâmetros de produção e resultados laboratoriais, a classifica com base na sua qualidade (SGL, 2017).

Área de Recuperação do Solvente – SR

A recuperação dos efluentes resultantes do processo potencia uma redução nos custos de produção, bem como no impacto ambiental. O solvente usado na área DP e SP é separado da água, resíduos sólidos e resíduos de acabamento presentes, através de sistemas de destilação obtendo-se solvente e água recuperada que, após a separação, são armazenados em tanques para serem reutilizados nas áreas DP e SP, respetivamente.

Na Área SR ocorre ainda a regeneração do solvente DMAC, através da reação entre o AC e a DMA resultantes da hidrólise do solvente (SGL, 2017).

Área das Utilidades – UT

Esta Área abrange a produção e posterior fornecimento das utilidades necessárias para o processo fabril, como água gelada, água de refrigeração, água desionizada, azoto e ar comprimido. Utilidades como vapor e energia eléctrica são fornecidos pela FISIGEN, uma central de cogeração que utiliza gás natural como combustível, construída em 2010, na sequência de uma parceria entre a SGL Composites e a EDP (SGL, 2017).

Parque de Tanques – TF

Na Área TF, são armazenados os materiais classificados como:

- Matérias-primas principais: acrilonitrilo e acetato de vinilo;
- Matérias-primas secundárias: ácido acético e dimetilamina;
- Produtos intermédios líquidos: água recuperada, dimetilacetamida e mistura água/solvente (SGL, 2017).

Instalação Piloto – IP

É composta por equipamentos à escala piloto, envolvendo as etapas de polimerização, preparação de xarope e extrusão e ainda a conversão de precursores em Fibra de Carbono. Permite também ensaios de bancada, de modo a minimizar a utilização de recursos desnecessários quando se pretende análises mais rápidas (Balsinha, 2017).

Laboratório – LAB

O Laboratório da SGL Composites encontra-se organizado e dividido em duas zonas principais: o Laboratório de Ensaios Químicos e o Laboratório de Ensaios Físicos. Em paralelo, possui ainda o Laboratório de Ensaios de Fibras de Carbono.

No Laboratório de Ensaios Físicos, são realizados todo o tipo de ensaios de carácter físico, nomeadamente o controlo de qualidade de produto acabado. Este Laboratório possui um ambiente de temperatura e humidade relativa controlado.

O Laboratório de Ensaios Químicos, abriga todo o conjunto de análises de carácter químico (volumetrias, espectrofotometrias, cromatografias, etc.).

Na sequência do desenvolvimento de novos projetos e produtos, foi também implementado o Laboratório de Ensaios de Fibra de Carbono onde se procede ao todo o tipo de ensaios desde a determinação de densidades até aos ensaios de tração (Balsinha, 2017).

3. ENQUADRAMENTO TEÓRICO

3.1 PANORAMA GERAL

A implementação de boas práticas de gestão de produção é fundamental para a sobrevivência da indústria química. Tendo em conta a conjuntura em que vivemos, é necessário adotar modelos de gestão mais eficientes que permitam o aumento da competitividade em todas as áreas.

Um processo químico acarreta necessariamente a geração de subprodutos que podem constituir uma mais-valia ou um custo para a economia do processo, consoante o seu destino final.

Todas as organizações, ou a sua maioria, têm como princípios base perseguir a perfeição, sendo tal possível, através da eliminação de desperdícios, melhoria contínua, promoção da inovação, aplicação de sistemas de gestão, entre outros aspetos. De uma forma generalizada, qualquer organização é levada a produzir produtos com um maior valor acrescentado possível, esbarrando-se muitas vezes no grau de exigência, pois muitas delas vêm-se confrontadas com a incapacidade de responder às acrescidas exigências, seja por falta de recursos ou mesmo pela própria organização.

Uma forma de ultrapassar estas barreiras passa por repensar e reestruturar processos, tentando então eliminar desperdícios que se traduzem em atividades que não agregam valor aos produtos, constituindo prejuízo para a Empresa que terá de definir o seu destino final.

Outro fator que tem bastante impacto nas organizações, é a concorrência, uma vez que um passo em falso pode traduzir-se na perda de um ou vários clientes, o que poderá ditar o fim de uma indústria ou a quebra na procura do produto. Portanto, é necessário rentabilizar ao máximo o processo preocupando-se sempre com a redução dos desperdícios e em momento algum descurar da qualidade do produto final.

A globalização, para além das alterações nos padrões de comportamento dos mercados, condicionou também outro fator de significativa importância, o preço. Há alguns anos atrás, o preço era imposto pelo produtor. Agora é imposto pelo

mercado, o que leva a que as organizações, de forma a poder manter margens que lhe permitam sobreviver, se vejam forçadas a concentrarem os seus esforços na redução de custos operacionais e na criação de valor, como resultado da melhoria da qualidade. Mesmo assim nem sempre se consegue, o que leva ao encerramento de indústrias, na sua maioria as de menor capacidade, pelo facto de não terem recursos que as permitam encarar esse custo imposto pelo mercado.

Em suma, o mercado global obrigou as empresas a produzir com maior qualidade diversificando a sua oferta, o que originou lotes produzidos mais pequenos, prazos de entrega cada vez mais curtos e reduções de stock.

As Empresas, hoje em dia, jogam pelo seguro e arriscam cada vez menos, traduzindo-se num menor investimento na inovação, mas, em contrapartida, apostam na melhoria dos produtos já existentes (Sílabas & Desafios, 2014).

Um desperdício é uma “consequência” direta ou indireta de qualquer processo produtivo, pelo que surge a necessidade de voltar a integrá-lo no processo numa fase inicial ou definir o seu destino final, que, na maioria das vezes, é pagar para destruí-lo, constituindo-se num custo para o processo e para a Empresa.

Deve-se ter bem presente que, sempre que possível, no processo de fabrico de qualquer produto, a invenção, desenvolvimento e aplicação de produtos químicos e processos, deve-se reduzir ou eliminar, o uso e a geração de substâncias perigosas à saúde humana e ao meio ambiente. Tal abordagem constitui uma mais valia, fazendo parte da definição da química verde (Breen et al., 2007).

Havendo dois ou mais produtos semelhantes, e com custos igualmente semelhantes, o consumidor, hoje em dia, está mais atraído para produtos concebidos através de matérias primas, que, de certa forma, poderão ser consideradas não prejudiciais ao ambiente, pelo que este é mais um fator a ter em conta.

O Ambiente, a Economia, a Qualidade, a Segurança e a Sustentabilidade, são fatores de grande importância, de modo a se atingir o sucesso pretendido.

4. FIBRA DE CARBONO

4.1 HISTÓRIA

A fibra de grafite define-se como sendo uma fibra cujo teor em carbono é de aproximadamente 99%. Quando o teor em carbono é de pelo menos 92%, a fibra designa-se por Fibra de Carbono (Dan D. Edie, 1990; Fitzer, 1990).

A Fibra de Carbono surgiu em 1860, na sequência de uma patente apresentada por *Joseph Swan*, para o uso de lâmpadas de filamento incandescente (Andrews & Jelley, 2017).

Biomateriais como algodão e bambu foram, numa fase inicial, utilizados como precursores (Fitzer, 1989). Mais tarde, e embora os precursores de *rayon*¹ fossem os mais utilizados para a produções de Fibra de Carbono em massa, surgiram algumas dificuldades relacionadas com os limites das propriedades mecânicas da mesma.

Na sequência, em 1963, em *Otani* na Universidade de *Gunma*, a piche² de alcatrão foi utilizada como precursor de Fibra de Carbono (Lucintel Report, 2010; Soutis, 2005).

Em 1971, no Japão, a empresa *Toray*, introduziu a primeira Fibra de Carbono comercial baseada em poliacrilonitrilo (PAN). A piche difere do PAN em termos de estrutura química e propriedades físicas, conseqüentemente, fibras de carbono baseadas em piche exibem diferentes propriedades mecânicas e microestruturas (Chung, 1994). Com vista no melhoramento das propriedades mecânicas desta fibra baseada em PAN, foram realizados inúmeros testes e pesquisas de onde resultou a fibra “*grau T1000*”, que apresentou uma tensão de rutura máxima de 7 GPa.

Posteriormente, a *Toray* lançou a gama de produtos “*M-series*”, um outro tipo de fibras de carbono baseada em PAN, cujo módulo de tensil atinge resultados até 500 GPa. Mais de 90% das fibras de carbono são baseadas em PAN, sendo que cerca de 9% são baseadas em piche e as restantes em *rayon*.

¹ Seda artificial

² Substância resinosa obtida através da destilação do alcatrão

As fibras produzidas a partir de PAN, normalmente possuem uma maior tensão de ruptura do que as fibras de piche, e por essa razão, são o único tipo de Fibra de Carbono que se pode utilizar em peças estruturais críticas.

A Fibra de Carbono caracteriza-se por possuir propriedades mecânicas de elevada qualidade, nomeadamente propriedades de tração, baixa densidade, alta estabilidade térmica e química na ausência de agentes de oxidação, boa condutividade térmica e elétrica, e elevada resistência à deformação.

Têm sido utilizadas em compósitos sob a forma de tecidos têxteis, pré-impregnados, fibras / mechas contínuas e fibras cortadas.

Nos últimos anos, a indústria da Fibra de Carbono tem crescido constantemente para atender à procura de diferentes indústrias, como a aeroespacial (aeronaves e sistemas espaciais), militares, lâminas de turbina, construção (sistemas não estruturais e estruturais), cilindros leves e vasos de pressão, médica, automóvel, artigos desportivos, entre outros. De referir que, as propriedades de tração da Fibra de Carbono são originadas pelas microestruturas que, por sua vez, diferem pelas suas propriedades elétricas e térmicas.

Por exemplo, na indústria automóvel, compósitos poliméricos reforçados com fibra oferecem uma redução do peso e um estilo superior. A Fibra de Carbono pode ser aplicada em partes do corpo automóvel (portas, capôs, extremidade dianteira, para-choques, etc.), chassis e sistemas de suspensão, eixos de transmissão e assim por diante (Chung, 1994; Council, 1992; Huang, Huang, & Xiaosong, 2009; Red, 2006; Roberts, 2006; Weil, 1992).

Na Tabela 1, encontram-se os valores típicos das propriedades físicas e químicas da Fibra de Carbono e respetivos precursores.

Tabela 1 - Valores típicos das propriedades de FC (Carrot, 2004)

	PAN	Piche	Rayon
Diâmetro / μm	5-10	5-10	5-10
Comprimento / mm	Contínua	Contínua	Contínua
Força tênsil / GPa	3-5	2-3	1-2
Módulo tênsil / GPa	200-400	400-900	200-400

Densidade / gcm ⁻³	1,8	2,1	1,6
-------------------------------	-----	-----	-----

Na Figura 2, é possível observar a evolução histórica da pesquisa e desenvolvimento das fibras de carbono.



Figura 2 - Historial da pesquisa, ao desenvolvimento das Fibras de Carbono (Adaptado de Choi, Kil, & Lee, 2019).

Atualmente, várias empresas produzem e fornecem Fibra de Carbono no mercado comercial. De acordo com dados recolhidos por um estudo norte-americano, seria espectável que, durante o ano de 2018 a produção total de Fibra de Carbono atinge-se as 92802 toneladas (Das et al., 2016).

Na tabela 2, encontra-se uma estimativa global do consumo de Fibra de Carbono, em função da área de aplicação, no período de 1999 até 2010.

Tabela 2 - Consumo global estimado de FC (Huang et al., 2009; Roberts, 2006)

	1999 (ton)	2004 (ton)	2006 (ton)	2008 (ton)	2010 (ton)
Aeroespacial	4000	5600	6500	7500	9800
Industrial	8100	11400	12800	15600	17500
Artigos desportivos	4500	4900	5900	6700	6900
Total	16600	21900	25200	29800	34200

Os valores apresentados revelam que o consumo global estimado para os diversos tipos de aplicações, tendencialmente irá aumentar.

As Fibras de Carbono podem ser divididas em dois tipos: As *small tow*, que possuem na sua constituição uma quantidade igual ou inferior a vinte e quatro mil filamentos ($\leq 24K$); e as *large tow* ($> 24K$) que por sua vez são constituídas por uma quantidade superior a vinte e quatro mil filamentos. (1K equivale a 1000 filamentos).

Na tabela 3, temos uma estimativa dos principais produtores mundiais de Fibra de Carbono, bem como das suas capacidades estimadas.

Tabela 3 - Estimativa global dos principais produtores de FC em todo o mundo (Roberts, 2006)

	PAN (ton)	Piche (Ton)
<i>Toray Industries (small tow)</i>	9100	-
<i>Toho Tenax (Teijin) (small/large tow)</i>	8200	-
<i>Mitsubishi Rayon/Grafil (small tow)</i>	4700	-
<i>Zoltek (large tow)</i>	3500	-
<i>Hexcel (small tow)</i>	2300	-
<i>Formosa Plastics (small tow)</i>	1750	-
<i>Cytec Engineered Material (small tow)</i>	1500	360
<i>SGL Carbon/SGL Technologies (large tow)</i>	1500	-
<i>Mitsubishi Chemical</i>	-	750
<i>Nippon Graphite Fiber</i>	-	120

Conforme foi referido atrás, atualmente, o mercado é claramente dominado pela Fibra de Carbono baseada em PAN, seguindo-se a piche e numa quantidade menor pela Fibra de Carbono baseada em *Rayon*. Cada um destes precursores produz fibras com diferentes propriedades. No entanto, apesar do processo de produção decorrer sob diferentes condições, estes precursores são similares em alguns aspetos, nomeadamente nas fases de estabilização, oxidação e carbonização (Huang et al., 2009).

Quanto às propriedades mecânicas finais, as Fibras de Carbono podem ser classificadas grosseiramente como sendo (Huang et al., 2009):

- Módulo ultra alto (> 500 GPa);
- Módulo alto (> 300 GPa);
- Módulo intermédio (>200 GPa);
- Baixo módulo (100 GPa);
- Fibra de Carbono de alta resistência (> 4 GPa).

As fibras de carbono também podem ser classificadas com base nas temperaturas finais de tratamento térmico em (Huang et al., 2009):

- Tipo I (tratamento térmico a 2000°C);
- Tipo II (tratamento térmico a 1500°C);
- Tipo III (tratamento térmico a 1000°C).

Geralmente, as fibras de carbono tipo II são de alta resistência, enquanto a maioria das fibras de carbono de alto módulo pertencem ao tipo I (Huang et al., 2009).

4.2 ANÁLISE ECONÓMICA

É de grande relevância ter em conta que aspetos, como o desenvolvimento e inovação, são muito importantes em qualquer indústria. No entanto antes de sequer se pensar em avançar com estes aspetos, existe a necessidade de estudar o mercado já existente, procurar saber os custos estimados associados ao novo produto e ainda, qual será a perspetiva de aceitação por parte do mercado. Deste modo, torna-se necessário efetuar uma análise económica que permita definir qual o mercado alvo de aplicação, e comparar o produto com os já existentes. As Fibras de Carbono, pelas suas propriedades, estão presentes em diversas áreas, como a energia eólica, aeroespacial, automóvel ou vasos de pressão.

Um dos fatores que limitam a produção de Fibra de Carbono é o seu elevado custo. Calcular o custo de um processo de Engenharia requer um conjunto de conhecimentos a nível do próprio processo de produção, investimento inicial, mão-de-obra, materiais entre outros. O conhecimento da contribuição de cada um desses custos para o processo é importante para a escolha de alternativas viáveis (Newnan, D. G., Eschenbach, T., and Lavelle, 2004).

Os custos fixos, são os custos que não se alteram independentemente do nível de produção ou atividade. Os custos variáveis, são aqueles que dependem do nível de atividade ou saída.

Tendo em conta os custos fixos e variáveis, bem como os custos totais envolvidos em todas as etapas de produção, foi efetuado um modelo de custo para melhor perceção daqueles que são os gastos envolvidos na produção de Fibra de Carbono baseadas em PAN (Singh Gill, Visotsky, Mears, & Summers, 2016).

O modelo tem em consideração os gastos na produção de 1 kg de Fibra de Carbono, tais como: a mão de obra, os materiais e consumíveis, gastos com a energia e outros custos indiretos, que podem ser considerados constantes.

Na figura 3, temos uma breve descrição dos vários custos abordados no modelo.

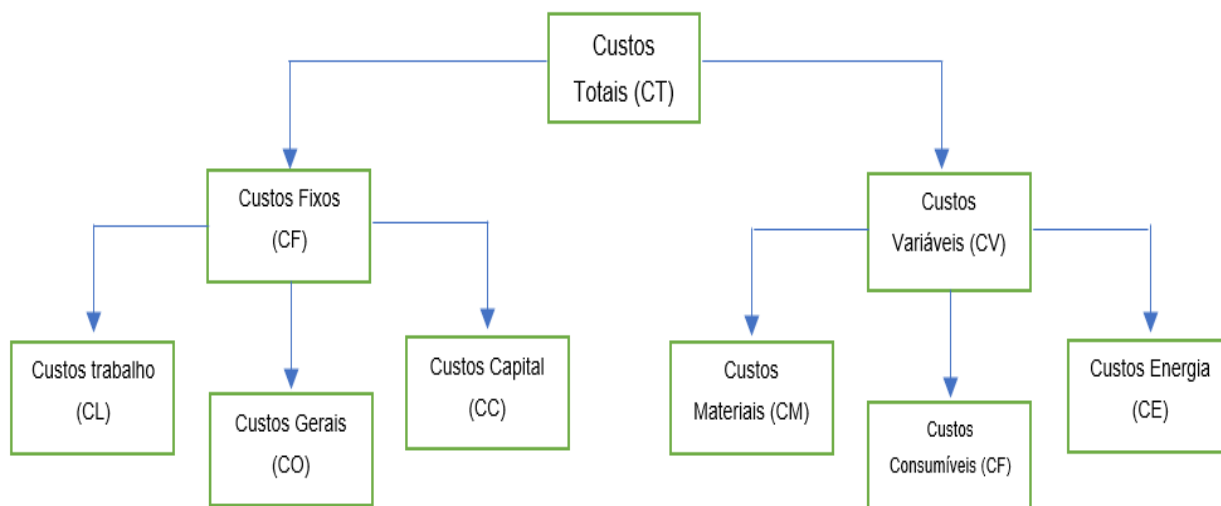


Figura 3 - Fluxograma relativo aos custos estimados do sistema (Adaptado de Singh Gill et al., 2016)

O modelo traduz que a soma total dos custos envolvidos no processo de produção (CT), equivale ao somatório dos custos fixos (CF) e custos variáveis (CV) (Equação 1) (Singh Gill et al., 2016).

$$CT = CF + CV \quad \text{(Equação 1)}$$

Sabendo que:

$$CF = CL + CO + CC \quad \text{(Equação 2)}$$

$$CV = CM + CCN + CE \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde:

CM - Custo do material investido na compra do precursor;

CCN – Reagentes químicos consumidos no processo de produção;

CE – Custos de energia elétrica consumida no processo;

CL - Custo do trabalho humano no processo de produção;

CO - Despesas gerais da mão-de-obra;

CC - Investimento inicial na montagem da instalação de produção.

E através de uma substituição direta da equação 2 e 3 na equação 1 temos que (Singh Gill et al., 2016):

$$CT = (CL + CO + CC) + (CM + CCN + CE) \quad (\text{Equação 4})$$

A equação 4, mostra-nos que o custo fixo equivale ao somatório dos custos associados ao trabalho humano (CL), com as despesas gerais da mão-de-obra (CO) e custos de capital (CC). O custo de capital engloba todo o investimento inicial para a criação da instalação, o que inclui: gastos na compra de imóveis e equipamentos e construção de infraestruturas.

O custo do trabalho (CL) inclui apenas o vencimento dos funcionários da fábrica que estão diretamente envolvidos no processo de produção. Ou seja, não inclui gastos com engenheiros, administradores, e funcionários de recursos humanos. Estes são contabilizados nos custos gerais (CO).

A equação 4 traduz também que, o custo variável consiste no somatório dos custos com material utilizado para a concepção do precursor (CM), consumíveis (CCN) e custos de energia (CE).

Sabendo o rendimento do precursor de Fibra de Carbono, através da equação 5, é possível calcular os custos com materiais (Singh Gill et al., 2016):

$$CM = \text{Custos do precursor p/ kg} \times \left(\frac{\text{Quantidade de FC necessária}}{\text{Rendimento}(\eta)} \right) \quad (\text{Equação 5})$$

A quantidade de consumíveis e energia utilizada na produção das fibras de carbono depende diretamente das diferentes fases do processo. São elas:

- Oxidação;
- Carbonização;
- Tratamento de superfície;
- Acabamento.

Os cálculos de energia necessários para os processos de aquecimento baseiam-se numa abordagem teórica ideal, o que significa que os valores são estimados. Fatores como a eficiência do forno, bombas ou transporte de material no processo devem ser considerados para um cálculo mais preciso do consumo energético. No entanto, e por se tratarem de fatores que variam de acordo com

o fabricante, não são tidos em consideração no modelo, e são por isso estimados com uma eficiência fixa.

4.3 ETAPAS DO PROCESSO

4.3.1 OXIDAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO

A etapa da oxidação/estabilização da Fibra de Carbono caracteriza-se por um elevado consumo de energia. Contudo, não existem consumíveis envolvidos, para além do oxigénio presente no ar atmosférico.

A energia consumida no processo de oxidação, pode então ser modelada como o calor necessário para aumentar a temperatura das fibras PAN.

Neste caso, o calor específico, $C_p(T)$, é dependente da temperatura e pode ser calculado como (Singh Gill et al., 2016):

$$dH = C_p(T) dT \quad (\text{Equação 6})$$

$$H_{oxi} \int_0^{H_{oxi}} dH = \eta \times \int_{T_i}^{T_f} C_p(T) dT \quad (\text{Equação 7})$$

Para 1 kg de Fibra de Carbono, o custo de energia é dado por:

$$CE, oxi = H_{oxi} \times \text{Custo de eletricidade por unidade} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

H_{oxi} - Energia térmica total para a oxidação;

η - rendimento.

4.3.2 CARBONIZAÇÃO

Posteriormente à etapa da oxidação, ocorre a etapa de carbonização, onde o custo decorrente advém da utilização de Azoto (N) e energia sob a forma de calor. O custo do processo de carbonização é composto pelo consumível (CCN, Carb) e custo de energia (CE, Carb) (Equação 9) (Singh Gill et al., 2016).

$$CCN, Carb = \text{Volume de Azoto necessário} \times \text{Custo Volume de Azoto p/unidade} \quad (\text{Equação 9})$$

O calor específico do gás inerte é também em função da temperatura. Assim, os custos de energia são calculados através da seguinte forma (Singh Gill et al., 2016):

$$H_{carb,FC} = \int_{T_i}^{T_f} C_{p,FC}(T) dT \quad (\text{Equação 10})$$

$$H_{carb,inerte} = m_{inerte} \times \int_{T_i}^{T_f} C_{p,inerte}(T) dT \quad (\text{Equação 11})$$

$$H_{carb} = H_{carb,FC} + H_{carb,inerte} \quad (\text{Equação 12})$$

$$CE_{carb} = (H_{carb}) \times \text{Custo de eletricidade por unidade} \quad (\text{Equação 13})$$

Onde:

T_i - Temperatura inicial;

T_f - Temperatura final.

4.3.3 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE

Depois da etapa da carbonização, a Fibra de Carbono sofre um tratamento de superfície de modo melhorar as suas propriedades. O custo associado a esta fase está relacionado com o gasto de um eletrólito que lhe é adicionado.

O rendimento da solução é expresso em kg da solução eletrolítica feita para reagir com a Fibra de Carbono. A equação 14 mostra-nos a expressão do custo para esta etapa (Singh Gill et al., 2016):

$$C_{cN,surf} = \lambda_{sol} \times C_{sol} \times \text{Custo do volume do ácido p/unidade} \quad (\text{Equação 14})$$

Onde:

λ_{sol} – Solução eletrolítica utilizada por kg de Fibra de Carbono;

C_{sol} - Concentração de solução eletrolítica por kg de Fibra de Carbono

O tratamento de superfície requer eletricidade, sendo que esse consumo de energia depende do processo. Esse custo é baseado em kg de Fibra de Carbono produzida (Singh Gill et al., 2016):

$$H_{surf} = \frac{4\Omega}{\rho\phi} \quad (\text{Equação 15})$$

$$CE, super = Hsuper \times \text{custo de electricidade por unidade}$$

(Equação 16)

Onde:

Ω - energia para a fase de tratamento de superfície;

\emptyset – Diâmetro das fibras individuais.

4.3.4 ACABAMENTO

Nesta fase, é utilizada uma emulsão à base de resina epóxi, entrando como consumível no cálculo do custo (Singh Gill et al., 2016):

$$CCN, Acabamento = \lambda_{emul} \times \text{Custo do volume de resina epóxi por unidade}$$

(Equação 17)

$$\lambda_{emul} = \text{Solução de resina epóxi utilizada por kg de FC}$$

(Equação 18)

Além dos custos associados aos consumíveis, é necessário contabilizar os custos com a energia necessária para aumentar a temperatura à Fibra de Carbono. Este calor advém de duas etapas: o pré-acabamento e pós-acabamento. Os custos podem ser então obtidos da seguinte forma (Singh Gill et al., 2016):

$$H_{acab, pre} = \int_{T_{i, pre}}^{T_{f, pre}} C_{p, FC}(T) dT \quad (\text{Equação 19})$$

$$H_{acab, pos} = \int_{T_{i, pós}}^{T_{f, pós}} C_{p, FC}(T) dT \quad (\text{Equação 20})$$

$$H_{acab} = H_{acab, pre} + H_{acab, pós} \quad (\text{Equação 21})$$

$$CE, acab = H_{acab} \times \text{Custo de electricidade por unidade}$$

(Equação 22)

Este modelo de custo e respetivos parâmetros são aplicados às quatro etapas a que as Fibras de Carbono são submetidas e permite prever o valor do mercado das Fibras de Carbono por kg, num intervalo de erro entre 41,87% e 61,70%. Este intervalo de erro é explicado por diversos fatores como a falta de

dados precisos sobre os produtos químicos utilizados, diferenças nos parâmetros do processo e escolha dos reagentes.

A robustez do modelo permite que este seja recetivo a alterações nos reagentes utilizados, diferentes consumos energéticos e oscilações nos preços praticados pelo mercado.

Após validação, o modelo foi aplicado nos E.U.A (*Zoltek*), na Alemanha (*SGL Group*) e Japão (*Mitsubishi*). No entanto, não são conhecidos os resultados dessa aplicação (Singh Gill et al., 2016).

4.4 CUSTOS ESTIMADOS DE VENDA DE FC

Os custos associados à Fibra de Carbono, diferem consoante a sua aplicabilidade. Através da figura 4 é possível comparar o valor de venda do precursor (em que o custo estimado é de \$3-6/kg), com o produto final, nomeadamente entre o setor aeroespacial (~\$332/kg), ou com o setor automóvel (~\$100/kg). Pela sua aplicabilidade, estes dois produtos finais possuem entre si uma diferença de ~\$232/kg.

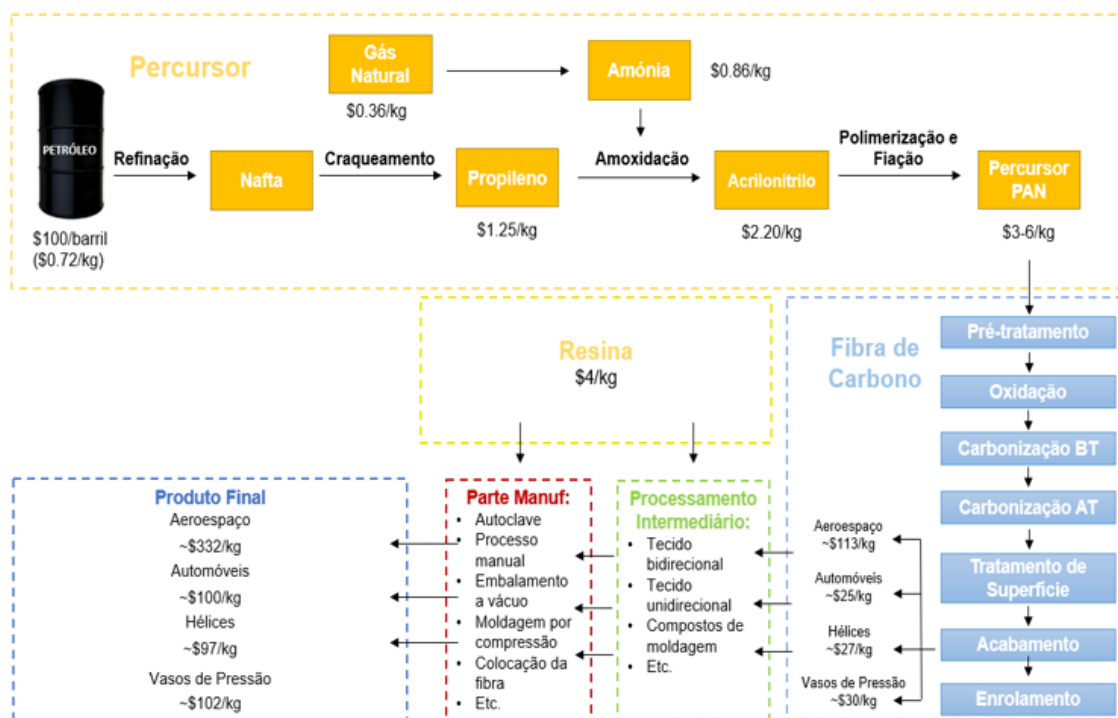


Figura 4 - Cadeia de valor das FC PAN (Adaptado Das et al., 2016).

4.4.1 AEROESPACIAL

Os custos de produção e venda diferem de acordo com a sua aplicação final. Através de dados recolhidos por duas consultoras norte-americanas (Lucintel e Industry Experts), foram reunidos alguns dos valores de venda previstos no mercado.

Na tabela 4, é possível comparar os valores de mercado da Fibra de Carbono para o setor aeroespacial.

Tabela 4 - Comparação e informações do valor de mercado das fibras de carbono para o setor aeroespacial (Das et al., 2016)

	Preço de FC 2012 (\$/kg)	Preço de FC 2018 (\$/kg)
Lucintel	63,51	62,88
Industry Experts	116,24	100,91
Média	89,87	81,90

4.4.2 INDÚSTRIA AUTOMÓVEL

Na tabela 5, é possível comparar os valores de mercado da Fibra de Carbono para o setor automóvel.

Tabela 5 - Valores estimados das FC no mercado automóvel (Das et al., 2016)

Fonte			Lucintel (2012)	Industry Experts (2013)
Ano	Intervalo de preço (\$/kg)	Procura (kg)	Valor de mercado (\$M)	Valor de mercado (\$M)
2012	15,40 – 24,20	4,808,000	74–117	61
2018	15,40 – 24,20	12,610,000	194–306	270

4.4.3 VASOS DE PRESSÃO

Na tabela 6, é possível comparar os valores de mercado da Fibra de Carbono para o setor de vasos de pressão.

Tabela 6 - Estimativas do valor de mercado da FC dos vasos de pressão (Das et al., 2016)

Fonte			Lucintel (2012)	Industry Experts (2013)
Ano	Intervalo de preço (\$/kg)	Procura (kg)	Valor de mercado (\$M)	Valor de mercado (\$M)
2012	24--30	2,268,000	54--68	77
2018	24--30	5,808,000	139--174	200

5. ESTRUTURA E PROPRIEDADE DAS FIBRAS DE CARBONO

As Fibras de Carbono, dependendo do precursor e do processo de produção, podem adquirir estruturas híbridas, grafíticas ou turbostráticas. A sua estrutura atômica é semelhante à da grafite, consistindo em camadas de átomos de carbono dispostas num padrão hexagonal regular (Figura 5) (Huang et al., 2009).

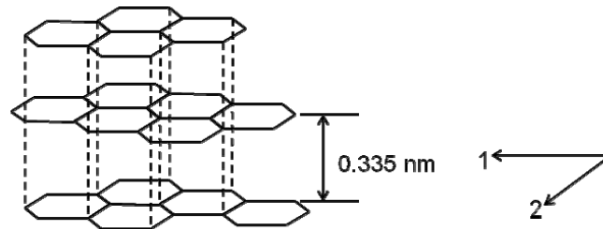


Figura 5 - Estrutura dos cristais de grafite (Huang et al., 2009)

As Fibras de Carbono baseadas em piche possuem uma estrutura cristalina grafítica bem definida. Aquelas que têm por base precursores como a PAN, caracterizam-se por possuírem uma estrutura turbostrática.

Na grafitação de fibras baseadas em PAN, os cristais crescem seja coalescendo com cristais adjacentes ou através da incorporação de carbonos desorganizados circundantes. Adicionalmente, a camada dos cristais rearranja-se através do movimento de rotação e deslocamento. Contudo, o grau desses rearranjos é pequeno, fazendo com que as Fibras de Carbono mantenham a estrutura turbostrática. A figura 6, representa a microestrutura de uma Fibra de Carbono baseada em PAN.

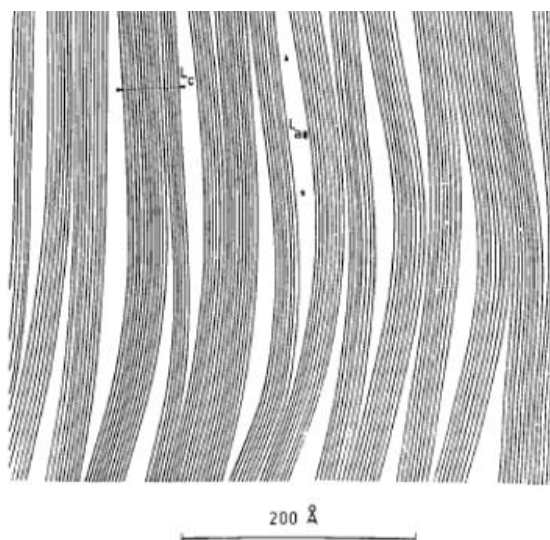


Figura 6 - Microestrutura das FC baseadas em PAN (Huang et al., 2009)

Os tipos de microestruturas da Fibra de Carbono são dependentes do tipo de precursor e das condições de processamento. Desta forma, foram propostos modelos que permitissem a descrição das microestruturas para os variados tipos de precursor.

O modelo de *Wick*, diz-nos que os planos de grafite estão alinhados paralelamente à direção da fibra, enquanto alinhados aleatoriamente na direção transversal. Na direção transversal, as regiões cristalinas estão separadas por vazios, enquanto que no sentido longitudinal, as regiões estão separadas por zonas de grande flexão e torção de camadas.

Outro modelo, proposto por *Watt e Johnson*, que estudaram as fibras de carbono baseadas em PAN, defende que a mesma apresentava uma estrutura fibrilar com a maioria das fibrilas alinhadas na direção axial da fibra.

Fourdeux, Ruland e Perret, propuseram outro modelo similar de fita enrugada para as Fibras de Carbono baseadas em *rayon*. A camada monoatômica em forma de fita tinha uma largura média de 6 nm e um comprimento na ordem de várias centenas de nm. As fitas com diferentes contornos eram empilhadas em paralelo para formar fibrilas enrugadas.

Perret e Ruland, reportaram que os vazios têm uma orientação preferencial na fibra na direção axial. Eles estudaram a relação entre a orientação dos cristais e a altura dos mesmos nas Fibras de Carbono baseadas em PAN e *rayon*, descobrindo que os cristais com uma orientação mais próxima do eixo da fibra tinham maior altura (Huang et al., 2009).

Outro modelo reportava que a textura transversal das Fibras de Carbono comerciais baseadas em piche era ou radial ou plana (Edie, 1998).

Guigon e Oberlin, propuseram que as Fibras de Carbono baseadas em piche, apresentavam três estruturas, onde incluíam a grafite (Huang et al., 2009).

Outro estudo propunha que existiam apenas dois domínios de uma estrutura densa e uma fase microporosa. Os microdomínios eram formados durante a

extrusão, sendo que a organização ocorria dentro dos domínios durante o tratamento térmico subsequente (Gerald, Pennock, & Taylor, 1991).

Na figura 7, são apresentadas as microestruturas das FC baseadas em piche.

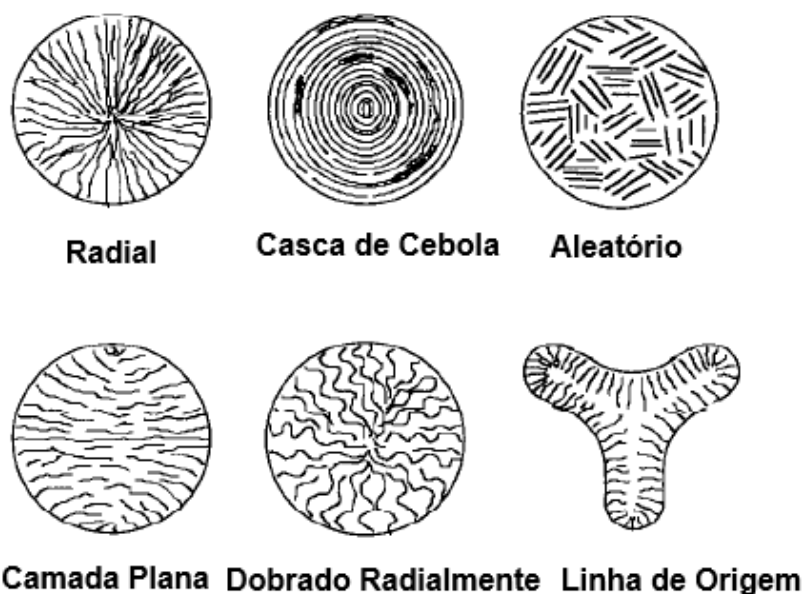


Figura 7 - Microestrutura das FC baseadas em Piche (Adaptado de Huang et al., 2009)

Diefendorf e *Tokarsky* relataram que algumas fibras de carbono também exibiam uma estrutura de *sheath-core*. As fitas no núcleo da fibra tinham uma distribuição radial preferencial e as camadas na superfície tendiam a ser circunferenciais formando uma microestrutura do tipo casca de cebola (Huang et al., 2009).

Huang e *Young* confirmaram a existência da estrutura *sheath-core* na Fibra de Carbono baseada em PAN utilizando espectroscopia *Raman*, constatando que as duas regiões nas fibras precursoras são responsáveis pela formação dessa estrutura na Fibra de Carbono (Huang et al., 2009).

Johnson e *Thorne* tentaram usar a oxidação para remover falhas de superfície de modo a melhorar a resistência das fibras. Depois de tratar as Fibras de Carbono em ar durante cerca de 10 minutos, observaram um aumento de 80% na resistência da mesma (Huang et al., 2009).

Estes foram alguns dos modelos que tentaram explicar e, desse modo, contribuir, para o conhecimento da microestrutura das Fibras de Carbono.

5.1 FIBRA DE CARBONO BASEADA EM PAN

Atualmente, o precursor mais utilizado é o PAN, que contém cerca de 68% de carbono. Estes podem ser classificados como homopolímeros e copolímeros.

O PAN pode ser polimerizado a partir do AN por iniciadores comumente usados, como peróxidos e compostos azotados, através do processo de polimerização de adição.

Um processo contínuo é adequado para produção em larga escala de precursor, mas é difícil controlar a qualidade do produto. O PAN linear tem grupos nitrilo polares nas moléculas, resultando em fortes ligações intermoleculares. Essas fortes interações intermoleculares, fazem com que o PAN possua um elevado ponto de fusão. Além disso, este precursor tende a degradar-se antes que a temperatura atinja o seu ponto de fusão, ocorrendo previamente o fenômeno de ciclização.

Os copolímeros PAN são geralmente utilizados como precursores em várias indústrias. A incorporação de um monómero pode melhorar não só as propriedades mecânicas das Fibras de Carbono, mas também a orientação molecular e assim as Fibras de Carbono resultantes.

Na extrusão por via húmida, o PAN é dissolvido primeiramente num solvente altamente polar, como DMF, DMAC, DMSO, entre outros, para formar uma solução de 10-30% (m/m). Esta solução, é filtrada, extrudida e seguidamente as suas fitas são mergulhadas e tensionadas num banho de coagulação, o que vai permitir que a fibra alcance um melhor alinhamento molecular.

Quanto maior a concentração do não solvente e mais alta for a temperatura do banho de coagulação, maior é a taxa de coagulação. Os precursores do PAN passam por vários banhos com diferentes temperaturas e composições para permitir melhorar a orientação molecular do precursor.

O tempo de permanência no banho pode ser tão curto quanto cerca de 10 segundos.

Comparando ao PAN têxtil, o precursor PAN possui um diâmetro menor para facilitar a estabilização e tratamento térmico. As reações exotérmicas na etapa

de estabilização são mais facilmente controladas em fibras de menor tamanho (Huang et al., 2009).

Na figura 8, temos as etapas de produção de Fibra de Carbono baseada em PAN.

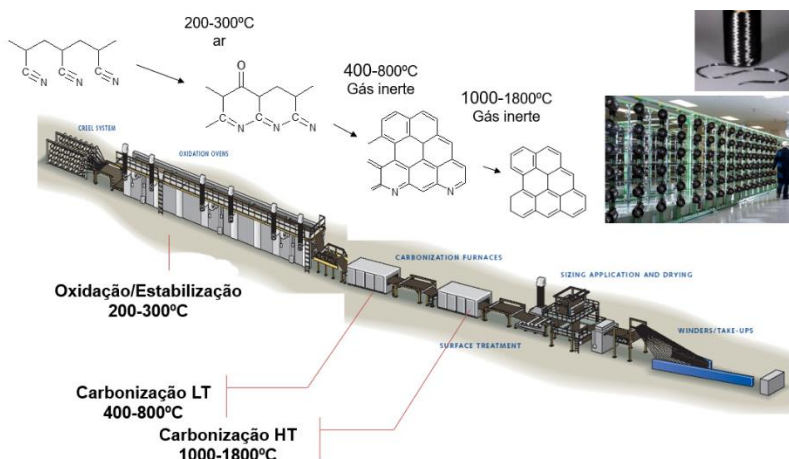


Figura 8 - Etapas de produção de FC baseadas em PAN (SGL, 2019)

5.2 OXIDAÇÃO / ESTABILIZAÇÃO

Na etapa de oxidação/estabilização, as moléculas lineares de PAN, são inicialmente convertidas numa estrutura cíclica. Uma vez que estamos na presença de uma reação exotérmica, requer-se um padrão de aquecimento bem controlado. O fornecimento de uma elevada taxa de aquecimento resulta numa quantidade significativa de calor libertado num curto espaço de tempo, reduzindo assim o rendimento do carbono e introduzindo defeitos na fibra precursora. Desta forma, uma baixa taxa de aquecimento é favorável, na medida em que permite a difusão do oxigénio no núcleo das fibras precursoras e uma completa estabilização (Huang et al., 2009).

O processo de oxidação/estabilização ocorre em atmosfera de ar com temperaturas entre os 200 e 300°C. Através deste, obtemos uma fibra com uma

composição de 60,3% de Carbono, 4,1% Hidrogénio, 20,7% Azoto, 14,5% Oxigénio e 0,4% de cinzas.

Quanto à densidade da fibra, esta é superior a 1,38 g/cm³ e o seu valor de LOI (*Limiting Oxygen Index*) situa-se nos 55% (Masson, 1995).

Na figura 9, é possível observar a estrutura da Fibra Oxidada estabilizada.

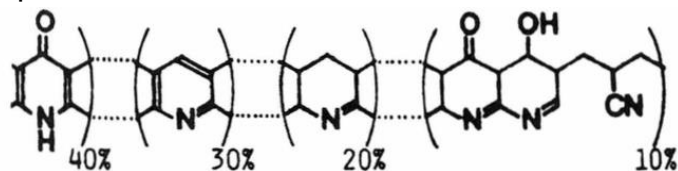


Figura 9 - Estrutura da fibra oxidada estabilizada (Masson, 1995)

O produto resultante da fase de oxidação, pode ser aplicado para a produção de roupas de proteção contra incêndio, móveis retardadores de fogo, componentes de máquinas, carros e aviões expostos ao calor, ao risco de fogo ou material isolante (SGL, 2018).

As fibras oxidadas possuem alto valor de LOI (*Limiting Oxygen Index*), elevada resistência ao calor, resistência química ideal para o processamento têxtil, baixa condutividade térmica, classe de resistência ao fogo excelente, entre outras aplicações (SGL, 2018).

A figura 10 mostra-nos o processo genérico de produção de fibras oxidadas.

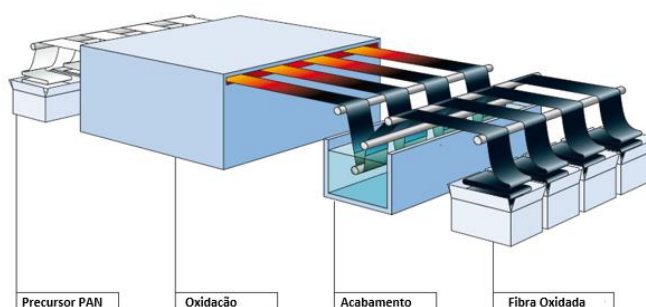


Figura 10 - Processo de produção de fibras oxidadas (Adaptado de Hirai, 2012)

5.3 CARBONIZAÇÃO E GRAFITIZAÇÃO

As fibras estabilizadas são aquecidas num ambiente inerte a mais de 1500°C, sob leve tensão, por um período de alguns minutos, dependendo do diâmetro da fibra, composição e morfologia (Huang et al., 2009).

O diâmetro da fibra é reduzido com a remoção dos elementos não-carbono. Nos estágios iniciais da carbonização, ocorrem reações de reticulação no PAN oxidado. A estrutura ciclizada começa a ligar-se na direção lateral por eliminação de hidrogênio e extração de azoto.

Uma estrutura plana pode ser formada com os planos orientados ao longo do eixo das fibras (figura 11). Essas fibras são geralmente denominadas de fibras de “alta resistência”.

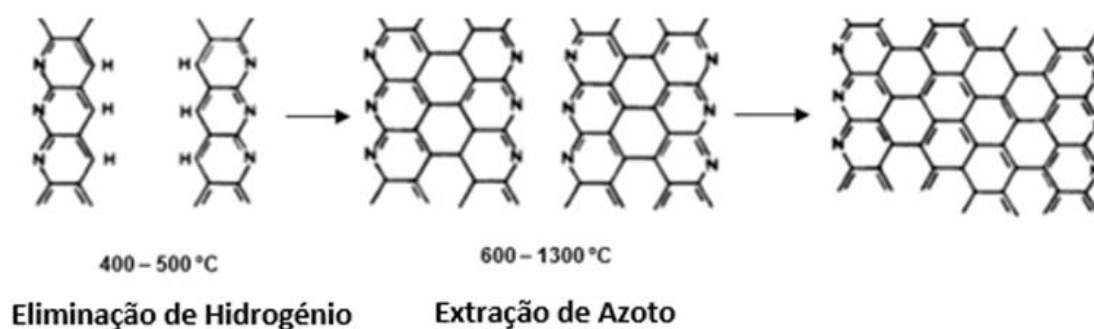


Figura 11 - Formação da estrutura de grafite (Adaptado de Huang et al., 2009)

A tensão de ruptura da Fibra de Carbono é diretamente proporcional ao aumento da temperatura de carbonização. Assim, quando a temperatura atinge os 1500°C, a Fibra de Carbono atinge a sua tensão de ruptura.

Uma taxa de carbonização rápida, introduz defeitos na Fibra de Carbono, enquanto uma baixa taxa de carbonização provoca a perda de azoto em excesso nos estágios iniciais da carbonização. Essa quantidade de azoto em excesso é favorável na produção de Fibras de Carbono de alta resistência.

As Fibras de Carbono produzidas, podem ser aquecidas até temperaturas superiores a 2000°C (grafitização) para atingir um módulo mais alto. O aumento da temperatura do tratamento térmico, é responsável pelo crescimento da estrutura ordenada na espessura e na área, pela orientação cristalina na direção da fibra e a redução do espaçamento entre camadas e espaços vazios (Huang et al., 2009).

A tabela 7 resume algumas das mais importantes propriedades das fibras oxidadas e Fibras de Carbono resultantes do processo de carbonização e grafitização. De salientar que estas propriedades dependem do tipo de condições de tratamento a que as fibras são sujeitas.

Tabela 7 - Propriedades das fibras oxidadas e fibras de carbono (Adaptado de Masson, 1995)

PROPRIEDADE	FIBRA OXIDADA	FIBRA DE CARBONO
Densidade (g/cm ³)	1,4	1,8
Resistência à tração (kN/mm ²); (g/den)	0,25; 2,02	3,5; 72,9
Módulo (kN/mm ²); (g/den)	9; 22,0	240; 1510
Alongamento (%)	20	1,5
Coefficiente de expansão térmico (10 ⁻⁶ / K)	-	-0,6
Resistência elétrica (μΩ/m)	10 ¹⁴	18

6. TÉCNICAS ANALÍTICAS

6.1 TEOR DE HUMIDADE (*KARL FISCHER*)

Karl Fischer foi um químico alemão que, em 1935, desenvolveu a metodologia que permite aferir o teor de água de uma amostra, sendo provavelmente o método analítico mais utilizado mundialmente para tal efeito (Tecnal, n.d.).

O princípio fundamental do método de *Karl Fischer* é baseado na reação de *Bunsen* entre o Iodo e Dióxido de enxofre em meio aquoso. *Karl Fischer* descobriu que esta reação poderia ser modificada para ser utilizada na determinação de água num sistema não aquoso contendo Dióxido de Enxofre em excesso. Ele utilizou um álcool primário (Metanol) como solvente e uma base (Piridina) como agente tampão. A reação de *Karl Fischer* é dada pela Equação Química 2:



Equação Química 1 – Etapa 1 (Reação de um álcool com o Dióxido de Enxofre e uma base para formação do sal Alquilsulfito)



Equação Química 2 - Reação de Karl Fischer

Nesta reação química o álcool (ROH) reage com Dióxido de Enxofre (SO₂) e uma base (R'N) para formar um sal Alquilsulfito ([R'NH]SO₃R) (Equação Química 1), sendo depois oxidado pelo Iodo originando um sal de Alquilsulfato. Esta reação de oxidação consome água. O álcool presente na reação normalmente é metanol, no entanto é possível a utilização de outro desde que adequado (Titration, Fischer, Reaction, & Fischer, n.d.).

FUNCIONAMENTO DO *KARL FISCHER*

A água e Iodo são consumidos na proporção de 1:1. Quando toda a água presente é consumida, a presença de Iodo em excesso é detetada pelo elétrodo indicador do titulador, sinalizando então o final da titulação.

O teor de água presente na amostra é calculado então com base na concentração de Iodo no reagente de titulação de *Karl Fisher* (Título) e a

quantidade de reagente de *Karl Fisher* consumida na titulação (Titration, Fischer, Reaction, & Fischer, n.d.).

Na figura 12, é possível observar uma célula típica de *Karl Fisher*.

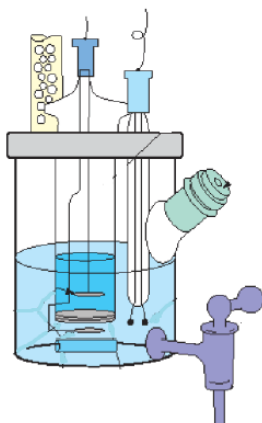


Figura 12 - Célula de Karl Fisher (Adaptado de Lucio, 2013)

6.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO (DSC)

O DSC é uma técnica analítica que mede diretamente a quantidade de energia calorífica (fluxo de calor) entre uma substância e um material de referência em função da temperatura ou tempo, quando ambos, amostra e referência, seguem um programa de temperatura controlada.

Através do DSC, é possível medir a energia libertada ou absorvida durante o aquecimento ou arrefecimento de uma substância (ou mistura de substâncias), e determinar as variações de entalpia e calor específico, e a que temperaturas é que essas variações ocorrem. Podem ocorrer transformações endotérmicas ou exotérmicas (Catita, 2012).

A transferência de calor entre a fonte de calor (Parede do forno ou elemento de aquecimento) e o calorímetro ocorre por condutividade, convecção e radiação.

A amostra não inerte pode sofrer periodicamente fenómenos de absorção de calor ou de geração de calor, em função do tempo, temperatura e posição no meio. Estes fenómenos envolvem transferências de calor complexas entre o calorímetro e a amostra, em condições em que as propriedades físicas da amostra estão em rápida mudança.

Fatores instrumentais e as características da própria amostra afetam a curva de DSC.

Como fatores instrumentais, temos por exemplo o tipo de atmosfera, a forma e dimensão do forno, a velocidade de aquecimento ou a localização do termopar na amostra. Relativamente às características da amostra, temos por exemplo o tamanho da partícula, condutividade térmica, capacidade calorífica, a presença de diluente ou o grau de cristalinidade (Gonçalves, n.d.).

Existem dois tipos de equipamentos de DSC; o DSC por compensação de potência e o DSC por fluxo de calor.

DSC POR COMPENSAÇÃO DE POTÊNCIA

No DSC por compensação de potência (figura 13), utilizam-se cadinhos de metal em bases individuais, cada um contendo um termopar e um aquecedor. Um cadinho vazio é utilizado como material de referência. A amostra e o cadinho de referência são submetidos a temperaturas iguais, variando a potência de entrada, e são controladas de forma independente, através de fornos idênticos que se encontram separados. A energia necessária para essa variação de potência é medida pelas mudanças de entalpia ou capacidade calorífica na amostra em relação ao cadinho de referência (Bhadeshia, 2002).

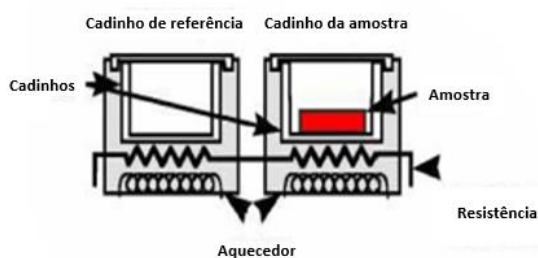


Figura 13 – Representação de um DSC por Compensação de Potência (Adaptado de Catita, 2012)

DSC POR FLUXO DE CALOR

No DSC por fluxo de calor (figura 14), a amostra e o cadinho de referência encontram-se no mesmo forno, estando conectados por termopares. Ao ocorrer uma variação de temperatura na amostra, esta é comparada com o cadinho de referência, sendo gravado tanto a diferença de temperatura entre o lado da amostra e a do material de referência (Sinal DSC) e a temperatura absoluta do lado da amostra ou do material de referência (Netzsch, n.d.).

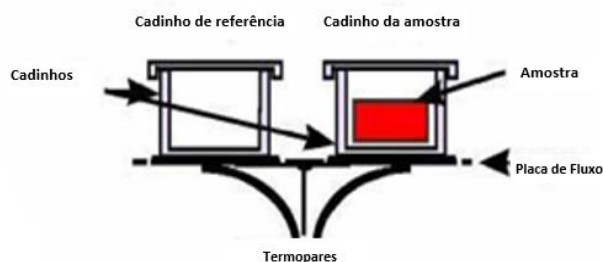


Figura 14 – Representação de um DSC por Fluxo de Calor (Adaptado de Catita, 2012)

Os resultados do DSC são reproduzidos graficamente através de um termograma (figura 15) que nos permite verificar a existência de transições de primeira e segunda ordem.

As transições de primeira ordem são caracterizadas por picos endotérmicos ou exotérmicos, onde a área do pico é proporcional à entalpia envolvida no processo, (Por exemplo: fusão, cristalização, reação endotérmica ou exotérmica). Quanto às transições de segunda ordem, estas caracterizam-se por uma alteração na linearidade da curva (com formação de “degraus”). Nestas transições ocorrem somente variações da capacidade calorífica. Por exemplo: temperatura de transição vítrea (T_g) (Correia, 2010).

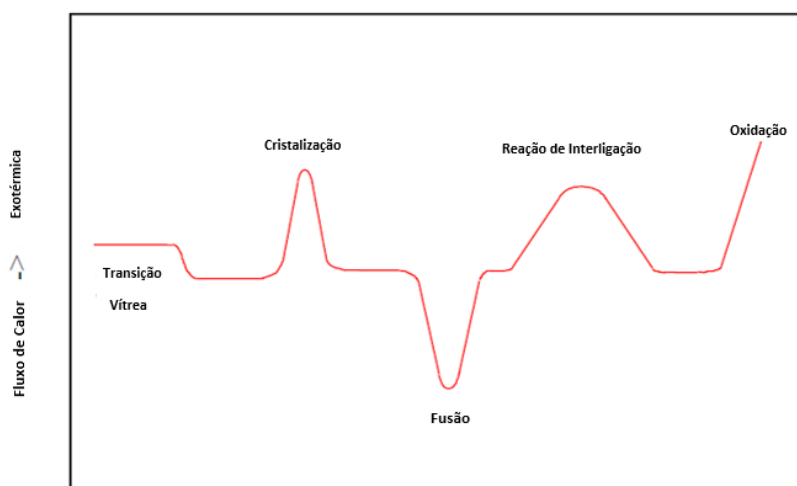


Figura 15 - Termograma de um DSC incluindo diferentes transições (Adaptado de Nanjwade, 2013)

6.3 MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO (SEM)

História do SEM

A história da microscopia eletrônica começou com o desenvolvimento da ótica eletrônica. Em 1926, *Busch* estudou as trajetórias de partículas carregadas em campos elétricos e magnéticos axialmente simétricos, e mostrou que tais campos poderiam atuar como lentes de partículas. Quase ao mesmo tempo, o físico francês *De Broglie* introduziu o conceito de ondas corpusculares (Bogner, Jouneau, Thollet, Basset, & Gauthier, 2007).

Após essas duas descobertas, começou-se a formar a ideia de um microscópio eletrônico.

O primeiro SEM foi descrito e desenvolvido em 1942 por *Zworykin*, que mostrou que os elétrons secundários, forneciam um contraste topográfico por polarização positiva do coletor em relação à amostra. Uma das principais melhorias foi a utilização de um tubo multiplicador de elétrons como pré-amplificador da corrente de emissão de elétrons secundários, tendo alcançado uma resolução de 50 nm (Bogner, Jouneau, Thollet, Basset, & Gauthier, 2007).

Em 1948, *Oatley* começou a construir um SEM baseado no microscópio de *Zworykin*. Após este desenvolvimento, *Smith* em 1956, mostrou que o processamento de sinais poderia ser utilizado para melhoria das micrografias, introduzindo então uma amplificação de sinal não linear melhorando o sistema de varrimento. Além disso, também foi o primeiro a inserir um componente que reduzia o astigmatismo do feixe no SEM para corrigir imperfeições cilíndricas da lente. Em 1960, *Everhart* e *Thornley* melhoraram a detecção secundária de elétrons (Bogner, Jouneau, Thollet, Basset, & Gauthier, 2007).

Em 1963, *Pease* e *Nixon* combinaram todas estas melhorias num único instrumento denominado por “SEM V” com três lentes magnéticas e um detetor *Everhart-Thornley* (ETD). Este foi o protótipo do primeiro SEM comercial, desenvolvido em 1965, o *Cambridge Scientific Instruments Mark I "Stereoscan"* (Bogner, Jouneau, Thollet, Basset, & Gauthier, 2007).

Introdução ao SEM

A olho nu é possível discriminar objetos a cerca de $1/60^\circ$ do ângulo visual, o que corresponde a uma resolução de $\sim 0,1$ mm (a uma distância 25 cm). A microscopia ótica, através da ampliação do ângulo visual com uma lente ótica, tem o limite de resolução de $\sim 2.000 \text{ \AA}$. A figura 16 demonstra alguns exemplos de equipamentos de detecção assim como os tamanhos relativos.

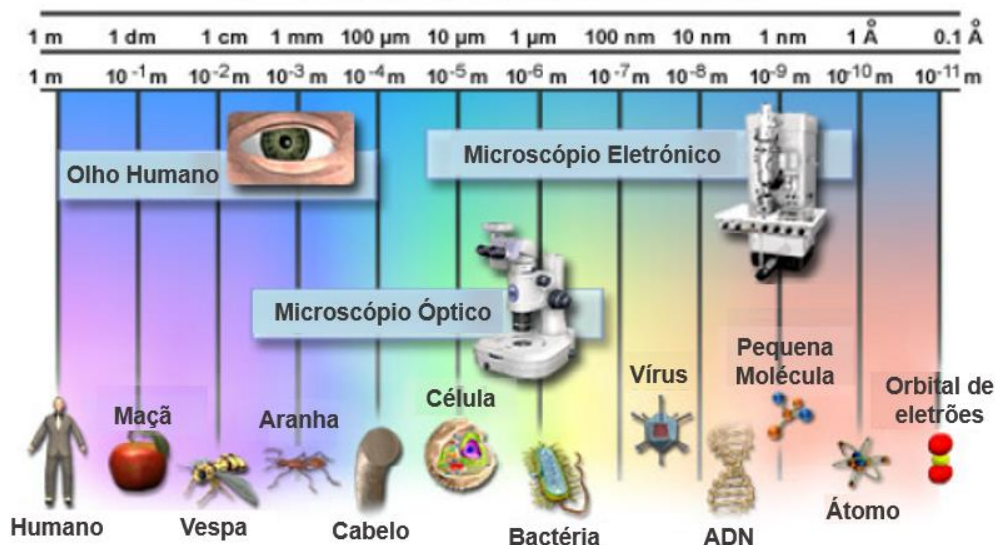


Figura 16 - Tamanhos relativos e equipamentos de detecção (Adaptado de Kogure, 2013)

O microscópio eletrônico de varrimento (SEM) é um dos instrumentos mais versáteis, para a análise da morfologia e composição química de microestruturas. Este utiliza um conjunto específico de bobines para varrer o feixe num padrão tipo varrimento e utiliza elétrons, que são refletidos ou retirados da região próxima da superfície de uma amostra, para formar uma imagem (Zhou, Apkarian, Wang, & Joy, 2007).

Como o comprimento de onda dos elétrons é muito menor que o comprimento de onda da luz, a resolução dos SEM é superior à do microscópio de luz (Nanakoudis, 2018).

Na figura 17, é apresentado o diagrama esquemático de um SEM.

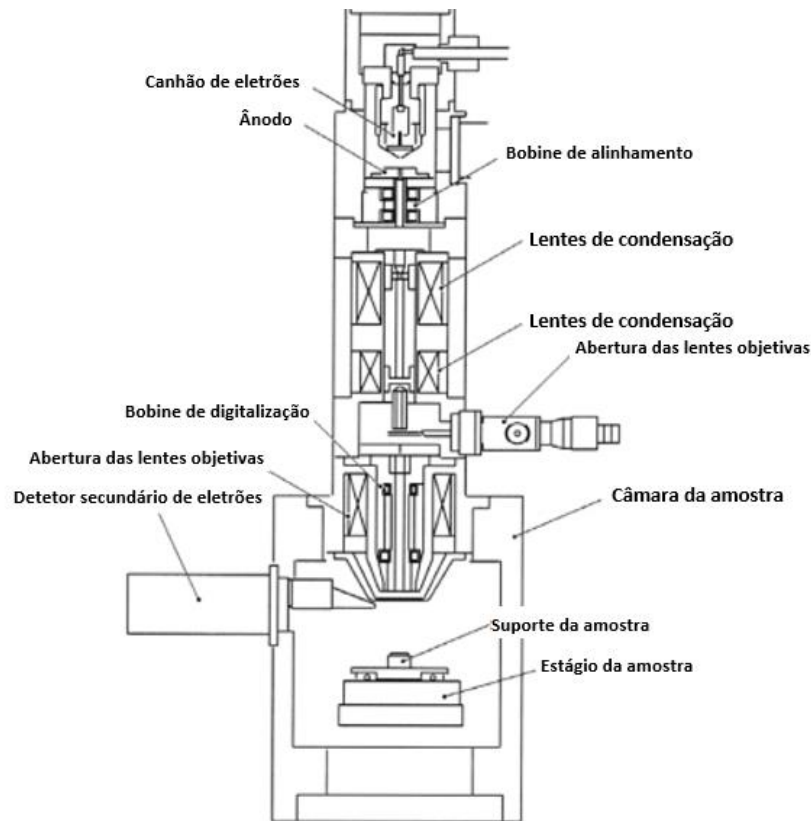


Figura 17 - Diagrama esquemático do Microscópio Eletrônico de Varrimento (Adaptado de Zhou et al., 2007)

Um SEM é constituído por uma fonte de elétrons, uma tensão de aceleração, uma unidade de rastreio, vácuo, um detetor e uma unidade de carga (Prazeres, 2015).

Os elétrons são gerados no topo da coluna pela fonte de elétrons e posteriormente são emitidos quando a sua energia térmica supera a função de trabalho do material de origem. Posteriormente, são acelerados e atraídos pelo ânodo carregado positivamente.

O SEM tipicamente fornece informação da estrutura cristalina da amostra, imagens de superfície, assim como composições químicas de materiais.

De uma forma genérica, neste tipo de microscópios eletrónicos, o feixe de elétrons rastreia a amostra num padrão retangular de captura e reconstrução de imagens (Nanakoudis, 2018).

Na figura 18, é possível observar imagens típicas obtidas num SEM.

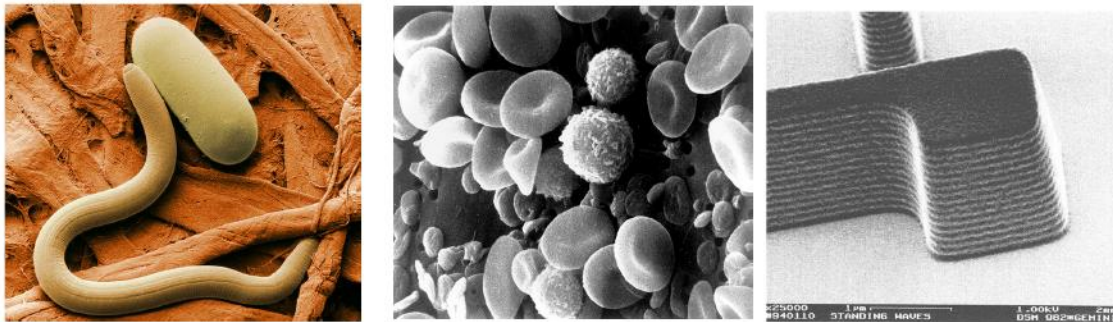


Figura 18 - Imagens típicas de SEM (Kogure, 2013)

6.4 VISCOSIDADE (*BALL FALL*)

TEORIA DA VISCOSIDADE

Quando uma esfera sólida se move através de um líquido, é exercida na mesma uma força (f) de atrito viscosa. De acordo com a lei de *Stokes*, a força de atrito é proporcional à viscosidade μ_∞ do fluido, ao raio (r) da esfera e à velocidade (ou aceleração) (v) da esfera de acordo com a equação 23:

$$f = 6\pi\mu_\infty rv \quad (\text{Equação 23})$$

O número de *Reynolds* admitindo um efeito de inércia insignificante ($Re \ll 1$) é dado pela equação 24:

$$Re_\infty = \frac{\rho v D}{\mu_\infty} \quad (\text{Equação 24})$$

Onde ρ é designado pela densidade do fluido e D o diâmetro da esfera.

É possível calcular a viscosidade (μ_∞) do fluido experimentalmente, relacionando a velocidade (v) com a força de atrito (f) a partir da expressão dos parâmetros físicos da esfera e do líquido. O desvio à equação de *Stokes* é estabelecido definindo um coeficiente aparente de viscosidade (μ_s) de *Stokes* na estrutura da equação. A razão $\frac{\mu_s}{\mu_\infty}$ (> 1) designada por razão de viscosidade, é a medida do desvio da equação de *Stokes*. A expressão em termos de velocidade (v) e dos parâmetros físicos da esfera e do líquido é dada pela equação 25:

$$\mu_s = \frac{2r^2(\rho_b - \rho_l)g}{9v} \quad (\text{Equação 25})$$

Onde ρ_b traduz a densidade da esfera, ρ_l a densidade do fluido, g a aceleração devido à gravidade e r o raio da esfera.

Pode-se determinar μ_s para um líquido de teste medindo v e depois μ_∞ a partir do conhecimento da razão $\frac{\mu_s}{\mu_\infty}$ (Singh, Sharma, & Gupta-bhaya, 2012).

INTRODUÇÃO AO *BALL FALL*

A partir do ensaio da queda da bola, correntemente conhecido como *Ball Fall*, é possível determinar a viscosidade de um fluido.

A viscosidade de um fluido é uma medida da sua resistência ao fluxo. Como propriedade fundamental dos fluidos, a viscosidade é observada por exemplo nas nossas tarefas quotidianas, como despejar a água, tintas, óleo de cozinha, mel, detergentes líquidos e champôs. A viscosidade é também um parâmetro crucial em várias aplicações industriais envolvendo transporte, filtração, lubrificação entre outras (Tang, n.d.).

A determinação do *Ball Fall* é importante em vários campos de Engenharia, pois a partir deste ensaio é possível prever o comportamento de um fluido quando atravessa determinados sistemas multifásicos tais como, turbinas, cromatografia hidrodinâmica, transporte de membranas, transporte hidráulico e pneumático de partículas grossas em tubulações, efeitos que utilizam campos elétricos para melhorar fenómenos de transporte e separações em sistemas multifásicos (Singh et al., n.d.).

O ensaio consiste em medir o tempo necessário em que, sob ação da força da gravidade, a esfera cai através de um tubo contendo a amostra em análise. O tubo é colocado num suporte e inserido num banho termostaticado. São efetuadas duas medições, sendo o resultado final obtido através do tempo médio necessário para a bola cair. Posteriormente, o tempo é convertido num valor de viscosidade (Brookfield, n.d.).

Na figura 19, é possível observar o esquema de medição do tempo de queda da bola.

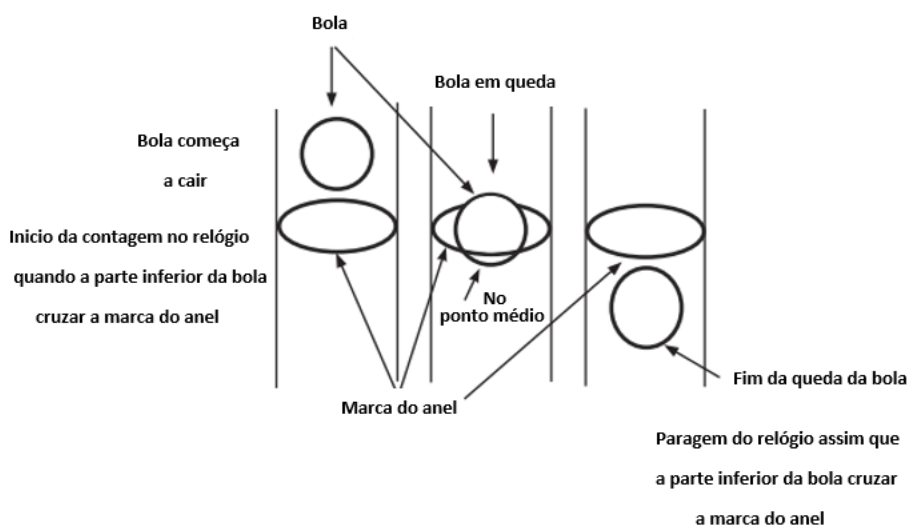


Figura 19 - Esquema de medição do tempo de queda da bola (Adaptado de BROOKFIELD, 1AD)

6.5 TEOR DE SÓLIDOS

A determinação do teor de sólidos de uma amostra, é um método gravimétrico e como tal relaciona as massas obtidas antes e depois do processo de secagem.

Os sólidos totais contidos na amostra, incluem não só os sólidos suspensos, mas também os sais que se encontram dissolvidos. O valor obtido pode ser diretamente relacionado com a viscosidade do fluido.

Através da equação 26, é possível determinar a % de sólidos da amostra:

$$\% \text{ Sólidos} = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (\text{Equação 26})$$

Onde:

m1 – Massa inicial da amostra;

m2 – Massa final da amostra.

6.6 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS

Propriedades como a resistência, alongamento, finura, comprimento e superfície são alguns dos principais atributos das fibras que, utilizando diferentes tipos ou misturas de fibras, criam um amplo espectro de propriedades físicas e mecânicas úteis e desejáveis no fio e tecido produzido.

Para ser adequado como um fio têxtil, uma fibra deve ter algumas propriedades essenciais e outras desejáveis. As características de fibra mais importantes que afetam o aspeto, as propriedades e o desempenho do tecido incluem:

- Comprimento / Densidade linear (finura);
- Frisado;
- Teor de Humidade;
- Força;
- Rigidez;
- Recuperação elástica;
- Tenacidade / Alongamento;
- Resistência à chama.

Um aumento na densidade linear aumenta a resistência à flexão, o que torna as fibras mais rígidas. Uma maior densidade linear também é utilizada para melhorar a resistência ao desgaste de fios e tecidos (Hari, 2012).

A tenacidade é definida como a quantidade de energia que um material pode armazenar antes de quebrar. Esta propriedade é muito importante na caracterização de um material pois pode melhorar o comportamento à tração, o aumento da resistência ao impacto, além do aumento da durabilidade (Deucher, 2013).

O alongamento à rutura, é o aumento percentual de comprimento que ocorre antes de o mesmo quebrar sob tensão. Plásticos rígidos, especialmente aqueles reforçados com fibras, apresentam frequentemente valores abaixo de 5%. A combinação de alta resistência à tração e alto alongamento resulta em materiais de alta tenacidade (Matweb, n.d.).

O módulo de elasticidade é a razão entre a tenacidade e o alongamento. Um módulo de elasticidade alto significa que o material é rígido, por isto será necessária mais força para produzir uma determinada quantidade de tensão. Nos polímeros, o módulo de tensão e o módulo de compressão podem estar próximos ou podem variar amplamente. Essa variação pode ser de 50% ou mais, dependendo do tipo de resina, agentes de reforço e métodos de processamento. Os módulos de tração e compressão são frequentemente próximos nos metais. (Matweb, n.d.).

A capacidade de resistir à quebra sob tensão de tração é uma das propriedades mais importantes. A força por unidade de área (MPa ou psi) necessária para quebrar um material é designada por resistência à tração ou tensão de ruptura. O teste análogo para medir propriedades de tração no sistema ISO é a ISO 527. Os resultados obtidos nos testes ASTM D638 e ISO 527 de uma forma geral não variam significativamente sendo que qualquer um deles resulta em bons resultados (Matweb, n.d.).

Existem equipamentos que efetuam a determinação automática destas propriedades físicas e mecânicas, sendo de destacar o *FAVIMAT+* da marca *Textechno* (Ensaio de fibra acrílica) e o *ZwickRoell* (*Ensaio de Fibra de Carbono*).

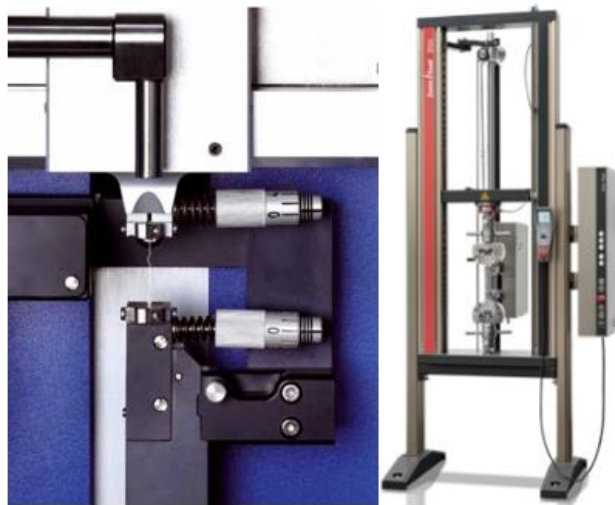


Figura 20 – À esquerda Secção de teste do equipamento *FAVIMAT+* (Textechno Herbert Stein GmbH & Co. KG, 2015) ; À direita equipamento *ZwickRoell* (Zwickroell, n.d.)

6.7 ACABAMENTO

O acabamento de uma fibra é uma característica essencial dos compósitos de matriz de cerâmica e carbono, proporcionando uma transferência de carga adequada da matriz para fibra (Baxter & Fordham, 2000).

A aplicação de acabamento na Fibra de Carbono é efetuado de modo a melhorar a adesão entre os filamentos atuando como lubrificante para evitar danos às fibras durante ao processo de fabrico do tecido (SGL, 2016).

Acabamentos que satisfaçam os requisitos mecânicos, sendo ao mesmo tempo resistentes à oxidação e proporcionando proteção à fibra, normalmente não estão disponíveis. É improvável que um acabamento com menos de 1 mm de espessura garanta resistência prolongada ao ataque ambiental (Baxter & Fordham, 2000).

Um resultado de acabamento incomum pode revelar problemas com o próprio acabamento ou com as configurações utilizadas na máquina no processo de aplicação de acabamento (SGL, 2016).

Nos últimos tempos, muito pouco tem sido feito para encontrar acabamentos de fibra que atendam aos requisitos mecânicos e resistam à degradação por oxidação.

O acabamento da fibra deve possuir algumas características tais como (Baxter & Fordham, 2000):

- Restringir o comprimento de oxidação final em alguns micrómetros;
- Impedir a oxidação das fibras na presença de fissuras.

O acabamento da Fibra de Carbono pode ser determinado a partir da equação 27:

$$\% \text{ Acabamento} = \frac{W_1 - W_f}{W_1} \times 100 \quad (\text{Equação 27})$$

Onde:

W1 – É a massa da amostra de Fibra de Carbono antes de aplicação de acabamento (g);

W2 – É a massa da amostra de Fibra de Carbono após a aplicação de acabamento (g).
(SGL, 2016)

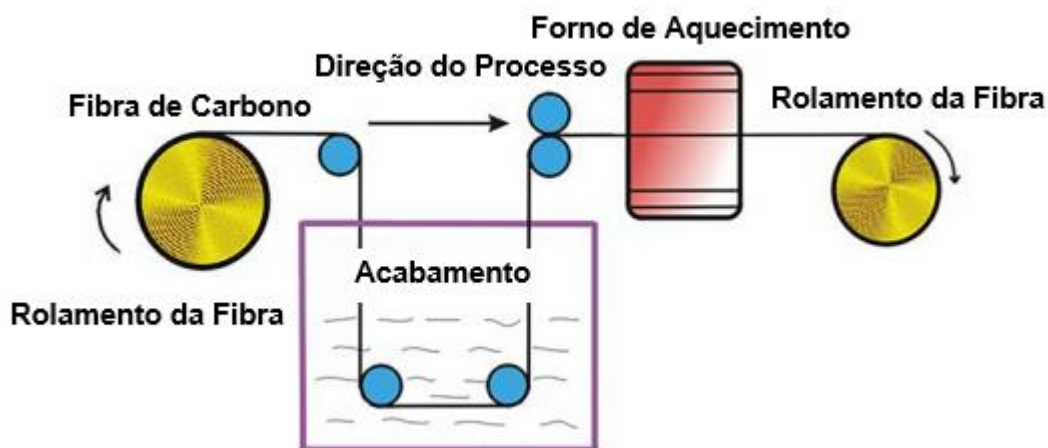


Figura 21 - Esquema de aplicação de acabamento na Fibra de Carbono (Adaptado de Jiao et al., 2017)

6.8 ÍNDICE LIMITE DE OXIGÉNIO (LOI)

O LOI (*Limiting Oxygen Index*) é definido como a concentração mínima de oxigénio (numa mistura gasosa de oxigénio e azoto) necessária para suportar a queima vertical de uma amostra (semelhante à combustão de uma vela) durante o mínimo de 180 segundos, ou que assegure a queima de um mínimo de 80 milímetros do comprimento da amostra (Correia, 2019).

Os testes de LOI são realizados sob condições padrão como especificado pela ISO 4589 ou ASTM D 2863-70, “*Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index)*” (Benzarti & Colin, 2013).

As condições necessárias para que ocorra uma combustão são representadas por três elementos presentes no triângulo do fogo:

- Os materiais combustíveis (matriz polimérica e, em alguns casos, fibras);
- O elemento combustível (oxigénio);
- Uma fonte de calor adicional.

A combustão de compósitos poliméricos é um fenômeno complexo, que em grande parte é gerido pelos processos químicos envolvidos na decomposição de fases orgânicas, isto é, a matriz polimérica das fibras (caso estas sejam utilizadas como materiais de reforço).

Segundo Benzarti e Colin, a combustão envolve quatro etapas principais: o aquecimento, decomposição térmica, ignição e propagação. Contudo, a combustão não ocorre se algum dos seus elementos for removido.

Na figura 22, é possível observar o triângulo do fogo onde se encontram representados os elementos necessários para que ocorra combustão.



Figura 22 - Triângulo do fogo (wordpress, 2015)

Reunidas as condições necessárias ao teste de LOI, o mesmo é simples de se realizar e mostra alta repetibilidade e reprodutibilidade. No entanto, por ser realizado à temperatura ambiente, não reproduz um ambiente de incêndio realista, pelo que é utilizado principalmente para comparar a inflamabilidade relativa e classificar polímeros e materiais compósitos (Benzarti & Colin, 2013).

As fibras acrílicas apresentam uma concentração de oxigênio de cerca de 19% (v/v). Este valor médio de LOI revela que estas fibras têm alguma facilidade em arder naquelas que são as condições ambientais normais, onde a concentração de oxigênio é de aproximadamente 21% (v/v) (Correia, 2019).

Na figura 23, temos um *layout* típico do equipamento de teste, onde é possível observar todos os componentes do mesmo.

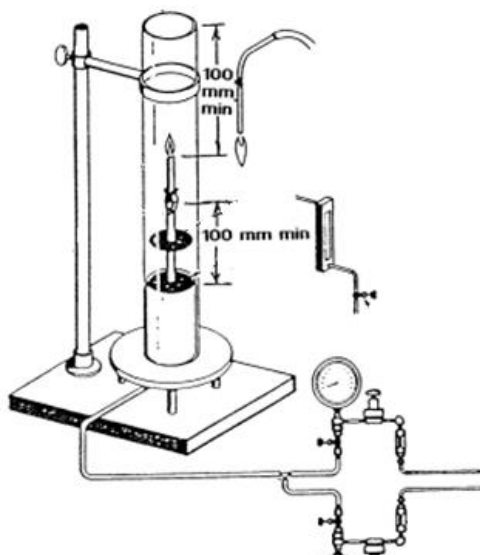


Figura 23 - Layout típico do equipamento (Adaptado de ASTM D2863-06a)

Após realização do ensaio de LOI, através da equação 28, são realizados cálculos de modo a obter a concentração mínima de oxigénio necessário para a que a fibra arda (Sheet & Temperatures, 2010).

$$cO = \frac{VO}{VO+VN} \times 100 \quad (\text{Equação 28})$$

Onde:

cO = Concentração de oxigénio, em % por volume;

VO = Volume de oxigénio por volume da mistura, a 23°C;

VN = Volume de Azoto por volume da mistura, a 23°C.

A figura 24 mostra-nos valores típicos de LOI e respetivos tipos de fibra

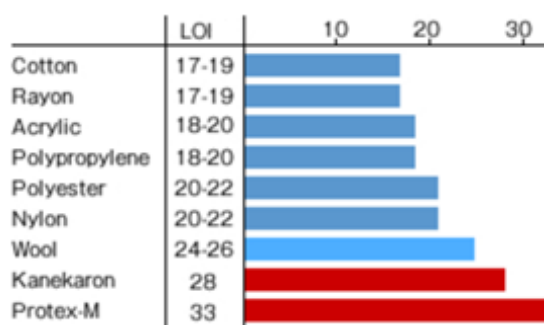


Figura 24 - Valores típicos de LOI de fibras (Kaneka Corporation, n.d.)

6.9 DENSIDADE

HISTÓRIA DA DENSIDADE

A Densidade foi pela primeira vez empregue algures à volta de 250 a.C, pelo matemático grego Arquimedes. Na sequência de uma possível fraude de um artesão, em que o mesmo era acusado de substituir parte do ouro da coroa do rei por prata, Arquimedes recebeu a tarefa de tentar determinar se efetivamente havia fraude ou não. Num dia, Arquimedes entrou numa piscina e notou que a água se derramava pelas bordas da mesma. Ele percebeu então que a quantidade de água que se derramava era igual em volume ao espaço que o seu corpo ocupava. Este facto forneceu-lhe um método para distinguir uma coroa de prata e ouro, de uma coroa de ouro puro. Como uma medida de prata ocupa mais espaço do que uma medida equivalente de ouro, Arquimedes colocou a coroa do artesão e uma coroa de ouro puro de massa equivalente em duas cubas de água. Descobriu então que uma maior quantidade de água se derramava nas bordas da cuba quando a coroa do artesão estava submersa. Arquimedes conseguiu utilizar então o conceito de Densidade para expor a fraude a que estava sujeito.

A densidade é uma propriedade física da matéria que expressa uma relação de massa por volume. Um objeto é mais denso, quanto mais massa contiver num determinado espaço. Essa relação não é apenas sobre o quão próximos estão os átomos de um elemento ou as moléculas de um composto. A densidade também é afetada pela massa atómica de um elemento ou composto. Diferentes substâncias têm diferentes densidades, pelo que as medições de densidade são um meio útil para identificar substâncias (Vision learning, 2002).

INTRODUÇÃO À DENSIDADE

A densidade ou massa volúmica (ρ) é uma propriedade física elementar da matéria. Para um objeto homogéneo, a mesma é definida como a razão da sua massa (m) com seu volume (V). A determinação da densidade pode ser obtida através da equação 29.

$$\rho = \frac{m \text{ (Kg)}}{V \text{ (m}^3\text{)}} \quad \text{(Equação 29)}$$

O volume de um objeto aumenta, com o aumento da temperatura, devido à expansão térmica da matéria. Portanto, a densidade de um objeto depende de sua temperatura. Quanto mais alta for a temperatura, menor é a densidade. A densidade de um gás também depende da pressão. No entanto, esse efeito é insignificante, no caso de um líquido e/ou matéria sólida.

Existem vários métodos experimentais que permitem determinar a densidade de líquidos ou sólidos. Um dos métodos utilizados é através do uso de um picnómetro. O mesmo pode determinar densidades de líquidos e sólidos (Gallova & Kucerka, 2008).

Na figura 25 é possível observar o funcionamento de um picnómetro.

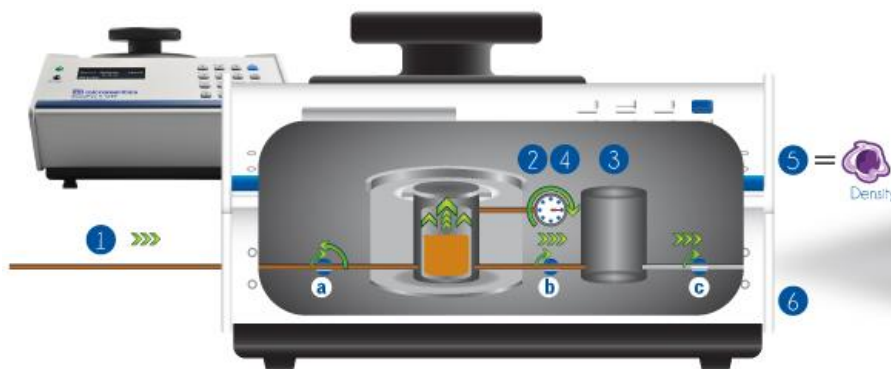


Figura 25 - Esquema de funcionamento de um picnómetro ("AccuPyc II 1340 | Micromeritics," n.d.)

Legenda da Figura 25:

- 1- Caudal de gás inerte numa câmara de amostra - a válvula **a**, abre e fecha;
- 2- É atingido o estado de equilíbrio;
- 3- Caudal de gás na segunda câmara para a medição do volume – a válvula **b** abre;
- 4- É novamente atingido o estado de equilíbrio;
- 5- A massa sobre o volume da amostra determina a densidade;
- 6- Pressão libertada para a atmosfera – a válvula **c** abre.

7. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

7.1 TEOR DE HUMIDADE

MÉTODO *KARL FISCHER*

A determinação do teor de humidade dos polímeros em estudo, foi efetuada com recurso ao método de *Karl Fischer*.

Tabela 8 - Equipamentos utilizados na determinação do teor de humidade

Equipamento	Marca	Modelo
<i>Karl-Fischer</i>	<i>Mettler Toledo</i>	V10S
Balança analítica	<i>Mettler Toledo</i>	MS204TS

Procedimento Experimental

1. Pesar com precisão, num papel, cerca de 1g de amostra;
2. Transportar a amostra através de um exsicador até ao titulador volumétrico *Karl-Fischer*;
3. Adicionar a amostra, após estabilização do equipamento;
4. Registrar o resultado após o final da titulação.



Figura 26 – Titulador volumétrico *Karl-Fischer* Mettler Toledo V10S

7.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO (DSC)

O desempenho térmico dos polímeros, assim como da fibra resultante do processo de extrusão foram avaliados tendo como referências:

- O manual do fabricante do equipamento *TA Instruments DSC Q20*.
- Normas Internacionais:
 - **ASTM D7426-08**, “*Standard Test Method for Assignment of the DSC Procedure for Determining Tg of a Polymer or an Elastomeric Compound*”
 - **ISO 11357-3**, “*Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization*”.

A análise do DSC decorreu em atmosfera de ar com varrimento de 5°C/min entre 40°C e 400°C.

Tabela 9 - Equipamentos utilizados na análise do DSC

Equipamento	Marca	Modelo
DSC	TA Instruments	Q20
Unidade criogénica	TA Instruments	RCS40
Cadinhos e Tampas	TA Instruments	Tzeropan (ref. ^a 901671.901)
Prensa	TA Instruments	Tzero™ press
Balança Analítica	Kern	ABT120-5DNM

Procedimento Experimental

Esta análise consistiu em pesar através de uma balança analítica, 2 a 3 mg de fibra ou polímero. A quantidade pesada era colocada em cadinhos metálicos com a respetiva tampa, sendo de seguida inserida no equipamento, de modo a iniciar a análise do desempenho térmico.

Este procedimento experimental foi seguido conforme o método interno D-CB-26.



Figura 27 - Equipamento TA DSC Q20

7.3 SÓLIDOS NO XAROPE

A determinação do teor de sólidos no xarope resultante do processo de mistura dos polímeros, teve como referência o método interno D-DP-01 (Cf. Anexo A1).

Tabela 10 - Equipamentos utilizados na determinação da % de sólidos no xarope

Equipamento	Marca	Modelo
Balança Analítica	<i>Mettler Toledo</i>	MS204TS
Estufa de secagem	<i>Binder</i>	FD-S 115

Procedimento Experimental

Para a realização deste ensaio, colocou-se uma quantidade conhecida de xarope numa folha de polietileno e fez-se um filme.

Eliminou-se o solvente (DMAC), por evaporação, num banho de água quente. Depois lavou-se o filme com água fria, secou-se e obteve-se a % de sólidos pesando-o.

7.4 VISCOSIDADE DO XAROPE

A determinação da viscosidade do xarope foi determinada através da técnica analítica da queda da bola (*Ball Fall*), onde se media o tempo que uma esfera de aço calibrada demorava a percorrer, uma distância de 10 cm, na vertical, através do xarope a 50°C num tubo de queda de bola. O tempo exprimia o valor de viscosidade de queda da bola.

Tabela 11 - Equipamentos utilizados na determinação da viscosidade do xarope

Equipamento	Marca	Modelo
Banho de água	<i>Lauda-Thermostat</i>	D60-S
Cronómetro graduado	<i>HanHart</i>	<i>Classic Addition Timer</i>

Procedimento Experimental

Este procedimento experimental foi seguido conforme o método interno D-DP-4 (Cf. Anexo A2). As esferas de aço utilizadas estavam de acordo com a norma JIS B 1501.



Figura 28 - Tubo de Ball Fall após a realização do ensaio de viscosidade

7.5 PERFIL DA FIBRA POR SEM

A análise do perfil da fibra resultante do processo de extrusão de bancada e em máquina de *spinning*, foi efetuada através de um microscópio eletrónico de varrimento (SEM).

Tabela 12 - Equipamentos utilizados na análise por SEM

Equipamento	Marca	Modelo
SEM	Phenom	ProX

Procedimento Experimental

O ensaio consistia em efetuar 3 cortes da amostra a analisar, de seguida a mesma era colocada num porta-amostras sendo inserido no microscópio eletrónico de varrimento. Procedia-se em seguida à análise da imagem. Este método está limitado a amostras com diâmetro inferior a 25 mm.

Este procedimento experimental foi seguido conforme o método interno D-CB-28 (Cf. Anexo A3).



Figura 29 - Microscópio eletrónico de varrimento da marca Phenom ProX

7.6 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS (PRECURSOR DE FIBRA DE CARBONO)

A aferição das propriedades físicas e mecânicas do precursor foi efetuada através de um equipamento *Favimat*.

Tabela 13 - Equipamentos utilizados para os ensaios físicos e mecânicos através do equipamento Favimat

Equipamento	Marca	Modelo
Favimat	TexTechno	Favimat+
Robot	TexTechno	Robot 2

Referências

- Manual de instruções do *Favimat+*

Procedimento Experimental

Para a análise em questão, as amostras em cabo eram posicionadas de forma a que os filamentos estivessem paralelos uns em relação aos outros, sendo posteriormente cortados 10 tufo (conjunto de filamentos) pequenos em forma de escada. De seguida eram inseridos 50 filamentos em porta-amostras e colocados no equipamento de medição (*FAVIMAT*) de modo a ser efetuada a análise. O procedimento experimental foi seguido conforme o método interno D-CB-27 (Cf. Anexo A4).



Figura 30 – Equipamento FAVIMAT (Balsinha, 2017)

7.7 DENSIDADE POR PICNOMETRIA DE HÉLIO

A densidade das fibras resultantes do processo de oxidação e carbonização, foram determinadas através de um picnómetro de hélio.

Tabela 14 - Equipamentos utilizados na determinação da densidade por picnometria de hélio

Equipamento	Marca	Modelo
Picnómetro	Micromeritics	AccuPyc II 1340
Estufa de secagem	Binder	FD-S 056
Balança analítica	Mettler Toledo	MS204TS

Procedimento Experimental

O ensaio consistia em cortar cerca de 4 g de fibra, colocando-a de seguida numa estufa a secar durante 30 minutos. Após o tempo de secagem inseria-se a amostra num porta-amostras e efetuava-se a respetiva medição. O procedimento experimental foi seguido conforme o método interno WRK-L-001.



Figura 31 - Picnómetro de marca Micromeritics e modelo AccuPyc II 1340

7.8 ACABAMENTO

O acabamento da Fibra de Carbono foi efetuado segundo o método interno WRK-L-005, que estabelece em que condições, e de que forma deve ser efetuada a determinação do acabamento da Fibra de Carbono.

Tabela 15 - Equipamentos necessários para a determinação de acabamentoo

Equipamento	Marca	Modelo
Estufa de secagem	<i>Binder</i>	<i>FD-S 056</i>
Balança analítica	<i>Mettler Toledo</i>	MS204TS
Misturador “Vortex”	<i>VWR</i>	<i>9453VWALEU</i>

Tabela 16 - Reagentes utilizados para a determinação de acabamentoo

Reagente	Fornecedor	Estado Físico	Grau de Pureza
Acetona	<i>VWR</i>	Líquido	≥ 99,8%
Metil-Etil-Cetona	<i>VWR</i>	Líquido	≥ 99%

Procedimento Experimental

O procedimento experimental foi seguido conforme o método interno WRK-L-005 baseado na norma ISO 10548:2003 “*Carbon Fiber – Determination of size content*”.

7.9 ÍNDICE LIMITE DE OXIGÉNIO (LOI)

O ensaio de determinação do índice limite de oxigénio foi efetuado com recurso a um método interno baseado na norma ASTM D2863-06a, “*Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index)*”.

Tabela 17 - Equipamentos utilizados na determinação do LOI

Equipamento	Marca	Modelo
Balança Analítica	<i>Mettler Toledo</i>	MS204TS
<i>LOI</i>	<i>Jinan Drick Instruments</i>	<i>DRK 304A</i>

Procedimento Experimental

Para a determinação do LOI da fibra era necessário efetuar a separação de alguns filamentos de fibra e cortá-los de forma a que apresentem um comprimento de 20 cm. De seguida pesava-se a amostra até se obter uma massa de aproximadamente 3 g. Colocava-se a fibra no aparelho de análise fixando-a verticalmente num tubo numa atmosfera onde a concentração relativa de oxigénio e azoto pode ser alterada.

Procedia-se ao teste de inflamabilidade da amostra com uma pequena chama piloto para encontrar a concentração mínima de oxigénio necessária para sustentar a combustão da amostra. Repetia-se o ensaio até à obtenção de resultados concordantes. Este procedimento experimental encontra-se com mais detalhe no anexo A5.



Figura 32 - Equipamento de determinação do LOI

7.10 PROPRIEDADES MECÂNICAS (FIBRA DE CARBONO)

Os ensaios de tração, alongamento e módulo de elasticidade da Fibra de Carbono foram realizados com recurso ao equipamento *Zwick Roell*.

Tabela 18 - Equipamento necessário aos ensaios de tração da Fibra de Carbono

Equipamento	Marca	Modelo
<i>ZwickRoel</i>	<i>ZwickRoel</i>	<i>Z020</i>
<i>Laser</i>	<i>LaserLiner</i>	<i>SuperCross-Laser 2</i>

Procedimento experimental

O procedimento experimental referente à caracterização de propriedades físicas e mecânicas de provetes de Fibra de Carbono, foram seguidos conforme o método interno WRK-L-004, baseado na norma ASTM D4018-11, “*Properties of Continuous Filament Carbon and Graphite Fiber Tows*”.



Figura 33 – Equipamento ZwickRoell

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este trabalho de projeto teve como objetivo principal a valorização do polímero não conforme usado para a produção de fibras de carbono (P2). Esta valorização do polímero não conforme surge pelo desenvolvimento de uma fibra híbrida envolvendo o polímero P2 e o polímero usado na produção de fibras acrílicas para aplicações têxteis e técnicas (L3), que permitisse a produção de **fibras oxidadas**. Para o efeito foram estudadas misturas de polímeros P2 e L3.

As percentagens de incorporação situaram-se nos 50% de L3 em 50% de P2 (**Condição 1**) e 80% de L3 em 20% de P2 (**Condição 2**) (%m/m).

A caracterização desde a mistura de polímeros até à obtenção do produto final, foi efetuada por meio de ensaios Físicos e Químicos, com recurso a diversos métodos analíticos, como o DSC ou SEM.

Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos de seguida.

8.1 TEOR DE HUMIDADE

Antes de serem efetuados ensaios de preparação de xarope da mistura dos polímeros P2 e L3, para coagulação laboratorial, foi necessário caracterizá-los, de modo a garantir que quimicamente não originariam instabilidade durante os ensaios.

Numa fase inicial, foi determinado o teor de humidade de cada um dos polímeros em estudo, uma vez que a presença de humidade no polímero poderia resultar em problemas de processamento, degradação do polímero, assim como defeitos no produto final.

Na tabela 19, temos os resultados obtidos relativamente ao polímero L3 e P2.

Tabela 19 - Resultados do teor de humidade dos polímeros em estudo relativamente às especificações estabelecidas

Polímero	Resultado
L3	0,62
P2 (Não conforme)	0,60

Os resultados obtidos demonstraram que, em termos de teor de humidade, o polímero P2 pode ser utilizado para seguimento dos ensaios, uma vez que se encontram dentro do intervalo de especificação conforme a fábrica. Para o polímero L3 obteve-se um resultado de teor de humidade 0,62x abaixo da especificação máxima, para o polímero P2 obteve-se um resultado 0,60x abaixo da especificação máxima.

De referir que o controlo de teor de humidade deve estar sempre presente desde o polímero até ao processamento na fábrica, uma vez que todos os têxteis são higroscópicos, ou seja, absorvem ou libertam humidade, dependendo da humidade relativa do ar. Se a atmosfera envolvente for mais seca que a humidade relativa de equilíbrio dos têxteis, a matéria têxtil libertará a sua humidade para o ar. Se o ar estiver muito húmido, o teor de humidade do tecido aumentará. Esta perda e ganho de humidade ocorre em todas as fases, desde o processamento inicial das fibras até ao fabrico, distribuição e utilização final do pelo consumidor.

Valores anómalos de teor de humidade têm um impacto direto nas propriedades dos têxteis, tais como tensão de rutura, elasticidade e diâmetro da fibra. Uma descida da humidade relativa de equilíbrio de um tecido pode torná-lo mais fraco, mais fino, menos elástico e, portanto, mais frágil, originando imperfeições.

Os fios têxteis são vendidos por peso, o que significa que, se uma descida na humidade leva a uma redução de 4% no peso, isso exigirá que 4% a mais de fibra seja incluído no produto de venda. Para uma fábrica que produz 80 toneladas de têxteis por dia, isso pode levar a uma perda de 3.200 kg de produto por dia devido ao controlo incorreto da humidade (Hale, 2019).

8.2 DSC

Após a análise do teor de humidade dos polímeros L3 e P2, a etapa seguinte consistiu em caracterizá-los em termos de desempenho térmico através do DSC. A figura, 34, 35, 36 e 37 mostram-nos os resultados obtidos.

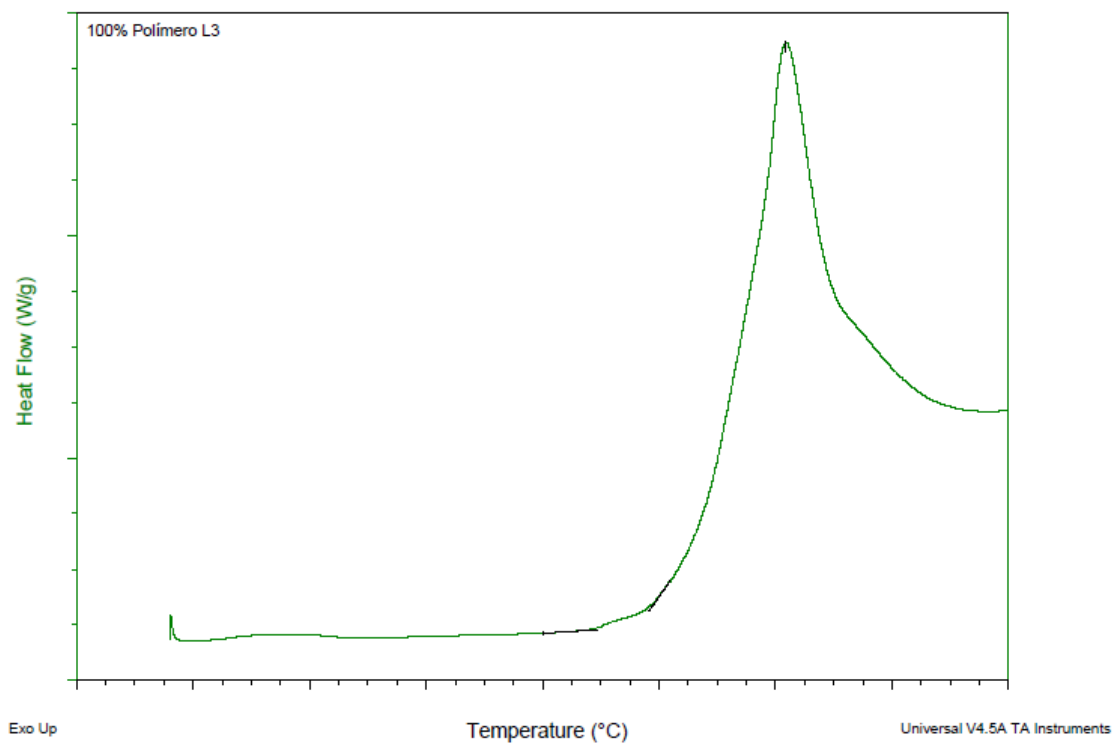


Figura 34 - Termograma do polímero L3

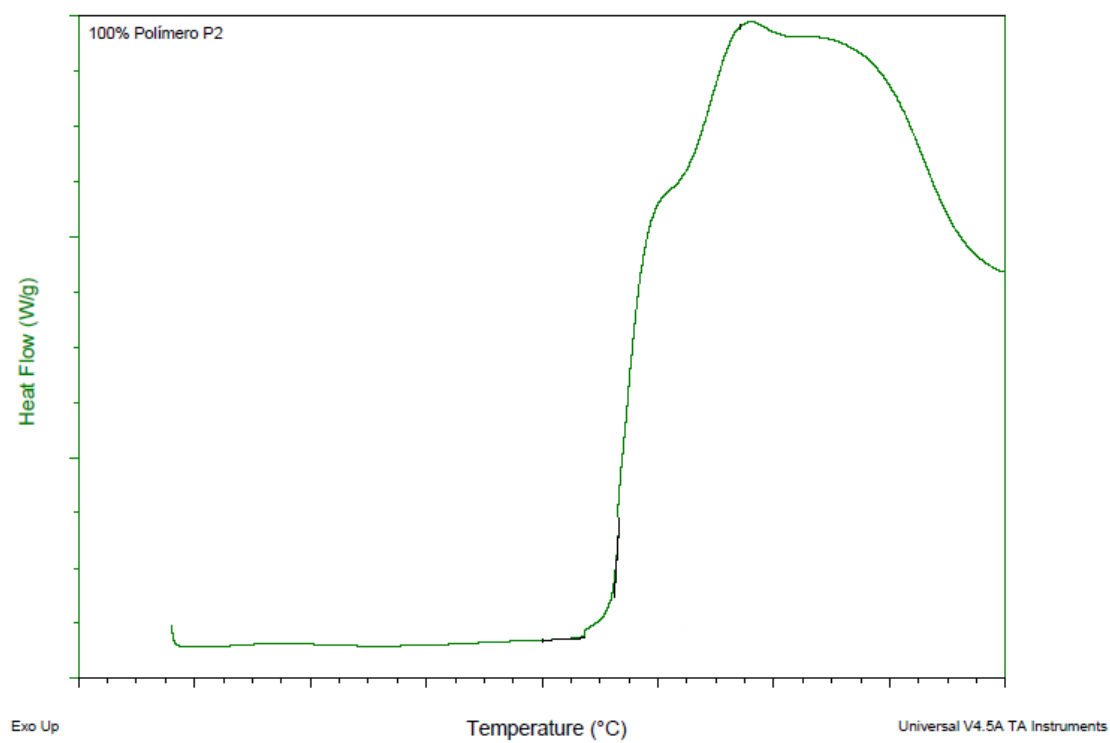


Figura 35 - Termograma do polímero P2

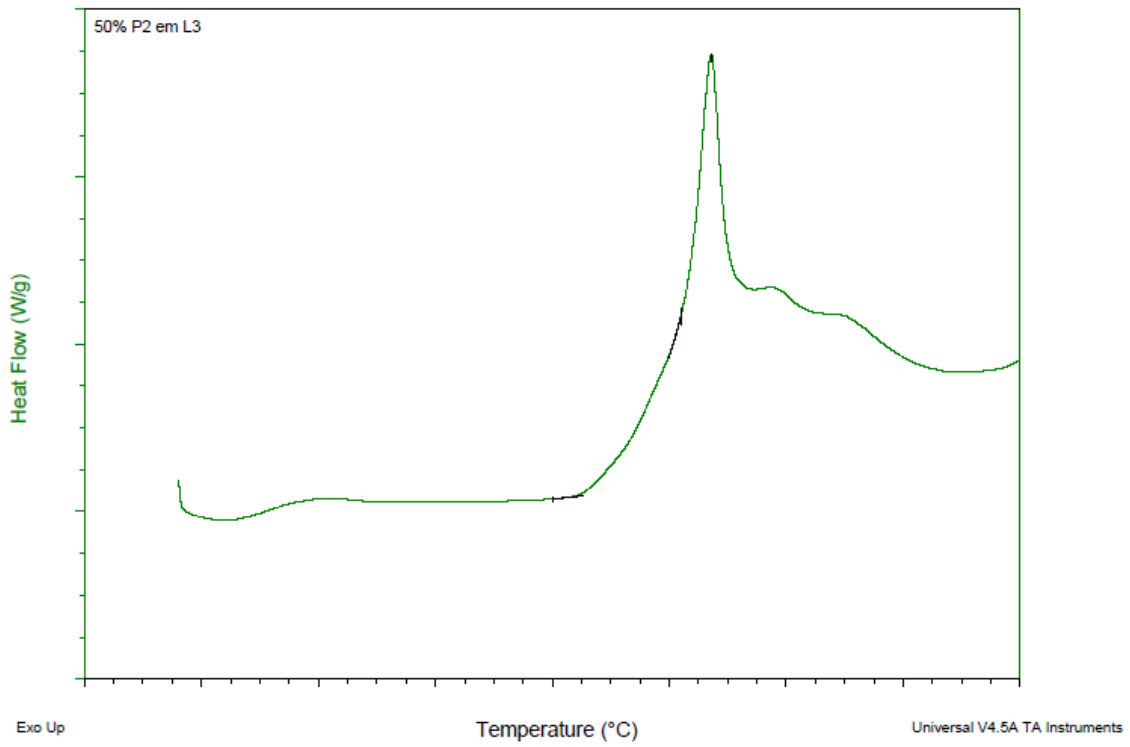


Figura 36 - Termograma da mistura de polímeros (50% P2 em L3)

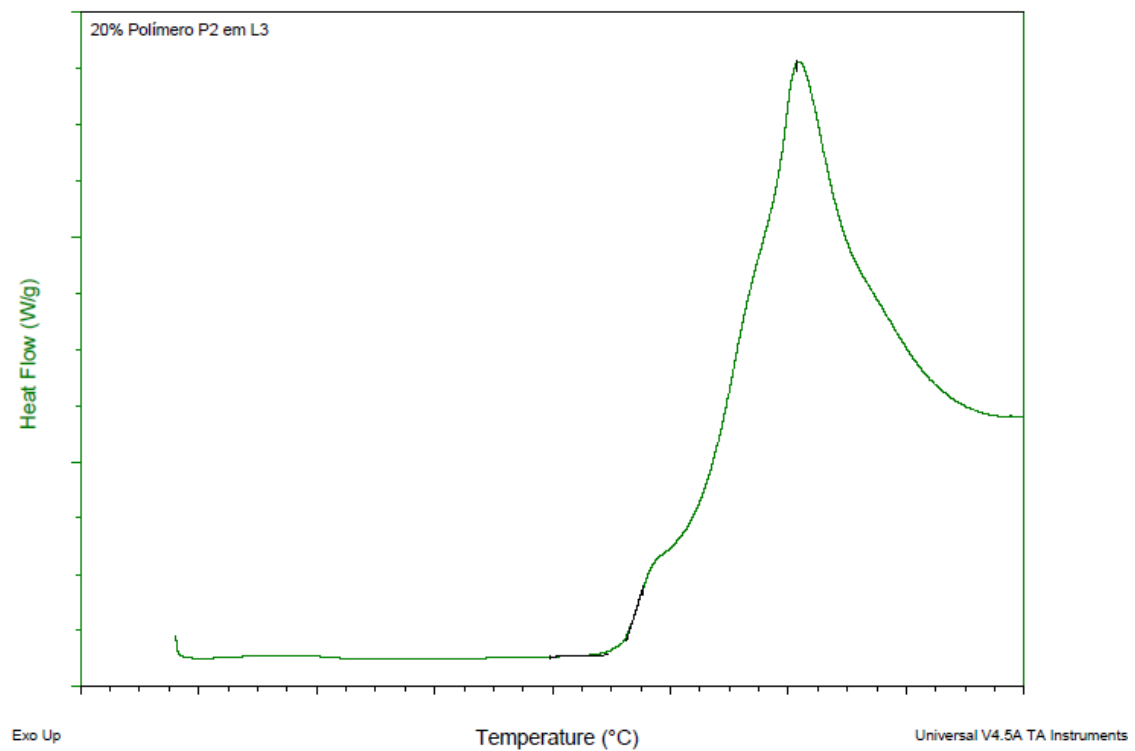


Figura 37 - Termograma da mistura de polímeros (20% P2 em L3)

A partir dos termogramas, é possível obter a temperatura máxima que corresponde à temperatura de pico da transição e a temperatura de *on set* que

é determinada a partir da intersecção da linha de base com a tangente à curva do termograma no momento do início da transição. É possível observar através dos termogramas que cada um dos polímeros apresenta um desempenho térmico diferente.

Verifica-se que, quanto maior a incorporação de polímero P2 em L3, mais baixa tende a ser a temperatura do pico da transição. Ou seja, a ciclização do polímero L3 dá-se a temperaturas mais elevadas que o polímero P2.

Em relação ao início da transição, uma incorporação de polímero P2 em L3 não só apresenta a mesma linearidade que a temperatura como também os valores obtidos não variam significativamente com a mistura dos polímeros.

Os resultados de DSC, revelaram um bom desempenho térmico da mistura dos polímeros, permitindo assim, passar à etapa seguinte que consistiu na produção de xarope para extrusão.

Com a fibra resultante da extrusão efetuaram-se ensaios de caracterização do perfil da fibra por SEM, análise do teor de sólidos e viscosidade do xarope.

8.3 SEM

O objetivo da análise do perfil da fibra por SEM, passou por observar se a fibra resultante do processo de extrusão a partir da mistura de polímeros, apresentava algum tipo de irregularidade na sua morfologia. A mistura dos polímeros poderia ser heterogénea, o que poderia originar uma fibra com espaços vazios ou poros, acabando por se refletir no produto final com a perda de propriedades mecânicas. Foram analisadas amostras de extrusão das duas condições projetadas com recurso ao SEM através de imagens com ampliação de x800 e x2000, sendo que os resultados são reproduzidos de seguida (figuras 38 e 39).

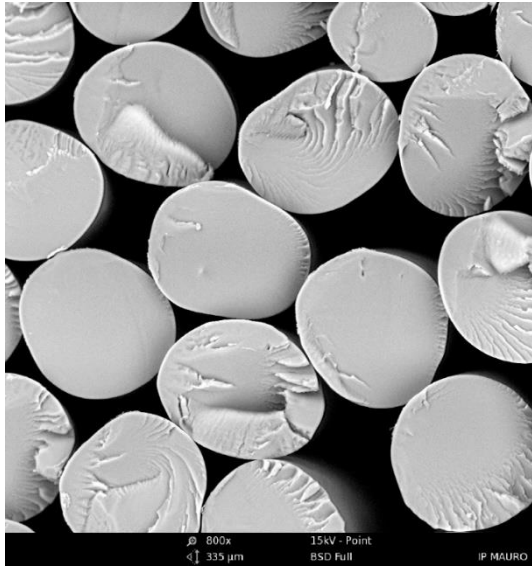


Figura 38 - Imagem SEM da condição 1 (x800)

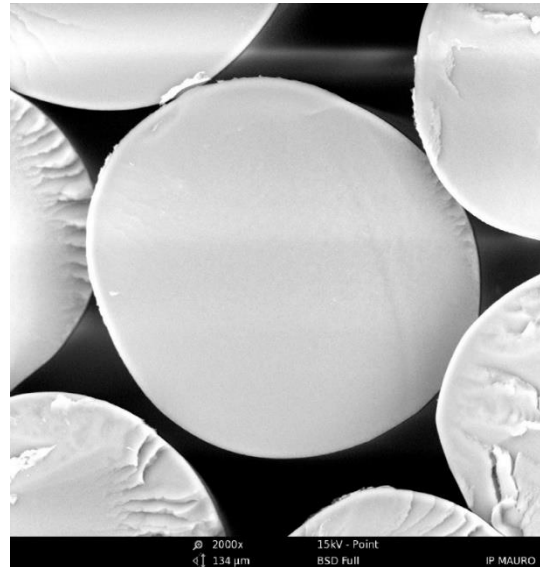


Figura 39 - Imagem SEM da condição 1 (x2000)

É possível observar pelas imagens recolhidas pelo SEM, que para a condição 1, a fibra não apresenta irregularidades na sua morfologia sendo que as deformações visíveis resultam de problemas no corte da fibra, aquando da realização do SEM. Concluiu-se que esta condição apresenta viabilidade para prosseguimento dos ensaios relativamente à sua morfologia. Confirma-se igualmente a boa miscibilidade da mistura dos polímeros.

Os resultados obtidos relativamente à condição 2, são apresentados nas figuras 40 e 41.

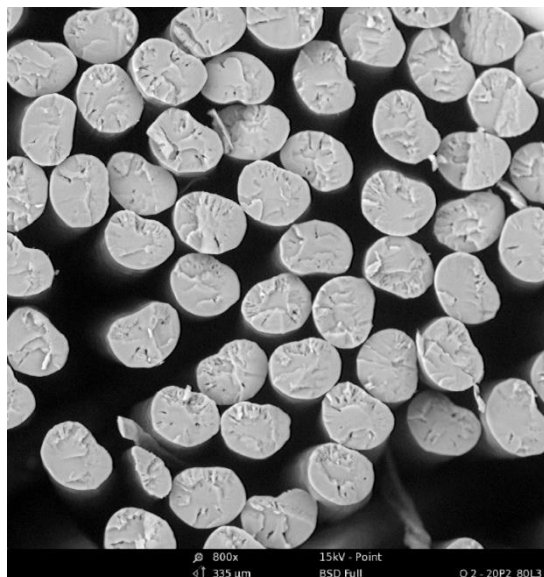


Figura 40 - Imagem SEM da condição 2 (x800)

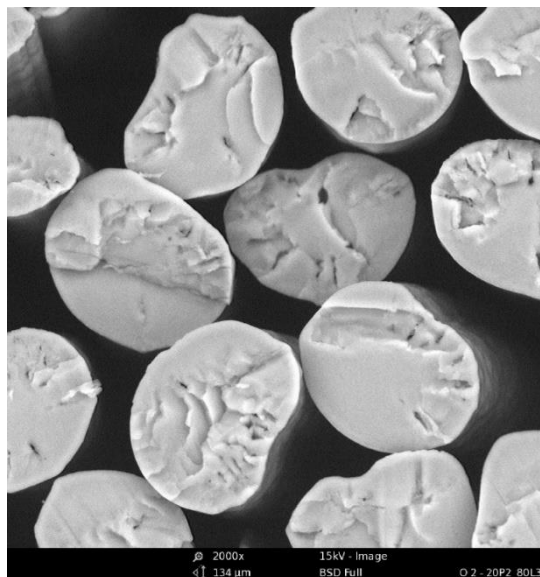


Figura 41 - Imagem SEM da condição 2 (x2000)

A partir das imagens recolhidas pelo SEM para a condição 2, observou-se que a mesma não possui espaços vazios ou poros na sua morfologia, sendo que as deformações presentes, voltam a resultar de problemas no corte da fibra aquando da realização do SEM. Concluiu-se que esta condição apresenta igualmente boa miscibilidade da mistura dos polímeros, sendo viável para prosseguimento dos ensaios, no que relativamente à sua morfologia diz respeito.

8.4 TEOR DE SÓLIDOS E VISCOSIDADE

A determinação de sólidos no xarope é de grande importância, na medida em que é necessário encontrar uma concentração de sólidos no xarope que permita obter um xarope resultante de aspeto límpido, e que seja processável na fábrica.

Uma viscosidade baixa ou alta, pode comprometer o processamento do xarope na fábrica, pois poderá originar por exemplo o entupimento de tubagens ou dificuldades durante a extrusão. Um polímero com um peso molecular mais elevado é mais difícil de dissolver, o que leva a que se tenha de trabalhar com um valor de viscosidade mais baixo. Não existe qualquer referência de viscosidade para a mistura dos mesmos. Os resultados obtidos são reproduzidos na tabela 20.

Tabela 20 - Resultados da % de sólidos e viscosidade "Ball Fall" para as condições em estudo relativamente às especificações estabelecidas

Ensaio de preparação de xarope de P2 e L3 para coagulação laboratorial			
Condição	% Sólidos	Viscosidade "Ball Fall"	Aspeto
1	19,6	0,68	Límpido
2	21,5	1,10	Límpido

Os resultados obtidos para cada uma das condições mostram uma diferença significativa no resultado de viscosidade da condição 1 para a 2. O resultado de viscosidade obtido para a condição 1 (0,68x da especificação desejável), poderá constituir um problema no processamento do xarope na fábrica, uma vez que o seu valor é relativamente baixo. Este resultado pode requer um aumento da

percentagem de sólidos no xarope, de modo a se obterem valores mais próximos do que é desejável. Um aumento da percentagem de sólidos no xarope nesta mistura poderá ser viável se o mesmo apresentar um bom aspeto. De referir novamente que não existem referências de valores de viscosidade para a mistura de polímeros e os mesmos possuem pesos moleculares diferentes. Relativamente à condição 2, os resultados obtidos são considerados satisfatórios revelando uma viscosidade que permite ser processável na fábrica.

8.5 CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR DE FIBRA OXIDADA E FIBRA DE CARBONO

A etapa seguinte consistiu na produção de Fibra Precursora de Carbono, Fibra Oxidada e Fibra de Carbono, pela máquina de *spinning* da Instalação Piloto. Foram produzidas 2 bobines de cada uma das condições com cerca de 2 km de cabo cada.

Atendendo aos já mencionados bons resultados produziu-se fibra com dois tipos de finalidade, Fibra Precursora de Carbono (designado por PFC) e Fibra para Oxidação (designada por PFOX). As condições de operação foram seguidas conforme as utilizadas na fábrica. O precursor de Fibra de Carbono é apenas produzido com recurso ao polímero P2. Os resultados dos ensaios Físicos e Químicos da Fibra Precursora de Carbono são apresentados de seguida para cada uma das condições.

Ensaio Físicos (PFC)

A partir da tabela 21, verifica-se que apenas os valores de Alongamento (onde se obtiveram resultados de 1,06x acima da especificação inferior e 0,89x abaixo da especificação superior) e Módulo de *Young* (onde se obteve um resultado de 1,043x acima da especificação) encontram-se dentro de especificação. Estes resultados poderiam levar à suspeita de problemas com a amostra. No entanto confirmou-se a partir dos resultados relativos à bobine 2 (tabela 22), que o problema não seria da mesma. Tentou-se descobrir através da Instalação Piloto qual a origem da anomalia causadora dos valores obtidos. Numa fase inicial suspeitou-se de problemas na mistura dos polímeros (poderiam causar problemas na extrusão), do *spinneret* (poderia estar trocado).

No entanto, chegou-se à conclusão que o problema foi originado por anomalias nos débitos da bomba de *spinning*. Um débito de xarope superior na bomba de *spinning* aumenta os valores da densidade linear da fibra. Estes valores anómalos viriam a ter influência nas propriedades da Fibra de Carbono resultante.

Tabela 21 - Resultados das propriedades físicas da fibra resultante da condição 1 (Bobine 1) relativamente às especificações estabelecidas

Condição 1 (PFC 1.27 dtex 24K) Bobine 1		
Ensaio	Especificação Inferior	Especificação Superior
Finura	2,04	1,51
Tenacidade	0,93	0,93
Alongamento	1,06	0,89
Módulo de <i>Young</i>	1,043	-

Tabela 22 - Resultados das propriedades físicas da fibra resultante da condição 1 (Bobine 2) relativamente às especificações estabelecidas

Condição 1 (PFC 1.27 dtex 24K) Bobine 2		
Ensaio	Especificação Inferior	Especificação Superior
Finura	1,82	1,35
Tenacidade	0,92	0,92
Alongamento	1,14	0,96
Módulo de <i>Young</i>	1,063	-

Ensaio Físicos (PFOX)

Relativamente à **condição 2**, os resultados obtidos (tabelas 23 a 24), mostram valores de Alongamento fora de especificação. Quanto à bobine 1, obteve-se um resultado 0,74x abaixo da especificação inferior. Relativamente à bobine 2, obteve-se um resultado de alongamento 0,80x abaixo da especificação inferior. Estes valores fora de especificação são justificados pelo incremento de polímero P2 em L3 resultar numa fibra com um alongamento mais baixo.

Tabela 23 - Resultados das propriedades físicas da fibra resultante da condição 2 (Bobine 1) relativamente às especificações estabelecidas

Condição 2 (PFOX B1.7 dtex) Bobine 1		
Ensaio	Especificação Inferior	Especificação Superior
Finura	1,06	0,83
Tenacidade	1,21	-
Alongamento	0,74	0,54

Tabela 24 - Resultados das propriedades físicas da fibra resultante da condição 2 (Bobine 2) relativamente às especificações estabelecidas

Condição 2 (PFOX B1.7 dtex) Bobine 2		
Ensaio	Especificação Inferior	Especificação Superior
Finura	1,02	0,80
Tenacidade	1,33	-
Alongamento	0,8	0,59

Ensaio Químicos (PFC)

Na tabela 25 e 26 encontram-se os resultados obtidos referentes ao teor de acabamento, encontrando-se todos fora de especificação. Quanto à bobine 1, obteve-se um resultado 1,24x acima da especificação superior. Relativamente à bobine 2, obteve-se um resultado 1,31x acima da especificação superior. Estes valores são justificados pela cuba de acabamento da Instalação Piloto possuir menor volume comparativamente à da fábrica sendo então mais difícil o controlo deste parâmetro.

Foi efetuada uma análise ao perfil da Fibra nesta condição, de modo a confirmar a boa miscibilidade dos polímeros e da morfologia da fibra, como se pode observar nas figuras 38 e 39. Através da Figura 38 é possível observar filamentos com diferentes diâmetros confirmando os resultados de finura fora de especificação obtidos anteriormente. Esta fibra caracteristicamente apresenta uma estrutura feijônica.

Tabela 25 - Resultado de acabamento da fibra resultante da condição 1 (Bobine 1) relativamente às especificações estabelecidas

Condição 1 (PFC 1.27 dtex 24K) Bobine 1		
Ensaio	Especificação Inferior	Especificação Superior
Acabamento	2,49	1,24

Tabela 26 - Resultado de acabamento da fibra resultante da condição 1 (Bobine 2) relativamente às especificações estabelecidas

Condição 1 (PFC 1.27 dtex 24K) Bobine 2		
Ensaio	Especificação Inferior	Especificação Superior
Acabamento	2,63	1,31

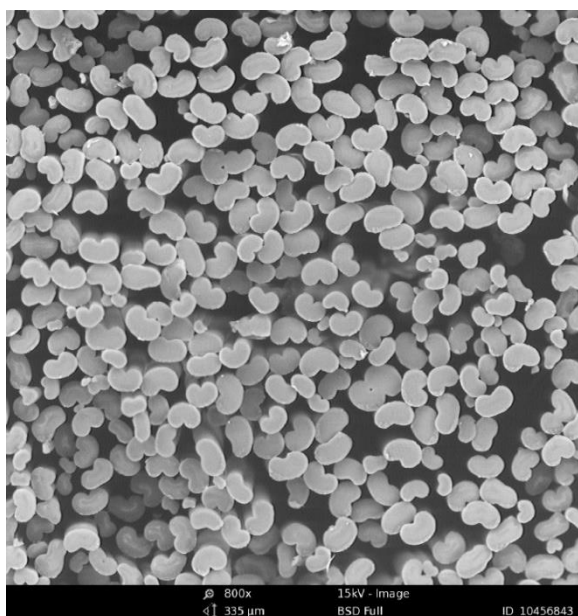


Figura 42 - Imagem SEM da condição 1 (Máquina Spinning) (x800)

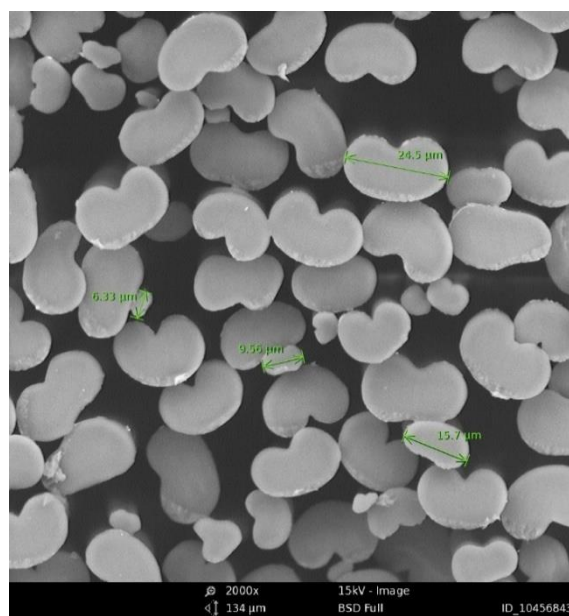


Figura 43 - Imagem SEM da condição 1 (Máquina Spinning) (x2000)

Ensaio Químicos (PFOX)

Atendendo à boa replicação dos resultados, alguns ensaios foram efetuados apenas a uma das bobines. Nesta condição foi apenas realizado o ensaio de DSC à bobine 1. Na tabela 27 e 28, encontram-se os resultados obtidos de teor

de acabamento e de desempenho térmico. Relativamente ao teor de acabamento da bobine 1, obteve-se um resultado 1,64x acima da especificação inferior, para a bobine 2, obteve-se um resultado 1,89x acima da especificação inferior. Quanto aos resultados de DSC, obtiveram-se valores de *On set* semelhantes ao valor de especificação inferior. Quanto ao *Peak* obteve-se um resultado 1,03x acima da especificação inferior. Todos os resultados encontram-se dentro do especificado.

Tabela 27 - Resultados das propriedades químicas da fibra resultante da condição 2 (Bobine 1) relativamente às especificações estabelecidas

Condição 2 (PFOX B1.7 dtex) Bobine 1		
Ensaio	Especificação Inferior	Especificação Superior
Acabamento	1,64	0,78
DSC (<i>On set</i>)	1,00*	0,96*
DSC (<i>Peak</i>)	1,03*	0,99*

*Resultado normalizado a partir dos valores de temperatura na escala absoluta.

Tabela 28 - Resultado de acabamento da fibra resultante da condição 2 (Bobine 2) relativamente às especificações estabelecidas

Condição 2 (PFOX B1.7 dtex) Bobine 2		
Ensaio	Especificação Inferior	Especificação Superior
Acabamento	1,89	0,89

8.6 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA OXIDADA

Os resultados de densidade são bastante importantes para o processo de produção de fibras oxidadas e fibras de carbono, pois são um bom indicador de problemas potenciais nos fornos, bem como nos fornos de baixa e alta temperatura. Nesta etapa, o valor de densidade da Fibra Oxidada foi obtido utilizando o método de determinação de densidades por picnometria de hélio.

Os resultados obtidos para ambas as condições (Tabela 29 a 30) apresentam resultados fora de especificação. Para a condição 1, obteve-se um resultado de densidade 0,95x abaixo do valor mínimo de especificação, para a condição 2,

obteve-se um resultado 0,96x abaixo do valor mínimo de especificação. Conforme anteriormente referido foram utilizadas condições de oxidação semelhantes às praticadas na fábrica. No que se refere à condição 1, as condições de oxidação foram iguais às aplicadas para um cabo com 50K de filamentos. Estas condições tiveram influência no resultado da densidade pois o número de filamentos é bastante inferior. Relativamente à condição 2, as condições foram as praticadas para um cabo de 320K de filamentos. A fase de oxidação tratando-se de uma reação exotérmica, quando oxidamos um cabo com um título maior a energia que se liberta potencia a reação de oxidação. Estes resultados podem ser melhorados alterando as condições de tratamento térmico nos fornos de oxidação.

Tabela 29 - Resultado da densidade da Fibra Oxidada resultante da condição 1 relativamente às especificações estabelecidas

Condição 1 (PFC 1.27 dtex 24K)	
Ensaio	Resultado
Densidade	0,95

Tabela 30 - Resultado da densidade da Fibra Oxidada resultante da condição 2 relativamente às especificações estabelecidas

Condição 2 (PFOX B1.7 dtex)	
Ensaio	Resultado
Densidade	0,96

Índice Limite de Oxigénio (LOI)

Apesar de não existirem valores de especificação para o ensaio de LOI, foram efetuados testes à condição 1, de modo a definir a concentração mínima de oxigénio necessária para que a fibra arda. Estes resultados encontram-se na tabela 31 (O resultado final de LOI, foi obtido após a realização de três ensaios concordantes). O resultado obtido em comparação com o valor mínimo de referência da SGL Carbon, encontra-se 1,22x acima do mesmo.

Tabela 31 - Resultado do LOI do precursor relativamente às especificações estabelecidas

Condição 1 (PFC 1.27 dtex 24K)	
Ensaio	Referência SGL Carbon
LOI	1,22

8.7 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE CARBONO

A Fibra de Carbono resultante do processo de carbonização foi sujeita a ensaios mecânicos de modo a aferir se os bons indicadores de caracterização do polímero até esta fase se convertiam em boas propriedades.

Uma vez que não existe especificação para a fibra de cabo 24K de filamentos pois este produto não é comercializado pela Empresa, compararam-se os resultados obtidos com uma amostra de referência. Ambos os resultados foram de seguida comparados com a especificação disponível para as condições standard (50K). Este ensaio apenas foi realizado na condição 1 com a produção de 4 bobines de Fibra de Carbono (3 bobines provenientes da condição 1 e outra de referência)

De seguida são apresentados os resultados obtidos.

Ensaio Químicos

Os ensaios químicos incidiram na determinação da densidade por picnometria de hélio e do teor de acabamento.

Verificou-se que os resultados obtidos de densidade se encontravam dentro de especificação para as bobines 1 e 2. Em relação às bobines 3 e de referência, ambas se encontravam fora dos limites de especificação. Para a bobine 3, obteve-se um resultado de densidade 0,999x abaixo do valor mínimo de especificação, para a bobine de referência, obteve-se um resultado 1,002x acima do valor máximo de especificação.

Relativamente ao teor de acabamento os mesmos encontravam-se dentro de especificação para todas as bobines.

Tabela 32 - Resultados dos ensaios de densidade da Fibra de Carbono e amostra de referência relativamente às especificações estabelecidas

Condição 1 (PFC 1.27 dtex 24K) vs Amostra de referência		
Densidade		
Bobine	Especificação Inferior (50K)	Especificação Superior (50K)
1	1,001	0,984
2	1,000	0,983
3	0,999	0,982
Referência	1,019	1,002

Tabela 33 - Resultados dos ensaios de acabamento da Fibra de Carbono e amostra de referência relativamente às especificações estabelecidas

Condição 1 (PFC 1.27 dtex 24K) vs Amostra de referência		
Acabamento		
Bobine	Especificação Inferior (50K)	Especificação Superior (50K)
1	1,38	0,66
2	1,50	0,73
3	1,43	0,69
Referência	1,85	0,89

Ensaio Mecânicos

No que se refere aos ensaios mecânicos, a amostra proveniente da condição 1 comparativamente com a amostra de referência revela resultados semelhantes (Tabela 34 a 37). Todos os resultados encontram-se abaixo dos limites mínimos de especificação, à exceção do Módulo de *Young* da amostra de referência onde se obteve um resultado 1,04x acima do limite mínimo de especificação.

Não se obtiveram melhores resultados dos ensaios mecânicos pois conforme constatado numa fase inicial, o Precursor apresentou valores de densidade linear e tenacidade fora dos limites de especificação. De igual forma tratando-se de uma mistura de polímeros com propriedades diferentes eram previsíveis valores mais baixos de acordo com o especificado.

Tabela 34 - Resultados dos ensaios mecânicos da Fibra de Carbono (Bobine 1) relativamente às especificações estabelecidas

Condição 1 (PFC 1.27 dtex 24K) Bobine 1	
Ensaio	Resultado (50K)
Alongamento	0,90
Módulo de <i>Young</i>	0,95
Tenacidade	0,87

Tabela 35 - Resultados dos ensaios mecânicos da Fibra de Carbono (Bobine 2) relativamente às especificações estabelecidas

Condição 1 (PFC 1.27 dtex 24K) Bobine 2	
Ensaio	Resultado (50K)
Alongamento	0,93
Módulo de <i>Young</i>	0,93
Tenacidade	0,87

Tabela 36 - Resultados dos ensaios mecânicos da Fibra de Carbono (Bobine 3) relativamente às especificações estabelecidas

Condição 1 (PFC 1.27 dtex 24K) Bobine 3	
Ensaio	Resultado (50K)
Alongamento	0,88
Módulo de <i>Young</i>	0,94
Tenacidade	0,84

Tabela 37 - Resultados dos ensaios mecânicos da Fibra de Carbono da amostra de referência relativamente às especificações estabelecidas

Amostra de referência (24K)	
Ensaio	Resultado (50K)
Alongamento	0,90
Módulo de <i>Young</i>	1,04
Tenacidade	0,95

9. CONCLUSÕES

O produto não conforme tem como destino final a incineração. O processo de incineração liberta gases e substâncias tóxicas que contribuem para a poluição atmosférica e potenciam graves problemas ambientais.

O reaproveitamento de resíduos, nomeadamente resíduos de polímero utilizado na produção de Fibra de Carbono, contribui para a diminuição de poluentes libertados para a atmosfera, uma vez que deixa de haver a necessidade da sua incineração. Para além disto, contribui também para a redução dos custos inerentes ao processo de produção de Fibra de Carbono.

O objetivo principal deste trabalho de projeto de mestrado prendeu-se com o reaproveitamento de resíduos de polímero fora de especificação, utilizado na produção de Fibra de Carbono (P2), a partir da definição e aplicação de estratégias que permitissem então alcançar um subproduto de valor acrescentado, contribuindo assim para a melhoria continua.

Este polímero fora de especificação constitui um custo para a Empresa na medida em que, para além dos já referidos custos inerentes ao fabrico do produto (custos fixos e custos variáveis), existe ainda o acréscimo de no final constituir um prejuízo.

O arranque e paragem de reatores são processos de elevada exigência. Embora controladas, estas etapas do processo originam polímero não conforme. Deste modo, sentiu-se a necessidade de tentar converter este desperdício num subproduto de valor acrescentado.

Para tal, foram recolhidas amostras de um *big bag* com cerca de 800 kg de polímero não conforme (P2), tendo este sido posteriormente caracterizado no sentido de perceber se era ou não viável optar por um destino diferente da incineração.

Quando conforme, o polímero P2 tem como destino final a produção de Precursor de Fibra de Carbono, um produto onde não são admitidas grandes variações de especificação, atendendo às exigências do produto final. Assim, e por forma a controlar essas variações, optou-se pela incorporação do polímero

P2 não conforme, em polímero L3 conforme. O polímero L3 é utilizado para produção de Fibra Têxtil e Fibras Técnicas.

Numa primeira fase, objetivo passava pela produção de **Fibra Oxidada**. Contudo, os bons resultados de caracterização da mistura dos polímeros demonstraram ser possível atingir outra fase do processo, a produção de **Fibra de Carbono**, o que constituiu uma mais valia no reaproveitamento do polímero não conforme.

Aquando da caracterização dos polímeros numa fase inicial, teve-se em consideração que os mesmos deveriam cumprir as especificações de teor de humidade definidos pela fábrica. Conforme referido na página 64, o controlo do teor de humidade é um dos parâmetros de maior importância para as propriedades do produto resultante. Comparando os resultados obtidos com os valores de processo previamente definidos, é possível afirmar que o teor de humidade em ambos os polímeros se encontravam dentro dos limites de especificação.

Seguidamente, e com recurso à análise de DSC, o objetivo passou por definir quais os limites em que era viável a incorporação de polímero L3 em polímero P2 (%m/m), de modo a definir a gama de trabalho.

O polímero P2 tem um peso molecular mais elevado que o polímero L3, o que resulta num produto com propriedades mecânicas na generalidade superiores ao L3. No que se refere ao alongamento, o polímero L3 resulta em fibras com um alongamento superior. Definiu-se então uma incorporação no intervalo dos 20% aos 50% (m/m) de polímero P2.

Posteriormente, foram definidas as condições em que seria preparado o xarope da mistura dos polímeros uma vez que, a relação viscosidade/teor de sólidos é fundamental para permitir um xarope processável na fábrica.

Como referido na página 63, foram consideradas duas condições de trabalho: a incorporação de 50% L3 em 50% P2 (**Condição 1**) e a incorporação de 80% de L3 em 20% de P2 (**Condição 2**) (%m/m). Com base nos resultados obtidos, para a **condição 2**, os valores de referência no ensaio da viscosidade foram alcançados. Contudo, o mesmo não se verificou para a **condição 1**. Nesta

condição, que compreende igual proporção de polímeros, o valor de viscosidade obtido ficou abaixo do valor esperado, o que poderá comprometer o processamento do xarope na fábrica. Isto deve-se ao facto de estarmos na presença de polímeros com diferentes densidades e peso molecular.

Com o xarope da mistura de polímeros, referente a cada condição, procedeu-se à extrusão de fibra em bancada, tendo estas posteriormente sido submetidas à análise de perfil de SEM, bem como à análise do desempenho térmico por DSC.

Ambas as condições resultaram em fibras com uma morfologia sem irregularidades, mostrando uma boa miscibilidade das misturas, com um desempenho térmico satisfatório. De referir que, irregularidades na fibra poderiam resultar em estruturas heterogéneas, levando à perda de propriedades do produto final.

Na sequência dos resultados químicos e físicos obtidos para a fibra extrudada em bancada, procedeu-se à produção de Precursor de Fibra de Carbono, Fibra Oxidada e Fibra de Carbono, na Instalação Piloto. Para cada uma das tecnologias, foram reproduzidas as mesmas condições de produção que atualmente são utilizadas na fábrica.

No que se refere à **condição 1**, as **propriedades físicas** das duas bobines de **Precursor de Fibra de Carbono** produzidas, apresentaram resultados de finura e tenacidade fora de especificação. Estes resultados são sustentados por problemas nos débitos de xarope da bomba de *spinning*.

Quanto à **condição 2**, foram registados resultados de alongamento fora de especificação. Estes são justificados pelo facto de que, o incremento de polímero P2 em L3, resulta numa fibra com valores de alongamento mais baixos.

Relativamente às **propriedades químicas**, as amostras referentes à **condição 1** apresentaram resultados de teor de acabamento acima da especificação. Já as amostras pertencentes à **condição 2**, apresentaram resultados dentro dos limites. Como referido na página 72, a cuba de acabamento da Instalação Piloto, por possuir um menor volume aquando

comparado com o volume da cuba de acabamento da fábrica, dificulta o controle deste parâmetro.

Sobre a análise do desempenho térmico, a **condição 2** registou um desempenho satisfatório, dentro dos limites especificados. Registou-se ainda, na sequência de uma análise ao perfil por meio de SEM, a ausência de irregularidades na fibra, comprovando-se boa miscibilidade da mistura de polímeros.

A **Fibra Oxidada**, no que toca às **propriedades químicas**, apresentou resultados de densidade para ambas as condições fora dos limites de especificação. Para a **condição 1**, as condições de oxidação definidas foram iguais às aplicadas para um cabo de 50K de filamentos. Este fator teve influência direta no resultado da densidade uma vez que a fibra em teste possui 24K de filamentos.

Relativamente à **condição 2**, as condições de operação foram semelhantes às de oxidação praticadas para a PFOX (Cabo 320K). Estes resultados podem ser melhorados mediante a alteração das condições de tratamento térmico nos fornos de oxidação.

Após a determinação da densidade, foi ainda efetuado um ensaio de LOI à **condição 1**, de modo a definir a concentração mínima de oxigénio necessária para que a fibra arda, tendo-se obtido um resultado altamente satisfatório, atendendo à referência de resultados fornecidos pela Empresa.

Quanto à **Fibra de Carbono**, foram testadas as propriedades químicas e físicas das amostras da **condição 1**. Como referido anteriormente na página 76, esta fibra foi produzida em cabo 24K de filamentos, por se tratar de um produto que atualmente não é comercializado pela Empresa, não possui valores de especificações. Por isto, os resultados obtidos foram comparados com resultados de uma amostra de **referência** e enquadrados nas especificações definidas para uma amostra com 50K de filamentos.

Em relação às propriedades **químicas**, obtiveram-se resultados de densidade dentro do especificado (à exceção da bobine 3). Para a amostra de referência obteve-se um resultado acima do especificado.

No que se refere às **propriedades mecânicas**, comparando as amostras da **condição 1** com a amostra de **referência** os resultados de alongamento são semelhantes. No entanto, em relação à tenacidade e ao Módulo de *Young* as amostras da **condição 1** apresentaram valores mais baixos. Estes resultados são justificados por problemas ocorridos na produção de precursor, assim como pela mistura de polímeros que possuem propriedades diferentes. Tratando-se de um processo contínuo as anomalias decorridas no início do processo refletem-se no produto final.

Os objetivos inicialmente definidos (desenvolvimento de uma fibra híbrida envolvendo o polímero P2 e o polímero usado na produção de fibras acrílicas para aplicações têxteis e técnicas (L3)), foram alcançados com o sucesso da produção de Fibra Oxidada, e superados com a produção de Fibra de Carbono.

Na sua generalidade, os resultados obtidos são extremamente satisfatórios, e por possuírem uma boa margem de manobra, permitem o melhoramento das propriedades físicas e químicas da fibra. O rigor na análise das amostras seguindo todos os padrões e normas conforme especificações contribuíram para a obtenção de resultados os mais fidedignos possíveis. Em anexo B, encontram-se algumas imagens recolhidas no decorrer das várias etapas do processo produtivo.

10. PERSPETIVAS FUTURAS

Este trabalho de projeto foi o ponto inicial de forma a encontrar um destino adequado ao polímero não conforme. No entanto, é imprescindível a realização de mais ensaios, no sentido de que os resultados agora obtidos sejam reprodutíveis.

Primeiramente, é de salientar que a amostra de polímero P2 não conforme foi obtida a partir de um *big bag* com cerca de 800 kg, o qual poderá não ser representativo dos restantes *big bags* em parque. Futuramente será assegurar a representatividade dos resultados obtidos.

É importante controlar o teor de humidade da mistura de polímeros dos diversos *big bags*, a fim de garantir que este parâmetro de controlo esteja em conformidade.

Não se sabe em que fase do processo é que a amostra do *big bag* em estudo foi considerada não conforme, pois, a mesma sendo recolhida no arranque do processo pode ter propriedades diferentes da recolhida na paragem. É então importante efetuar-se uma triagem de polímero não conforme consoante as várias etapas do processo.

Nos próximos ensaios, é necessário ter em consideração o melhoramento do resultado de viscosidade obtido com **condição 1**. No que se refere ao processo de oxidação, deve-se ter igualmente em conta a alteração das condições de oxidação, de modo a obter-se uma fibra com melhores resultados de Densidade.

Por fim, é de grande importância definir como se processará a mistura de polímeros na fábrica, uma vez que será necessário algum investimento para que se possa introduzir no processo estas novas condições.

11. BIBLIOGRAFIA

- ANDREWS, J. (John G. ., & Jelley, N. A. (Nicholas A. (2017). *Energy science : principles, technologies, and impacts*. Obtido de <https://global.oup.com/academic/product/energy-science-9780198755814?cc=pt&lang=en&>
- BALSINHA, Cátia (2017). Controlo de qualidade de produto acabado numa empresa produtora de fibras acrílicas, Relatório Final, ESTBarreiro/IPS, Barreiro, 2017.
- BAXTER, D. J., & FORDHAM, R. J. (2000). The Oxidation and Corrosion Behavior of Nonoxide Ceramic Matrix Composites.
- BENZARTI, K., & COLIN, X. (2013). *Understanding the durability of advanced fibre-reinforced polymer (FRP) composites for structural applications*. *Advanced Fibre-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Structural Applications*. <https://doi.org/10.1533/9780857098641.3.361>
- BHADESHIA, H. K. D. H. (2002). *Differential Scanning Calorimetry*. Obtido de <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2002/Thermal2.pdf>
- BOGNER, A., JOUNEAU, P., THOLLET, G., BASSET, D., & GAUTHIER, C. (2007). A history of scanning electron microscopy developments : Towards “ wet-STEM ” imaging, 38, 390–401. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2006.06.008>
- BREEN, J., POLYAKOFF, M., TUNDO, P., TUMAS, W., MEMOLI, S., BLACK, D. S., MIYAMOTO, J. (2007). Synthetic pathways and processes in green chemistry. Introductory overview. *Pure and Applied Chemistry*, 72(7), 1207–1228. <https://doi.org/10.1351/pac200072071207>
- BROOKFIELD. (n.d.). BROOKFIELD KF10 and KF20 Falling Ball Viscometer Operating Instructions, 8139. Obtido de <http://www.brookfieldengineering.com>
- CATITA, J. A. (2012). Análise Térmica - TG / DSC / STA, 1ª Jornadas de Caracterização de Materiais, PARALAB.
- CHUNG D. D. L. (1994). *Carbon fiber composites*. Butterworth-Heinemann.
- COMPOSITES, SGL (2018). PANOX® Fibras PAN, SGL Composites, Alemanha, 2018.
- COMPOSITES, SGL (2016). WRK-L-005, *Sizing Content Determination, Procedimento interno de determinação de acabamento da Fibra de Carbono, 2016, SGL Composites, Lavradio, 2016*.

- COMPOSITES, SGL. (2017). Manual de Gestão da Energia, Descrição do Sistema de Gestão da Energia estabelecido na Empresa e definição das funções e responsabilidades no âmbito do mesmo, Lavradio, 2017.
- COMPOSITES, SGL. (2018). *Name change from FISIFE, SA*, Mudança de nome de FISIFE,S.A, para SGL Composites a 15 de Novembro de 2018, SGL Composites, Lavradio, 2018.
- CORREIA, P. (2010). *DSC -Teoria e Aplicações*. FISIFE, Lavradio, 2010.
- CORREIA, P. (2019). *LOI - Limiting Oxygen Index*. SGL Composites, Lavradio, 2019.
- COUNCIL, N. R. (1992). *High Performance Synthetic Fibers for Composites*. Washington, D.C.: National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/1858>
- DAS, S., WARREN, J., SCHEXNAYDER, S. M. (2016). Global Carbon Fiber Composites Supply Chain Competitiveness Analysis Global Carbon Fiber Composites Supply Chain Competitiveness Analysis, (Maio de 2016).
- DEUCHER,F.(2013). Obtido em 22 de Abril de 2019, de <http://pet.ecv.ufsc.br/2013/05/analise-da-tenacidade-do-concreto-com-fibras-de-poli-etileno/>
- EDIE, D.D. (1998). The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers. *Carbon*, 36(4), 345–362. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00185-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00185-1)
- EDIE, D.D. (1990). Pitch and Mesophase Fibers. In *Carbon Fibers Filaments and Composites* (pp. 43–72). Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-015-6847-0_2
- FITZER, E. (1989). Pan-based carbon fibers—present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limits to influence and to control the fiber properties by the process parameters. *Carbon*, 27(5), 621–645. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90197-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90197-8)
- FITZER, E. (1990). Carbon Fibers — Present State and Future Expectations. In *Carbon Fibers Filaments and Composites* (pp. 3–41). Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-015-6847-0_1
- GALLOVÁ, J, KUCERKA, N (2008). Determinação da Densidade por picnómetro, (Figura 1), 1–4.

- GERALD, J. D. F., Pennock, G., & Taylor, G. (1991). Domain structure in MP (mesophase pitch)-based fibers. *Carbon*, 29(2), 139–164. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(91\)90065-Q](https://doi.org/10.1016/0008-6223(91)90065-Q)
- GONÇALVES, M. C. (n.d.), Caracterização química e térmica de materiais, IST, Universidade de Lisboa.
- HALE, S. (2019). The importance of humidity control in textile processing. Obtido em 28 de Abril de 2019, de <https://www.condair.co.in/knowledge-hub/the-importance-of-humidity-control-in-textile-processing>
- HARI, P. K. (2012). Types and properties of fibers and yarns used in weaving. *Woven Textiles: Principles, Technologies and Applications*, 3–34. <https://doi.org/10.1533/9780857095589.1.3>
- HIRAI, M. (2012). Oxidized Fiber. *Sen'i Gakkaishi*, 49(5), P173–P176. https://doi.org/10.2115/fiber.49.5_p173
- HUANG, & XIAOSONG. (2009). Fabrication and Properties of Carbon Fibers. *Materials*, 2(4), 2369–2403. <https://doi.org/10.3390/ma2042369>
- JIAO, W., CAI, Y., LIU, W., YANG, F., JIANG, L., JIAO, W., & WANG, R. (2017). Preparation of carbon fiber unsaturated sizing agent for enhancing interfacial strength of carbon fiber/vinyl ester resin composite. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.226>
- KANEKA CORPORATION. (n.d.), Flame-Retardant Materials. Obtido em 18 de Abril de 2019, de <http://www.modacrylic.com/en/advantage01.html>
- KOGURE, T. (2013). Electron Microscopy. *Developments in Clay Science*, 5(C), 275–317. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00011-1>
- LUCINTEL REPORT. (2010). *Carbon fiber market by end use industry (aerospace, industrial and sporting goods), by precursor type, by tow size, by modulus and region 2018-2023| Lucintel*. Obtido de <https://www.lucintel.com/global-carbon-fiber-market-2018.aspx>
- LUCIO, A. (2013). How It Works : The Karl Fischer Titration History of Karl Fischer Titration, 1–7, The University of Iowa, Shaw Group Meeting, Julho de 2013.
- MASSON, J.C (1995), "Home Furnishings and Industrial Applications" In "Acrylic Fiber Technology and Applications", Ed. J. C. Masson, Marcel Dekker, New York. ISBN 0-8247-8977-6, pp. 341-369.

- MATWEB. (n.d.). Tensile Property Testing of Plastics. Obtido em 17 de Abril de 2019, de <http://www.matweb.com/reference/tensilestrength.aspx>
- NANAKOUDIS, A. (2018). What is SEM? Scanning electron microscope technology explained. Obtido em 5 de Abril de 2019, de <https://blog.phenom-world.com/what-is-sem>
- NEWNAN, D. G., ESCHENBACH, T., and LAVELLE, J. P. (2004). *Engineering Economic Analysis* (Vol. 2). Oxford, UK.: Oxford University Press. ISBN 0-19-516807-0.
- NETZSCH (n.d.). Princípio Funcional de um fluxo de calor DSC. Obtido em 1 de Abril de 2019, de <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/pt/landing-pages/principio-funcional-de-um-fluxo-de-calor-dsc/>
- PRAZERES, P. (2015). *Microscopia Electrónica de Varrimento com Análise Elementar, PARALAB*, Universidade de Aveiro, 2015, Aveiro.
- RED, C. (2006). Aerospace will continue to lead advanced composites market in 2006. *Composites Manuf.*
- ROBERTS, T. (2006). *The Carbon Fiber Industry: Global Strategic Market Evaluation 2006–2010*. Watford, UK: Materials Technology Publications.
- SHEET, A. P., & TEMPERATURES, A. (2010). Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index). *ASTM D2863-13 Standard Test Method for Oxygen Index*, 1–14. <https://doi.org/10.1520/D2863-12.1>
- SÍLABAS & DESAFIOS (Ed.). (2014). *Estudos de Caso em Engenharia e Gestão Industrial*. ISBN: 9789899911420.
- SINGH, A. VISOTSKY, D., SHARMA, L., & GUPTA-BHAYA, P. (2012). Studies On Falling Ball Viscometry, 1–56.
- SINGH, A., VISOTSKY, D., MEARS, L., & SUMMERS, J. D. (2016). Cost Estimation Model for Polyacrylonitrile-Based Carbon Fiber Manufacturing Process. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 139(4), 041011. <https://doi.org/10.1115/1.4034713>
- SOUTIS, C. (2005). Carbon fiber reinforced plastics in aircraft construction. *Materials Science and Engineering: A*, 412(1–2), 171–176. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2005.08.064>

- TANG, J. X. (n.d.). Measurements of fluid viscosity using a miniature ball drop device. <https://doi.org/10.1063/1.4948314>
- TECNAL. (n.d.). Método Karl Fischer para a determinação do teor de Humidade - Tecnal. Obtido em 22 de Abril de 2019, de <https://tecnal.com.br/novidades/metodo-karl-fischer-e-processo-analitico-mais-usado-para-aferir-o-teor-de-agua-umidade/>
- TEXTECHNO Herbert Stein GmbH & Co. KG. (2015). Favimat+ (Ai)Robot2 Favigraph. Obtido de <https://www.textechno.com/wp-content/uploads/2015/11/FAVIMAT-FAVIGRAPH1.pdf>
- TITRATION, K. F., Fischer, K., Reaction, B., & Fischer, K. (n.d.). Karl Fischer Titration Basics, EMD Chemicals Inc.
- VISIONLEARNING. (2002). História da Densidade e o seu significado. Obtido em 22 de Abril de 2019, de <https://www.visionlearning.com/en/library/General-Science/3/Density/37>
- WORDPRESS (2015). Obtido em 21 de Abril de 2019, de <https://ajeitarakoisa.wordpress.com/2015/09/12/triangulo-do-fogo/>
- WEIL, E. D. (1992). Carbon fibers, 2nd edition by J. B. Donnet and R. C. Bansal, Marcel Dekker, New York (1990), ISBN 470 pp., price \$150.00. *Polymers for Advanced Technologies*, 3(1), 47–47. <https://doi.org/10.1002/pat.1992.220030109>
- ZHOU, W., APKARIAN, R., WANG, Z. L., & JOY, D. (2007). Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, 1–40. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1
- ZWICKROELL. (n.d.). Weblet Importer. Obtido em 17 de Abril de 2019, de <https://www.zwickroell.com/en/products>

12. ANEXOS

12.1 ANEXO A - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

12.1.1 ANEXO A1 – DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS NO XAROPE

Para a determinação de sólidos no xarope, o procedimento experimental é o seguinte:

1. Colocar uma porção de amostra no frasco de pesagem com colher e pesar, (P1, g);
2. Retirar com a colher do frasco de pesagem 1 ou 2 gramas da amostra e colocar a cerca de 2 cm do meio da folha de Polietileno e dobrar a folha de Polietileno pelo meio de tal forma que a amostra fique entre elas;
3. Depois de ter feito a toma da amostra, colocar a tampa no frasco de pesagem e pesá-lo novamente, (P2, g);
4. Colocar a folha de Polietileno dobrada numa placa de vidro e estender o xarope com um rolo manual até obter um filme;
5. Pegar nas duas extremidades da folha de Polietileno e deslocá-las cuidadosamente;
6. Dobrar a folha de Polietileno ao contrário, de modo que os dois filmes de xarope pegados à folha de Polietileno fiquem da parte exterior. Mergulhar no banho de água fria para separar os filmes. Os filmes separam-se da folha de Polietileno passados 2 a 3 minutos, deixar correr água fria continuamente;
7. Retirar os dois filmes do banho frio de lavagem e colocá-los num copo com água DIW a ferver. Eliminar o solvente por fervura durante 20 minutos;
8. Retirar os filmes do copo, passá-los por água DIW e colocá-los num vidro de relógio;
9. Colocar os vidros de relógio numa estufa a 145°C durante 20 minutos;
10. Colocar os vidros de relógio num excicador, e deixá-los arrefecer durante 10 minutos. Então pesar os dois filmes, (P3, g);

11. Lavar a folha de Polietileno, usada, com água quente várias vezes, e pendurá-la num lugar bem ventilado. Depois de seca, colocá-la na respectiva caixa;

CÁLCULOS:

$$Sólidos(\%) = \frac{P_3}{P_1 - P_2} * 100 \quad (\text{Equação 30})$$

Onde:

- P1 - Massa em gramas da amostra e do frasco de pesagem com colher;
- P2 - Massa em gramas do frasco de pesagem com colher depois de ter retirado a toma da amostra;
- P3 - Massa em gramas dos dois filmes.

12.1.2 ANEXO A2 – DETERMINAÇÃO DE VISCOSIDADE DE QUEDA DA BOLA

Para a determinação de viscosidade de queda da bola o procedimento experimental é o seguinte:

1. Colocar a amostra no tubo de queda de bola, deixando escorrer ao longo das paredes interiores de modo a não se formarem bolhas. Retirar o excesso de amostra para um copo;
2. Colocar o tubo no banho termostático ($50,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$) e tapar com uma tampa de polietileno;
3. Retirar as esferas do Metanol, limpá-las com gaze e colocá-las no recipiente de esferas introduzindo-o no banho termostático;
4. Passados 50 minutos ligar a lâmpada fluorescente e desligar o agitador do banho;
5. Remover a tampa do tubo de queda da bola e com uma espátula retirar a película superficial do xarope;
6. Retirar com uma pinça uma esfera de aço conservada a 50°C . Verificar se a esfera está seca. Deixá-la cair no centro do tubo colocando-a junto à superfície do xarope;

7. Iniciar o cronómetro no momento em que a esfera atingir a marca superior do tubo;
8. Parar o cronómetro no momento em que a esfera atingir a marca inferior do tubo. Registrar o tempo de queda com aproximação a 0,1s;
9. Se a diferença entre os dois tempos estiver dentro de 1,5 s fazer a média dos dois com aproximação a 0,1 s. Esta é a viscosidade de queda de bola do xarope. Se a diferença for superior a 1,5 s repetir os pontos 6 a 8 mais 2 vezes. Se a diferença entre os valores máximo e mínimo dos 4 resultados estiver dentro de 2,5 s fazer a média dos 4 valores com aproximação a 0,1 s. Esta é a viscosidade de queda de bola do xarope.

12.1.3 ANEXO A3 – ANÁLISE DO PERFIL TRANSVERSAL DE FIBRAS POR SEM

Para a análise do perfil transversal e longitudinal de fibras por SEM, o procedimento experimental é o seguinte:

1. Cortar cerca de 70 mm de amostra de fibra e retirar ao acaso 5 feixes da amostra total;
2. Enfiar uma agulha com as duas pontas do fio de *Kevlar* e cortar um tubo de silicone, com espessura 1,6 mm e diâmetro interno 5 mm, com um comprimento de 30 mm. Passar a agulha com fio de Kevlar pelo orifício do tubo de silicone fazendo um laço. Colocar, de seguida, no laço, o cabo de fibras preparado no ponto 1 e forçar a sua passagem através do tubo de silicone;
3. Com o auxílio de uma lâmina, cortar, transversalmente, rodela, com 1 a 3 mm de altura, do tubo de silicone com a fibra no interior para posterior observação;
4. Selecionar o porta-amostras de acordo com a amostra a analisar, de forma a diminuir o efeito de carga:
 - Porta-amostras preto: destinado a amostras condutoras;
 - Porta-amostras cinzento: destinado a amostras não condutoras;

5. Rodar o anel de ajuste de altura do suporte de amostras no sentido anti-horário até que a superfície de recepção da amostra esteja na posição mais elevada;
6. Colocar uma etiqueta adesiva de dupla face de grafite no topo do pin porta-amostras;
7. Inserir o pin porta-amostras no orifício da superfície de recepção de amostras do suporte, usando a pinça adequada para inserir a amostra (pinça de ponta curva). Assegurar que o pin porta-amostras está devidamente inserido. A sua face inferior deve estar encostada à superfície de recepção de amostras;
8. Com uma pinça, recolher uma ou várias rodela da amostra preparada no ponto 2. Pressionar firmemente a amostra contra a etiqueta adesiva colocada sobre o pin porta-amostras;
9. Com a lata de difusor de ar comprimido, pulverizar a superfície da amostra para remover partículas soltas. A amostra está agora pronta para ser colocada no SEM;
10. Nivelar a amostra rodando o anel de ajuste de altura no sentido horário até à superfície do suporte porta-amostras. A amostra está posicionada corretamente se a sua superfície superior estiver pelo menos 2 mm (0,08") abaixo da superfície superior do suporte porta-amostras. Como cada uma das marcas verticais sobre o anel de ajuste corresponde a 0,5 mm (0,02"), girando o anel de ajuste por quatro marcas irá baixar a superfície superior da amostra em 2 mm (0,08");
11. Abrir a porta do SEM, empurrando o puxador para cima até à sua máxima extensão;
12. Inserir o suporte do porta-amostras na ranhura. Se a porta não estiver totalmente aberta, não se conseguirá inserir o porta-amostras. Este estará inserido corretamente quando o "SAMPLE LED" ficar verde e a mensagem "Please load sample" desaparecer do ecrã "IMAGE";
13. Fechar a porta, deslizando-a para baixo (é necessária alguma força inicial). A porta será automaticamente bloqueada. A amostra é carregada e está pronta para a análise;

14. A amostra é transferida automaticamente para a posição de imagiologia óptica, assim que a porta do equipamento for fechada. A câmara óptica é ativada e a imagem é exibida na janela de visualização principal.

Resultados

Elaborar um relatório com duas fotos com ampliação de 800x e duas fotos com ampliação de 2000x para cada perfil de observação solicitado.

12.1.4 ANEXO A4 – DETERMINAÇÃO DO FRISADO, FINURA, TENACIDADE E ALONGAMENTO (FAVIMAT)

Para a determinação do frisado, finura, tenacidade e alongamento, o procedimento experimental é o seguinte:

1. Cortar 10 tufo com comprimento igual ou superior a 60 mm e colocar numa tábua forrada com veludo tendo o cuidado no manuseamento da amostra de evitar deformar os filamentos ou alterar o frisado da amostra;
2. Retirar um filamento da amostra com o auxílio de uma pinça;
3. Colocar os filamentos na magazine;
4. No final da preparação colocar as magazines (numeradas de 1 a 12) no suporte que se situa no *robot*. A colocação das magazines no *Robot* não obedece a nenhuma ordem específica, já que o equipamento consegue identificar as magazines independentemente da ordem colocada no *Robot*.

Resultados:

Efetutados pelo sistema informático.

12.1.5 ANEXO A5 – DETERMINAÇÃO DO LOI DE UMA AMOSTRA DE FIBRA OXIDADA

Para a determinação do LOI de uma amostra de Fibra Oxidada, o procedimento experimental é o seguinte:

1. Separar alguns filamentos de fibra e cortá-los de forma a que apresentem um comprimento médio de 18 cm;
2. Pesar a amostra e remover ou adicionar filamentos de fibra até que a massa da amostra seja aproximadamente 3 g;
3. Uma vez obtida a massa pretendida, dar um nó numa das extremidades da amostra;
4. Repetir este procedimento duas vezes, perfazendo assim um total de três amostras de Fibra Oxidada sensivelmente com a mesma massa e o mesmo comprimento;
5. Promover enrolamentos constantes e regulares num fio de cobre com uma vareta de vidro;
6. Numa das extremidades do fio de cobre, prender o suporte que irá sustentar a estrutura;
7. Enrolar uma das amostras de fibra preparada na estrutura de cobre. Colocar a parte do nó da fibra junto ao suporte da estrutura e enrolar a partir daí. Evitar que sobre muita amostra de fibra na parte final do enrolamento;
8. Inserir a estrutura que suporta a amostra no encaixe da montagem adequado para o efeito, que se situa ao lado dos rotâmetros de azoto e de oxigénio na *hotte* onde se realizam os ensaios de LOI. Garantir que a amostra de mantém o mais direita possível;
9. Colocar a coluna de vidro em torno da amostra. Esta coluna é resistente ao calor e evita a dispersão de fumos e fogo;
10. Regular o caudal de azoto para 6 L/min e o de oxigénio para 1,5 L/min;
11. Usar a válvula do tubo ao qual é alimentado o gás para ajustar o respetivo caudal e utilizar o isqueiro para fazer chama;
12. Introduzir a ponta do tubo e a chama na coluna de vidro. Percorrer o topo da amostra com a chama e registar todas as alterações observadas na fibra (em caso de focos de incandescência registar a sua duração);

13. Aumentar o caudal de oxigénio e repetir os passos 11 e 12. Geralmente, numa fase inicial o aumento de oxigénio é de 0,25 L/min;
14. À medida que se observa uma ténue quebra de filamentos da amostra, os incrementos no caudal de oxigénio deverão ser mais pequenos. Convém salientar que a soma dos caudais de Azoto e de Oxigénio não deve exceder 10 L/min;
15. O teste é dado por terminado quando a quebra de filamentos é de tal modo intensa que a amostra fica visivelmente degradada.

Resultados:

O cálculo de LOI é efetuado com base na expressão que se segue:

$$LOI = \frac{Q_{\text{oxigénio}}}{Q_{\text{oxigénio}} + Q_{\text{azoto}}} \times 100 \quad (\text{Equação 31})$$

Na equação 31, $Q_{\text{oxigénio}}$ e Q_{azoto} representam os últimos valores dos caudais de oxigénio e de azoto testados que danificaram de forma irreversível a amostra.

12.2 ANEXO B – IMAGENS RECOLHIDAS DURANTE AS VÁRIAS ETAPAS DO PROCESSO PRODUTIVO

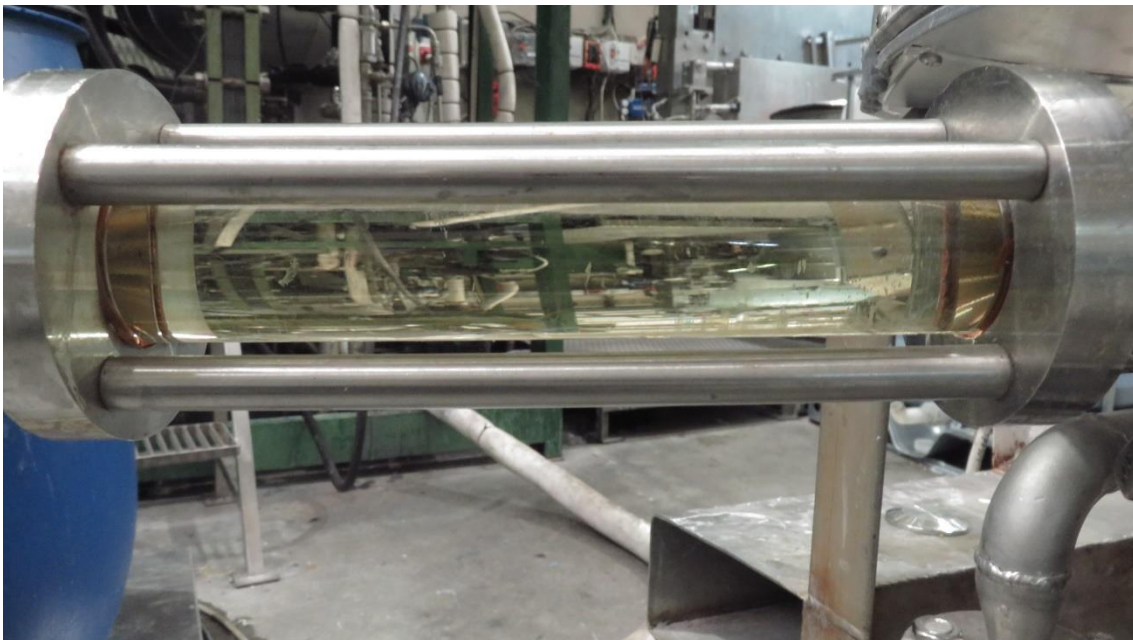


Figura 44 - Xarope à entrada do tanque de alimentação da Instalação Piloto

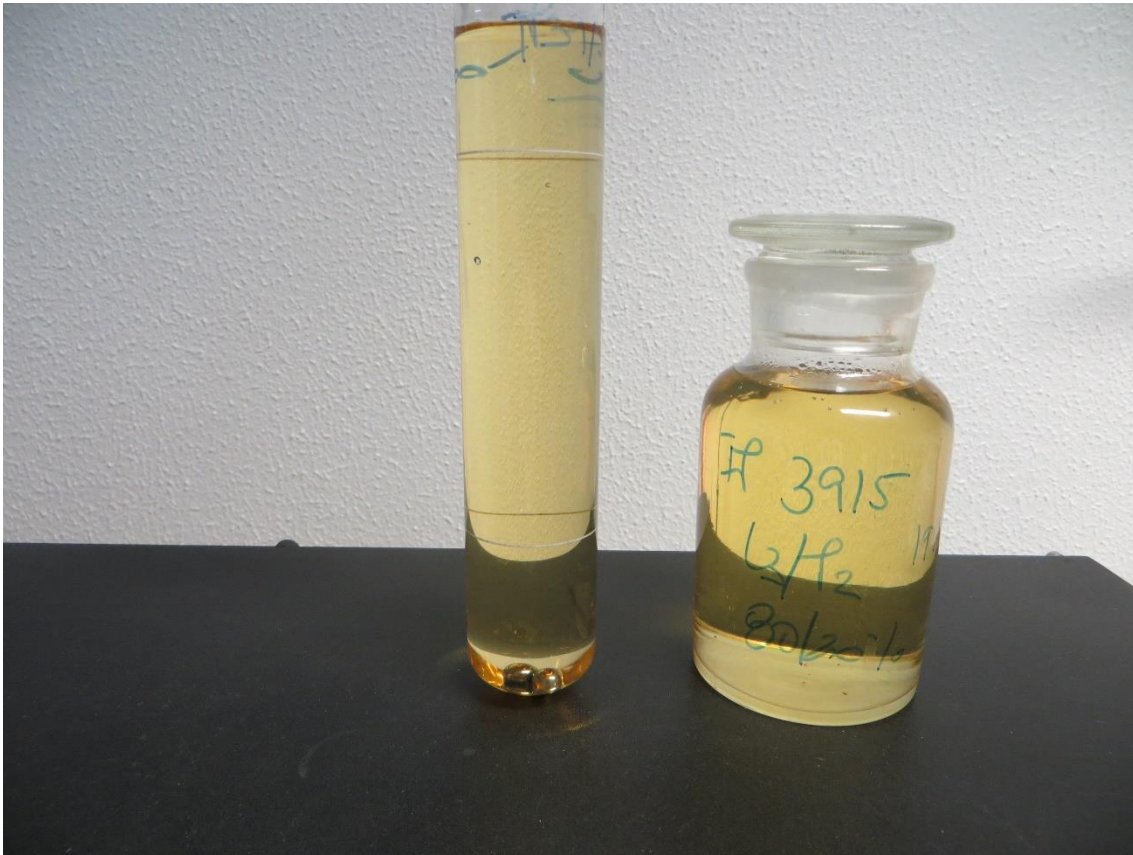


Figura 45 – Xarope resultante da condição 2

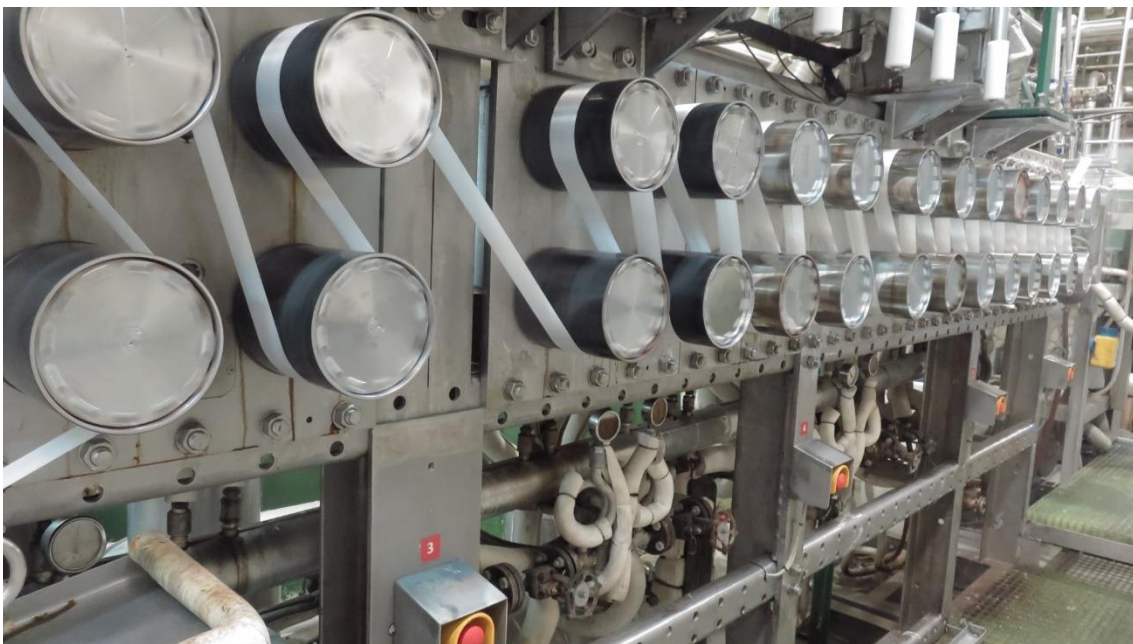


Figura 46 – Passagem das fitas de precursor pelos rolos na IP



Figura 47 – Bobines de precursor resultantes da condição 2



Figura 48 – Precursor de Fibra de Carbono resultante da condição 1



Figura 49 - Fibra Oxidada resultante da condição 1

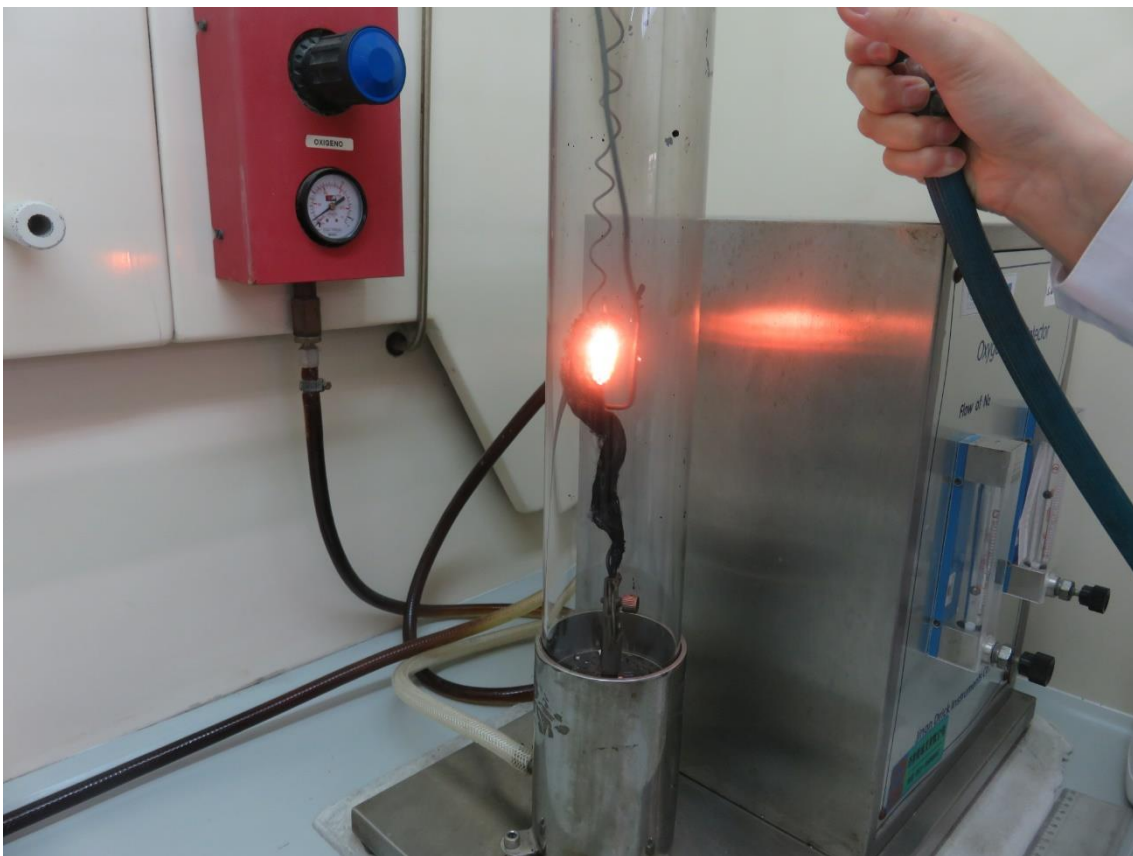


Figura 50 - Ensaio de LOI da Fibra Oxidada (Condição 1)



Figura 51 - Fibra de Carbono resultante da condição 1