

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Desenvolvimento de fibras por wet spinning,
otimização de materiais e processos***

Tese de Mestrado

de

Mariana Isabel de Castro Rebelo

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Centro Nanotecnologia Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes



Orientador na FEUP: **Doutor Manuel Fernando Ribeiro Pereira**

Orientador no CeNTI: **Engenheiro Nelson Manuel Feio Durães**



Departamento de Engenharia Química

Fevereiro 2015

Agradecimentos

Começo por dedicar um especial agradecimento a todas as pessoas que me apoiaram ao longo deste percurso e assim o tornaram mais fácil.

Aos meus orientadores, ao Professor Fernando Pereira pelo apoio e disponibilidade ao longo destes quatro meses e também ao Engenheiro Nelson Durães pela disponibilidade, competência e constante auxílio em todo o projeto.

Ao Nelson Cardoso, por todo o tempo dispensado, pela aprendizagem, pelo empenho e por toda a paciência.

Também não poderia deixar de agradecer à Dora Coelho, pelo auxílio fundamental na adaptação inicial, à Bruna Moura, por se ter disponibilizado em caracterizar as amostras por DSC e à sempre presente Anabela Carvalho pela inigualável simpatia e disponibilidade em ajudar.

Agradeço ao CeNTI pelo espaço, os equipamentos e recursos, que possibilitaram a execução deste trabalho. Agradeço também ao CITEVE por ter facilitado a utilização de equipamentos.

À Ana Rita Carvalho pelo apoio, alegria, dedicação e disponibilidade desde o primeiro dia de estágio.

Agradeço também aos meus estagiários preferidos, por fazerem com que a adaptação fosse mais fácil e pela diária boa disposição.

À Inês Borges pela amizade, o companheirismo, a telepatia e pela disponibilidade em ajudar, até para lavar o material, tornando assim tudo mais simples.

Aos meus amigos, pela presença e preocupação que demonstraram ao longo deste caminho.

À pessoa que tornou tudo isto possível, à minha mãe, por todo o apoio, paciência e dedicação.

À minha família, o Nuno, o João, a Mariana, a Mané e ao meu favorito o Martim por tudo.

À pessoa a quem dedico o maior obrigada, ao meu pai, por nunca ter desistido.

A todos, o meu mais sincero obrigada !

Resumo

A presente dissertação tem como principal objetivo o desenvolvimento de fibras pelo método de processamento de um polímero em solução, nomeadamente, *wet spinning*. É pretendido otimizar não só as condições de dissolução do polímero variando o solvente, a temperatura e a pressão, como também o processamento de fibras.

Para o desenvolvimento do presente trabalho utilizaram-se dois polímeros, celulose e o Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). Relativamente à celulose utilizou-se o solvente N-metilmorfolina N-óxido (NMMO), bastante estudado e referenciado na literatura para este propósito, enquanto que para o polímero PVDF foi efetuado um estudo, baseado na literatura, para averiguar qual o solvente mais apropriado, se o solvente N,N-Dimetilformamida (DMF) ou a N,N-Dimetilacetamida (DMAc). Verificou-se que para a celulose os melhores resultados foram obtidos para uma concentração final igual a 8 % (massa/massa), para o PVDF a solução 27,5 % (massa/massa) em DMAc demonstrou ser a mais promissora.

Posteriormente, foi necessário definir condições operatórias exigidas pelo método de *wet spinning*. Tornou-se crucial testar o valor da temperatura do *dope container*, no qual se encontra a solução pronta a ser processada; definir a fieira mais apropriada, tendo em consideração a viscosidade da solução; identificar o agente de coagulação adequado, consoante as características apresentadas pelo polímero e respetivo solvente escolhido; e, por fim, definir as velocidades dos rolos de estiramento, de acordo com a tensão máxima que os filamentos sustentam durante todo o processo. Com o propósito de conhecer e compreender as condições de operação ótimas, em ambas as etapas, torna-se condição necessária realizar uma caracterização qualitativa, térmica e mecânica, apropriada no sentido de conhecer o ponto de partida necessário à funcionalização da fibra. No caso das fibras de PVDF, o melhor valor de tenacidade obtido foi 0,55 cN/dtex com uma percentagem de fase β de 71,7 %.

Com as condições iniciais estabelecidas, a funcionalização da fibra torna-se possível de obter através da incorporação de nanotubos de carbono (CNT) pré-dispersos na matriz polimérica da solução. A única solução processada com a dispersão de CNT apresentava uma concentração de 27,5 % de PVDF e 0,1 % de CNT em relação à massa de PVDF dissolvido em DMAc. Com a caracterização das soluções preparadas de PVDF/CNT constatou-se que a dispersão dos CNT não se apresentava uniforme, o que implicava que durante a caracterização mecânica, a tenacidade da fibra tenha diminuído para 0,11 cN/dtex, e a resistência elétrica lida fosse demasiado elevada, concluindo assim que a fibra processada não era condutora.

Palavras-chave: Fibra, *wet spinning*, PVDF, celulose, fase β

Abstract

This dissertation aims mainly the development of fibres using wet spinning technologies. It is intended to optimize the dissolution conditions changing the temperature, pressure and type of solvent, as well the fibres processing parameters.

For the development of the present work two polymers was used, cellulose and Polyvinylidene fluoride (PVDF). For cellulose N-Methylmorpholine N-oxide (NMMO) was used as solvent, which has been well studied in the literature with good references for this purpose. For the PVDF, a study of the available literature has been made to assess whether the N,N-Dimethylformamide (DMF) or N,N-Dimethylacetamide (DMAc) solvents would be the most appropriate choice. It was found out that the best results for cellulose were obtained with a concentration of 8 % and for PVDF the 27.5 % solution in DMAc proved to be the most promising.

Further on, it was necessary to define the process conditions required by the wet spinning technique. It became crucial to test different parameters such as the dope container temperature, defining the most appropriate spinneret, the solution viscosity and the suitable coagulation bath, according to the characteristics shown by the polymer and the corresponding chosen solvent; and finally matching the speed of guiding and draw rolls in order to obtain the higher tension that the filaments can undergo during the whole process.

In order to understand the optimal processing conditions at both stages, it is necessary to conduct a valid qualitative, thermal and mechanical characterization to determine the starting point required by the fibre functionalization. For the PVDF fibres the best tensile strength obtained was 0.55 cN/dtex with 71.1 % of B phase.

Once having established the initial conditions, the functionalization of the fibre can be achieved by incorporating carbon nanotubes (CNT), pre-dispersed across the polymeric matrix of the solution. It was possible to process by wet spinning a solution with 27.5 % of PVDF and 0.1 % of CNT dissolved in DMAc.

After characterizing the PVDF/CNT solutions it was concluded that the CNT dispersion was inhomogeneous, which meant that during the mechanical characterization the tensile strength of the fibre dropped to 0.11 cN/dtex and the electrical resistance value was too high, this led us to the conclusion that the processed fibre was not conductive.

Keywords: Fibre, wet spinning, PVDF, cellulose, B phase

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Índice

1.	Introdução	1
1.1.	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2.	Contributos do trabalho	1
1.3.	Organização do Trabalho	2
2.	Contexto e Estado de Arte	3
2.1.	Fibras.....	3
2.2.	Fibras celulósicas.....	4
2.3.	Fibras funcionais.....	5
2.4.	Fibras com Nanotubos de carbono	6
2.5.	Técnicas de processamento de fibras sintéticas	7
2.5.1.	<i>Melt spinning</i>	8
2.5.2.	<i>Dry spinning</i>	8
2.5.3.	<i>Wet spinning</i>	8
2.6.	Processamento de fibras de PVDF.....	10
2.7.	Processamento de fibras de celulose	11
2.7.1.	Métodos de processamento.....	11
2.7.1.1.	<i>Lyocell</i>	12
2.7.1.2.	Líquidos iónicos	13
3.	Materiais e métodos	14
3.1.	Materiais.....	14
3.2.	Métodos	14
3.2.1.	Dissolução de celulose	14
3.2.2.	Dissolução de PVDF	15
3.2.3.	Dispersão de Nanotubos de carbono por ultrassons (sonicação)	15
3.2.4.	Viscosimetria	16
3.2.5.	Microscopia ótica (M.O.).....	16
3.2.6.	<i>Gel spinning</i>	17

3.2.7.	Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	17
3.2.8.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)	19
3.2.9.	Caracterização mecânica	19
3.2.10.	Caracterização elétrica	20
4.	Resultados e Discussão	21
4.1.	Fibras de celulose	21
4.1.1.	Dissolução e Processamento de Fibras.....	21
4.1.2.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier	26
4.2.	Fibras de PVDF	29
4.2.1.	Dissolução de PVDF e Processamento de fibras	29
4.2.2.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier	30
4.2.3.	Calorimetria diferencial de varrimento	32
4.2.4.	Caracterização mecânica.....	34
4.3.	Dispersão de nanotubos de carbono e Processamento de fibras	36
4.3.1.	Viscosimetria	38
4.3.2.	Microscopia ótica	38
4.3.3.	Caracterização mecânica.....	40
4.3.4.	Caracterização elétrica	41
5.	Conclusões	43
5.1.	Objetivos realizados	44
5.2.	Limitações e Trabalho Futuro	44
5.3.	Apreciação final	45
	Referências	46
	Anexos	49
	Anexo A - Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier	49
	Anexo B - Calorimetria diferencial de varrimento	51
	Anexo C - Microscopia Ótica	52

Lista de figuras

FIGURA 1. TIPOS DE FIBRAS TÊXTEIS, ADAPTADO DE (SINCLAIR, 2014).	3
FIGURA 2. MÉTODOS DE PROCESSAMENTO DE FIBRAS, ADAPTADO DE (GUPTA & KOTHARI, 1997).	9
FIGURA 3. ESTRUTURA MOLECULAR DO PVDF A) FASE A B) FASE B, ADAPTADO DE (LI, ZHANG, RONG, & RUAN, 2014)	10
FIGURA 4. MOLÉCULA DE N-METILMORFOLINA-N-ÓXIDO (NMMO), ADAPTADO DE (H.-P FINK, 2001)	12
FIGURA 5. EQUIPAMENTO PARA PROCESSAMENTO DE FIBRAS, WET-SPINNING, ADAPTADO DE (DIENES, 2014).	17
FIGURA 6. ESQUEMA REPRESENTATIVO DE UM <i>POWER COMPENSATION</i> DSC, COM INDICAÇÃO DA RESISTÊNCIA DE AQUECIMENTO (1), E DO SENSOR DE TEMPERATURA (2), ADAPTADO DE (HOHNE & HEMMINGER, 2003).	18
FIGURA 7. ESPETROS DE FTIR-ATR, DO NMMO, ALFA CELULOSE, ÁGUA E DO DESTILADO.	26
FIGURA 8. ESPETROS DE FTIR-ATR DAS FIBRAS DE CELULOSE, NMMO E A-CELULOSE. A) ESPETRO COM TODA A GAMA DE VALORES OBTIDOS B) ESPETRO AMPLIADO ENTRE OS 1650 cm^{-1} E 650 cm^{-1}	27
FIGURA 9. ESPETROS DE FTIR-ATR DAS FIBRAS DE CELULOSE, NMMO E A-CELULOSE. A) ESPETRO COM TODA A GAMA DE VALORES OBTIDOS B) ESPETRO AMPLIADO ENTRE OS 1650 cm^{-1} E 650 cm^{-1}	28
FIGURA 10. ESPETROS DE FTIR-ATR DAS FIBRAS DE PVDF E DE PVDF, ESPETROS DE FTIR DE DMF. A) ESPETRO COM TODA A GAMA DE VALORES OBTIDOS B) ESPETRO AMPLIADO ENTRE OS 1650 E 650 cm^{-1}	31
FIGURA 11. ESPETRO DAS FIBRAS DE PVDF E DO POLÍMERO PVDF COM AS FASES A E B EVIDENCIADAS.	32
FIGURA 12. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS FIBRAS DE PVDF. A) PVDF 25 % DMF B) PVDF 27,5 % DMF C) PVDF 27,5 % DMAC D) MELHORES RESULTADOS DAS TRÊS FIBRAS	36
FIGURA 13. ANÁLISE MICROSCÓPICA COM RESOLUÇÃO 5 X DE SOLUÇÕES COM DISPERSÃO DE CNT: A) PVDF 27,5 %/CNT 0,1% B) PVDF 27,5 %/CNT 0,5 % C) PVDF 35/CNT 0,5%	39
FIGURA 14. VALORES DE TENACIDADE E ALONGAMENTO MÁXIMO DAS FIBRAS DE 27,5 % DE PVDF E 0,5 % MWCNT EM DMAC	40
FIGURA 15. MELHORES RESULTADOS OBTIDOS DE TENACIDADE E ALONGAMENTO MÁXIMO PARA AS FIBRAS DE PVDF PROCESSADAS.	41
FIGURA 16. ESPETROS DE FTIR-ATR DAS FIBRAS DE CELULOSE, NMMO E A-CELULOSE. A) ESPETRO COM TODA A GAMA DE VALORES OBTIDOS B) ESPETRO AMPLIADO ENTRE OS 1650 cm^{-1} E 650 cm^{-1}	49
FIGURA 17. ESPETROS DE FTIR-ATR DAS FIBRAS DE CELULOSE, NMMO E A-CELULOSE. A) ESPETRO COM TODA A GAMA DE VALORES OBTIDOS B) ESPETRO AMPLIADO ENTRE OS 1650 cm^{-1} E 650 cm^{-1}	50
FIGURA 18. VARIAÇÃO DO FLUXO DE CALOR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DAS AMOSTRAS DE FIBRA DE PVDF.	51
FIGURA 19. ANÁLISE À SOLUÇÃO DE 27,5 % PVDF/ 0,1 % MWCNT EM DIFERENTES ZONAS. A1) AMPLIAÇÃO 5X A2) AMPLIAÇÃO 20X.	52
FIGURA 20. ANÁLISE À SOLUÇÃO DE 27,5 % PVDF/ 0,5 % MWCNT EM DIFERENTES ZONAS. A1) AMPLIAÇÃO 5X A2) AMPLIAÇÃO 20X.	52
FIGURA 21. ANÁLISE À SOLUÇÃO DE 35 % PVDF/ 0,5 % MWCNT EM DIFERENTES ZONAS. A1) AMPLIAÇÃO 5X A2) AMPLIAÇÃO 20X.	52

Lista de Tabelas

TABELA 1. REAGENTES UTILIZADOS NA DISSOLUÇÃO DA CELULOSE.	14
TABELA 2. REAGENTES UTILIZADOS NA DISSOLUÇÃO DE PVDF E DISPERSÃO DE CNT.	14
TABELA 3. CONCENTRAÇÕES DAS SOLUÇÕES PREPARADAS DE CELULOSE.	21
TABELA 4. CONDIÇÕES DA ETAPA DE DISSOLUÇÃO DA CELULOSE.	22
TABELA 5. CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO DE FIBRAS DE CELULOSE.	23
TABELA 6. CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO E CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO DE FIBRA.	30
TABELA 7. RAZÕES MÁXIMAS OBTIDAS NO PROCESSAMENTO DE FIBRAS DE PVDF.	30
TABELA 8. VALORES DE ENTALPIA DE CRISTALIZAÇÃO OBTIDOS POR DSC.	33
TABELA 9. GRAU DE CRISTALINIDADE, PERCENTAGEM DE FASE A E B E TRANSMITÂNCIA	34
TABELA 10. MASSA LINEAR DAS FIBRAS DE PVDF.	35
TABELA 11. VALORES DE CONCENTRAÇÃO DE FIBRAS DE PVDF FUNCIONALIZADAS COM CNT.	37
TABELA 12. VALORES DE VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES.	38
TABELA 13. VALORES DE RESISTÊNCIA DE FIBRAS DE PVDF SEM E COM MWCNT.	41
TABELA 14. TEMPERATURA DE FUSÃO DAS FIBRAS ANALISADAS DE PVDF.	51

Notação e Glossário

		Unidades
ΔX_c	Grau de cristalinidade	%
ΔH_c	Entalpia da amostra	$J.g^{-1}$
ΔH_f	Entalpia de fusão	$J.g^{-1}$
$\Delta H_{\alpha, \beta}$	Entalpia de fusão para a amostra de PVDF 100 % cristalina na respetiva fase α ou β	$J.g^{-1}$
$F(\beta)$	Fração relativa de fase β	
$X_{\alpha, \beta}$	Quantidade de fase existente na amostra	%
$A_{\alpha, \beta}$	Absorvância da respetiva fase	%
$K_{\alpha, \beta}$	Coefficiente de absorção da respetiva fase	$cm^2.mol^{-1}$
$I^0_{\alpha, \beta}$	Intensidade de radiação incidente da respetiva fase	%
$I_{\alpha, \beta}$	Intensidade de radiação transmitida da respetiva fase	%
R	Resistência elétrica	Ω
V	Diferença de potencial	V
I	Intensidade de corrente	A

Lista de Siglas

PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
DMF	N,N-Dimetilformamida
CS ₂	Dissulfeto de carbono
DMAc	N,N-Dimetilacetamida
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
TGA	Análise Termogravimétrica
NMMO	N-metilmorfolina N-óxido
PG	Propil galato
PEG	Poli(etileno glicol)
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

CNT Nanotubos de carbono

CeNTI Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes

CITEVE Centro Tecnológico das Indústria Têxtil e do Vestuário de Portugal

FEUP Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

MO Microscopia ótica

MWCNT Nanotubos de carbono de parede múltipla

SWCNT Nanotubos de carbono de parede simples

1. Introdução

1.1. Enquadramento e Apresentação do Projeto

A presente investigação tem como principal objetivo o processamento de fibras têxteis através do método de *wet spinning*. No desenvolvimento da mesma foram testados dois tipos de fibras, fibras regeneradas de celulose e fibras funcionais de PVDF.

As fibras de celulose, ou *Rayon* como são denominadas industrialmente, assumem-se como alternativas viáveis para a substituição das fibras naturais. O processamento destas fibras, atualmente, dá-se através dos métodos *wet spinning* ou *gel spinning*. Estas fibras são produzidas desde o ano de 1850, sendo que existem vários métodos de conceção. Nos dias de hoje, o desenvolvimento destas fibras tem como principal intenção tornar o processamento mais ecológico (Chen J. , 2014).

Quanto às fibras de PVDF, as mesmas têm uma utilização direta em têxteis técnicos com variadas aplicações, nomeadamente na indústria automóvel, na agricultura, na medicina, no setor do imobiliário e também na construção civil. O processamento deste polímero em fibra obtém-se através de métodos como *melt spinning*, *wet spinning* e *electrospinning* (Nilsson, Lund, & Jonasson, 2013).

A etapa com maior ênfase no desenvolvimento deste trabalho concentra-se na funcionalização das fibras com nanotubos de carbono, com o propósito de melhorar as suas propriedades elétricas e térmicas. Nos dias correntes, diversos são os estudos relativos às fibras funcionais de celulose processadas através de *gel spinning* (Chen, Kim, Kwon, Soo, & Jin, 2009; Rahatekar, et al., 2009). Relativamente à funcionalização de fibras de PVDF, apenas existem pesquisas nos processos de *melt spinning* e *electrospinning* (He, Sun, Zheng, Xu, & Song, 2010; Chatterjee, Nash , Cottinet, & Wang, 2012). O grande destaque desta etapa passa pela tentativa de funcionalização de fibras de PVDF com nanotubos de carbono através do método de *wet spinning* ou *gel spinning*.

1.2. Contributos do trabalho

Neste trabalho pretende-se explorar e melhorar o equipamento utilizado para o processamento de fibras por *wet spinning* ou *gel spinning*. Para isso, tornou-se necessário o estudo de processos anteriormente industrializados, como o processo de fabricação de fibras de celulose, método de *Lyocell*, e o processamento de fibras de PVDF. Após conhecidos e otimizados todos os parâmetros do processamento de fibra, desde a dissolução do polímero às condições do processo, testou-se a funcionalização da fibra com a incorporação de nanotubos de carbono na solução de PVDF com o intuito de produzir fibras com interesse a nível elétrico para as mais variadas aplicações em têxteis técnicos.

1.3. Organização do Trabalho

Esta dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos, a introdução, o estado da arte, a descrição dos materiais e métodos utilizados, os resultados obtidos e discussão dos mesmos, e por fim a conclusão do trabalho realizado.

O segundo capítulo, estado da arte, tem como objetivo contextualizar e apresentar os métodos e produtos já conhecidos, bem como os estudos realizados sobre os pontos essenciais da dissertação. No capítulo três faz-se uma breve exposição quanto aos materiais e métodos utilizados ao longo do trabalho experimental, sendo descritas as condições operatórias.

A apresentação e discussão dos resultados obtidos encontram-se no capítulo quatro.

Por fim, no capítulo cinco apresentam-se as conclusões obtidas ao longo do trabalho, os objetivos alcançados e a sua respectiva comparação com os inicialmente propostos, as limitações e eventuais sugestões de trabalhos futuros. Este capítulo contempla ainda a apreciação final da tese de mestrado.

2. Contexto e Estado de Arte

2.1. Fibras

Apesar de ser difícil de classificar, o setor têxtil apresenta-se na Europa como um conjunto de subsetores, repartidos consoante o produto final. Estes mesmos setores são divididos em *fiação*, que inclui a preparação e produção de fibras, em *têxteis interiores*, *têxteis de vestuário*, *têxteis técnicos* e *acabamento de têxteis*, que contempla a lavagem, o branqueamento, o tingimento e o revestimento de inúmeros produtos têxteis.

Atualmente os têxteis técnicos têm uma extrema importância na Europa. A título de exemplo, alguns destes produtos podem assumir-se como fios com alta tenacidade e tecidos revestidos que contêm alta tecnologia. A utilização destes têxteis é sobretudo na indústria dos transportes e automóvel, seguida do setor mobiliário e da construção civil. Também no desenvolvimento de fibras, fios e tecidos, os aspetos funcionais começam a ganhar destaque (Lacasse & Baumann, 2004).

A cadeia têxtil inicia-se com a produção ou colheita de fibras, em que a produção destas pode ser dividida em três conjuntos de acordo com os recursos utilizados no seu processo de fabrico. Categorizam-se em fibras naturais, regeneradas ou sintéticas. As fibras naturais são fibras que não requerem formação ou reformação, encontrando-se na natureza, em condições para serem utilizadas no processamento têxtil. Por sua vez, as fibras regeneradas são criadas através de polímeros com origem natural, mas que não podem ser usadas no seu estado natural e portanto necessitam de sofrer alterações químicas e mecânicas. Em contraste, as fibras sintéticas têm na sua origem um polímero quimicamente sintetizado. As fibras sintéticas e regeneradas podem ser ainda denominadas por fibras feitas pelo homem, na versão mais generalista deste termo. Na Figura 1 apresentam-se vários exemplos de fibras têxteis (Sinclair, 2014).



Figura 1. Tipos de fibras têxteis, adaptado de (Sinclair, 2014).

As fibras apresentam propriedades físicas, químicas e mecânicas. Destas identificam-se como as de maior importância o comprimento, a forma e diâmetro, a força e flexibilidade, e o manuseamento. O comprimento afeta a força e a uniformidade da fibra. Relativamente à forma, esta pode ser analisada de duas maneiras distintas, através do corte de secção, onde existem várias fisionomias como redonda, forma de osso de cão, trilobal, multilobal e oca. Pode ainda ser analisada longitudinalmente, onde se verifica que algumas possuem uma superfície lisa, enquanto outras são ásperas e irregulares. Importa salientar, que as fibras não naturais podem ser manufaturadas em quase todas as formas desejadas.

A tenacidade e o alongamento são características fundamentais que influenciam o desempenho do produto final. Ao esticar a fibra até ao seu ponto de quebra, torna-se possível obter os valores da tenacidade e do alongamento.

A flexibilidade de uma fibra é um aspeto relevante pois afeta o processamento da fibra no seu produto final, assim como o seu manuseamento.

Relativamente à elasticidade da fibra, a mesma também se apresenta como essencial, uma vez que é necessário conhecer dois aspetos, a forma como esta recupera, quando esticada e, posteriormente, largada, e se a sua recuperação é lenta ou rápida.

A resiliência mede a habilidade da fibra para recuperar a forma quando a mesma é torcida. Torna-se crucial salientar que para uma elevada elasticidade encontra-se associada uma boa resiliência (Sinclair, 2014).

2.2. Fibras celulósicas

As fibras de celulose são fibras que utilizam a celulose como polímero de base. A produção deste tipo de fibras foi industrializado em 1850, com o nome de seda artificial com o intuito de substituir a própria seda. Mais tarde, em 1924 adotou-se a nomenclatura de *Rayon* de modo a classificar as fibras de celulose. *Ray* implica o brilho da fibra e *on* implica que estas têm a mesma estrutura das fibras de algodão (Chen J. , 2014).

Devido ao desenvolvimento de várias fibras sintéticas, a produção das fibras celulósicas tem vindo a decrescer ao longo dos anos, nomeadamente desde que atingiu o seu máximo, em 1980. No ano de 2009 as fibras de celulose representavam apenas cerca de 5 % da produção mundial de fibras feitas pelo homem.

Os métodos para a produção de fibra de celulose ou derivados de celulose são imensos. A título de exemplo salienta-se o método da tecnologia viscosa, o método *Lyoce*ll e os líquidos iónicos.

No método da tecnologia viscosa, a solução é produzida através da reação alcalina de celulose com o dissulfeto de carbono (CS_2) com o propósito de formar xantato de celulose. Este método foi patenteado pela primeira vez por Charles Cross, em Inglaterra em 1893. Nos últimos anos, foi alvo de diversas alterações (Chen J. , 2014). Uma vez que o método de tecnologia viscosa é muito

prejudicial para o ambiente, foram já realizados vários estudos com vista a encontrar novos solventes para a celulose. O método *Lyocell* foi um dos grandes substitutos do método de tecnologia viscosa. Neste, a fibra é produzida através da dissolução de celulose com o auxílio do solvente N-metilmorfolina-N-óxido (NMMO). Este tipo de fibra encontra-se classificado como uma subcategoria de *Rayon*.

A história da fibra *Lyocell* iniciou-se em 1981, quando Mcorsley patenteou um processo básico de dissolução de celulose com a ajuda de NMMO. Posteriormente, em 1982 foi desenvolvido o método de fiação para esta solução de celulose. Contudo, foi somente em 1992, nos Estados Unidos da América, que este método atingiu a capacidade de produzir a nível industrial, intitulado-se com o nome comercial de TENCEL®. Quanto à sua produção na Europa, apenas a empresa Lenzing AG, sediada na Áustria, produz este tipo de fibra (Chen J. , 2014).

Em 2002, foi descoberto que os líquidos iónicos de base imidazólio dissolviam a celulose (Swatloski, Spear, Holbrey, & Rogers, 2002). As pesquisas demonstraram que com este novo solvente, as fibras apresentam as mesmas propriedades mecânicas que as fibras *Lyocell*. Swatloski et al. defendem que o melhor solvente é o cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio que consegue dissolver até 25 % (em massa) de celulose. Apesar de com este solvente se obter bons resultados, a produção de fibras através do uso deste solvente ainda se encontra, somente, numa escala laboratorial (Swatloski, Spear, Holbrey, & Rogers, 2002).

2.3. Fibras funcionais

As fibras funcionais começam a destacar-se e a ser consideradas de elevado interesse para os têxteis técnicos, nomeadamente para a produção de *smart textiles*. Os *smart textiles* apresentam diversas utilizações como aplicações biomédicas, roupa de proteção, no desporto, em atividades de lazer, moda e muitas mais (Lacasse & Baumann, 2004).

Uma fibra com potencial funcionalidade é a fibra de PVDF. O polímero PVDF é conhecido pela sua elevada força e dureza e principalmente pelas suas propriedades piezoelétricas. Usualmente é utilizado sob a forma de filme, patente US 2008/0203619 A1, em sensores, atuadores e transdutores e músculos artificiais. Este polímero pode também ser usado na forma de membranas, em processos de filtração, patente CA 2 244 180, que são produzidas através do método de *electrospinning* ou *melt spinning* (Lanceros-Mendez, S. et al, 2008).

Atualmente para o processo de produção de fibras de PVDF existem três métodos: *melt spinning*, *wet spinning* e *electrospinning*.

Os estudos deste tipo de fibras centram-se essencialmente no método de *melt spinning*, sendo um exemplo destes descrito por Vatansever et al., onde se realça a produção de fibras polarizadas de PVDF (Vatansever, Siores, Hadimani, & Shah, 2011). Através do método de *wet spinning* também existem diversos estudos, embora em menor número, de fibras porosas para inúmeras aplicações,

em que os solventes mais usados são N,N-Dimetilacetamida (DMAc), N,N-Dimetilformamida (DMF), e N-metil-2-pirrolidona (NMP) (Deshmukh & Li, 1998; Tan, Tan, Teo, & Li, 2006; Tascan, 2014; Wang, Li, & Teo, 1999).

2.4. Fibras com Nanotubos de carbono

O interesse nos nanotubos de carbono (CNT) resulta da sua perfeição quanto à sua geometria e, mais recentemente, à sua proeminente aplicação tecnológica.

Essencialmente, existem duas formas pelas quais os CNT podem ser constituídos, por uma parede simples de carbono, SWCNT, ou por múltiplas paredes, MWCNT. O diâmetro dos nanotubos varia entre, aproximadamente, 1 e 100 nm (Hawkins, 2014).

Apesar do estudo dos CNT se ter iniciado no ano de 1952, por (Monthioux & Kuznetsov, 2006), somente no ano de 1991, com as descobertas de Sumio Iijima, é que este tema ganhou maior ênfase, e conseqüentemente uma maior variedade de referências e estudos (Monthioux & Kuznetsov, 2006). As propriedades dos CNT são bastante atrativas, nomeadamente as suas propriedades mecânicas, sendo os CNT atualmente considerados como os materiais com maior dureza, resistência e tenacidade, sendo bastante flexíveis. Apresentam uma excelente estabilidade térmica, sob situações reacionais e uma elevada condutividade térmica. Trata-se de um material que apresenta um comportamento metálico ou semicondutor e que depende, diretamente, do diâmetro das partículas. Quanto às suas propriedades elétricas os MWCNT apresentam uma menor condutibilidade uma vez que o diâmetro é maior quando comparado com os SWCNT (Hawkins, 2014).

Os nanotubos de carbono são materiais com baixa densidade e com um módulo de elasticidade elevado, contribuindo assim para a sua utilização em aplicações tecnológicas que necessitam de elevada resistência, estabilidade e peso reduzido. Atualmente, os CNT são utilizados para reforçar materiais poliméricos. Existem vários métodos de fabrico de compósitos reforçados com CNT, sendo o mais comum dispersar os CNT com um solvente. Através desse processo inicia-se uma dispersão de CNT num solvente adequado, através de agitação com processos mecânicos ou com ultrassons, posteriormente, esta dispersão deve ser misturada com a matriz polimérica. Podem também ser misturados com uma matriz polimérica fundida sendo que assim não se torna necessário o uso de solventes (Hawkins, 2014; Jestin & Poulin, 2014).

As propriedades do produto final serão influenciadas pela dispersão e funcionalização da fibra com a incorporação dos CNT na solução. Sendo a dispersão um dos principais fatores no desenvolvimento deste processo torna-se necessário obter uma boa dispersão dos CNT. Tal, irá possibilitar uma melhor interação com o polímero, evitando desta forma que os nanotubos aglomerem e concentre as tensões, afetando o desempenho mecânico.

Para além da dispersão existem outros aspetos relevantes como a proporção e o alinhamento, a fim de retirar o melhor proveito das transferências de carga entre os CNT e a matriz (Hawkins, 2014). Nos dias correntes, já existem fibras reforçadas com CNT. As mesmas podem ser produzidas através de polímero fundido ou em solução. Alguns dos exemplos de polímeros usados na produção de fibras polímero/CNT são o polipropileno, o polietileno, o poliácridonitrilo (PAN), o PVDF, a poliamida, o policarbonato, o poli(vinil álcool) (PVA) e a celulose (Jestin & Poulin, 2014).

2.5. Técnicas de processamento de fibras sintéticas

O processo de produção de fibras consiste, num primeiro passo, na transição dos polímeros do estado sólido para o estado líquido, através da fusão ou dissolução do mesmo, com a ajuda de um solvente. Posteriormente a esta etapa, o polímero fundido ou a solução são constantemente pressionados através de uma fieira, transformando assim a solução em filamentos. A fieira consiste numa peça de metal que pode ter um ou vários pequenos orifícios. Este processo de extrusão e solidificação dos filamentos é conhecido como fiação (Alagirusamy & Das, 2014). O número de buracos e o seu diâmetro são definidos em sintonia com as propriedades reológicas do fluido e da aplicação final das fibras. O diâmetro final das fibras não depende somente do diâmetro dos orifícios da fieira, mas também da velocidade dos rolos e da razão de estiramento. Os filamentos após saírem da fieira precisam de ser estirados, no sentido de permitir uma orientação às cadeias moleculares do polímero. A orientação das fibras, segundo o seu eixo, aumenta a resistência mecânica. Durante este processo, as fibras são estiradas de acordo com diferentes velocidades de rolos de estiramento utilizados. A razão existente entre as velocidades do primeiro e último rolo é conhecida da razão ou coeficiente de estiramento, R , das fibras (Challa, 1993).

As três técnicas de produção de fibras sintéticas e regeneradas mais conhecidas e utilizadas denominam-se por *melt spinning*, *dry spinning* e *wet spinning*.

Para situações em que o polímero degrada antes de fundir ou em circunstâncias em que este é termicamente instável, é utilizado um solvente volátil e apropriado para a dissolução do polímero. O solvente pode ser removido por evaporação, através do calor, *dry spinning* ou por um agente de coagulação, miscível com o solvente, mas não com o polímero, *wet spinning*.

Na técnica de *dry spinning*, a solidificação dos filamentos é alcançada através da evaporação do solvente com a aplicação de calor. Nesta técnica, a velocidade de solidificação é mais baixa quando comparada com a velocidade de arrefecimento das fibras no *melt spinning*. Contudo, no *wet spinning* verifica-se que a velocidade de solidificação é a mais baixa das três técnicas (Gupta & Kothari, 1997).

Em processos de *dry spinning* é possível utilizar soluções com maior concentração, entre 15 a 45 %, comparativamente a processos de *wet spinning*, nos quais se utilizam concentrações entre os 5 % e os 30 %. Importa mencionar ainda que uma das desvantagens do método *dry spinning* é a quantidade

de calor necessário, que pode afetar as propriedades dos filamentos, pois através do método *wet spinning* as temperaturas envolvidas são mais baixas. Como tal, o processo de *wet spinning* torna-se mais aceitável e com um maior número de produtos manufaturados (Gupta & Kothari, 1997).

2.5.1. Melt spinning

O *melt spinning* é a técnica mais utilizada para a produção de fibras sintéticas a partir de polímeros termoplásticos uma vez que consiste na extrusão de polímeros no seu estado fundido através de uma fieira. Este método assume-se como um método com diversas vantagens, de onde se salienta a não utilização de solventes e inerentes problemas, nomeadamente a sua remoção, recuperação, e questões ambientais associadas. As velocidades utilizadas neste processo permitem a obtenção de valores de estiramento mais elevados (Gupta & Kothari, 1997).

Nesta técnica, o polímero, inicialmente apresenta-se seco e no estado sólido, de seguida é fundido numa extrusora e com o auxílio de uma bomba de fluxo adequada é pressionado através de uma fieira, formando os filamentos. Os filamentos obtidos são arrefecidos pelo ar, estirados e bobinados (Gupta & Kothari, 1997). Na Figura 2 a) encontra-se uma ilustração deste método.

As fibras obtidas através deste processo podem assumir vários cortes transversais: circular, pentagonal e octogonais, de acordo com a fieira utilizada. Os polímeros mais utilizados neste procedimento são o polietileno tereftalato e o *nylon 6.6* (Alagirusamy & Das, 2014).

2.5.2. Dry spinning

Neste método, a solução que contém o polímero é pressionada por uma fieira e à saída desta, os filamentos entram em contacto com uma corrente de ar ou de gás inerte, aquecida. O solvente evapora e os filamentos solidificam formando assim a fibra. No processo de obtenção de fibra, é necessário que a temperatura de fiação seja próxima da temperatura de ebulição do solvente. Este método é usado na produção de fibras de acetato, de triacetato, de acrílico, modacrílicas e Spandex (Alagirusamy & Das, 2014; Gupta & Kothari, 1997).

No *dry spinning*, a solidificação apresenta um ritmo inferior, em comparação ao arrefecimento no *melt spinning*, mas com níveis superiores em termos de rapidez face à coagulação noutro fluido. Como consequência, neste processo as velocidades de fiação são mais elevadas que no *wet spinning*. Na Figura 2 b) encontra-se representado um esquema do processo de *dry spinning*, na qual é possível compreender as diversas etapas do método. (Gupta & Kothari, 1997)

2.5.3. Wet spinning

Uma das vantagens inerente ao uso do processo de *wet spinning* identifica-se com a utilização de baixas temperaturas, tornando o processo mais aceitável e, simultaneamente, com um maior registo de produtos manufaturados.

A partir da Figura 2 c) torna-se possível observar uma simples ideia de todo o processamento do método de *wet spinning*. Inicialmente o polímero dissolvido é alvo de uma forte pressão, que faz atravessar a solução através de uma fieira, que se encontra mergulhada no banho de coagulação, que de um modo geral se apresenta na fase aquosa. Nesse mesmo banho, os filamentos coagulam e o solvente, usado para dissolver o polímero, dispersa, podendo posteriormente ser recuperado. Uma vez que a coagulação das fibras, através deste método, envolve um período de tempo mais longo face ao arrefecimento das mesmas no *melt* e a evaporação no *dry spinning*, a velocidade de saída da fieira tem, necessariamente que se apresentar mais baixa. As propriedades finais da fibra dependem diretamente do solvente utilizado durante o banho de coagulação e são extremamente influenciadas pelas suas condições. A título de exemplo, realçam-se alguns produtos deste método, nomeadamente as fibras de celulose regenerada (*Rayon*), de acrílico e de aramida (Alagirusamy & Das, 2014; Gupta & Kothari, 1997).

Todavia, existe também um processo, bastante semelhante ao método de *wet spinning*, mas com um pequeno destaque que o torna distinto, a fieira, ao invés de mergulhada no banho de coagulação, encontra-se exposta a uma pequena distância do banho.

De acordo com a literatura não existe uma nomenclatura específica para atribuir a este método, podendo ser denominado de *gel spinning*, ou *wet spinning* com um *air gap*. Exemplos de algumas fibras manufaturadas através deste processo são o poli(álcool vinílico) (PVA), Poliacrilonitrilo (PAN), e o Polietileno de Ultra-Alto Peso Molecular (Kuo & Lan, 2014).

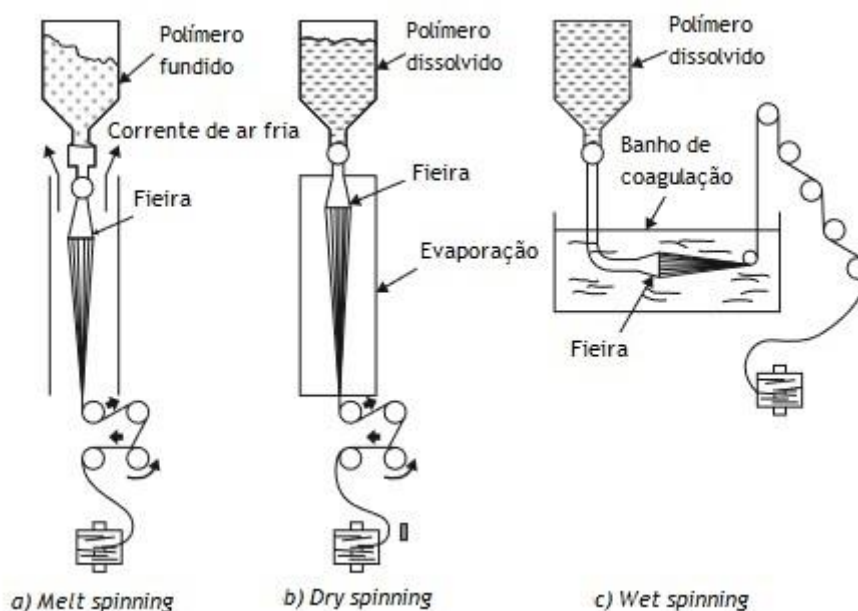


Figura 2. Métodos de processamento de fibras, adaptado de (Gupta & Kothari, 1997).

2.6. Processamento de fibras de PVDF

O poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF), $-(C_2H_2F_2)_n-$ (Figura 3), é um polímero estável, que apresenta propriedades piezoelétricas, uma elevada dureza, flexibilidade, biocompatibilidade, e detém uma temperatura de fusão consideravelmente baixa. Este polímero, devido às suas capacidades piezoelétricas, é apto à conversão de energia mecânica em energia elétrica, quando sujeito a uma deformação mecânica (Deshmukh & Li, 1998).

Trata-se de um polímero semicristalino e detentor de pelo menos três fases cristalinas, α , β , e γ (ou II, I, e III, respetivamente). O arranjo dos átomos de carbono, hidrogénio e flúor numa molécula tridimensional determina a existência destas três fases (Sencadas, Gregório Filho, & Lanceros-Mendez, 2006).

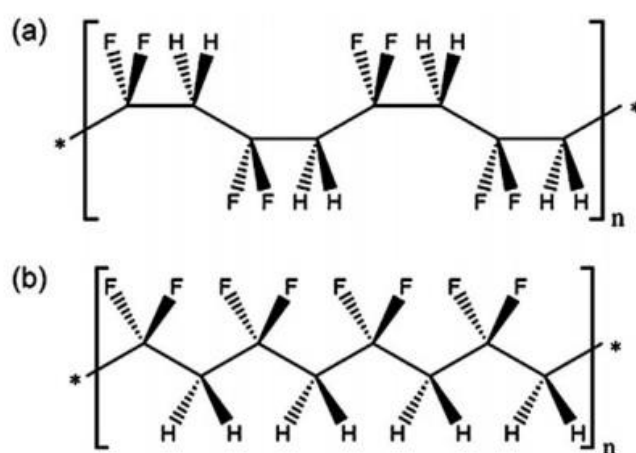


Figura 3. Estrutura molecular do PVDF a) fase α b) fase β , adaptado de (Li, Zhang, Rong, & Ruan, 2014)

A primeira fase denominada por fase α , apolar, é a mais estável, uma vez que está sujeita a elevadas taxas de cristalização, como resultado de elevadas temperaturas, entre valores de 110 a 150 °C. Devido à sua estrutura conformacional, os átomos de flúor encontram-se mais afastados ao longo da cadeia, o que conduz a uma menor energia potencial em relação às restantes fases.

Relativamente à fase β , polar, esta possui propriedades piezoelétricas e cristaliza a temperaturas a baixo dos 80 °C, sendo a mais desejável a nível tecnológico. As propriedades apresentadas nesta fase resultam do facto de, na sua configuração todos os átomos de hidrogénio (+) estarem do mesmo lado, enquanto os átomos de fluor (-) se encontram do lado oposto, criando um momento dipolar elevado, Figura 3. Quando uma carga é aplicada na direção da cadeia, o átomo de hidrogénio responde com um potencial positivo e o átomo de fluor com uma resposta negativa o que cria uma diferença de potencial (Tascan, 2014).

Apesar de o PVDF ser maioritariamente produzido em forma de filme, também pode ser produzido sob a forma de fibra por meio de *melt spinning*, *wet spinning* e *eletrospinning*.

Um dos métodos mais utilizados para a produção de fibras é o *melt spinning*. No entanto, para obter maior percentagem de fase β no polímero de PVDF, é necessária uma etapa posterior ao

processamento, na qual se aplica um estiramento com uma temperatura próxima de 80 °C. O método *wet spinning* permite operar à temperatura necessária para obtenção da fase B e como tal é considerado uma excelente alternativa. Apesar desta vantagem as fibras obtidas através deste método são porosas, o que influencia negativamente o comportamento piezoelétrico (Tascan, 2014).

2.7. Processamento de fibras de celulose

Com o propósito de substituir os polímeros extraídos do petróleo para a produção de fibras, os investigadores desta área começaram a interessar-se pelo polímero de celulose. A macromolécula da celulose é constituída por unidades repetidas, monómeros, de glicose. As propriedades da celulose são influenciadas pelo processo de extração, do número de ligações de hidrogénio inter e intra moleculares, do comprimento da cadeia, da cristalinidade e da distribuição de grupos funcionais dentro dos monómeros (Olsson & Wesman, 2013).

Uma das desvantagens do polímero celulose, relativamente a muitos polímeros extraídos do petróleo, encontra-se relacionada com a sua degradação a altas temperaturas. A celulose funde a temperaturas, aproximadamente 500 °C, mais elevadas do que a sua temperatura de degradação, aproximadamente entre os 330 e 420 °C, sendo assim necessário, para o seu processamento, a sua dissolução num solvente apropriado. Outra grande desvantagem inerente é a sua insolubilidade em água e nos típicos solventes orgânicos (Olsson & Wesman, 2013).

Este composto orgânico pode ser encontrado em vários estados cristalinos, sendo que neste momento existem seis estados I, II, III₁, III₁₁, IV₁ e IV₁₁, em que os dois primeiros são os mais estudados.

A celulose I ou também conhecida como celulose nativa ou α -celulose é sobretudo encontrada na natureza, enquanto a celulose II é obtida através da transformação da primeira, existindo dois métodos através dos quais é possível alcançar a alteração. O primeiro dos métodos denomina-se por regeneração e consiste na solubilização da celulose, num solvente sendo seguida pela precipitação em água. O segundo método pelo qual se pode obter celulose II é conhecido como mercerização e corresponde ao local onde ocorre o inchaço das fibras nativas, numa solução concentrada de hidróxido de sódio, sendo posteriormente necessário remover o agente de inchaço (O'Sullivan, 1997).

2.7.1. Métodos de processamento

Embora exista um conjunto vasto de adversidades técnicas na dissolução da celulose, atualmente já existem várias formas de contornar esta situação. Considerado o processo mais tradicional a Tecnologia Viscosa, patente US3277226 A, que consiste na reação da celulose com dissulfeto de carbono (CS₂) e com hidróxido de sódio (NaOH) (US Patente N° 3,277,226, 1966). Contudo este é

um processo extremamente perigoso para o ambiente devido aos produtos secundários que produz, pelo que foram estudadas diversas alternativas e, conseqüentemente, novos processos para o seu processamento.

Devido a este problema ambiental foram estudados novos solventes, nomeadamente, N-metilmorfolina N-óxido (NMMO), dimetilsulfóxido (DMSO), paraformaldeído (PF), N,N-dimetilacetamida (DMAc) / cloreto de lítio (LiCl), hidróxido de sódio (NaOH), NaOH/ureia, soluções alcalinas e líquidos iônicos (Chen J. , 2014).

De todos os solventes mencionados o único usado na indústria é o NMMO/H₂O, e os avanços técnicos deste processo conduziram a uma produção de fibras de celulose com o nome genérico, *Lyocell*, registada pelo nome de TENCEL[®], nos E.U.A..

Os líquidos iônicos não são usados a nível industrial, mas começam a ser alvo de maiores investigações e estudo, pois apresentam um caráter menos nocivo para o ambiente e as suas propriedades físico-químicas fazem deles um bom solvente para a celulose (Jianga, et al., 2012).

2.7.1.1. *Lyocell*

O processo mais utilizado na indústria, para a dissolução de celulose denomina-se por processo do óxido de amina que usa como solvente o hidratado N-metilmorfolina N-óxido (NMMO) C₅H₁₁NO₂, representado na Figura 4.

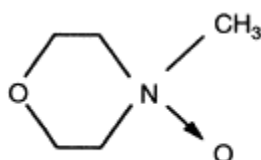


Figura 4. Molécula de N-metilmorfolina-N-óxido (NMMO), adaptado de (H.-P Fink, 2001)

O procedimento de fabrico da fibra de *Lyocell* apresenta imensas vantagens em relação à tecnologia viscosa, sendo a de maior importância o elevado caráter ecológico que este processo representa, um vez que 99,8 % dos solventes são recuperados e reutilizados.

Inicialmente, este método começou por ser patenteado por Graenacher, o qual afirmava que a amina terciária apresentaria uma capacidade para dissolver até 10 % de celulose (Patente Nº US2179181 A, 1939). Mais tarde, foram realizadas outras descobertas utilizando componentes similares aos óxidos de aminas terciárias, tais como o NMMO, o N-metil-2-pirrolidona (NMP) e mais alguns, com o intuito de serem usados como solventes para a celulose. Tais estudos permitiram concluir que o NMMO/H₂O é o melhor solvente, pois pode atingir uma dissolução até 23 % de celulose (Patente Nº US7459015 B2, 2008).

Este método inclui uma primeira fase, denominada de inchamento, onde a suspensão de celulose é misturada juntamente com o solvente NMMO e com excesso de água. O excesso de água diminui a

viscosidade da mistura facilitando a mistura dos componentes. Numa fase posterior, dá-se a dissolução da celulose, que ocorre quando é removido o excesso de água, com a ajuda de temperatura e pressão, sendo esta considerada como a etapa mais complicada do processo.

Foi descoberto por Bhushan et al., US 7,938,993 B2, que a utilização de um ativador, polietilenoglicol (PEG), contribui no processo de inchamento e, por consequência, na fase de dissolução, tornando mais rápida a dissolução da celulose. Através deste processo torna-se possível obter uma solução com uma concentração de celulose que varia entre os 7 a 28 %, NMMO de 65 a 80 % e H₂O de 5 a 15 %. Seguidamente, a solução altamente viscosa deverá ser fiada a elevadas temperaturas, entre 80 a 130 °C, para um banho de coagulação, usualmente água, onde ocorre a dispersão do solvente e a coagulação da celulose. Posteriormente, a fibra é lavada, estirada e seca (Patente N° US7459015 B2, 2008).

2.7.1.2. Líquidos iónicos

Os líquidos iónicos são constituídos por um catião orgânico e um anião orgânico ou inorgânico, sendo definidos como sais orgânicos com um ponto de fusão abaixo dos 100 °C. A utilização destes solventes apresenta variadas vantagens, nomeadamente pelo facto de serem térmica e quimicamente estáveis, não inflamáveis e as pressões de vapor serem bastante baixas. Como resultado destas vantagens, este solvente é denominado de solvente “verde” (Zhu, et al., 2006). Apesar das vantagens apresentadas, estes estudos ainda são muito recentes e estes ainda não são utilizados a nível industrial. Para conseguirem ser concorrentes dos métodos mais utilizados na dissolução de celulose, a utilização de líquidos iónicos tem que se apresentar como uma melhor alternativa a nível financeiro quando comparados e as propriedades da fibra processada têm que ser iguais ou melhores que as obtidas nos seus concorrentes (Hermanutz, 2008).

Um dos primeiros estudos que envolve a dissolução da celulose em líquidos iónicos é da autoria de Holbrey et al, patente WO 2003029329 A3, que demonstra a utilização do cloreto de 1-butil - 3-metilimidazólio e do cloreto de 1-alil- 3- metilimidazólio, como exemplos de solvente (Patente N° US6824599 B2, 2004).

A solubilidade da celulose e as propriedades da solução podem ser controladas consoante o líquido iónico definido.

Quando comparados, o uso de líquidos iónicos como solvente na produção de fibras celulósicas é muito similar ao uso de NMMO. A utilização dos reagentes auxiliares e o desperdício de água é muito menor que na tecnologia viscosa e muito similar ao processo de NMMO (Hermanutz, 2008).

3. Materiais e métodos

Neste capítulo vão ser enumerados os materiais utilizados e descritos os métodos usados durante o trabalho experimental.

3.1. Materiais

Na dissolução de ambos os polímeros utilizados, foram utilizados vários reagentes, os quais se encontram explícitos na Tabela 1, para o polímero de celulose, e na Tabela 2, para o polímero de PVDF e os nanotubos de carbono utilizados, bem como a sua origem e função.

Tabela 1. Reagentes utilizados na dissolução da celulose

Dissolução	Reagente	Empresa	Função
Celulose	α -celulose	Sigma-Aldrich®	Polímero
	4-metilmorfolina-N-óxido (NMMO)	Sigma Aldrich®	Solvente
	Polietilenoglicol 2000 (PEG)	Fluka	Agente ativador
	Propil galato (PG)	Acros organics	Antioxidante

Tabela 2. Reagentes utilizados na dissolução de PVDF e dispersão de CNT

Dissolução	Reagente	Empresa	Função
PVDF	Solef®PVDF 1010	Solvay	Polímero
	N,N-Dimetilformamida (DMF)	Sigma Aldrich®	Solvente
	N N-Dimetilacetamida (DMAc)	Sigma Aldrich®	Solvente
MWCNT	Nanocyl™NC2000	Nanocyl	Funcional

3.2. Métodos

Durante a execução do trabalho experimental foram caracterizadas, tanto as soluções preparadas através das dissoluções dos polímeros como as fibras obtidas.

3.2.1. Dissolução de celulose

Para a dissolução de celulose utilizou-se o processo baseado no método *Lyocell*, que se encontra dividido em duas etapas, inchamento e dissolução. O procedimento experimental foi baseado na Patente US 7,938,993 B2.

Na etapa de inchamento juntou-se o solvente, 4-metilmorfolina-N-óxido (50 % m/m em H₂O) e o antioxidante propil galato 0,2 % m/m em relação à massa de celulose, a uma temperatura de 80 °C

e durante dez minutos foram agitados, pela ação de um agitador magnético. A esta solução juntou-se de seguida a α -celulose e o agente ativador, PEG 2000 0,5 % m/m, em relação à massa de celulose, durante uma hora, a uma temperatura de aproximadamente 80 °C. A massa total da solução era de 150 g.

A segunda etapa, dissolução, ocorreu no evaporador rotativo sob vácuo, existente no CeNTI, o *Rotational evaporator R-20* da *Buchi* sob a ação de uma bomba de vácuo, *Vacuum controller V-850* da *Buchi*. A temperatura inicial do processo foi de 80 °C a uma pressão inicial de 300 mbar. A pressão foi reduzida até um mínimo de 45 mbar a através de diminuições graduais de 25 mbar a cada 10 minutos. Ao atingir este valor, que retrata a pressão mínima que o equipamento permite, aumentou-se a temperatura, aproximadamente de 10 °C, e voltou-se a repetir o ciclo de pressões. Este processo tende a repetir-se até atingir uma temperatura máxima de 115 °C.

A partir do processo que se encontra descrito na Patente US 7,938,993 B2 é possível averiguar que para a etapa de dissolução se encontrar completa a concentração final de água deve encontrar-se entre o intervalo de 5 % a 15 %. Para o cálculo da percentagem final de água são utilizadas as equações 1, 2 e 3.

$$m_{\text{solução inicial}} - m_{\text{solução final}} = m_{\text{H}_2\text{O evaporada}} \quad (1)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O inicial}} - m_{\text{H}_2\text{O evaporada}} = m_{\text{H}_2\text{O final}} \quad (2)$$

$$\% \text{H}_2\text{O}_{\text{final}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O final}}}{m_{\text{solução final}}} \quad (3)$$

Na literatura quando se referem à percentagem de celulose da solução, referem-se à percentagem final obtida depois da dissolução, e para o cálculo desta utiliza-se a equação 4.

$$\% \text{celulose}_{\text{final}} = \frac{m_{\text{celulose}}}{m_{\text{solução final}}} \quad (4)$$

3.2.2. Dissolução de PVDF

O polímero PVDF, Solef®PVDF 1010, foi dissolvido em dois solventes distintos, DMF e DMAc. Nos primeiros ensaios realizados utilizou-se DMF sendo, posteriormente, utilizado o DMAc. No procedimento experimental, para a dissolução deste polímero, colocou-se primeiro o solvente numa placa de aquecimento, a uma temperatura de aproximadamente 100 °C e a uma agitação elevada, o mais constante possível. A dissolução apresentava uma duração de aproximadamente 3 horas (Tascan, 2014).

3.2.3. Dispersão de Nanotubos de carbono por ultrassons (sonicação)

Para introduzir os MWCNT em matrizes poliméricas torna-se necessário, primeiro, homogeneizar a distribuição destes, ao longo da matriz, e depois adequar a interação com as respetivas ligações poliméricas.

Para tal, tornou-se crucial a utilização do equipamento de ultrassons, e assim dispersar os MWCNT em fluídos. Através da energia ultrassónica é possível quebrar os aglomerados de CNT e separá-los de forma a dispersá-los, de um modo eficaz. Assim, deve aplicar-se uma energia suficiente, com um tempo de sonicação adequado. De modo a otimizar o processo é imprescindível encontrar a combinação adequada, entre a energia ultrassónica, o volume de solução, a concentração de MWCNT e a temperatura.

Tendo em consideração que, atualmente, não existem muitos estudos relativos à preparação de soluções de PVDF/CNT para processamento por *wet spinning*, foi realizado um procedimento, baseado em alguns estudos de dispersão de MWCNT, em solventes como o DMAc e o DMF (Chatterjee, Nash, Cottinet, & Wang, 2012).

O solvente utilizado para a dispersão de MWCNT foi o mesmo que fora usado na dissolução de PVDF. Neste sentido, utilizou-se metade da massa total de solvente para dispersar os MWCNT. Esta dispersão foi realizada no equipamento de ultrassons durante 20 minutos. Todavia, devido ao forte aquecimento colocou-se a solução num banho de gelo. No final de cada dispersão, colocou-se a solução MWCNT/DMAc na outra solução já dissolvida de PVDF/DMAc com o propósito de a agitar numa placa de aquecimento, a uma temperatura de aproximadamente 100 °C.

3.2.4. Viscosimetria

Viscosimetria é conhecida como um método de análise básica que permite examinar a estrutura e as propriedades dos polímeros em solução. Existem diversos polímeros que são utilizados em soluções, em múltiplos processos de produção, para inúmeras aplicações. A viscosidade de uma solução polimérica depende de vários fatores, nomeadamente da massa molar, da concentração, do solvente, do tipo e da composição do polímero, da temperatura e da pressão.

Posteriormente, a medição da viscosidade das soluções realizou-se à pressão atmosférica, num viscosímetro rotacional, *Brookfield, Rotacional Viscometer Fungilab*, com um sensor, *spindles*, que media entre uma gama de valores de 6000 cP a 2000×10^3 cP. A temperatura a que foram realizados os ensaios foi obtida através de um sensor.

3.2.5. Microscopia ótica (M.O.)

A análise de microscopia ótica efetuou-se nas instalações do CeNTI, através do microscópio ótico *Leica DM2500 M*, com a câmara digital *Leica DFC 420* e as imagens foram processadas no software *Leica Application Suite v. 3.1.0*. As imagens obtidas permitiram analisar a dispersão dos CNT nas soluções PVDF/MWCNT/DMAc, com uma ampliação de 5x e 20x.

3.2.6. Gel spinning

Na Figura 5 encontra-se esquematizado o equipamento de processamento de fibras por *wet spinning* que foi utilizado no desenvolvimento deste trabalho. Este equipamento encontra-se nas instalações do CeNTI, tendo sido fabricado pela *Dienes*. Importa ressaltar que um ensaio de processamento de fibras implica, inicialmente, a colocação da solução no *dope container*, 1, com um volume de 50 mL, no qual se encontra a fieira, que está envolvido numa manta de aquecimento que se encontra à temperatura necessária para o processamento da fibra. Posteriormente, é importante a aplicação de pressão, neste caso em particular através de ar comprimido, no sentido da solução passar pelos orifícios da fieira e, assim, formar filamentos, que de seguida mergulham no banho de coagulação, 2, para as fibras coagularem. Após o processo de coagulação, os filamentos devem ser arrastados até aos banhos de lavagem, 3, enquanto passam pelos rolos de estiramento. De seguida estes podem passar pela zona de aquecimento, 4, sendo depois armazenados na bobine, 5.

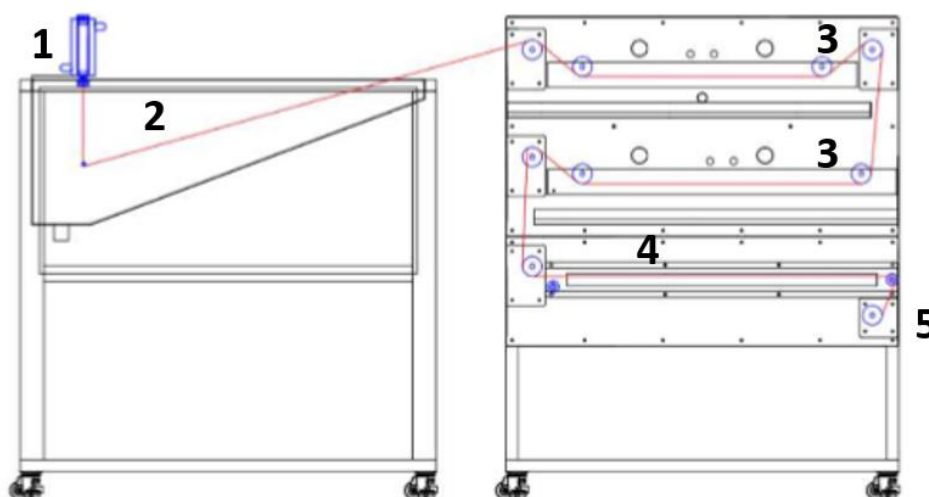


Figura 5. Equipamento para processamento de fibras, *wet-spinning*, adaptado de (*Dienes*, 2014).

Neste processo existem algumas variáveis que se podem alterar, nomeadamente, a temperatura da manta de aquecimento, as velocidades dos rolos de estiramento, a temperatura e também o líquido utilizado no banho de coagulação e de lavagem, de acordo com as necessidades específicas.

3.2.7. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é um método de análise que permite a medição do fluxo de energia calorífica associado a transições de fases e/ou reações químicas, em função da temperatura.

O equipamento utilizado para esta análise foi um *Diamond DSC* da *Perkin Elmer*® existente nas instalações do CeNTI. Este equipamento é do tipo *power compensation*, caracterizado pelo esquema representativo apresentado na Figura 6.

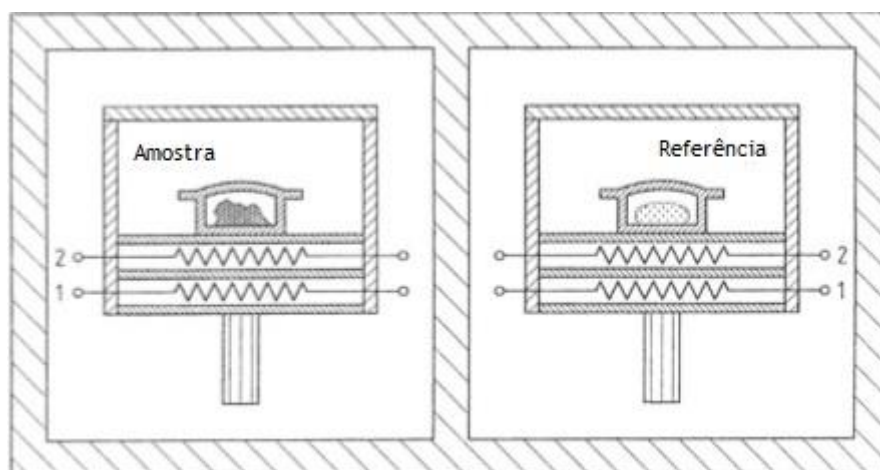


Figura 6. Esquema representativo de um *power compensation* DSC, com indicação da resistência de aquecimento (1), e do sensor de Temperatura (2), adaptado de (Hohne & Hemminger, 2003).

Um *Power Compensation* DSC é constituído por duas plataformas - uma para colocação da amostra a analisar e outra para um material de referência. O material de referência deve ser química e termicamente inerte, tendo sido neste caso utilizado uma cápsula de alumínio vazia idêntica à utilizada para colocação da amostra. Na parte inferior de cada uma destas plataformas existe uma resistência de aquecimento e um sensor de temperatura. Perante a aplicação de uma corrente às duas resistências, a temperatura aumenta proporcionalmente com a velocidade de aquecimento definida. A diferença de potência necessária para manter as duas plataformas, à mesma temperatura, pode ser positiva ou negativa, associando as diferenças observadas a fenómenos endo ou exotérmicos, respetivamente. Os fenómenos endotérmicos observados, quando associados à fusão do material, permitem calcular a sua entalpia de fusão.

No sentido de obter o grau de cristalinidade das fibras de PVDF efetuou-se uma análise de DSC, tendo em consideração o maior estiramento obtido. Efetuaram-se vários ensaios entre os intervalos de temperatura 100 °C e 200 °C, a uma velocidade de varrimento de 20 °C/min. O programa de temperaturas definido teve como base a norma de ensaio ISO 11357-3_1997 - *Plastics Differential scanning calorimetry (DSC) - Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization*, que sugere a realização de dois períodos de aquecimento. O primeiro para eliminação da história térmica do material, associada por exemplo às suas condições de processamento, e o segundo para cálculo da entalpia e temperatura de fusão.

O cálculo do grau de cristalinidade (ΔX_c) pode ser assim efetuado com recurso à equação 5, onde ΔH_f é a entalpia de fusão do polímero analisado e $\Delta H_{f100\%}$ a entalpia de fusão de referência para o polímero 100 % cristalino.

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100\%}} \times 100\% \quad (5)$$

Para amostras que contém a fase α e β a equação 5 têm que ser reescrita da seguinte forma:

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H_f}{x\Delta H_\alpha + y\Delta H_\beta} \quad (6)$$

Onde o x e o y indicam a quantidade de fase α e β , respetivamente, que contém o material e o ΔH_α , 93,07 J/g, e o ΔH_β , 103,4 J/g, representam a entalpia de fusão para uma amostra 100 % cristalina na fase α e β , respetivamente (Gomes, Nunes, Sencadas, & Lanceros-Mendez, 2010).

3.2.8. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Obtiveram-se os espectros de infravermelho a partir de três equipamentos distintos. Estas análises efetuaram-se num espectrómetro FTIR, *Perkin-Elmer 100*, que se encontra nas instalações do CeNTI, equipado com um acessório de ATR universal (refletância total atenuada), com um cristal de diamante. Realizaram-se 16 ciclos de varrimento, entre os números de onda 650 e 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} . Utilizou-se também o equipamento *Nicolet 510P FT-IR Spectrometer*, onde o varrimento variou entre os 650 cm^{-1} e os 4000 cm^{-1} , e se utilizaram 128 ciclos com uma resolução de 4 cm^{-1} . Por fim, recorreu-se ao uso do equipamento BOMEM, MB-Series, onde o varrimento variou entre os 600 cm^{-1} e os 4000 cm^{-1} , e foram utilizados 16 ciclos com uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.9. Caracterização mecânica

Os ensaios mecânicos às fibras realizaram-se nas instalações do CITEVE, tendo sido para tal utilizado o equipamento *Textechno Statimat M Equipament*. Para cada fibra analisaram-se 5 amostras com um comprimento médio de 100 mm, a uma velocidade de alongamento de 100 mm/min e uma célula de carga de 10 N. Relativamente à caracterização mecânica tornou-se necessário calcular o título, isto é, a designação da fibra que relaciona o peso e o comprimento da fibra. Este pode ter duas unidades o denier, peso em gramas por 9000 metros e o tex, peso em gramas por 1000 metros de fibra. A unidade de medida utilizada na presente dissertação é o dtex que corresponde ao peso em gramas por 10 000 metros de fibra. Foram medidos e pesados 100 cm, cinco vezes, de cada amostra para a obtenção da massa linear, para o posterior cálculo do título.

Os parâmetros obtidos nesta caracterização com maior relevo são a tenacidade que indica a resistência à tração de um fio por unidade de massa linear. Esta representa a razão entre o valor médio da força de rutura em cN, centinewton, e o título da fibra dtex. O alongamento máximo é a deformação máxima que o polímero pode suportar antes do ponto de rutura.

3.2.10. Caracterização elétrica

Para a caracterização elétrica das fibras foi calculada a resistência elétrica, R , que representa uma grandeza física, onde se traduz a dificuldade ou facilidade dos portadores de carga quando atravessam de um ponto para o outro, num determinado material e quando sujeitos à ação de um campo elétrico. Esta mesma grandeza depende do material constituinte da amostra e das suas respectivas dimensões.

No sentido de obter o seu cálculo torna-se necessário aplicar uma diferença de potencial, V , entre dois pontos da amostra e medir a corrente elétrica, I , que passa entre os mesmos. A resistência é calculada através da equação 7, conhecida como a lei de Ohm.

$$R = \frac{V}{I} \quad (7)$$

A equação 7 fundamenta que a corrente elétrica, I , varia linearmente com a tensão, V , aplicada, sendo a resistência elétrica a constante de proporcionalidade das duas grandezas. Para situações em que esta condição se verifica é possível afirmar que o material é um condutor ohmico.

No cálculo da resistência da fibra utilizou-se o método de duas pontas, voltagem constante. Através deste método colocam-se 2 elétrodos na amostra a uma distância de 1 cm, sendo conectados em série, a uma fonte de tensão e a um amperímetro, que se encontram no mesmo equipamento Picoamperímetro/fonte de tensão *Keithley 6487*. Nesta montagem os valores de tensão aplicada encontram-se pré-definidos e são obtidos valores para a corrente no circuito. A fonte de tensão apresenta um limite máximo de 500 V, uma precisão máxima de 0,01 V e o amperímetro tem uma resolução máxima na ordem dos fentoampères (fA). A partir da utilização deste método torna-se viável a obtenção dos valores de corrente, em função da tensão aplicada. O *software* que fornece os valores denomina-se por *Labview*, onde o valor mínimo da medição rondou os -100 V e o valor máximo 100 V. É importante acrescentar que o incremento entre o valor de tensão aplicada inicial e o valor seguinte foi de 10 V, enquanto o tempo de amostragem/aquisição foi de 0,5 s.

Os ensaios foram efetuados numa gaiola de Faraday para blindagem eletromagnética da amostra e com um sistema preliminar de atenuação de vibrações/efeito triboelétrico. Realizaram-se cinco leituras de diferentes zonas da mesma fibra, sendo o valor da resistência resultado da média dos cinco ensaios.

4. Resultados e Discussão

4.1. Fibras de celulose

4.1.1. Dissolução e Processamento de Fibras

Tendo em consideração a vasta literatura e os conhecimentos adquiridos relativamente ao método de dissolução de celulose, prepararam-se diversas soluções, as quais diferiam pelos valores de concentração de celulose presentes em cada solução.

Na Tabela 3 encontram-se indicadas as respetivas concentrações iniciais e finais de celulose bem como os valores de água e NMMO utilizados.

Tabela 3. Concentrações das soluções preparadas de celulose

Ensaio	Início			Fim		
	Celulose (% m/m)	H ₂ O (% m/m)	NMMO (% m/m)	Celulose (% m/m)	H ₂ O (% m/m)	NMMO (% m/m)
1	2,0	49,0	49,0	3,5	18,8	77,7
2	4,0	48,0	48,0	6,3	18,5	75,2
3	4,0	48,0	48,0	6,0	18,0	76,0
4	3,0	48,5	48,5	5,2	14,8	80,0
5	3,0	48,5	48,5	5,0	15,4	79,6
6	4,0	48,0	48,0	6,7	13,1	80,2
7	6,0	47,0	47,0	10,1	11,1	78,8
8	5,0	47,5	47,5	8,3	13,1	78,6

Na Tabela 4 são apresentadas as condições de dissolução utilizadas na preparação das soluções com recurso ao evaporador rotativo, e respetivas percentagens iniciais e finais de celulose. As condições utilizadas no evaporador rotativo como já foi referido, começaram a uma temperatura de 80 °C a uma pressão de 300 mbar e acabaram uma temperatura de 115 °C a uma pressão de 45 mbar.

Tabela 4. Condições da etapa de dissolução da celulose

	Ensaio	Celulose inicial (% m/m)	Utilização de Agente Ativador	Tempo dissolução (h)	Celulose final (% m/m)
Sem ativador	1	2,0	Não	3,5	3,5
	2	4,0	Não	4,0	6,3
	3	4,0	Não	4,0	6,0
	4	3,0	Não	12,0	5,2
Com ativador	5	3,0	Sim	5,0	5,0
	6	4,0	Sim	4,5	6,7
	7	6,0	Sim	5,0	10,1
	8	5,0	Sim	5,0	8,3

Ao longo da etapa de dissolução debateu-se com o problema do tempo desta ser demasiado elevado, devido à necessidade de diminuir a percentagem de água na solução. Para isso a partir do ensaio 5 utilizou-se um agente ativador para diminuir esse tempo. A presença deste agente, PEG 2000, permite o inchar da celulose ao melhorar a interação desta com a água existente no solvente o que aumenta a eficácia da etapa do inchamento e conseqüentemente diminui o tempo da dissolução. Verificou-se então que o agente ativador diminui o tempo de dissolução sendo este bastante eficaz. Estas soluções foram sendo preparadas no decorrer do trabalho e a pertinência da sua preparação foi sendo ajustada com o decorrer dos ensaios de produção de fibras e respetivos resultados e observações dos mesmos.

Relativamente à etapa de processamento utilizou-se o método *gel spinning*, a fieira utilizada tinha 30 orifícios com 0,15 mm de diâmetro e uma razão entre o comprimento e diâmetro dos orifícios (L/D) equivalente a 2. As condições de processamento de fibras, como temperatura, pressão e a indicação se foi possível processar a solução ou não, encontram-se na Tabela 4.

Tabela 5. Condições de processamento de fibras de celulose

Ensaio	Celulose inicial (% m/m)	Celulose final (% m/m)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Processamento <i>gel spinning</i>
1	2,0	3,5	6	40	Não
2	4,0	6,3	6	80	Não
3	4,0	6,0	6	80	Não
4	3,0	5,2	6	100	Não
5	3,0	5,0	7	90	Não
6	4,0	6,7	7	90	Sim
7	6,0	10,1	7	100	Não
8	5,0	8,3	7	90	Sim

Durante o processamento das fibras verificou-se que, utilizando a solução de 2 % de celulose inicial o material apresentava-se com uma fluidez tal que havia uma acumulação e gotejamento de material à saída da fieira ao invés de saírem filamentos individualizados, mesmo com a diminuição da temperatura para os 40 °C a solução mostrou-se sempre demasiado fluída não sendo assim possível o estiramento e bobinagem do fio. A elevada concentração de solvente, nomeadamente água, poderá estar na origem desta instabilidade verificada à saída da fieira.

Com base no verificado no primeiro ensaio, foi preparada uma nova solução com um aumento da concentração de celulose para 4 %, e, com o objetivo de verificar a existência de erros associados ao procedimento de preparação das soluções e reproduzir o procedimento, foram realizados dois ensaios (2 e 3). Na tentativa de reproduzir os ensaios não é possível obter duas percentagens finais de celulose iguais, porque o método utilizado não é rigoroso, nem tão bem estudado para saber o tempo de dissolução necessário para atingir uma determinada percentagem. No processamento dos ensaios 2 e 3 verificou-se a necessidade do aumento da temperatura do *dope container* visto que a solução era mais viscosa e constatou-se que os filamentos, se juntavam à saída da fieira. De acordo com a literatura, a percentagem ideal de água na fase final da solução deve centrar-se entre os 5 % e os 15 % (Patente N° US7459015 B2, 2008). Tendo em consideração esta informação é possível concluir que a elevada percentagem de água, nas soluções finais, (ensaios 2 e 3) contribuíram para os problemas de estiramento e bobinagem.

Com o objetivo de perceber se uma concentração de 4 % de celulose inicial era demasiada elevada para se conseguir dissolver, efetuou-se um ensaio com uma concentração de celulose de 3 % (ensaio 4). Esta solução só passou para etapa de processamento quando atingiu uma percentagem de água de acordo com os valores da literatura, tendo-se no entanto constatado que o tempo de dissolução para que tal acontecesse foi de 12 horas, o que promoveu o aparecimento de uma cor castanho-escuro que sugere degradação da solução. Durante o processamento a temperatura utilizada foi

mais elevada que nos outros ensaios pois esta era mais viscosa. À saída da fieira já não havia gotejamento da solução mas os filamentos eram demasiado frágeis e partiam-se facilmente aquando da tentativa de os arrastar até aos rolos. O problema da solução tanto poderia ser da degradação como da baixa concentração de celulose. Com o objetivo de ultrapassar o problema da degradação e tendo em conta a limitação do tempo de dissolução foi utilizado o agente ativador PEG 2000, e realizou-se o ensaio 5 com as mesmas concentrações iniciais. Com o este ativador o tempo de dissolução baixou para 4 horas e a solução não apresentava uma cor castanha tão forte. Como as concentrações de celulose e de água eram razoáveis decidiu-se processar a solução para esta não degradar. Com o objetivo de perceber a melhor temperatura de processamento diminuiu-se esta para 90 °C mas mesmo assim os filamentos continuavam a aparentar uma elevada fragilidade.

Com a informação de que era possível dissolver a celulose em menos tempo, decidiu-se aumentar o valor da concentração inicial de celulose para 4 %. Ao incrementar o valor da concentração inicial, no ensaio 6, tornou-se possível processar este material, ou seja, concluir todas as etapas do processo de fiação, desde a fieira até à bobine, passando pelos rolos e banhos de lavagem. No entanto quando a fibra alcançou a bobine, a solução que se encontrava no reservatório terminou, impossibilitando variar outros parâmetros no mesmo ensaio como o estiramento, sendo estes um dos aspetos a aperfeiçoar no que respeita a possíveis futuras adaptações ao equipamento.

Contudo, apesar de ter sido possível o processamento da solução com massa inicial de 4 %, foi possível verificar que as fibras ao longo do processo se apresentavam demasiado frágeis. Uma possível causa para essa fragilidade poderá resultar do facto de a concentração de celulose na solução final ser inferior a 7 %, visto que tendo em ponderação os aspetos retidos na literatura, a percentagem de celulose final na solução serem na sua maioria acima de 7 %.

Tendo em consideração o observado nos ensaios anteriores, optou-se pelo aumento da concentração inicial de celulose, no ensaio 7, para os 6 %, porém durante o processo de dissolução, verificou-se que a solução se apresentava com uma viscosidade de tal forma elevada que dificultou o seu vazamento do balão de preparação da solução para o *dope container* do equipamento de fiação, agravado pelo facto de durante este procedimento a temperatura baixar e fazer com que a solução se tornasse gradualmente ainda mais viscosa, impossibilitando assim ter quantidade suficiente de solução que permitisse realizar um ensaio de fiação.

Tendo em conta as anotações anteriores, optou-se por, no ensaio 8, se preparar uma solução com uma percentagem inicial de 5 % de celulose. Durante a preparação da solução observou-se que a viscosidade também se apresentava elevada, havendo a mesma dificuldade verificada com a solução anterior, embora neste caso em específico tenha sido possível vazar material suficiente para o *dope container*, permitindo realizar um ensaio de fiação. Durante este ensaio os filamentos aparentavam ser mais resistentes quando comparados ao ensaio 6, foi também possível que estes

aguentassem até à bobine mas o mesmo problema ocorreu devido ao volume de solução no *dope container* ser demasiado pequeno sendo impossível estirar a fibra.

De forma a compreender e analisar os valores das viscosidades das soluções envolvidas neste processo, tentou-se, por viscosimetria rotacional, efetuar medições mas devido às elevadas viscosidades das soluções, não foi possível vazar material, para um recipiente de medição, com quantidade mínima suficiente que garantisse uma leitura correta destes valores, não havendo por isso registo desta propriedade.

Além das dificuldades observadas durante a preparação das soluções, foram também verificadas limitações a nível do processo de fiação que condicionaram a obtenção de fibras por este método.

Salientam-se:

- A pressão máxima ser de apenas 8 bar o que, para as soluções com viscosidade mais elevada, não se revelou suficiente de forma a garantir um caudal constante e um processo estável;
- O volume do *dope container* ser de apenas 50 ml, tornando os ensaios limitados a nível de tempo, e impossibilitando desse modo a realização de ajustes que pudessem melhorar a estabilidade do processo;
- As fieiras disponíveis terem todas 30 orifícios, limitando as opções e não sendo possível ajustar o número de filamentos, de acordo com a viscosidade da solução;
- A impossibilidade de fixar a fibra nos rolos de estiramentos, visto que esta apenas deslizava pelos rolos, sendo assim o estiramento pouco eficiente;
- O facto de existirem diferenças de temperatura entre a fieira e o resto do *dope container*, devido à manta de aquecimento não ter o comprimento suficiente para manter o *dope container* todo à mesma temperatura.

4.1.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Durante a etapa de dissolução, com o intuito de averiguar se não se estava a evaporar NMMO, foi realizada uma análise por FTIR-ATR aos destilados recolhidos no ensaio 3. Na Figura 7 são apresentados 4 espectros de FTIR-ATR, comparando o espectro do destilado com o do NMMO, da celulose e da água.

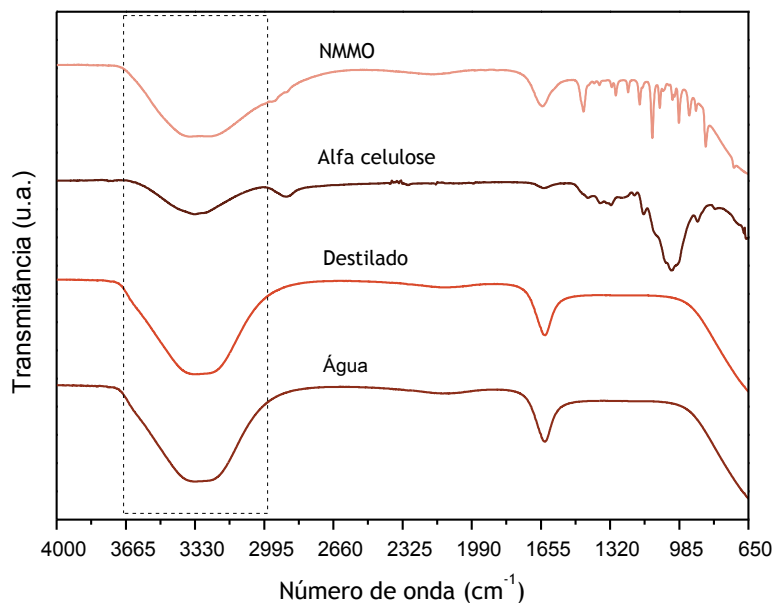


Figura 7. Espectros de FTIR-ATR, do NMMO, alfa celulose, água e do destilado.

Ao observar o espectro do NMMO é possível verificar que este é caracterizado por apresentar uma banda em comum, com o da água e o do destilado, entre os números de onda 3665 cm^{-1} e 2995 cm^{-1} , que pode ser relativa à vibração de alongamento de O-H, uma vez que este solvente é 50 % aquoso. Contudo, no espectro do destilado não aparecem mais bandas em comum com o NMMO, nem com o da α -celulose, sendo este idêntico ao espectro da água. Assim pode concluir-se que, na etapa de dissolução, as temperaturas e pressões utilizadas são apropriadas, não havendo destilação de solvente nem de polímero.

No sentido de determinar o tempo de remoção de solvente nas fibras obtidas no ensaio 6 por *gel spinning* estas foram caracterizadas por FTIR-ATR. Foram assim analisadas quatro fibras, uma obtida imediatamente a seguir à passagem pelo banho de coagulação, durante o processamento das fibras, e cada uma das restantes 3 fibras foram adicionalmente colocadas imersas em água por 1, 2 e 3 horas respetivamente.

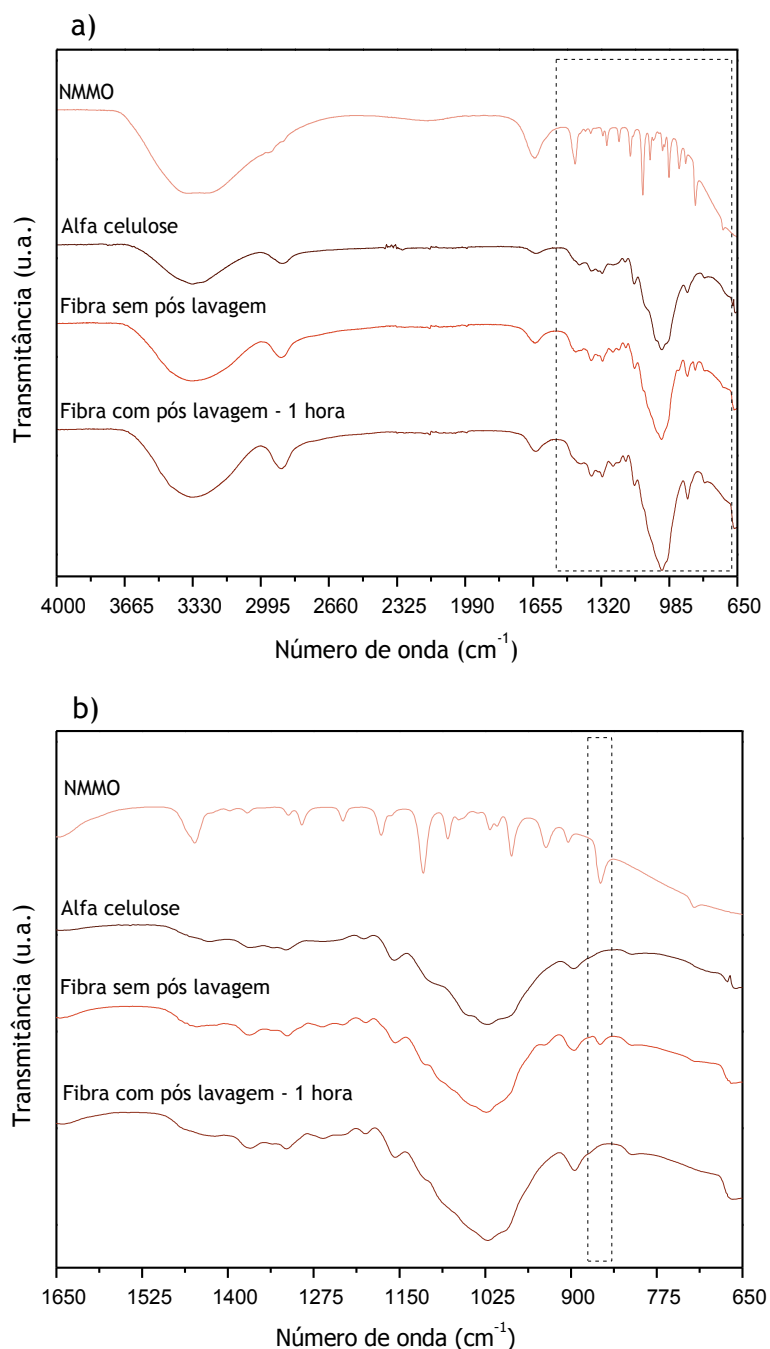


Figura 8. Espectros de FTIR-ATR das fibras de celulose, NMMO e α -celulose. a) Espectro com toda a gama de valores obtidos b) Espectro ampliado entre os 1650 cm⁻¹ e 650 cm⁻¹.

Pela análise dos espectros é possível verificar que somente na fibra sem lavagem é que existe um pico coincidente com o solvente NMMO, com o número de onda de 857 cm⁻¹. Esta banda de absorção pode ser característica da vibração de alongamento C-N que não se apresenta no espectro da celulose.

Dado que para uma hora de imersão da fibra em água não se verificou qualquer pico correspondente ao NMMO, pode-se dizer que uma hora é suficiente para remoção do solvente. A apresentação dos espectros realizados às fibras mergulhadas em água por 2 e 3 horas encontra-se no Anexo A.

Com o intuito de conhecer o menor tempo de lavagem possível, e calcular a velocidade mínima a que o processo de fiação deverá estar para que a fibra chegue à bobine sem solvente, analisou-se uma fibra processada com passagem pelo banho de coagulação e pelos dois banhos adicionais existentes no equipamento. Analisaram-se ainda 3 fibras imersas em água por 10, 20 e 30 min após a passagem pelos banhos e bobinagem.

Na Figura 9 é apresentado o resultado da análise de FTIR-ATR bem como a ampliação da escala entre os comprimentos de onda 1650 cm^{-1} e 650 cm^{-1} dos espectros obtidos.

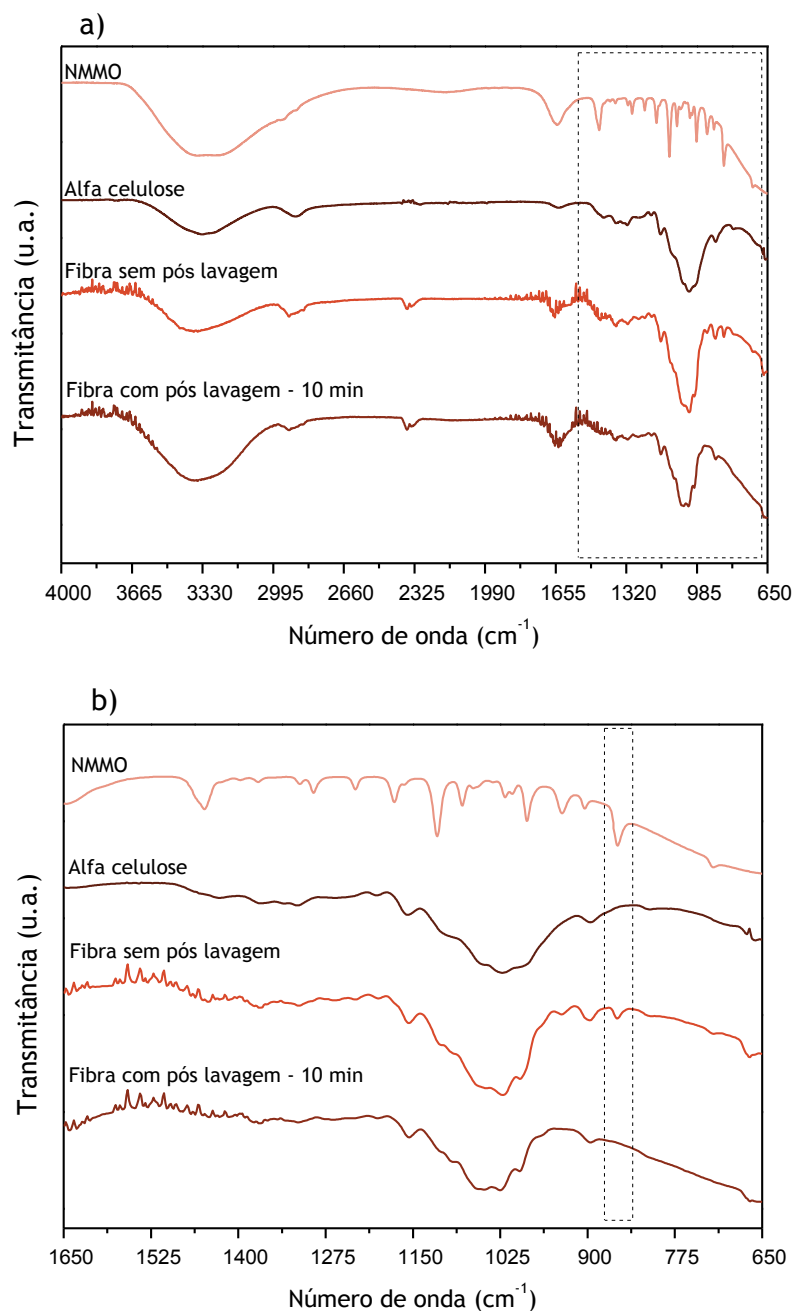


Figura 9. Espectros de FTIR-ATR das fibras de celulose, NMMO e α -celulose. a) Espectro com toda a gama de valores obtidos b) Espectro ampliado entre os 1650 cm^{-1} e 650 cm^{-1} .

É possível verificar que a fibra sem lavagem adicional ao processamento contém, o mesmo pico de absorção que se encontrava presente na Figura 8 o que significa a presença de resíduos de solvente. Por sua vez, o espectro da fibra com 10 minutos de lavagem não aparenta a existência de qualquer pico coincidente com o espectro do solvente, sendo assim possível concluir que 10 minutos de lavagem são suficientes para verificar a ausência de solvente na fibra. A apresentação dos espectros realizados às fibras mergulhadas em água por 20 e 30 min encontra-se em anexo (Anexo A).

Deste modo, ao considerar-se o tempo de dez minutos, como o mínimo considerável para a duração de lavagem necessário, torna-se exequível calcular a velocidade máxima á qual o último rolo de estiramento do equipamento de processamento de fibras pode estar, contribuindo para que no final do processo, estas já sejam bobinadas totalmente limpas.

Tendo em consideração que o comprimento dos dois banhos de lavagem existentes no equipamento de processamento tem um valor de 1090 mm, individualmente, a velocidade máxima do último rolo pode rondar os 0,22 m/min, implicando deste modo que as velocidades dos rolos anteriores se apresentem mais baixas caso sejam dadas razões de estiramento. Este valor de velocidade é demasiado baixo para o processamento, sendo uma alternativa efetuar mais testes mas com tempos menores de lavagem, tal não foi possível devido a razões de indisponibilidade de equipamento.

4.2. Fibras de PVDF

4.2.1. Dissolução de PVDF e Processamento de fibras

As soluções de PVDF foram preparadas utilizando como solventes DMF e DMAc.

Inicialmente utilizou-se DMF para dissolver o PVDF e iniciaram-se as dissoluções com uma concentração de 20 % elevando-se até ao máximo de 27,5 %.

Com o propósito de compreender as diferenças existentes entre os solventes utilizados na literatura, utilizou-se DMAc, mas apenas na maior concentração de PVDF conseguida com DMF. As diferenças obtidas apenas se destacam com o estudo da caracterização das fibras obtidas no processamento.

Foram assim produzidas soluções com várias razões de solvente/soluto e testadas a nível do processamento de fibras por *gel-spinning*.

Na Tabela 6 encontram-se as condições dos ensaios efetuados para as diferentes soluções durante o processamento das fibras.

Tabela 6. Concentração da solução e condições de processamento de fibra

Solvente	PVDF (%)	Temperatura (°C)	Fieira: \varnothing (mm)	Pressão (bar)
DMF	20,0	25	0,15	1
	25,0	30	0,15	1
	27,5	30	0.15	1
DMAc	27,5	30	0,15	1,5

Inicialmente utilizou-se o solvente DMF para a dissolução do PVDF e iniciaram-se as dissoluções com uma concentração, mais baixa elevando-se até ao máximo de 27,5 %. Durante o ensaio de *gel spinning* estudou-se, inicialmente, o estiramento máximo que os filamentos suportavam. Sendo que a razão de estiramento é determinada pela razão entre as velocidades do último e primeiro rolo de estiramento. Foram retiradas amostras de fibras com diferentes razões para as diferentes soluções processadas, que se encontram identificados na Tabela 7.

Tabela 7. Razões máximas obtidas no processamento de fibras de PVDF

PVDF (%)	DMF			DMAc
	20,0	25,0	27,5	27,5
Razão de estiramento	3,7	3,0	2,5	1,0
	4,2	3,5	3,0	1,5
	4,7	4,0	3,5	2,0
	-	4,5	4,0	2,5

Posteriormente ao armazenamento das fibras nas bobines, as mesmas foram mergulhadas em água por 24 horas, com o intuito de remover todo o solvente do seu interior.

4.2.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

As análises de FTIR-ATR efetuadas às fibras de PVDF obtidas permitiram verificar, a existência ou não de solvente na fibra, se os tempos de lavagem aos quais estas foram submetidas eram suficientes. Permitiu ainda identificar as fases de PVDF α e β .

No que respeita aos tempos de lavagem analisaram-se, para a concentração de 20 % de PVDF, dois tipos de fibras, fibras com apenas a lavagem do banho de coagulação e dois banhos de lavagem, denominada de “fibra sem lavagem” na figura, e as fibras com 1 dia de lavagem, que se intitulam por “fibras com lavagem”. De forma a fazer uma análise comparativa na Figura 10 são também apresentados os espectros de FTIR de DMF e de FTIR-ATR PVDF.

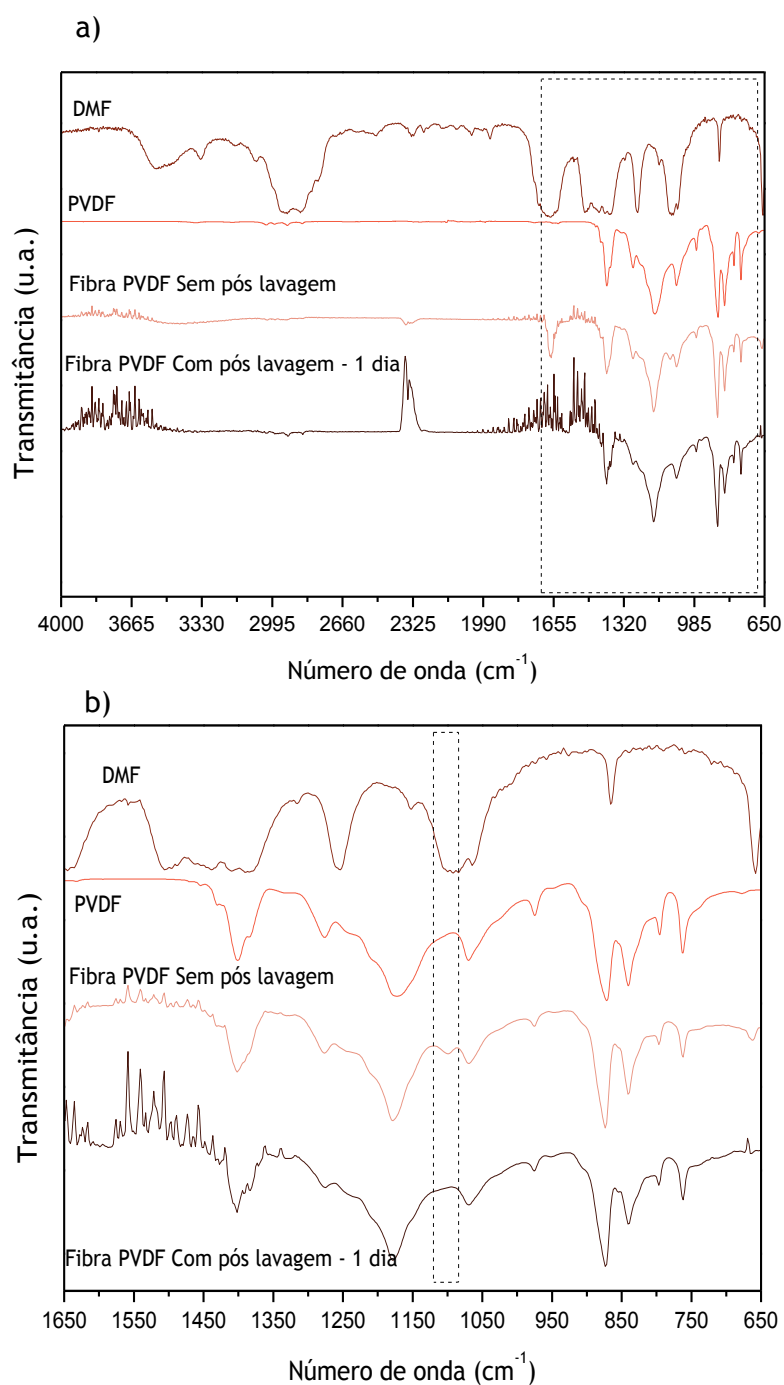


Figura 10. Espectros de FTIR-ATR das fibras de PVDF e de PVDF, espectros de FTIR de DMF. a) Espectro com toda a gama de valores obtidos b) Espectro ampliado entre os 1650 e 650 cm^{-1}

Pela análise do espectro pode-se verificar que as fibras sem lavagem apresentam um pico característico de DMF, em comum para o valor de comprimento de onda de 1100 cm^{-1} , que não se verifica no espectro de PVDF nem na fibra com lavagem.

Esta banda de absorção pode ser característica da vibração de alongamento C-N, existente na molécula de DMF, que não existe no polímero PVDF.

Um dos estudos essenciais às fibras de PVDF passa pela identificação da presença da fase β , nas fibras, sendo esta a fase ferroelétrica é de todo o interesse a sua existência em fibras que poderão ter potencial de aplicações como sensores. Na Figura 11 encontra-se o espectro das fibras e do polímero PVDF analisados por FTIR-ATR, em que os picos representam as fases α e β , respetivamente, encontrando-se devidamente evidenciados.

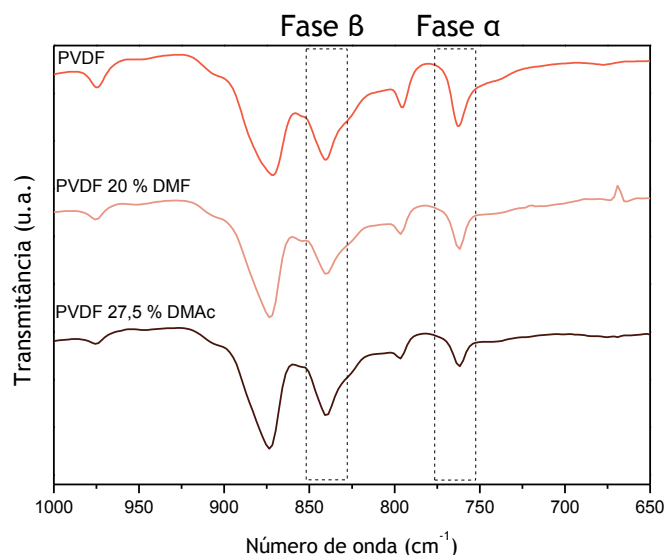


Figura 11. Espectro das fibras de PVDF e do polímero PVDF com as fases α e β evidenciadas.

A partir da comparação de espectros encontrados na literatura, torna-se possível a confirmação da existência das fases α e β , nas fibras processadas no desenvolvimento deste estudo. Os valores dos números de onda característicos destas fases são 840 cm⁻¹ para a fase β e 763 cm⁻¹ para a fase α (Gomes, Nunes, Sencadas, & Lanceros-Mendez, 2010).

4.2.3. Calorimetria diferencial de varrimento

Uma das grandes vantagens inerentes ao processamento de fibras de PVDF, através do método de *gel spinning*, passa pelo aumento da percentagem da fase β e, conseqüentemente, um incremento do efeito piezo. De acordo com um dos estudos de maior relevância para a caracterização da fibra, o grau de cristalinidade, revela que para o caso do PVDF é calculado em função da equação 6. Para tal é necessário conhecer a entalpia de cristalização, ΔH_c , que se obtém através de ensaios efetuados no DSC. Os valores da entalpia encontram-se descritos na Tabela 8, são resultado do segundo aquecimento das amostras, analisadas por DSC. A representação das curvas do fluxo de calor em função da temperatura, bem como os valores da temperatura de fusão encontram-se em anexo (Anexo B).

Tabela 8. Valores de entalpia de cristalização obtidos por DSC

PVDF (%)	Solvente	Razão de estiramento	ΔH_c (J/g)
20,0	DMF	4,7	9,2
25,0		4,5	12,3
27,5		2,5	57,8
27,5		4,0	53,1
27,5	DMAc	2,5	54,8

Pela análise dos dados é possível verificar que o teor de PVDF está diretamente relacionado com a entalpia de cristalização, o que seria de esperar já que a quantidade de material existente na fibra final será tanto maior quanto maior for a concentração de PVDF e conseqüentemente a entalpia de cristalização será maior.

Para o cálculo do grau de cristalinidade (equação 6) é necessário conhecer a quantidade presente em cada fase. Para tal, utilizou-se a equação 8, que nos indica a fração relativa da fase β , $F(\beta)$, onde X_β e X_α representam a quantidade de fase β e α existente na amostra.

$$F(\beta) = \frac{X_\beta}{X_\alpha + X_\beta} = \frac{A_\beta}{\left(\frac{K_\beta}{K_\alpha}\right)A_\alpha + A_\beta} \quad (8)$$

Na equação 8, A_α e A_β representam as absorvâncias nos comprimentos de onda de 763 e 840 cm^{-1} , característicos das fases α e β , respectivamente, sendo calculados a partir da equação 8. K_α e o K_β correspondem ao coeficiente de absorção do respectivo comprimento de onda, em que $K_\alpha=6,1 \times 10^4 \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ $K_\beta=7,7 \times 10^4 \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Gomes, Nunes, Sencadas, & Lanceros-Mendez, 2010).

$$A_{\alpha,\beta} = \log \left(\frac{I_{\alpha,\beta}^0}{I_{\alpha,\beta}} \right) \quad (9)$$

Na equação 9, a letra I^0 e I correspondem à intensidade de radiação incidente e transmitida, respectivamente. Para os cálculos das absorvâncias admitiu-se que a intensidade de radiação incidente era 100 %. Os valores de I_α e I_β , foram identificados a partir do espectro de FTIR-ATR, presente na Figura 11, correspondendo aos respectivos aos números de onda de 763 e 840 cm^{-1} .

A percentagem de fase β e α existentes nas fibras de PVDF 27,5 % em DMAc e PVDF 20 % em DMF encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9. Grau de cristalinidade, percentagem de fase α e β e transmitância

PVDF (%)	Solvente	Razão	ΔH_c (J/g)	ΔX_c (%)	A_α (%)	A_β (%)	X_β (%)	X_α (%)
27,5	DMAc	2,5	54,8	54,24	0,078	0,249	71,7	19,8
20,0	DMF	4,7	9,2	9,28	0,119	0,214	58,8	41,2

Uma das grandes vantagens na utilização do *gel spinning* no processamento de fibras centra-se na facilidade de obtenção de fase β sem ser preciso uma etapa adicional de estiramento com temperatura tal como verificado nas fibras obtidas por *melt spinning*.

Os valores da fração relativa da fase β , encontrados na literatura encontram-se entre os 67 % nos filmes obtidos a partir de soluções por Jian Y. et al , nos estudos por Gomes J. et al, foi de cerca de 80 % (Jiang, et al., 2007; Gomes, Nunes, Sencadas, & Lanceros-Mendez, 2010). Comparando com os valores na literatura verifica-se que os valores que se encontram na tabela são bastante aceitáveis visto que não tiveram uma etapa adicional, sendo o único estiramento obtido durante o processamento e sendo na forma de fibras e não em filmes.

Apesar de só ser possível calcular o grau de cristalinidade de duas amostras de fibras verifica-se que com o aumento de razão de estiramento o grau de cristalinidade diminui isto pode ser devido ao aumento da deformação mecânica como é concluído por Sencadas (Sencadas, V., 2005).

O facto de apenas se terem calculado os valores das frações relativas das fases de PVDF para duas fibras processadas a partir de solventes e percentagens diferentes prende-se sobretudo com a limitada disponibilidade de equipamentos de FTIR no decorrer do tempo disponível para realização de um estudo que envolvesse tanto influência do tipo de solvente como da concentração de PVDF na obtenção das respetivas fases.

4.2.4. Caracterização mecânica

No sentido de calcular a tenacidade tornou-se crucial determinar a massa linear de cada uma das fibras. Os valores para o cálculo do título encontram-se listados na Tabela 10.

Todas as fibras obtidas foram caracterizadas com exceção das fibras de PVDF 20 % com DMF, uma vez que se apresentavam demasiado frágeis para serem analisadas mecanicamente.

Tabela 10. Massa linear das fibras de PVDF

PVDF (%)	DMF				DMAc	
	25,0		27,5		27,5	
	Razão de estiramento	Título (dtex)	Razão de estiramento	Título (dtex)	Razão de estiramento	Título (dtex)
	3,0	1093	2,5	586	1,0	1018
	3,5	906	3,0	556	1,5	880
	4,0	917	3,5	571	2,0	749
	4,5	1263	4,0	486	2,5	659

Quanto maior o estiramento a que a fibra seja submetida, menor será a sua espessura, e portanto menor será a massa por comprimento. Tal, vem comprovar os resultados obtidos e que se encontram expostos na Tabela 10. Para quase todos os casos, com o aumento do estiramento, o título da fibra tende a diminuir. Naqueles em que isto não acontece, pode ser por existir um mau estiramento durante processamento, visto que o processo de estiramento do equipamento utilizado também tem limitações. Através dos títulos determinados, calcularam-se valores de tenacidade, em cN/dtex, e os valores de alongamento máximo, em %, das fibras de PVDF 27,5 % em DMAc, PVDF 27,5 % em DMF, PVDF 25 % em DMF. Estes são apresentados na Figura 12.

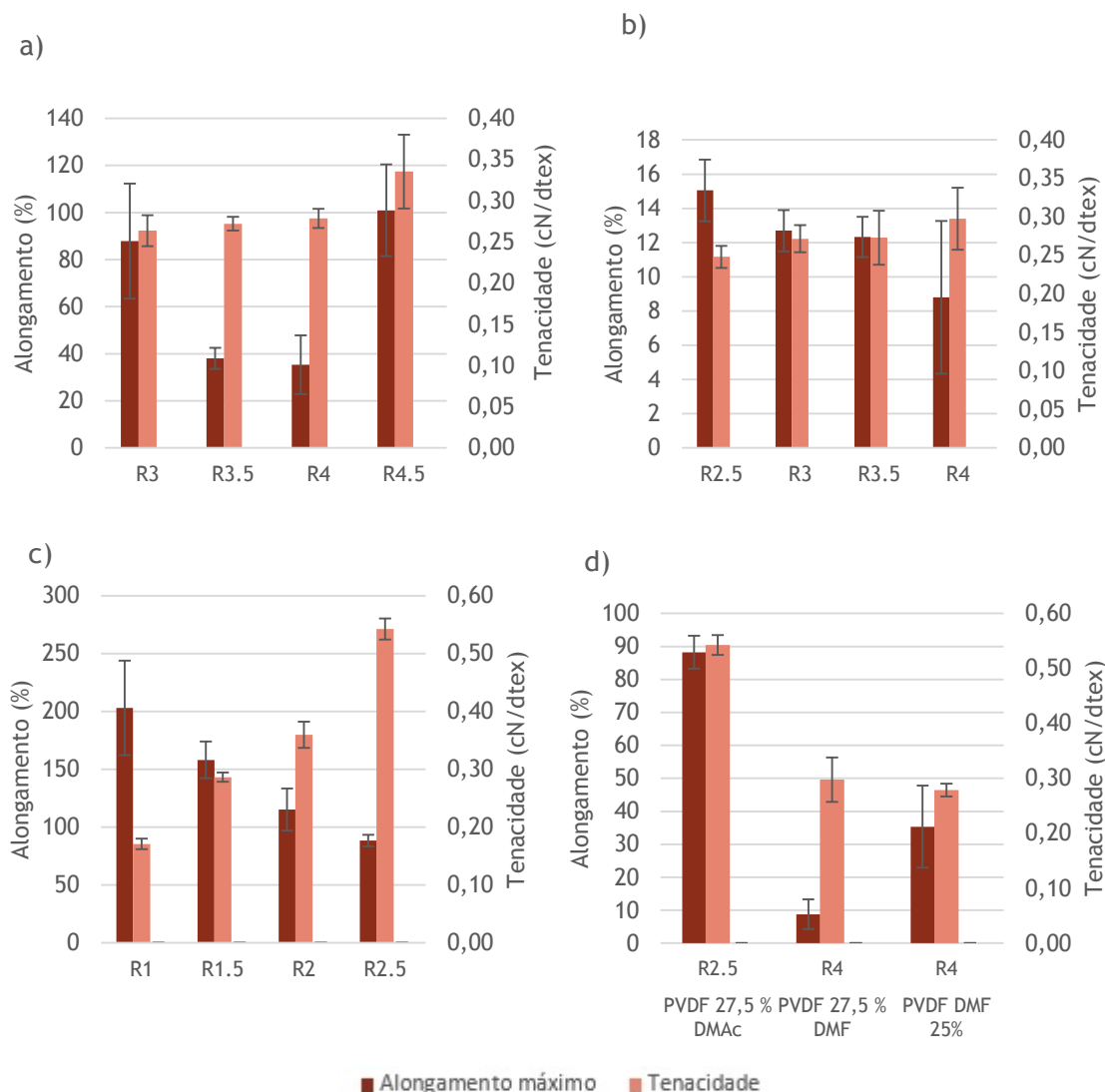


Figura 12. Caracterização mecânica das fibras de PVDF. a) PVDF 25 % DMF b) PVDF 27,5 % DMF c) PVDF 27,5 % DMAc d) Melhores resultados das três fibras

Com a análise da Figura 12 a), b) e c) verifica-se que, com o aumento do estiramento das fibras a tenacidade aumenta e o alongamento máximo diminui. Uma explicação para este facto centra-se no alinhamento das cadeias poliméricas da fibra, em que um estiramento mais elevado tenderá a um maior alinhamento das cadeias, e conseqüentemente tornam as fibras mais fortes, mas com menor alongamento. Com esta análise conclui-se que o melhor solvente, entre o DMF e o DMAc, é o DMAc, pois com este solvente e uma concentração de 27,5 % de PVDF obteve-se valores mais elevados de tenacidade e alongamento, isto faz com que esta solução seja o ponto de partida para a nova etapa do trabalho.

4.3. Dispersão de nanotubos de carbono e Processamento de fibras

A funcionalização das fibras de PVDF foi definida a partir da caracterização previamente efetuada, nomeadamente a partir da melhor solução obtida nos ensaios descritos no capítulo 4.2. Foi definida

a solução com as melhores características a que apresentou uma concentração, igual a 27,5 % de PVDF, dissolvido em DMAc. As fibras obtidas apresentavam a melhor tenacidade e a fração de fase β mais elevada.

Para tais ensaios utilizaram-se MWCNT, estando a descrição das concentrações e condições operatórias no processamento de fibras, registadas na Tabela 11.

Tabela 11. Valores de concentração de fibras de PVDF funcionalizadas com CNT

Ensaio	PVDF (%)	CNT (%)	Solvente	Temperatura (°C)	Fieira: ø(mm)	Pressão (bar)
1	27,5	0,5		30	0,3	2
2	35,0	0,5	DMAc	30	0,3	2
3	27,5	0,1		30	0,3	2

No primeiro ensaio não se tornou possível o processamento da solução, uma vez que à saída da fieira, os filamentos se apresentavam demasiado frágeis, partindo-se e, impossibilitando, desse modo a chegada aos rolos de estiramento. Tal, pode ser explicado por uma baixa concentração de PVDF na solução, uma viscosidade mais elevada da solução ou, porventura um má dispersão dos nanotubos de carbono, implicando assim a existência de aglomerados. Para que seja possível retirar alguma conclusão relativamente a este resultado, definiu-se o aumento da concentração da solução para 35 % de PVDF no sentido de verificar se o facto de haver mais material plástico na solução poderia contribuir para uma melhoria a nível do processo de fiação evitando as quebras originadas pela fragilidade provocada pela adição de CNT. Esta solução foi preparada apesar de não ter sido efetuado nenhum ensaio sem CNT, cuja percentagem fosse superior a 27,5 % de PVDF em DMAc, devido aos tempos de dissolução serem consideravelmente mais elevados para mais altas concentrações de PVDF.

Através do mesmo procedimento experimental e, mantendo a mesma concentração de MWCNT em relação à massa de PVDF, efetuou-se o ensaio 2. Esta solução apresentou o mesmo comportamento que a solução de 27,5 %, e portanto não se tornou exequível o seu processamento. O mesmo comportamento poderá estar relacionado com a elevada concentração de MWCNT associado a uma má dispersão, ao invés de residir na concentração de PVDF.

Com o intuito de verificar se com baixas concentrações de CNT seria possível realizar um ensaio de produção de fibras, procedeu-se à realização do ensaio 3, com uma concentração de 0,1 % de MWCNT. Com esta solução tornou-se possível o processamento, sendo obtidas fibras com razões de estiramento de 2 e de 1. Posteriormente, as mesmas fibras foram armazenadas e mergulhadas em água, por um período de 24 horas, no sentido de se remover todo o solvente, para depois serem secas e submetidas a uma caracterização mecânica e elétrica. Importa salientar que, apesar das

soluções do ensaio 1 e 2 não permitirem a obtenção de fibras, foi possível retirar filamentos, com o intuito de serem caracterizados, a nível elétrico.

Analisando os três ensaios de fiação e dissolução realizados é possível concluir que uma percentagem mais baixa de MWCNT, poderá contribuir para uma maior facilidade em dispersar os nanotubos de carbono, diminuindo assim a quantidade de aglomerados. Por sua vez, pode também implicar uma viscosidade mais elevada, devido à incorporação da dispersão de nanotubos na solução. Como tal, efetuaram-se análises à viscosidade da solução e uma análise microscópica, para avaliar a dispersão da solução.

4.3.1. Viscosimetria

Para compreender o efeito que a adição de MWCNT tinha nas viscosidades das soluções, foram efetuadas medições às diferentes soluções preparadas. Na Tabela 12 encontram-se os valores das viscosidades obtidas.

Tabela 12. Valores de viscosidade das soluções

Solvente	PVDF (%)	MWCNT (%)	Viscosidade (cP)	T(°C)
	27,5	-	13965	20,3
DMAc	27,5	0,1	18700	24,2
	27,5	0,5	28100	22,1

Verifica-se que com o aumento da concentração de CNT a viscosidade da solução aumenta. Este aumento explica a necessidade de usar uma fieira com um maior diâmetro no processamento das soluções com CNT, quando comparado com as soluções sem adição de CNT. Poderia ser feito um estudo com uma fieira com um diâmetro de orifícios mais elevado para concluir se a razão de a solução de 0,5 % de MWCNT não ser processada se deve à elevada viscosidade. Para a solução de 35 % de PVDF e 0,5 % de MWCNT não foi possível medir a sua viscosidade pois apresentava-se sólida à temperatura ambiente, o que poderia significar uma degradação da solução. Para saber se a solução se encontrava degradada efetuou-se uma dissolução de 35 % de PVDF em DMac sem a adição da dispersão de MWCNT e verificou-se que esta degradou podendo assim concluir que a solução de 35 % de PVDF em DMac com 0,5 % de MWCNT se encontrava degradada.

4.3.2. Microscopia ótica

Um dos problemas associados aos métodos de dispersão de CNT num solvente deve-se à existência de elevados tempos de sonicação, imprescindíveis para dispersar os CNT, sendo uma das suas consequências a sua possível destruição através da quebra da estrutura. Pretende-se, com o uso de ultrassons, descobrir a potência apropriada e o tempo necessário para que ocorra uma dispersão apropriada, sem a existência de quebras, por parte dos nanotubos.

No sentido de perceber a existência de uma boa dispersão e, para a comparação entre a utilização de 0,1 % e 0,5 % de MWCNT, analisaram-se as soluções através do microscópio ótico. Na Figura 13 são apresentadas as imagens, mais representativas, das soluções. Realizaram-se várias análises às mais diversas zonas das soluções, com o propósito de concluir se a dispersão poderia ser considerada como apropriada.

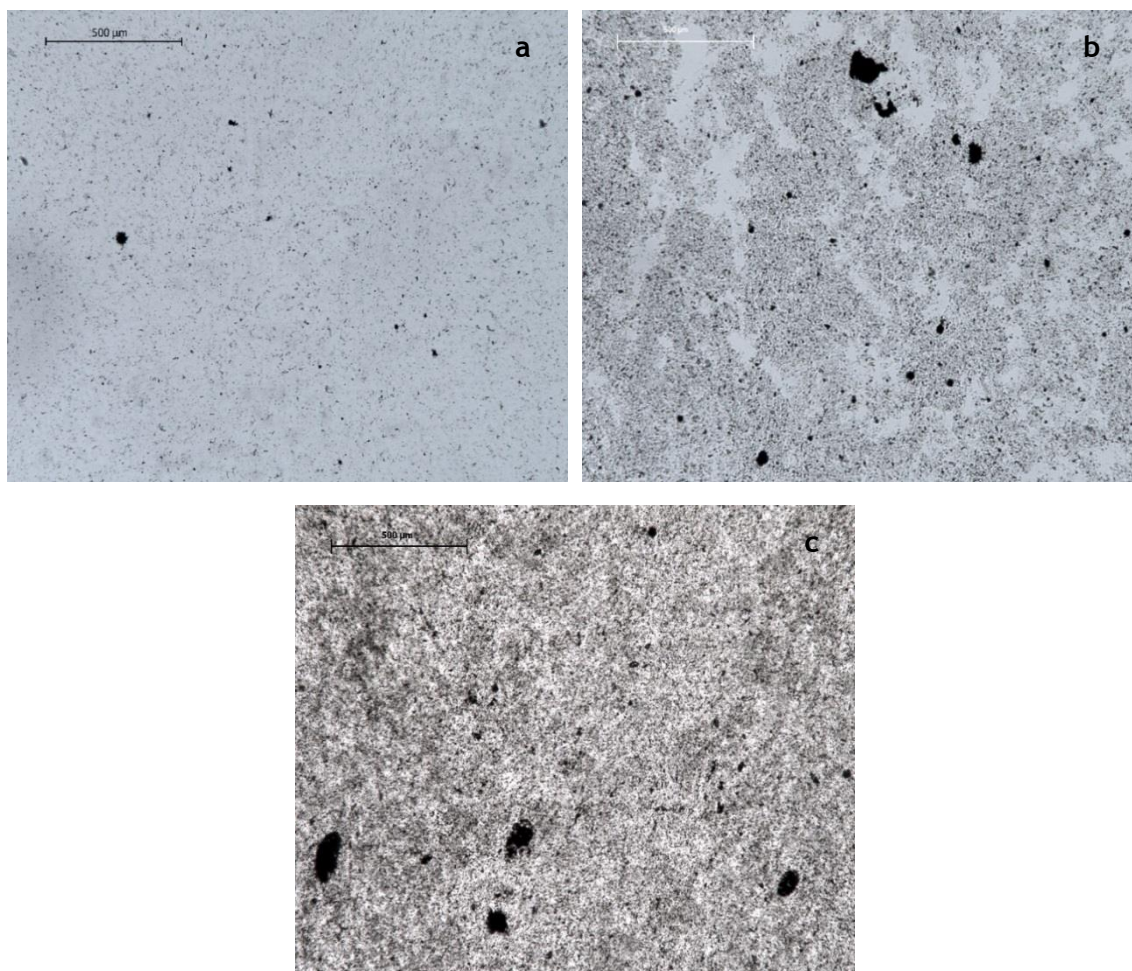


Figura 13. Análise microscópica com resolução 5 x de soluções com dispersão de CNT: a) PVDF 27,5 %/CNT 0,1% b)PVDF 27,5 %/CNT 0,5 % c) PVDF 35/CNT 0,5%

Pela análise das imagens é possível verificar que a imagem representada na Figura 13 a), referente à percentagem de 0,1 % MWCNT, apresenta a melhor dispersão, uma vez que não aparenta ter tantos aglomerados de CNT como as imagens representadas pelas restantes figuras, Figura 13 b) e c). Esta diferença entre a dispersão das soluções pode estar relacionada com a diferença de concentração de CNT, sendo que uma menor concentração implica uma dispersão mais facilitada. A má dispersão na solução pode ser uma das principais causas da impossibilidade de processamento das soluções em fibra. Tal como evidenciado e referido por Al-Saleh, uma boa dispersão e uniformização dos CNT permite a criação de uma forte adesão entre os mesmos e a matriz polimérica. (Al-Saleh & Sundararaj, 2009). A dispersão é considerada como uma etapa crucial do

processo, nomeadamente na criação de fibras funcionalizadas com CNT. (Al-Saleh & Sundararaj, 2009) A partir da análise à dispersão das soluções, pode-se concluir que uma das potenciais causas para o não processamento de fibra com elevadas percentagens de CNT se deve à má dispersão dos CNT, implicando a existência de aglomerados e consecutivamente a não existência de uma uniformidade da solução, contribuindo para a obtenção de filamentos demasiado frágeis.

4.3.3. Caracterização mecânica

Caraterizou-se mecanicamente, com o intuito de comparar os resultados com as fibras obtidas sem o reforço dos MWCNT na solução, a fibra obtida pelo processamento da solução de 27,5 % de PVDF e 0,1 % de CNT, com o valor de 1935 dtex. Os resultados da sua tenacidade e alongamento máximo, em função das razões máximas obtidas, 1 e 2, encontram-se expostos na Figura 14.

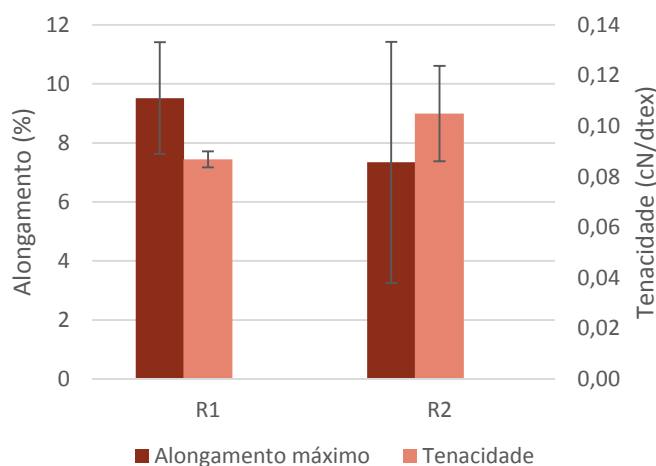


Figura 14. Valores de tenacidade e alongamento máximo das fibras de 27,5 % de PVDF e 0,5 % MWCNT em DMAc

O comportamento resultante entre as razões considera-se previsível pois, como referido anteriormente, para o estudo das fibras de PVDF a tenacidade tende a aumentar com a razão de estiramento, enquanto o alongamento máximo apresenta um comportamento inverso.

Para verificar o efeito que a adição de CNT tem nas propriedades mecânicas das fibras apresentam-se na Figura 15 os melhores resultados de tenacidade obtidos com a fibra de 27,5 % PVDF em DMAc processada sem adição de CNT.

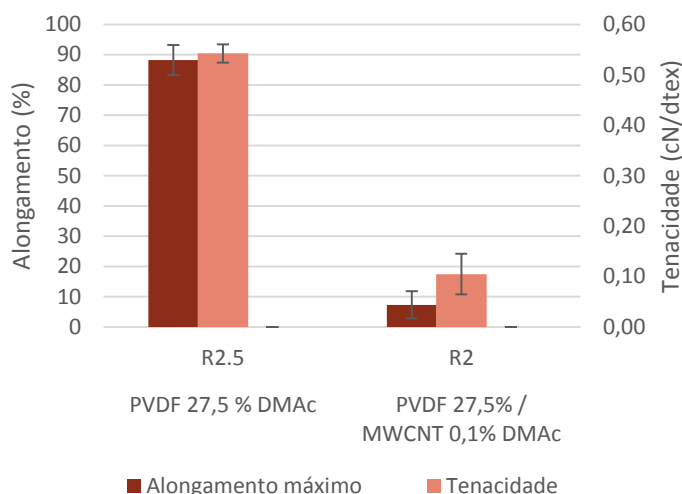


Figura 15. Melhores resultados obtidos de tenacidade e alongamento máximo para as fibras de PVDF processadas.

Através da comparação, ilustrada no gráfico, verifica-se que a adição de MWCNT contribuiu para diminuição da tenacidade da fibra. Apesar de ser expectável que a adição de MWCNT permitisse melhorar a tenacidade da fibra, a má dispersão e aglomeração dos MWCNT, como já foi referido no capítulo 4.3.2., demonstra-se como uma desvantagem para o melhoramento das propriedades mecânicas, explicando assim o comportamento observado na Figura 15. A tenacidade da fibra apenas melhora se os CNT se encontrarem alinhados corretamente. Como tal não acontece, pode explicar-se assim a diminuição da tenacidade (He, Sun, Zheng, Xu, & Song, 2010).

4.3.4. Caracterização elétrica

Durante o processamento das soluções de 27,5 % de PVDF e 0,5 % de MWCNT, assim como de 35 % de PVDF e 0,5 % MWCNT obtiveram-se filamentos, retirados e guardados, para uma posterior caracterização elétrica.

O valor da resistência desses filamentos, bem como das fibras de PVDF 27,5 % e 0,1% de MWCNT e das fibras sem adição de nanotubos de carbono, PVDF 27,5 % em DMAc, encontram-se presentes na Tabela 13.

Tabela 13. Valores de resistência de fibras de PVDF sem e com MWCNT

PVDF (%)	CNT (%)	$R_{\text{média}}$ (Ω)	Desvio padrão
27,5	-	$4,98 \times 10^{11}$	$4,84 \times 10^{11}$
27,5	0,1	$4,39 \times 10^{12}$	$1,14 \times 10^{13}$
27,5	0,5	$1,64 \times 10^{12}$	$3,00 \times 10^{12}$
35,0	0,5	$1,98 \times 10^{12}$	$2,98 \times 10^{12}$

Os valores de resistência elétrica obtidos são demasiado elevados o que vem explicar a não condutividade elétrica deste material. Dado que não há registo de uma boa dispersão da solução, estes resultados são claramente compreensíveis, pois a condutividade de uma fibra depende dos mais variados fatores, como a dispersão e a cristalinidade da matriz polimérica. Os valores da resistência elétrica são bastante diferentes visto que não existe uma boa dispersão logo ao longo da fibra a variação da concentração de CNT vai variar o que implica uma diferença de condutividade o que pode explicar os valores do desvio padrão demasiado altos. Existe uma vasta e extensa literatura que corroboram na explicação da baixa condutividade com uma má dispersão de CNT na matriz (Simões, et al., 2008; Al-Saleh & Sundararaj, 2009; He, Sun, Zheng, Xu, & Song, 2010). Os valores da resistência elétrica das fibras de PVDF com MWCNT mais elevados podem também resultar da presença de humidade uma vez que as medições foram realizadas sem qualquer tipo de acondicionamento.

5. Conclusões

Este trabalho teve como principal objetivo a otimização do processo de produção de fibras por *wet spinning* e *gel spinning*, desde a preparação das soluções até ao ajuste das condições de processo de fiação.

Com base no método de Lyocell foram produzidas várias soluções de celulose utilizando NMMO como solvente, com diferentes percentagens iniciais de celulose, 2, 3, 4, 5 e 6 %, com base no observado e nos resultados obtidos pode-se concluir que:

- Com o agente ativador PEG 2000 os tempos de dissolução baixaram de aproximadamente 12 horas para 4 a 5 horas;
- As soluções que apresentaram valores de % final de celulose de acordo com estado da arte foram as preparadas com uma concentração inicial de 4, 5 e 6 % durante aproximadamente 4 horas;
- Verificou-se, por FTIR-ATR, que não havia presença de NMMO numa solução de 4 % de celulose, preparada com recurso a evaporador rotativo, a uma temperatura de 80 a 120 °C e a uma pressão compreendida entre 300 e 45 mbar;
- As condições de dissolução com menores tempos dentro de valores de percentagem final são de 4 %;
- As soluções que demonstraram melhor estabilidade no processo de fiação foram as de 4 % e 5 % de massa inicial e de 6,7 % e 8,3 % de massa final respetivamente.

No processo de fiação por *gel spinning* com as fibras de celulose foram identificadas várias otimizações a serem implementadas, no sentido de estabilizar o processo, nomeadamente:

- O aumento do volume do *dope container*, para se tornar possível o processamento de soluções com viscosidades elevadas;
- Uma maior variedade de fieiras com diferentes números de orifícios;
- A utilização de uma bomba de fluxo para a extrusão da fibra, excluindo assim o problema de uma pressão não controlada;
- Possibilidade de preparar a solução diretamente no *dope container*.

Tornou-se possível o processamento de fibras com duas soluções de celulose, 4 % e 5 %, mas com o entrave de não ter sido possível estirar as fibras, devido às propriedades reológicas da solução. Não foi possível caracterizar estas viscosidades porque para tal era necessário retirar uma quantidade considerável de amostra para um recipiente para deixar esta arrefecer, e tal devido à elevada viscosidade da solução não foi possível.

A caracterização realizada às fibras de celulose permitiu conhecer o tempo de lavagem necessário à remoção de todo o solvente das fibras. Pela análise de FTIR-ATR verificou-se que 10 minutos de

tempo de lavagem seriam suficientes para que a fibra não apresentasse qualquer vestígio de solvente. Tendo em consideração o tempo de lavagem e o comprimento dos banhos do equipamento, o processo de fiação deverá estar sujeito a uma velocidade não superior a 0,21 m/min.

Relativamente às fibras de PVDF verificou-se que para concentrações mássicas, entre 20 % e 27,5 %, era exequível dissolver a mesmas em DMF e DMAc, sem que ocorresse qualquer tipo de degradação. As principais conclusões retiradas do trabalho experimental realizado foram:

- O valor mais elevado de tenacidade foi de 0,55 cN/dtex que correspondia às fibras de 27,5 % de PVDF em DMAc com uma razão de estiramento de 2,5;
- A concentração de 20 % de PVDF em DMF é demasiado baixa, devido à fragilidade apresentada pelas fibras obtidas, impossibilitando a sua caracterização mecânica inviabilizada;
- Com a utilização do método de *gel spinning* para a fiação das fibras de PVDF é possível obter valores de percentagem de fase B de 71,7 %, para a fibra de 27,5 % de PVDF em DMAc. Comparando este valor com os da literatura, confirma-se que a utilização da fiação por *gel spinning* permite a obtenção de valores de percentagem de fase B elevados;
- A percentagem máxima de MWCNT que foi possível adicionar à solução de 27,5 % de PVDF em DMAc foi de 0,1 %;
- A baixa tenacidade, 0,11 cN/dtex, e a elevada resistência óhmica obtidas devem-se essencialmente à ineficaz dispersão dos MWCNT nas matrizes poliméricas. É totalmente necessário o aperfeiçoamento desta etapa, no sentido de se encontrar a melhor relação tempo e a potência.

5.1. Objetivos realizados

O principal objetivo incutido ao desenvolvimento deste trabalho passou, tal como o título indica, pelo desenvolvimento de fibras por *wet spinning* com o intuito de compreender e melhorar os aspetos funcionais do equipamento utilizado para o processamento de fibras. Deste modo, processaram-se dois tipos de fibras, de celulose e sintéticas de PVDF, tendo-se encontrado algumas restrições durante o processamento das mesmas, devido às limitações impostas pelo equipamento. Ao partir da execução do trabalho experimental foi possível a otimização da solução de PVDF e das condições operatórias no processo de *wet spinning*, para a obtenção de um ponto de partida, necessário à funcionalização das fibras de PVDF com CNT.

5.2. Limitações e Trabalho Futuro

A maior limitação encontrada no decorrer deste trabalho encontra-se relacionada com o desenvolvimento de fibras de celulose, devido ao facto de o reservatório onde se coloca a solução, para posterior fiação, apresentar um volume demasiado baixo, para as elevadas viscosidades da

solução. Eventualmente, esta adversidade poderá ser facilmente resolvida por variadas formas, já mencionadas anteriormente. Porém, esta adaptação necessitaria de algum tempo de execução que não foi viável realizar no período destinado à execução deste trabalho.

Outra limitação que contribuiu para a instabilidade do processo de *wet spinning* relaciona-se com a localização do equipamento, pois trata-se de um local onde as condições ambientais (temperatura e humidade) não são controladas, afetando os resultados, em função das distintas condições de processo embora nesta fase dos desenvolvimentos isso não fosse facto significativo nos resultados obtidos.

Considero que para eventuais trabalhos futuros, seria extremamente interessante a funcionalização de fibras de celulose com CNT, depois de devidamente controladas as adversidades que foram encontradas ao longo deste trabalho. Tal iria contribuir para melhorar o processo de dispersão de MWCNT, permitindo um aumento substancial da concentração dos mesmos, obtendo assim uma fibra condutora capaz de ser utilizada em diversas aplicações.

5.3. Apreciação final

Com a realização desta dissertação tornou-se possível a aquisição de competências técnicas, na área de processos de obtenção de fibras, bem como melhorar os conhecimentos na utilização de equipamentos na caracterização mecânica, elétrica e térmica dos produtos finais processados.

No decorrer deste trabalho, percorreram-se várias etapas como a preparação da solução para estabelecer as melhores condições operatórias, com o intuito de finalizar a funcionalização das soluções estudadas.

Tornou-se possível encontrar a melhor solução de PVDF e as condições ótimas do processamento das fibras, embora a funcionalização ainda apresentasse muitas restrições a aperfeiçoar.

Por fim, e na minha opinião, estamos perante um estudo essencial para se continuar a aperfeiçoar, descobrir e trabalhar com o claro intuito de produzir uma fibra condutora.

Referências

- Alagirusamy, R., & Das, A. (2014). *Conversion of Fibre to Yarn: An Overview*. R. Sinclair, *Textiles and Fashion* (pp. 159-189). Índia: Woodhead Publishing.
- Al-Saleh, M., & Sundararaj, U. (2009). A review of vapor grown nanofiber/polymer conductive composites. (1 ed., Vol. 47). *Carbon*, 2-22.
- Bhushan, K., & Salgiya, C. (2008). *Process for making cellulose fibre, filaments or film*. Patente N° US7,938,993 B2.
- Bockno, G., & Da Vinci, A. (1966). *Viscose rayon fiber and method of making same*. US Patente N° 3,277,226.
- Challa, G. (1993). *Polymer Chemistry: An Introduction*. (4 ed., Vol. 34). London: Ellis Horwood.
- Chatterjee, J., Nash, N., Cottinet, P., & Wang, B. (2012). *Synthesis and characterization of poly(vinylidene fluoride)/carbon nanotube composite piezoelectric powders*. *Journal of Materials Research*, 27(18), 2352-2359.
- Chen, J. (2014). *Synthetic textile Fibers: Regenerated Cellulose Fibers*. R. Sinclair, *Textile and Fashion*. (pp. 79-95). EUA: Woodhead Publishing.
- Chen, P., Kim, H., Kwon, S., Soo, Y., & Jin, H. (2009). Regenerated bacterial cellulose/multi-walled carbon nanotubes composite. *Current Applied Physics*, e96-e99.
- Deshmukh, S., & Li, K. (1998). *Effecto of ethanol composition in water coagulation bath on morphology of PVDF hollow fibre membranes*. *Journal of membrane Science*. 150(1), 75-85.
- Dienes. (2014). *Operation Manual Pilot Wet Spinning Line*. Alemanha.
- Gomes, J., Nunes, J., Sencadas, V., & Lanceros-Mendez, S. (2010). *Influence of the B-phase content and degree of crystallinity on the piezo- and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride)*. *Smart Materials and Structures*, 1-7. 19(6).
- Graenacher, C., & Sallmann, R. (1939). Patente N° US2179181 A.
- Gupta, V., & Kothari, V. (1997). *Manufactured Fibre Technology*. Springer Science & Business Media.
- Fink, P. W. (2001). *Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions*. *Progress in Polymer Science*, 26(9), 1473-1524.
- Hawkins, S. (2014). *Introdution to Fiber Materials*. M. Yin, *Nanotube Superfiber Materials* (pp. 1-32). EUA: William Andrew Publishing. 1(1)
- He, L., Sun, J., Zheng, X., Xu, Q., & Song, R. (2010). *Effect os multiwalled carbon nanotubes on cristallization behavior of poly(vinylidene fluoride) in different solvents*. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(4), 1905-1913.
- Hermanutz, F. G. (2008). *New Developments in Dissolving and Processing of Cellulose in Ionic Liquids*. *Macromolecular Symposia*, 262(1), 23-27.

- Hohne, G., & Hemminger, W. (2003). *Differential Scanning Calorimetry*. (2 ed). Alemanha: Springer.
- Jestin, S., & Poulin, P. (2014). *Wet Spinning of CNT-based Fibers*. M. Yin, *Nanotube Superfiber Materials*. (pp. 167-209). Boston: William Andrew Publishing.
- Jiang, Y., Ye, Y., Yu, J., Wu, Z., Li, W., Xu, J., & Xie, G. (2007). *Study of Thermally Poled and Corona Charged Poly(vinylidene fluoride) Films*. *Polymer engineering and science*, 47(9), 1344-1350.
- Jianga, G., Huang, W., Lib, L., Wang, X., Pang, F., Zhanga, Y., & Wang, H. (2012). *Structure and properties of regenerated cellulose fibers from different technology processes*. *Carbohydrate Polymers*, 87(3), 2012-2018
- Kuo, C., & Lan, W. (2014). *Gel spinning of synthetic polymer fibres*. D. Zhang, *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers*. (pp. 100-112). Woodhead Publishing.
- Lacasse, K., & Baumann, W. (2004). *Textile Chemicals: Environmental Data and facts*. (1 ed). Springer.
- Lanceros-Mendez, S., Da Silva, V., & Filho, R. G. (2008). *Patente N° US20080203619 A1*.
- Li, L., Zhang, M., Rong, M., & Ruan, W. (2014). *Studies on the transformation process of PVDF from a to b phase by stretching*. *RSC Adv*, 4, 3938-3943.
- Monthieux, M., & Kuznetsov, V. (2006). Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, 44(9), 1621-1623.
- Nilsson, E., Lund, A., & Jonasson, C. (2013). *Poling and characterization of piezoelectric polymer fibers for use in textile sensors*. *Sensors and Actuators*, 201, 3938-3943.
- Olsson, C., & Wesman, G. (2013). Direct dissolution of cellulose: background, mean and applications. T. Ven, & L. Godbout, *Agricultural and Biological Sciences* (pp. 144-178). InTech.
- O'Sullivan, C. (1997). *Cellulose: the structure slowly unravels*. A. French, Ed. *Cellulose*, 4(3), 3938–3943.
- Rahatekar, S., Rasheed, A., Jain, R., Zammarano, M., Koziol, K., Windle, A., . . . Kumar, S. (2009). Solution spinning of cellulose carbon nanotube composites using room. *Polymer*, 4577-4583.
- Sencadas, V. (2005). Influência das condições de processamento na morfologia e fases cristalinas do PVDF e nas transições de fase do copolímero P(VDF-TrFE). Universidade do Minho, 79-85.
- Sencadas, V., Gregório Filho, R., & Lanceros-Mendez, S. (2006). *Processing and characterization of a novel nonporous poly(vinylidene fluoride) films in the Beta phase*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(21-22), 2226-2229.
- Simões, R., Silva, J., Vaia, R., Sencadas, V., Costa, P., Gomes, J., & Lanceros-Mendez, S. (2008). *Low percolation transitions in carbon nanotube networks dispersed in a polymer matrix: dielectric properties, simulations and experiments*. *Nanotechnology*. 20(3)

- Sinclair, R. (2014). *Understanding Textile Fibres and Their properties: What is a Textile Fibre?* Em R. Sinclair (Ed.), *Textile and Fashion* (pp. 3-27). Woodhead Publishing.
- Swatloski, R., Rogers, R., & Holbrey, J. (2004). *Patente N° US6824599 B2*.
- Swatloski, R., Spear, S., Holbrey, J., & Rogers, R. (2002). *Dissolution of cellulose [correction of cellose] with ionic liquids*. *J Am Chem Soc*, 124(18), 4974-4975.
- Tan, X., Tan, S., Teo, W., & Li, K. (2006). *Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fibre membranes for ammonia removal from water*. *Journal of Membrane Science*, 271(1-2), 59-68.
- Tascan, M. (2014). *Optimization of Process Parameters of Wet-Spun Solid PVDF fibers for Maximizing the Tensile Strength and Applied Force at Break and Minimizing the Elongation at Break using the Taguchi Method*. *Journal of Engineered Fabrics & Fibers (JEFF)*. 9(1).
- Vatansever, D., Siores, E., Hadimani, R., & Shah, T. (2011). *Smart Woven Fabrics Technology. Advances in Modern Woven Fabrics Technology* (pp. 23-38). InTech Publication.
- Wang, D., Li, K., & Teo, W. (1999). *Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membranes*. *Journal of Membrane Science*, 163(2), 211-220.
- Zhu, S., Wu, Y., Chen, Q., Yu, Z., Wang, C., Jin, S., Wu, G. (2006). *Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review*. *Green Chemistry*, 8(4), 325-327.

Anexos

Anexo A - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

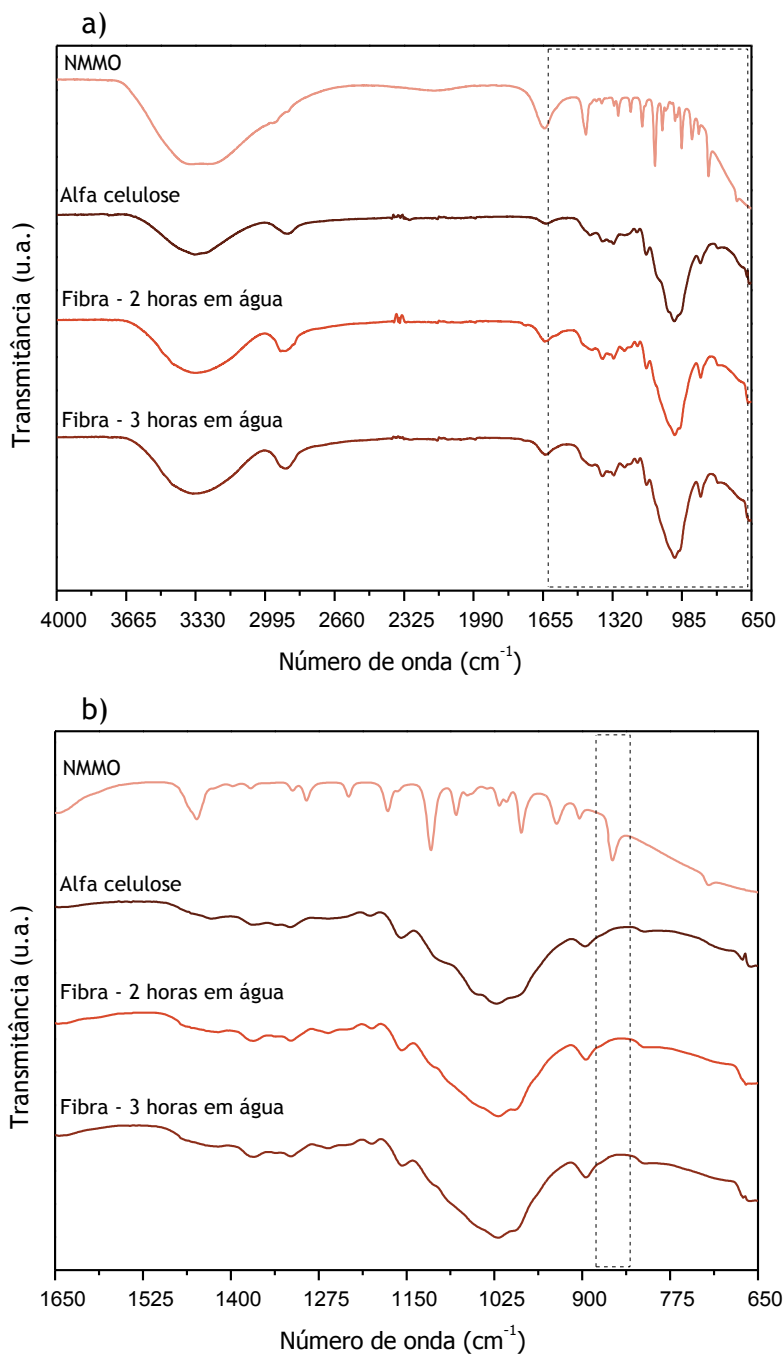


Figura 16. Espectros de FTIR-ATR das fibras de celulose, NMMO e α -celulose. a) Espectro com toda a gama de valores obtidos b) Espectro ampliado entre os 1650 cm^{-1} e 650 cm^{-1}

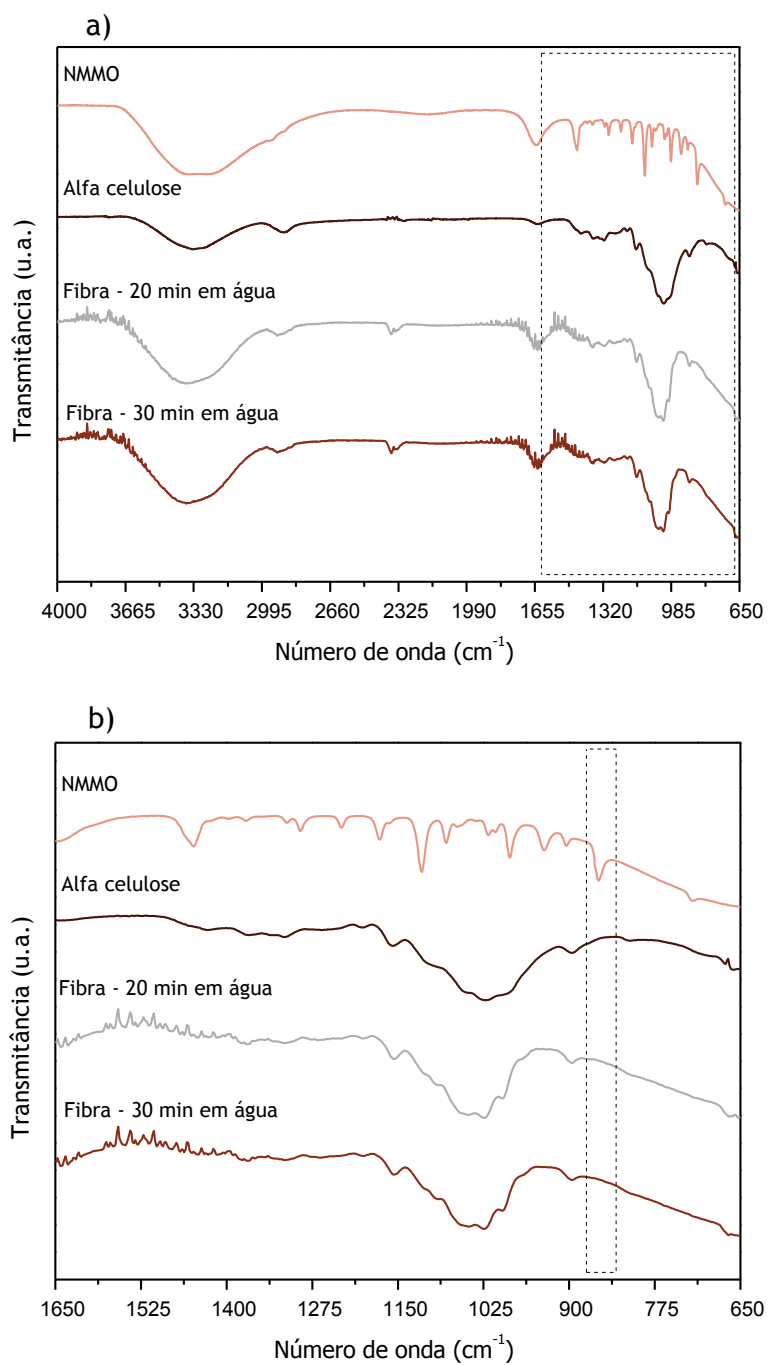


Figura 17. Espectros de FTIR-ATR das fibras de celulose, NMMO e α -celulose. a) Espectro com toda a gama de valores obtidos b) Espectro ampliado entre os 1650 cm^{-1} e 650 cm^{-1}

Anexo B - Calorimetria diferencial de varrimento

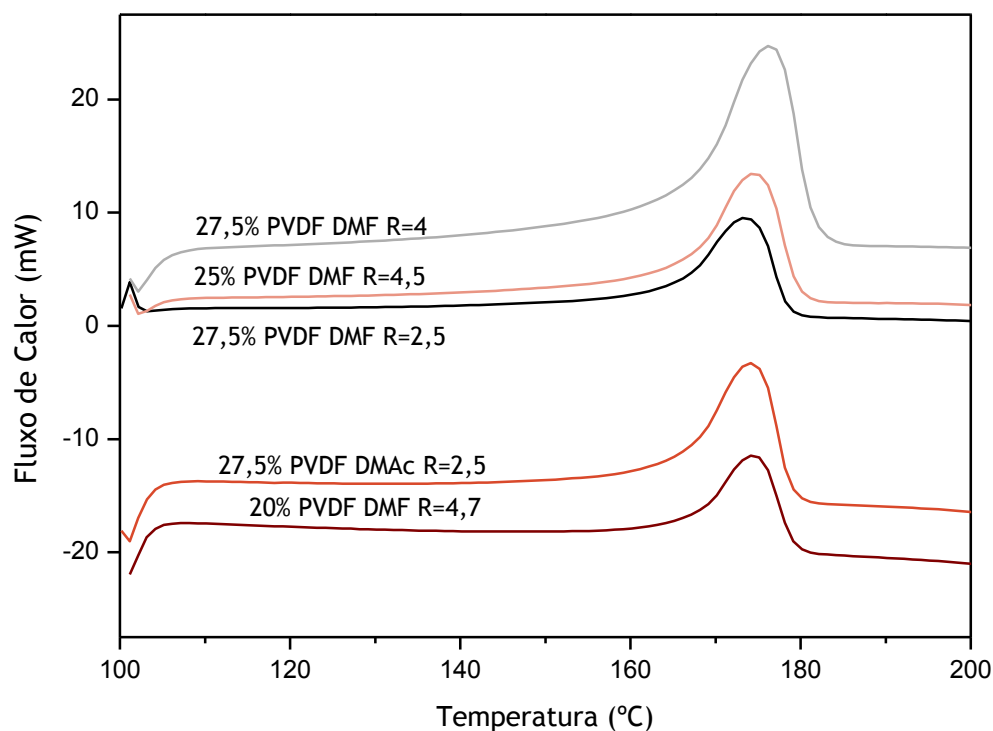


Figura 18. Variação do fluxo de calor em função da temperatura das amostras de fibra de PVDF.

Tabela 14. Temperatura de fusão das fibras analisadas de PVDF

Ensaio	PVDF (%)	Solvente	Razão de estiramento	T_f (°C)
1	20,0		4,7	174,5
2	25,0	DMF	4,5	174,5
3	27,5		2,5	173,5
4	27,5		4,0	176,2
5	27,5	DMAc	2,5	174,2

Anexo C - Microscopia Ótica

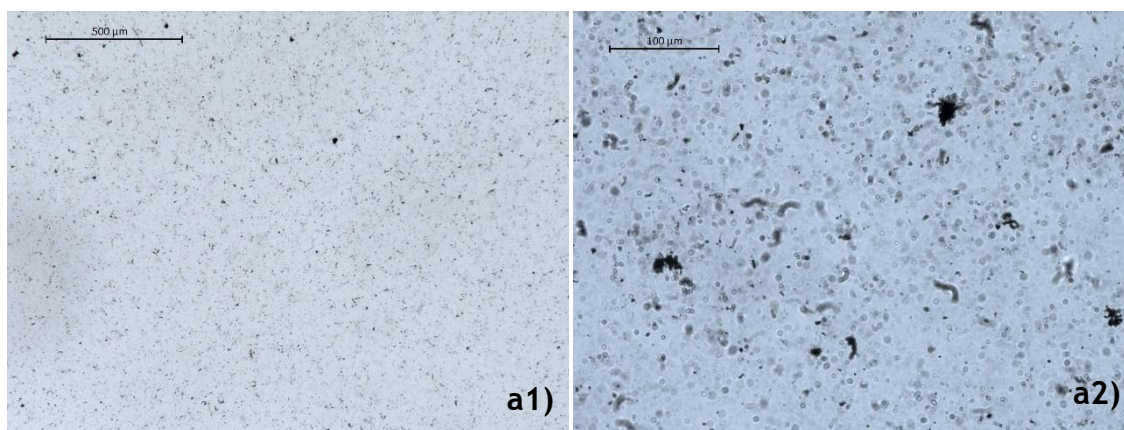


Figura 19. Análise à solução de 27,5 % PVDF/ 0,1 % MWCNT em diferentes zonas. a1) Ampliação 5x a2) Ampliação 20x.

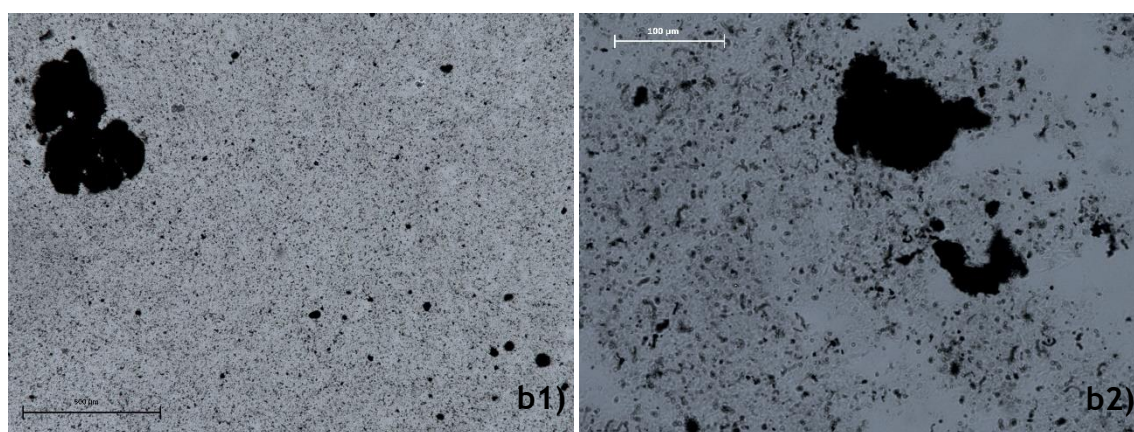


Figura 20. Análise à solução de 27,5 % PVDF/ 0,5 % MWCNT em diferentes zonas. a1) Ampliação 5x a2) Ampliação 20x.

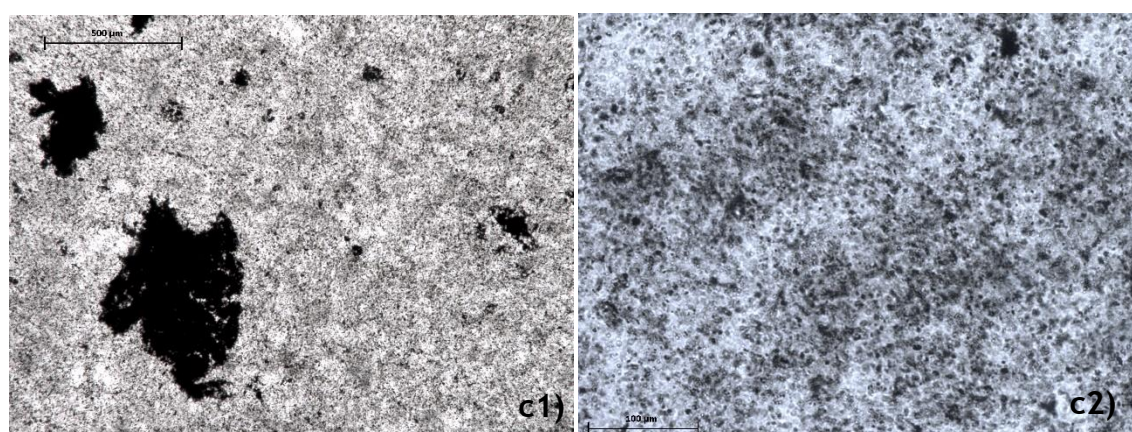


Figura 21. Análise à solução de 35 % PVDF/ 0,5 % MWCNT em diferentes zonas. a1) Ampliação 5x a2) Ampliação 20x.