

TESE DEFENDIDA POR João Teixeira Julião

..... E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 30/07.2002

Carlos A Luengo
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
PLANEJAMENTO DE SISTEMAS ENERGÉTICOS

**Desenvolvimento de Fibras de Carbono e
Precusores de Alto Valor Agregado
a Partir de Óleo Decantado**

Autor: João Teixeira Julião

Orientador: Carlos Alberto Luengo

07/2002

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SECÃO CIRCULANTE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
PLANEJAMENTO DE SISTEMAS ENERGÉTICOS

**Desenvolvimento de Fibras de Carbono e
Precusores de Alto Valor Agregado
a Partir de Óleo Decantado**

Autor: João Teixeira Julião

Orientador: Carlos Alberto Luengo

Curso: Planejamento de Sistemas Energéticos.

Área de Concentração:

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Planejamento de Sistemas Energéticos.

Campinas, 2002

S.P. – Brasil

UNIDADE	80
Nº CHAMADA	T/UNICAMP 5992d
V	EX
TOMBO BCI	53545
PROC.	124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	01/10/03
Nº CPD	

CM00182251-7

810 289760

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

J942d

Julião, João Teixeira

Desenvolvimento de fibras de carbono e precursores
de alto valor agregado a partir de óleo decantado / João
Teixeira Julião. --Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Carlos Alberto Luengo.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 2. Piche. 3. Petróleo
- Resíduos. 4. Petróleo - Derivados. 5. Compostos de carbono. 6.
Fibras sintéticas. I. Luengo, Carlos Alberto. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III.
Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
PLANEJAMENTO DE SISTEMAS ENERGÉTICOS

TESE DE DOUTORADO

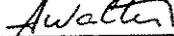
**Desenvolvimento de Fibras de Carbono e
Precusores de Alto Valor Agregado
a Partir de Óleo Decantado**

Autor: João Teixeira Julião

Orientador: Carlos Alberto Luengo



Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo, Presidente
Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Arnaldo C. da Silva Walter
Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Mário Oscar Cencig
Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Edison Bittencourt
Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Antônio Pascoal Del'Arco Junior
Centro Técnico Aeroespacial

Campinas, 30 de julho de 2002.

0215674

Dedicatória:

Dedico este trabalho à minha querida esposa Vera Lúcia, aos meus filhos Thiago e Jaqueline, aos meus pais Geraldo e Neyde e a minha irmã Ana.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

Aos meus pais e familiares pelo apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida.

À minha esposa Vera pelo estímulo e compreensão.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos A. Luengo, pela confiança depositada, amizade e orientação.

Aos professores da Área Interdisciplinar de Planejamento Energético – FEM, que contribuíram para o meu aperfeiçoamento técnico.

A todos os funcionários e colegas da FEM, que ajudaram de forma direta e indireta na conclusão deste trabalho.

Aos colegas do Grupo Combustíveis Alternativos – IFGW, pela amizade, companheirismo e ajuda na conclusão deste trabalho. Em especial aos colegas Gerson, Rosi, Gino, Félix, José Venegas, Francisco Eulálio, Guilherme e José Dilcio.

À oficina central do IFGW/UNICAMP pelo cordial atendimento na execução dos serviços técnicos.

À Petrobras pelo fornecimento de amostras de óleo decantado.

À FAPESP pela concessão da bolsa de estudo, 97/05235-1 e, pelo auxílio à pesquisa, 94/0644-2, que deram o suporte financeiro a esta pesquisa.

À UNICAMP pela oportunidade e uso de suas instalações.

Resumo

JULIÃO, João Teixeira, *Desenvolvimento de Fibras de Carbono e Precursores de Alto Valor Agregado a Partir de Óleo Decantado*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2002. Tese (Doutorado).

Neste trabalho se desenvolveu um processo que permite a conversão do resíduo de craqueamento catalítico, denominado de óleo decantado, em piches de petróleo precursores de fibras de carbono. Também, obteve-se mono-filamentos de fibra de carbono a partir de precursores a base de piche de petróleo isotrópico e mesofásico, desenvolvidos em escala de laboratório, e de mesofase importada utilizado como padrão. O presente processo envolve a destilação simples do óleo decantado, à pressão atmosférica e/ou sob vácuo, e posterior tratamento térmico do piche de petróleo resultante a uma temperatura entre 350°C e 450°C, e sob fluxo de gás inerte, objetivando a produção de piche de petróleo mesofásico. O processo compreende ainda a fiação contínua de fibra de piche e de mesofase, através da fiação por fusão, seguida de tratamentos térmicos de estabilização em atmosfera oxidante, e posterior carbonização em atmosfera inerte. Os piches de petróleo resultantes deste processo, que apresentam propriedades físico-químicas específicas, podem ser utilizados em substituição aos piches de alcatrão de hulha como agentes impregnantes e/ou aglomerantes na fabricação de eletrodos para a indústria de aço e de ferro ligas, e em especial na indústria de alumínio primário e, também, como matéria-prima na indústria de materiais carbonosos avançados.

Palavras Chave

Óleo Decantado, Piche de Petróleo, Piche Mesofásico, Fibra de Carbono.

Abstract

JULIÃO, João Teixeira, *Development of Carbon Fiber and High Agregated Value Precursors from Decanted Oil*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2002. p. Tese (Doutorado).

The main objectives in this study are the process development to convert decanted oil into petroleum pitches and monofilament carbon fiber obtaining both from isotropic and mesophase petroleum pitch precursors. Decanted oil is the residue from the petroleum catalytic cracking unit. Carbon fibers were also produced using commercial mesophase made from naphthalene and compared to those ones from decanted oil. The first step in the process is decanted oil distillation under vacuum or atmospheric pressure to produce the pitch; the second one is the pitch heat treatment in the temperature range of 350°C to 450°C under inert gas (N₂) pressure to produce the mesophase pitch. Isotropic and mesophase pitches are continuously weaved by melted wiring followed by heat treatment in oxidative environment to reach the stabilization and finally carbonized under inert gas environment. Petroleum pitches produced from decanted oil in the process developed here have specific physical-chemical properties and can be used to replace coal tar pitches as impregnation agent and/or binders for electrode manufacture to steel and iron-alloy industries, specially for primary aluminum production. Petroleum pitches are also raw materials to advanced carbons.

Key Words

Decanted oil, Petroleum pitch, Mesophase pitch, Carbon fiber.

Índice

Sumula Curricular	iii
Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	v
Nomenclatura	vi
1. Introdução e Objetivos	1
1.1 Os Materiais à Base de Carbono	1
1.2 Objetivos Gerais	3
2. Revisão Bibliográfica	6
2.1 As Fibras de Carbono – FC	6
2.2 Piches Precursores de FC	19
3. Materiais e Métodos	29
3.1 Matéria-prima	29
3.2 Equipamentos	30
3.3 Metodologia Experimental	39
3.4 Metodologia Analítica	48
4. Resultados e Discussões	54
4.1 Matéria-prima	54
4.2 Obtenção de PP a Partir de OD	
4.3 Obtenção de PPM Precursor de FC	61

4.4 Processo de Fiação por Fusão de PP e de PPM	78
4.5 Estabilização Térmica Oxidativa dos Filamentos de PP e de PPM	87
4.6 Carbonização dos Filamentos de PP e de PPM Estabilizados	92
5. Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos	95
5.1 Conclusões	95
5.2 Sugestões para Próximos Trabalhos	97
Referências Bibliográficas	98
Anexo	

Sumula Curricular

João Teixeira Julião
Rua Elias de Souza, nº 268, Vila Industrial,
13032-740 – Campinas - SP
Tel.: (0XX19) 3241-8545 E-mail: jtjuliao@ifi.unicamp.br

Formação

Doutorado, Planejamento de Sistemas Energéticos (PSE), Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM), UNICAMP (2002)
Mestrado, PSE, FEM, UNICAMP (1997)
Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química OSWALDO CRUZ (1986)
Técnico Químico, Colégio Técnico Industrial, COTICAP (1977).

Publicações

1. Electrode Grade Carbons Prepared With Different Pitch Binders, C.A. Luengo, J.D. Rocha, J.T. Julião, Y. Martin, R. Garcia, S.R. Moinelo, **Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science and Technology**, Elsevier, Oviedo, Spain, Vol.1, 1173-1176 (1995).
2. Obtenção de Piche de Petróleo a partir de Resíduos do Craqueamento Catalítico, J.T. Julião, C.A. Luengo, C. Otani, S. Otani, H.A. Polidoro, F.A.D. Santiago, M.L. Drachmann, **II Encontro Carbono 99**, São José dos Campos, SP, 28 a 30 de novembro (1999).
3. Desenvolvimento de um Destilador para Obtenção de Piches a partir de Óleo Decantado do Refino Catalítico de Petróleo, J.T. Julião, C.A. Luengo, G. Bezzon, F.A. D. Santiago, M.L. Drachmann, **II Encontro Carbono 99**, São José dos Campos, SP, 28 a 30 de novembro (1999).
4. Obtenção de piche mesofásico a partir de óleo decantado, J.T. Julião, C.A. Luengo, J.C.F. de Mattos e M.L. Drachmann, pg. 74, **III Encontro Carbono 2000**, Ouro Preto, MG, 19 a 20 de outubro (2000).

Patentes

1. Processos de Obtenção de Piches de Petróleo a Partir de Óleo Decantado de FCC, J. T. Julião e C. A. Luengo (*no prelo*).
2. Processos de Obtenção de Piches de Petróleo Oxidados a Partir de Óleo Decantado de FCC, J. T. Julião e C. A. Luengo (*no prelo*).
3. Processos de Obtenção de Piches de Petróleo Precursores de Fibras de Carbono, J. T. Julião e C. A. Luengo (*no prelo*).

Lista de Figuras

1.1	Seqüência do processo de obtenção de fibras de carbono – FC a partir de óleo decantado – OD	5
2.1	Modelo estrutural para as FC durante a grafitização	9
2.2	Seqüência do processo de obtenção de FC	10
3.1	Esquema da unidade de destilação em batelada a duplo estágio	30
3.2	Vista frontal da unidade de destilação em batelada a duplo estágio	32
3.3	Esquema simplificado da unidade de conversão térmica	33
	Vista frontal:	
3.4	Da unidade de conversão térmica	34
3.5	Do sistema de fiação por fusão	36
3.6	Da câmara de estabilização térmica	37
3.7	Do forno de carbonização em atmosfera controlada	39
	Microestrutura:	
4.1	Dos piches de petróleo isotrópicos PP 1 e PP 2	67
4.2	Da amostra PPM 1, aquecido a 400°C por 6 horas	68
4.3	Da PPM 2, aquecido a 400°C por 18 horas	69
4.4	Da PPM 3, aquecido a 400°C por 24 horas	70
4.5	Da PPM 4, aquecido a 415°C por 6 horas	71
4.6	Da PPM 5, aquecido a 415°C por 18 horas	72
4.7	Da PPM 6, aquecido a 430°C por 3 horas	73
4.8	Da PPM 7, aquecido a 430°C por 6 horas	74
4.9	Da PPM 8, aquecido a 447°C por 0,5 hora	75
4.10	Da PPM 9, aquecido a 447°C por 1 hora	76

4.11 Da PPM 10, aquecido a 446°C por 2 horas	77
4.12 Filamentos da amostra PP 10/99	79
4.13 Filamentos da amostra PP 08/99	80
4.14 Filamentos de mesofase padrão PPM00	82
4.15 Vista frontal da fiadeira	83
4.16 Filamentos da PPM 1	84
4.17 Filamento da PP 10/99, estabilizado a 310°C durante 19 horas	89
4.18 Filamento PPM00, estabilizada a 300°C durante 294 minutos	89
4.19 Filamento de mesofase PPM00, estabilizada a 350°C durante 304 minutos	90
4.20 Fibras de carbono de PP 10/99, carbonizada a 1000°C	94
4.21 Fibras de carbono de PPM00, carbonizada a 1000°C	94

Lista de Tabelas

2.1	Rendimento em carbono dos principais precursores de FC	8
2.2	Composição química das fibras de poliacrilonitrila nas diferentes etapas de tratamento	13
2.3	Propriedades das FC baseadas em PPM	17
2.4	Propriedades das FC baseadas em poliacrilonitrila – PAN	18
4.1	Propriedades físico-químicas do OD FCC	54
4.2	Condições do processo de destilação do OD a duplo estágio	56
4.3	Rendimento das frações condensadas no primeiro e segundo estágio da destilação do OD	57
4.4	Rendimento do processo de destilação do OD	58
4.5	Características físico-químicas dos PP obtidos	59
4.6	Composição volumétrica média do efluente gasoso	60
4.7	Propriedades físico-químicas dos PP	61
4.8	Condições do processo de conversão térmica do PP 1	62
4.9	Condições do processo de conversão térmica do PP 2	62
4.10	Rendimento do processo de conversão térmica	63
4.11	Características físico-químicas dos PPM	64
4.12	Características físico-químicas dos PPM	64
4.13	Características físico-químicas dos piches precursores de FC	78
4.14	Condições do processo de fiação do PP	79
4.15	Características físico-químicas dos PPM	81
4.16	Condições do processo de fiação PPM	81
4.17	Condições do processo de estabilização térmica oxidativa	87
4.18	Condições do processo de carbonização	93

Nomenclatura

Abreviações

DMF – Dimetilformamida

FC – Fibra de Carbono

FC00 – amostra padrão de FC

FCC – *Fluid Catalytic Cracking*

HHT – *High Heat Treatment*

HM – *High Modulus*

HS – *High Strength*

HT – *High Tensile*

IHT – *Intermediate Heat Treatment*

IM – *Intermediary Modulus*

IQ – Insolúvel em Quinolina

IT – Insolúvel em Tolueno

LHT – *Low Heat Treatment*

MCA – Materiais Carbonosos Avançados

OD – Óleo Decantado

PA – Ponto de Amolecimento

PAN – Poliacrilonitrila

PI – Indicador de Pressão

PIE – Ponto Inicial de Ebulição

PP – Piche de Petróleo

PPM – Piche de Petróleo Mesofásico

PP00 – amostra padrão de PPM

RPBC – Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão

SFE – *Supercritical Fluid Extraction*

SHT – *Superhigh Tensile*

TCI – Indicador Controlador de Temperatura

Tg – Temperatura de Transição Vítrea

TI – Indicador de Temperatura

UFCC – *Unit Fluid Catalytic Cracking*

UHM – *Ultrahigh Modulus*

VC – Valor de Coqueificação

Siglas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

BMCI – *Bureau of Mines Correlation Index*

BP – *British Petroleum*

FEM - Faculdade de Engenharia Mecânica

GCA – Grupo Combustíveis Alternativos

IFGW – Instituto de Física Gleb Wataghin

NBR – Normas Brasileiras

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1.1 Os Materiais à Base de Carbono

A complexidade das novas aplicações dos materiais carbonosos tem demandado o desenvolvimento desses novos materiais e seus processos industriais. A base dessas pesquisas vem da petroquímica e da carboquímica mineral. O petróleo, como grande fonte de combustíveis líquidos, e o carvão mineral, como fonte de coque siderúrgico, produzem resíduos pesados, os quais despertam o interesse da indústria para o desenvolvimento dos novos produtos e processos de fabricação tornando esses em matérias-primas precursoras de produtos acabados de grande valor agregado (Stadelhofer et al., 1981; Newman, 1975).

A partir dos piches de petróleo, piches de alcatrão de carvão mineral e outros óleos, como por exemplo, óleos antracênico e naftalênico, são produzidos mesofase ou diretamente fibras de carbono - FC, compósitos carbono/carbono, eletrodos, micro-esferas de meso-carbono, negro de fumo, coques especiais (premium e agulha), grafites, fulerenos, pigmentos para tintas, impermeabilizantes, refratários, entre outros. No caso das FC, utiliza-se principalmente como precursor a poliácridonitrila - PAN (Edwards, 1989; Berkebile et al., 1997).

A mesofase é a transformação que ocorre com os piches minerais quando tratados termicamente acima dos 400°C e seu comportamento é de cristal líquido, utilizado para fabricar as FC de alto desempenho (Brooks & Taylor, 1968; Johnson, 1989).

No tocante à aplicabilidade das FC e também dos demais materiais carbonosos, é interessante notar que além do emprego em áreas estratégicas, eles têm encontrado outros campos de aplicação, como por exemplo: equipamentos de esporte, próteses e instrumentos cirúrgicos, na área médica, filtros ativados e suportes de catalisadores, no saneamento básico, entre outros (Fitzer, 1989; Lin, 1990; Fernández, 2001).

O piche de carvão mineral tem uma importante aplicação na gigantesca indústria de alumínio, onde se consome milhões de toneladas anualmente dessa matéria-prima para a produção de eletrodos “verdes” também denominados pasta *Soderberg* (Vanvoren, 1991; Chandramouli, 1994). Porém, devido a maior aromaticidade dos materiais voláteis emanados durante o uso desses eletrodos na produção de alumínio e sua natureza agressiva ao homem e ao meio ambiente em geral, existe uma forte pressão, por parte dos órgãos ambientais para a sua substituição por piche de petróleo - PP. Ele também pode ser usado na fabricação de eletrodos pré-cozidos, usados em fornos de elétricos de fundição de metais e na produção de ferro-ligas (Blakeburn et al., 1990; Cottinet et al., 1990).

Tanto a produção de piche de petróleo isotrópico - PP ou piche de petróleo mesofásico – PPM para FC, quanto para a indústria de eletrodos, são possibilidades mercadológicas que se abrem para os resíduos da indústria de petróleo nacional. O Brasil tem um significativo parque industrial para transformação da bauxita em alumínio, sendo o maior produtor dessa mercadoria no mundo e no tocante ao uso e consumo de FC e outros materiais carbonosos de importância estratégica e comercial tem dependência total de importações. Baseado nisso, temos a pretensão de indicar possíveis soluções para o destino de resíduos e aplicações de grande importância para a economia brasileira.

1.2 Objetivos Gerais

Esta pesquisa avalia experimentalmente a conversão do resíduo do craqueamento catalítico, denominado óleo decantado - OD, em piche de petróleo precursor de FC. Visa também aumentar a produção de frações leves destiladas que têm valor comercial. A realização deste estudo servirá de suporte para futuros estudos de implantação desse processo em escala industrial, possibilitando o desenvolvimento de novos produtos e aplicações, o que aumentará a margem de refino do petróleo e, conseqüentemente, a lucratividade do setor petrolífero brasileiro.

O petróleo brasileiro é um dos mais pesados do mundo, o que resulta em grandes dificuldades de transporte e bombeamento, grandes perdas durante o refino, além de gerar volumes significativos de resíduos de baixo valor comercial e de alto impacto ambiental. Como resíduo final do processo de refino do petróleo, o OD (matéria-prima deste desenvolvimento), tem, hoje, como principal destino a sua mistura com o OD para fins energéticos, porém o uso crescente do gás natural em substituição ao óleo combustível nas caldeiras, tem como conseqüência à diminuição do uso de OD. Os processos desenvolvidos e descritos aqui são um caminho viável para a solução desses problemas.

Os objetivos descritos acima foram buscados através da realização exaustiva de experimentos. A sistemática experimental baseou-se em variar as condições do processo (temperatura e pressão) e obter diferentes amostras de PP a partir do OD. A caracterização das amostras de PP obtidas em diferentes condições operacionais indicou o efeito da variação dessas condições sobre suas propriedades físico-químicas e nas características das FC deles obtidos.

A matéria-prima escolhida, o OD, é o resíduo do processo de destilação da unidade de craqueamento catalítico-UFCC, última etapa da transformação do petróleo em frações comerciais. Devido a sua alta aromaticidade, é uma fonte de carbono abundante e o seu aproveitamento deve ser desenvolvido. A sua constituição é de cerca de 90% (em massa) de carbono, 7 % de hidrogênio e o restante nitrogênio, enxofre, oxigênio e outros constituintes minerais (cinzas). Trabalhar com esse material residual é uma tarefa árdua devido a sua viscosidade, sua natureza

quimicamente agressiva por ser um hidrocarboneto poliaromático e por apresentar um potencial cancerígeno elevado.

Toda as etapas da cadeia produtiva envolvendo a obtenção de FC a partir de OD foram estudadas e desenvolvidas experimentalmente. A Figura 1.1 ilustra a seqüência do processo desenvolvido em escala de laboratório, que é constituído das seguintes etapas: (a) obtenção do PP e do PPM a partir do OD, (b) fiação por fusão desses piches precursores, (c) estabilização térmica oxidativa dos filamentos obtidos e (d) finalmente sua carbonização em atmosfera inerte (nitrogênio). Cada uma dessas etapas necessitou de equipamentos que foram construídos como parte desta pesquisa, segundo é detalhado no Capítulo 3.

1.2.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desta pesquisa sobre as aplicações do OD nacional são obter e caracterizar:

1. PP para a fabricação de FC para uso geral,
2. PPM para como precursor de FC de alto desempenho,
3. FC nos dois casos acima.

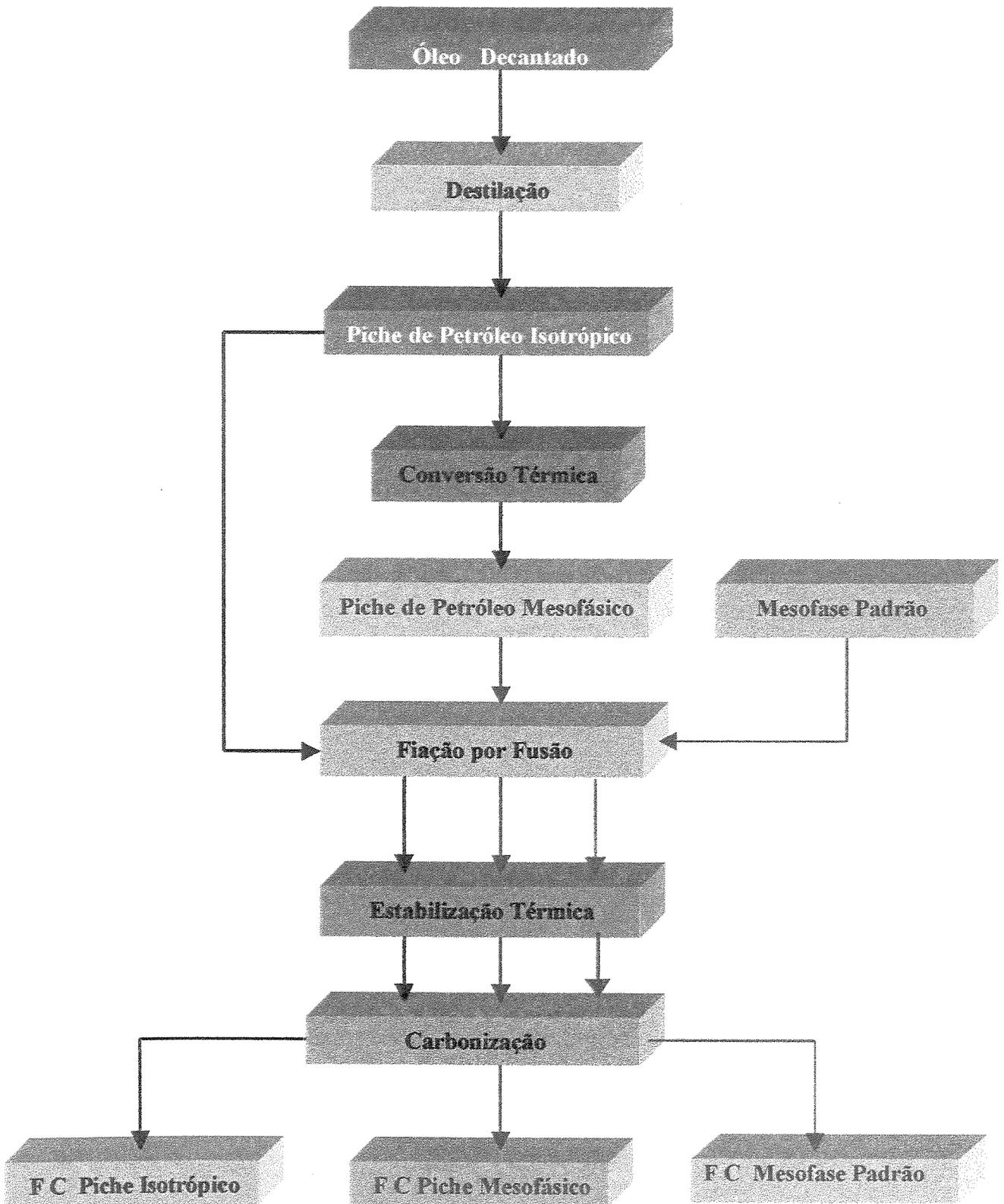


Figura 1.1 Sequência do processo de obtenção de fibras de carbono a partir de óleo decantado

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 As Fibras de Carbono

O primeiro uso comercial das fibras de carbono – FC é atribuído freqüentemente à descoberta de Thomas Edison, que realizou a carbonização de fibras naturais de algodão e de bambu para aplicações em filamentos de lâmpadas elétricas incandescentes. Embora esta primeira aplicação de FC tenha ocorrido em 1878, este material só começou a ser produzido comercialmente a partir de 1964 (Bacon & Tang, 1964; Marsh, 1989).

O interesse pela produção comercial de FC é atribuído à necessidade de desenvolvimento de novos materiais que apresentassem uma combinação de extraordinárias propriedades físicas, para atender a demanda crescente, na década de 60 das indústrias aeronáuticas, espaciais e de mísseis. Portanto, materiais caracterizados por alta resistência mecânica e elevada rigidez e, ao mesmo tempo, de grande leveza, eram requeridos naquela época para serem utilizados em aplicações estratégicas tais como: na fabricação de estruturas de aviões, de naves espaciais e de veículos de reentrada na atmosfera, assim como na fabricação de recipientes, que resistissem a altas pressões para submergir a grandes profundidades marinhas e estruturas similares (Singer, 1977).

Entretanto, a tecnologia e os materiais existentes naquela época eram incapazes de fornecer tais propriedades mecânicas e as pesquisas para satisfazer a estas necessidades se centralizaram na fabricação de artigos de estrutura composta. Um dos materiais mais promissores sugeridos para se utilizar na forma de estrutura composta era constituído de FC de elevado módulo e alta resistência

mecânica, foi introduzido no mercado no exato momento em que se estava efetuando este rápido crescimento das indústrias aeronáuticas, espaciais e de mísseis (Singer, 1977; Dickakian, 1982a, 1982b e 1982c).

Estas FC tinham sido incorporadas como agentes de reforço em matrizes, tanto de plásticos como metálicas, para produzir materiais compósitos que tinham propriedades extraordinárias de alta resistência mecânica e de elevado módulo de elasticidade por unidade de peso, e outras propriedades excepcionais em relação aos materiais tradicionais. No entanto, o elevado custo de produção dos gêneros de FC de alta resistência mecânica e de elevado módulo empregados nestes materiais compósitos tinha sido o principal argumento decisório de sua extensa utilização, apesar das notáveis propriedades exibidas por tais materiais compósitos (Singer, 1977; Dickakian, 1982a, 1982b e 1982c).

Grande parte das FC de alto módulo de elasticidade e de elevada resistência mecânica que antigamente encontravam-se disponíveis eram derivadas, em sua maior parte, de fibras de rayon e de fibras acrílicas (Singer, 1977). Estas FC são inerentemente custosas como resultado do elevado custo de seus precursores. Além do elevado custo das matérias-primas, o baixo rendimento de carbono obtido a partir de tais precursores (da ordem de 25 a 50%) e o complexo tratamento térmico requerido para produzir as FC com propriedades mecânicas satisfatórias, a partir destes precursores; contribuíam de modo substancial no custo do produto final (Shariq et al., 1995; Shariq et al., 1999).

Na Tabela 2.1, abaixo relacionada, estão indicados os rendimentos obtidos a partir dos principais precursores. Observa-se que os maiores rendimentos são para as FC obtidas a partir de piches mesofásicos - PPM (Shariq et al., 1995; Shariq et al., 1999).

Tabela 2.1. Rendimento em carbono dos principais precursores de fibras de carbono.

Precursor	Estrutura	Rendimento ^a (%)
Rayon (celulose)	$[C_6 H_{10} O_5]_n$	20 - 25
Poliacrilonitrila	$[- CH_2 - \underset{\substack{ \\ CN}}{CH} -]_n$	50
Piche Mesofásico	Compostos aromáticos polinucleares	75 - 85

Obs.: ^a Massa de fibra de carbono (conteúdo de carbono de 92% a 99%) sobre a massa inicial do precursor.

Fonte: (Shariq et al., 1995; Shariq et al., 1999).

2.1.1 Definição

O termo “fibra de carbono” refere-se aos materiais orgânicos que tenham sido tratados termicamente a temperaturas de 1.000° a 2.500°C e que geralmente contêm de 92 a 99,99+ % de carbono. As fibras de grafite referem-se aos precursores de FC que tenham sido processados a temperaturas superiores a 2.500°C, por um período de tempo o suficiente para serem convertidos substancialmente por tratamento térmico em uma estrutura cristalina tridimensional característica de grafite policristalino (Lewis, 1982b; Shariq et al., 1995; Shariq et al., 1999).

Tradicionalmente as fibras produzidas por tratamentos térmicos de materiais poliméricos têm sido classificadas como “carbonizadas” ou “grafitizadas” sobre a base de seu conteúdo de carbono elementar ou da temperatura na qual tenha sido aquecida (Singer, 1977). Assim, por exemplo, Schmidt & Jones, 1962, têm classificado fibras preparadas a temperaturas que oscilam entre 705°C e 930°C como parcialmente carbonizadas ou totalmente carbonizadas, enquanto que as tratadas desde 2.705°C até 2.985°C são classificadas como grafite (Singer, 1977).

Similarmente, fibras que têm um conteúdo de carbono elementar de até 90% em peso são classificadas como “parcialmente carbonizadas”, enquanto que as que têm um conteúdo de carbono elementar dentro da margem de 91 a 98% em peso são classificadas como “carbonizadas”, e as que têm um conteúdo de carbono elementar acima de 98% em peso são classificadas como “grafite” (Schmidt & Jones, 1962).

Não obstante, estes métodos de classificação não levam em consideração a estrutura cristalina real das fibras. Assim, por exemplo, mediante estes métodos de classificação uma fibra “grafitizada” poderia ser uma tratada a elevada temperatura ou uma que tivesse um conteúdo muito elevado de carbono elementar, inclusive aquela que fosse preparada a partir de um precursor “não grafitizável” e estivesse desprovida substancialmente da estrutura cristalina tridimensional característica de grafite policristalino (Singer, 1977).

Por outro lado, as FC de alta resistência mecânica e de elevado módulo, preparadas pelo tratamento térmico de fibras acrílicas e de rayon a temperaturas entre 2.500° e 3.000°C, e inclusive em temperaturas superiores, desenvolvem certas propriedades incipientes do tipo grafitico, tais como: alta densidade, elevado conteúdo de carbono e baixa resistividade elétrica. A Figura 2.1 ilustra o modelo estrutural para as FC durante o processo de grafitização. As fibras, tal como acima mencionado, são incapazes de desenvolver completamente a estrutura ordenada tridimensional, que é uma característica de grafite policristalino (Singer, 1977).

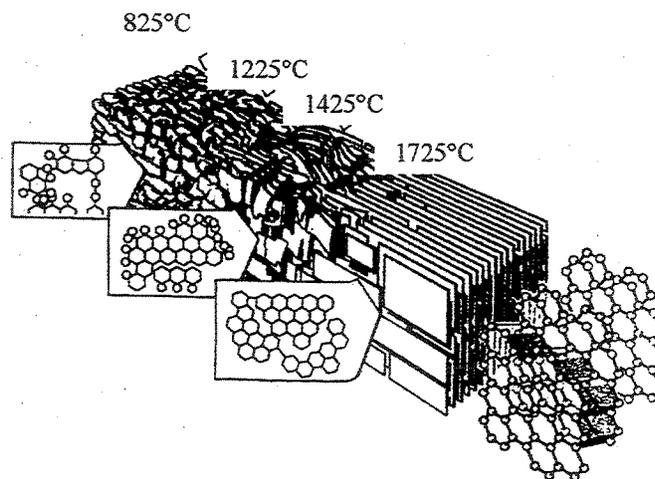


Figura 2.1. Modelo estrutural para as fibras de carbono durante a grafitização (Bunsell, 1988).

2.1.2 Processo de Fabricação

Em geral, as FC são produzidas através dos processos de fiação, estabilização térmica oxidativa, carbonização e, eventualmente, grafitização e tratamento superficial, a partir de precursores orgânicos, tais como: raiom, poliacrilonitrila (PAN) e piches de alcatrão de hulha ou de petróleo (Sharig et al., 1995; Schimpf, 1998). Outras fibras sintéticas têm sido consideradas como possíveis precursores para a produção de FC, incluindo poliamidas aromáticas, álcool polivinílico, cloreto de polivinila, entre outros. A Figura 2.2 ilustra as etapas de obtenção de FC a partir da poliacrilonitrila e de piche de petróleo (Bunsell, 1988).

Processo Poliacrilonitrila

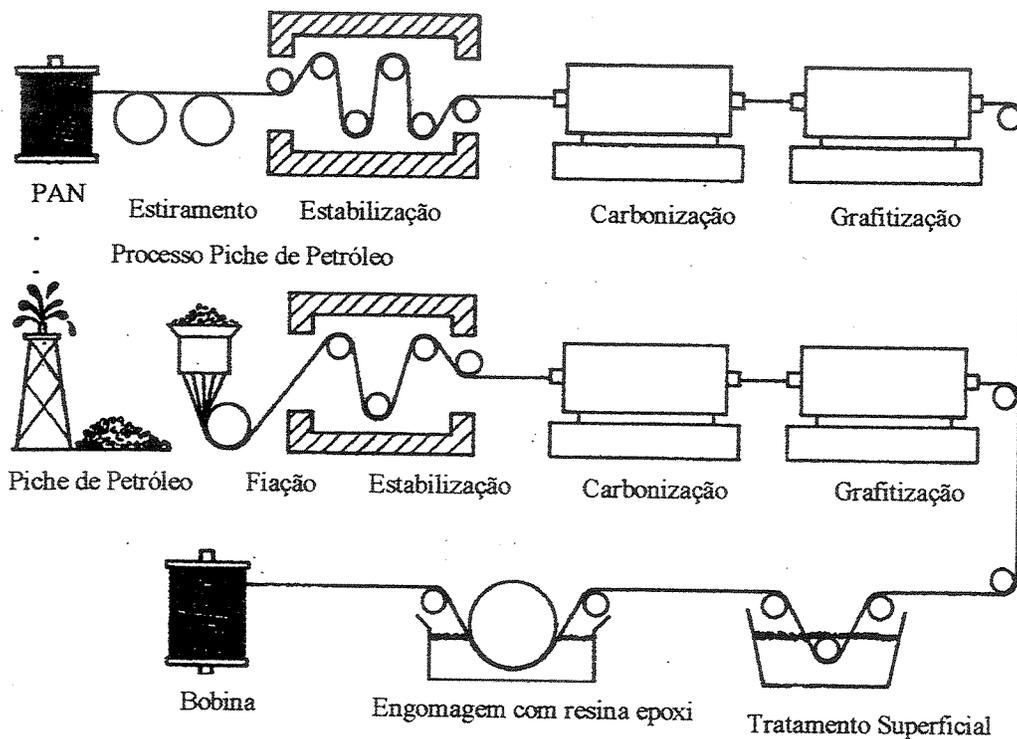


Figura 2.2 Sequência do processo de obtenção de fibras de carbono (Bunsell, 1988).

2.1.3 Fibras de Carbono Baseadas em Rayon

Na tecnologia de produção a partir de fibras de rayon existem três etapas distintas: (a) estabilização térmica, (b) carbonização e (c) grafitização (Lewis, 1982b; Sharig et al., 1995).

A primeira etapa de estabilização térmica, é um processo oxidativo na presença de ar, que ocorre em várias fases a uma temperatura de 200° a 350°C para formar um filamento estável termicamente capaz de suportar as elevadas temperaturas de carbonização (Sharig et al., 1995). Nesta etapa do processo de estabilização ocorre uma dessorção física de água a uma temperatura entre 25° a 150°C. Na próxima etapa ocorre uma desidratação de unidades celulósicas entre 150° a 240°C. Finalmente, a cisão de algumas ligações C-C via reações de radicais livres entre 240° a 400°C e, depois disso, uma aromatização. Geralmente, cerca de 50 a 60% da massa inicial do precursor é perdida nesta etapa de estabilização térmica na forma de gases e vapor d'água (Lewis, 1982b; Sharig et al., 1995).

A segunda etapa do processo envolve a carbonização dos filamentos estabilizados em uma atmosfera inerte a uma temperatura de 1.000° a 1.300°C (Sharig et al., 1995). Durante esta etapa ocorre uma redução adicional de massa e a formação da FC. A última etapa do processo, caso seja desejado, é a grafitização, que é realizada a uma temperatura de 2.000° a 3.000°C (Lewis, 1982b; Marsh, 1989; Sharig et al., 1999).

Em geral as FC preparadas a partir de fibras de rayon a baixas temperaturas são fracas, porosas e apresentam estruturas quase totalmente desordenadas, obtendo-se o elevado módulo de elasticidade e a alta resistência mecânica somente mediante o recurso de submeter às fibras a tensões longitudinais a altas temperaturas (Lewis, 1982b; Marsh, 1989).

Por outro lado, a alta resistência mecânica e o elevado módulo se obtêm em geral em FC derivadas de fibras acrílicas mediante a aplicação de tensões longitudinais durante um longo tratamento de estabilização térmica, geralmente em uma atmosfera que contém oxigênio.

Continuando-se, se desejar, a aplicação de tensões durante o tratamento térmico posterior de carbonização (Lewis, 1982b; Marsh, 1989).

Em ambos casos é necessário aplicar tensões nas fibras com o fim de se obter o desejável nível de módulo de elasticidade e de resistência mecânica. No caso do rayon, as tensões são aplicadas a altas temperaturas com a finalidade de alinhar os cristalitos desordenados presentes paralelamente ao eixo e aumentar deste modo a resistência mecânica e o módulo (Lewis, 1982b; Marsh, 1989).

No caso das fibras acrílicas, tal como da poliacrilonitrila, o precursor já está altamente orientado e geralmente se aplicam tensões antes da carbonização, ou seja, durante o tratamento de estabilização térmica, com o fim de manter esta orientação ao longo do eixo. Em qualquer dos dois casos, a aplicação de tensões provoca rupturas frequentes durante o tratamento térmico, e requer a utilização de equipamentos adicionais que contribuem materialmente no custo das produzidas (Lewis, 1982b; Marsh, 1989; Toner Jr., 1999).

2.1.4 Fibras de Carbono Baseadas em Poliacrilonitrila

A produção das fibras de poliacrilonitrila - PAN, por sua vez, seguem rotas distintas. Devido à degradação térmica dos polímeros acrílicos, a fiação da PAN é realizada através da dissolução do polímero em um solvente orgânico. Em geral, é utilizado a dimetilformamida - DMF, embora outros solventes orgânicos e inorgânicos possam ser utilizados. Após a dissolução do polímero a solução resultante é filtrada e, em seguida, bombeada para o cabeçote de fiação. Os processos de fiação estão subdivididos em via seca e úmida (Hoiberg, 1978; Del'Arco, 1997).

No processo de fiação via seca, o filamento é obtido pela evaporação do solvente durante a formação do filamento pela passagem de um fluxo de gás inerte aquecido a uma temperatura de 230° a 260°C, em contracorrente (Del'Arco, 1997). Na fiação via úmida, o cabeçote de fiação encontra-se imerso em uma solução de coagulação, onde se inicia a formação dos filamentos pela precipitação do polímero da solução. Durante a solidificação dos filamentos ocorre a difusão do

solvente presente nos filamentos para a solução de coagulação e a precipitação das moléculas poliméricas, promovendo a formação dos filamentos por difusão do agente de coagulação para o interior dos filamentos (Marsh, 1989; Del'Arco, 1997).

Em seguida, os filamentos de PAN passam por um pré-estiramento sob uma tensão constante, onde são obtidos uma melhor orientação e alinhamento das moléculas através de aquecimento do precursor a 180°C. A segunda etapa se refere à pré-estabilização oxidativa, que é realizada a uma temperatura de 230°C, onde se inicia a ciclização da cadeia carbônica, ou seja, a conversão de uma molécula de cadeia aberta em um composto cíclico (Marsh, 1989).

A terceira fase do tratamento térmico é realizada entre 260° e 300°C e é denominada de estabilização térmica ou oxidação e, finalmente, o filamento estabilizado passa pelo processo de carbonização que ocorre em temperaturas superiores a 1.000°C em atmosfera inerte, onde são eliminados os demais elementos químicos, tais como o hidrogênio, o oxigênio e o nitrogênio, para formar a FC (Shariq et al., 1995; Shariq et al., 1999; Schimpf, 1998). A Tabela 2.2, estão indicadas as composições químicas das fibras de PAN nas diferentes etapas de processamento (Bunsell, 1988).

Tabela 2.2 Composição química das fibras de poliacrilonitrila nas diferentes etapas de tratamento

Etapa de Tratamento	Carbono (% massa)	Nitrogênio (% massa)	Hidrogênio (% massa)	Oxigênio (% massa)
Sem tratamento	68	26	6	-
Estabilização Térmica	65	22	5	8
Carbonização	> 92	< 7	< 0,3	< 1
Grafitização	100	-	-	-

Fonte: (Bunsell, 1988).

2.1.5 Fibras de Carbono Baseadas em Piches

Além das fibras de rayon e acrílicas tem sido sugeridos diversos piches naturais e sintéticos como materiais precursores de FC. Sabe-se que estes materiais, tais como os piches de alcatrão de hulha e de petróleo, são apropriados para a sua produção devido ao seu elevado conteúdo de carbono e a sua aptidão de formar misturas fiáveis (Lewis, 1976; Marsh, 1989; Singer, 1977).

As FC baseadas em piches, de modo geral, são produzidas pelos processos de fiação por fusão ou de extrusão, que consistem em pressionar a matéria-prima, em forma pastosa ou líquida, através de furos finíssimos numa peça denominada de fiadeira. Os filamentos que saem desses furos são imediatamente solidificados ao entrar em contato com o ar (McNeil, 1980; Moriya, 1984; Jennings & Ross, 1995).

Os filamentos tomam sua forma final através de estiramento, realizado através de dois processos básicos que variam em função do tipo de precursor. No primeiro, os filamentos obtidos a partir de precursores termoplásticos são estirados durante o processo de solidificação do filamento e, no segundo, o estiramento é feito após estarem solidificados nas etapas subseqüentes de tratamento térmico, como é o caso da PAN (McNeil, 1980; Moriya, 1984; Jennings & Ross, 1995).

A natureza termoplástica do piche torna impossível carbonizar os filamentos estirados a partir dele, sem efetuar em primeiro lugar o tratamento térmico dos filamentos de piche para assegurar a conservação da forma do filamento durante a carbonização. Em geral, este tratamento de estabilização térmica é realizado pelo aquecimento em ar ou em outras atmosferas que contenham oxigênio, até que os filamentos se tornem infusíveis (Noguchi, 1978; Uemura, 1982, 1984a, 1984b e 1986; Singer, 1977).

No entanto, tal tratamento não só torna infusíveis os filamentos mas, também, inibe o crescimento dos cristalitos e o alinhamento durante o subseqüente tratamento térmico e impede que as fibras desenvolvam uma estrutura grafitica. Conseqüentemente, as FC produzidas estão

compostas por pequenos cristalitos turbostráticos que não possuem o elevado grau de orientação de cristalitos ao longo do eixo, ordinariamente associado com fibras de alto módulo (Guevel, 1992; Singer, 1977).

As FC que apresentam um alto grau de orientação preferencial de suas moléculas paralelamente ao eixo das fibras podem ser obtidas, por exemplo, a partir de certos piches aromáticos precursores. Estes piches que têm sido transformados, em parte, em um estado cristalino líquido, ou em um estado denominado de “mesofase”, podem ser transformados em filamentos contínuos mediante técnicas de fiação por fusão. Posteriormente, estes filamentos de piches podem ser convertidos por tratamentos térmicos em FC, que apresentam, relativamente, um alto módulo de elasticidade e elevada resistência mecânica (Brooks & Taylor, 1968; Honda, 1988; Korai et al., 1983; Singer, 1977).

As FC assim produzidas não somente apresentam uma estrutura altamente orientada, caracterizada pela presença de cristalitos de carbono alinhados de modo preferencial paralelamente ao eixo, mas que quando são aquecidas a temperaturas de grafitização desenvolvem a ordem tridimensional característica de grafite policristalino e as propriedades do tipo grafitico associadas com este, tais como alta densidade e baixa resistência elétrica (Lewis, 1977; Lewis et al., 1981; Singer, 1977).

2.1.6 Classificação e Tipos de Fibras de Carbono (Kannadaguli & Rong, 2002).

As FC podem ser encontradas em seis principais tipos de especificação, dependendo de suas propriedades mecânicas:

- Resistência Elevada, (*Type HS – High Strength*)
- Módulo Intermediário, Módulos entre 200 a 350 GPa (*Type IM – Intermediary Modulus*)
- Rigidez ou Módulo Elevado, Módulos entre 350 a 450 GPa (*Type HM – High Modulus*)
- Rigidez ou Módulo ultra-elevado, Módulos > 450 GPa (*Type UHM - Ultrahigh Modulus*)

- Módulo Baixo e Elevada Resistência, Módulos < 100 GPa, Resistência à tensão > 3 GPa (*Type HT – Low Modulus and High-tensile*)

- Resistência super elevada, Resistência à tração > 4,5 GPa (*Type SHT-Superhigh-tensile*)

As FC podem ser classificadas em seis formas distintas, segundo o tipo de precursor utilizado em sua fabricação (Kannadaguli & Rong, 2002) as quais são:

- de base poliacrilonitrila – PAN (*PAN-Based Carbon Fibers*)
- de piche (*Pitch-Based Carbon Fibers*)
- de piche mesofásico (*Mesophase Pitch-Based Carbon Fibers*)
- de piche isotrópico (*Isotropic Pitch-Based Carbon Fibers*)
- de rayon (*Rayon-Based Carbon Fibers*)
- obtidas pela deposição em fase gás (*Gas-Phase-Grown Carbon Fibers*)

As FC podem também ser classificadas em três categorias, em função da temperatura final de tratamento térmico, as quais apresentam características bastante peculiares (Kannadaguli & Rong, 2002):

- Tipo I, obtidas em temperaturas elevadas de tratamento térmico, onde a temperatura final pode ser acima de 2.000°C (*Type HHT-High-Heat-Treatment*), e também podem ser associadas com as fibras do tipo módulo elevado (*Type HM-High-Modulus*);

- Tipo II, obtidas em temperaturas intermediárias de tratamento térmico, onde a temperatura final pode ser próxima ou acima de 1.500°C (*Type IHT-Intermediate-Heat-Treatment*), e podem ser associadas com as fibras do tipo resistência elevada (*Type HS-High-Strength*);

- Tipo III, obtidas em temperaturas baixas de tratamento térmico, onde a temperatura final não é superior do que 1.000°C (*Type LHT-Low-Heat-Treatment*). Estas fibras são basicamente de módulo baixo, e também de resistência baixa.

Conforme visto anteriormente, existe atualmente uma grande variedade de FC, decorrentes das diferentes matérias-primas utilizadas como precursores, bem como, das diversas condições de processamento. Dependendo do tipo de tratamento da fibra básica, que inclui estabilização térmica oxidativa, carbonização e, eventualmente, a grafitação ou um tratamento superficial, é possível fabrica-las em diversas configurações de resistência mecânica, cada uma delas exibindo diferentes propriedades físico-químicas. Nas Tabelas 2.3 e 2.4, são apresentadas as propriedades mecânicas para algumas baseadas em PPM e em PAN, respectivamente (Walsh, 2002).

Tabela 2.3 Propriedades das fibras de carbono baseadas em piche mesofásico (Walsh, 2002).

Propriedades Mecânicas	Unidade	Módulo Baixo	Módulo Elevado	Módulo Ultra Elevado
Módulo de Tensão	GPa	170 – 241	380 – 620	690 – 965
Resistência à Tensão	MPa	1.380 – 3.100	1.900 – 2.750	2.410
Elongação até a ruptura	%	0,9	0,5	0,27 – 0,40
Resistividade Elétrica	$\mu\Omega \cdot \text{cm}$	1.300	900	130 – 220
Condutividade Térmica	W/m.K	-	-	400 – 1.100
Coefficiente de Expansão Térmica*	10^{-6} K	-	- 0,9	- 1,6
Densidade	g/cm^3	1,9	2,0	2,2
Conteúdo de Carbono	%	+ 97	+ 99	+ 99
Diâmetro dos Filamentos	μm	11	11	10
Fabricantes	-	<i>BP Amoco, Mitsubishi Kasei</i>		<i>BP Amoco</i>

Obs.: * Coeficiente de expansão térmica na direção axial

Tabela 2.4 Propriedades das fibras de carbono baseadas em poliacrilonitrila-PAN (Walsh, 2002).

Propriedades Mecânicas	Unidade	Comercial	Aeroespacial		
		Módulo Padrão	Módulo Padrão	Módulo Intermediário	Módulo Elevado
Módulo de Tensão	GPa	228	220 – 241	290 – 297	345 – 448
Resistência à Tensão	MPa	380	3.450 – 4.830	3.450 – 6.200	3.450 – 5.520
Elongação até a ruptura	%	1,6	1,5 – 2,2	1,3 – 2,0	0,7 – 1,0
Resistividade Elétrica	$\mu\Omega.cm$	1.650	1.650	1.450	900
Condutividade Térmica	W/m.K	20	20	20	50 – 80
C. de Expansão Térmica*	$10^{-6} K$	- 0,4	- 0,4	- 0,55	- 0,75
Densidade	g/cm^3	1,8	1,8	1,8	1,9
Conteúdo de Carbono	%	95	95	95	+ 99
Diâmetro dos Filamentos	μm	6-8	6 – 8	5 - 6	5 - 8
Fabricantes	-	**	***		

Obs.: (*) Coeficiente de expansão térmica na direção axial. (**) Zoltek, Fortafil e SGL.
 (***) BP Amoco, Hexcel, Mitsubishi Rayon, Toho, Toray, Tenax, Soficar e Formosa

2.1.7 Aplicações

As FC apresentam uma extraordinária combinação de propriedades físicas e químicas e foram originalmente desenvolvidas para uso em aplicações aeroespacial e militar. Estas fibras estão no mercado a mais de 40 anos e, por causa de suas características de elevada resistência mecânica e química, ótima resistência à fadiga, leveza e rigidez, tem se tornado um material essencial em muitas aplicações industriais. Hoje em dia, materiais compostos avançados fabricados com FC têm um papel muito importante em uma grande variedade de tipos de construção (Otani, 1991; Otani, 1996).

As excepcionais propriedades dos materiais fabricados com FC são difíceis ou quase impossíveis de serem conseguidas com materiais tradicionais como o alumínio ou aço, entre outros materiais. São utilizadas em quase toda a estrutura de alta performance e podem ser encontradas em grande número em diferentes tipos de aplicações, desde a área aeroespacial até a área da construção civil. Atualmente, são utilizadas na construção de peças de aeronaves de uso

comercial e civil, em artigos de recreação e esportivos, na indústria em geral, no setor de transportes, entre outros (Marsh, 1989).

2.2 Piches Precursores de Fibras de Carbono

O termo piche é utilizado para designar o resíduo da destilação de alcatrões de origem mineral e vegetal (Boenigk et al., 1993). Dentro desta classe citam-se o alcatrão de hulha e o alcatrão de eucalipto, respectivamente, e também, os obtidos a partir de frações pesadas oriundas do processo de refino do petróleo (Julião, 1997; Rodríguez et al., 2000).

De um modo geral, são constituídos por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, consistindo predominantemente de moléculas poliaromáticas de diferentes pesos moleculares e em menores proporções de derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos (Hoiberg, 1978; Bermejo et al., 1992; Bermejo et al., 1995; King, 1978; Lahaye et al., 1987; Snape et al., 1989; Zander, 1987). Sua composição química varia bastante e são obtidos tradicionalmente como subprodutos das indústrias carboquímicas, siderúrgicas, e das refinarias de petróleo (Marsh, 1989; Gontijo, 1996; Otani & Otani, 1992).

Os piches são materiais poliméricos termoplásticos, de coloração castanho-escuro ou negra, e apresentam as suas composições químicas fortemente dependentes das características dos seus precursores e/ou dos processos utilizados na sua obtenção (McNeil, 1980). Desta forma, pode-se ter amostras muito fluidas, até os muito viscosos e sólidos à temperatura ambiente, apresentando um amplo intervalo de ponto de amolecimento (Schulz, 1982; Rand, 1987). Portanto, as características básicas que inferem as aplicações específicas de diferentes tipos são ditadas pela escolha adequada do precursor e/ou do processo de sua obtenção. O precursor é uma das mais relevantes variáveis deste processo, pois suas características físico-químicas influenciarão decisivamente no rendimento e na qualidade obtido.

2.2.1 Matérias-primas Utilizadas na Produção de Piches de Petróleo - PP

Na literatura especializada existe uma grande variedade de processos contínuos ou intermitentes, bem como, de matérias-primas utilizadas na produção industrial de piches (Horowitz et al., 1981; Hoiberg, 1978). Em geral, qualquer fração de hidrocarbonetos aromáticos pesados derivados do carvão mineral ou do petróleo pode ser utilizados como matéria-prima na produção de piches (Roussel et al., 1995; Kalback, 2000; Haywood, 1978).

Numerosos precursores a base de petróleo têm sido utilizados para a produção industrial de piches, destacando-se as correntes aromáticas pesadas que incluem resíduo de vácuo, resíduo atmosférico, asfalto oriundo da unidade de desasfaltação a propano, gasóleo de vácuo ou de coqueamento, e destilados aromáticos que têm um intervalo de ebulição de 340° a 510°C (Blakeburn, et al, 1990). Tradicionalmente as indústrias que produzem PP destinados à indústria de materiais carbonosos utilizam como matéria-prima o resíduo aromático proveniente de unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado - UFCC, que é conhecido pela denominação de óleo decantado – OD de FCC ou óleo clarificado (Berkebile et al., 1997). Portanto, o uso de um óleo ou de outro precursor para a produção de PP é função principalmente da disponibilidade de cada um nas refinarias.

O OD é produzido pelas refinarias de petróleo, como produto de fundo do processo de destilação das cargas oriundas das unidades de FCC (Abadie, 1982, 1983). A qualidade e a quantidade do OD obtido nesta operação são variáveis, dependendo do tipo de catalisador, da taxa de conversão e da natureza da carga utilizada nas UFCC. Em geral, é utilizado como diluente de óleos combustíveis, bem como matéria-prima para a produção de negro de fumo e coque de petróleo (Korn, 1984).

Os PP são geralmente utilizados como agente impregnantes ou aglomerantes na densificação de materiais carbonosos e podem ser utilizados em substituição ao piche de alcatrão de hulha, como insumo básico para a fabricação da pasta anódica e no revestimento de cubas eletrolíticas na indústria do alumínio, como isolante térmico, no revestimento de tubulações, como

impermeabilizante, além de excelente precursor de materiais carbonosos avançados - MCA (Menéndez, et al, 1994; Tanaka, et al, 1994; Chandramouli, 1994; Carvalho et al., 2000; Couderc et al., 1991; Fauveau et al., 1977; Kremer, 1982).

2.2.2 Processos de Produção de Piches Precursores de Fibras de Carbono

Em geral, os processos de obtenção de precursores de FC, oriundos de frações pesadas de petróleo, podem ser subdivididos em três etapas: (1) preparação do PP precursor; (2) conversão do PP em PPM e (3) tratamento ou purificação do PPM resultante, apresentando variações de acordo com os métodos utilizados (McHenry, 1976; Noguchi et al., 1982; Sawran et al., 1985; Summer et al., 1993, 1997).

2.2.2.1 Processos de Produção de Piches Isotrópicos

A primeira etapa do processo de produção de um precursor de FC é à produção do PP (Berkebile et al., 1997). Estes são oriundos dos processos de refinação do petróleo, dentre os quais podemos citar: (a) os processos de separação, onde ocorre apenas a separação física dos constituintes da carga, não ocorrendo reações químicas. O principal processo desta classe é o de destilação, que pode ser conduzida sob vácuo (Dickakian, 1978), à pressão atmosférica ou sob pressão; e (b) os processos de transformação, onde ocorrem reações químicas de determinados tipos de compostos presentes na carga. Dentro desta classe citam-se os de craqueamento térmico à pressão atmosférica ou sob pressão. Além destes, pode-se utilizar o tratamento térmico oxidativo convencional (Haywood, et al, 1978), a hidrogenação na presença de um catalisador (Iijima, et al, 1984), a polimerização térmica ou catalítica ou, ainda, a combinação desses diferentes processos (Moyle, et al, 1977a e 1977b; Lewis, 1980; Lewis, 1984; Mochida et al., 1975, 1976; Mochida and Korai, 1986; Mochida and Park, 1989).

2.2.2.2 Processos de Produção de Piches Mesofásicos - PPM

A segunda etapa compreende a produção dos PPM. Os sintéticos, tal como é bem conhecido, são misturas complexas de compostos orgânicos, os quais, exceto certos raros piches de base parafínica, são constituídos essencialmente por hidrocarbonetos aromáticos de anéis condensados e, portanto, se diz que têm uma base aromática (Singer, 1977). Dado que as moléculas que constituem estes compostos orgânicos são comparativamente pequenas, apresentando geralmente um peso molecular médio não superior a umas poucas centenas, e atuam entre si só fracamente, estes são de natureza isotrópica.

Ao aquecer os PP sob condições de repouso ou sob agitação a uma temperatura de aproximadamente 350°C a 450°C, contudo, a uma temperatura constante ou com temperatura gradualmente crescente, começam a aparecer pequenas esferas líquidas insolúveis no piche, que gradualmente aumentam de tamanho segundo se continua o aquecimento (Lewis, et al, 1976; Akezuma, et al, 1987; Lewis, 1982a; Lewis, 1987a; Azami et al., 1991; Fu et al., 1991; Greinke, 1986).

Quando são examinadas por técnicas de microscopia óptica de luz polarizada - MOLP, observa-se que estas esferas consistem de camadas de moléculas orientadas e alinhadas na mesma direção. Dado que estas esferas continuam crescendo em seu tamanho segundo prossegue o aquecimento, entram em contato entre si e coalescem gradualmente umas com outras, para produzir grandes massas de camadas alinhadas (Singer, 1977; Lewis et al., 1976; Lewis, 1987b; Geier et al., 1989; Huttinger and Rosenblatt, 1977).

Segundo continua a coalescência, se formam domínios de moléculas alinhadas muito maiores que os das esferas originais. Estes domínios se reúnem entre si para formar uma mesofase volumosa em que a transição desde um domínio orientado a outro se efetua algumas vezes de modo suave e contínuo. As diferenças de orientação entre os domínios criam um agrupamento complexo de contornos de extinção de luz polarizada na mesofase volumosa, correspondente a diversos tipos de descontinuidades lineares em alinhamento molecular (Singer, 1977).

O tamanho definitivo dos domínios orientados produzidos dependem da viscosidade e da velocidade de aumento da viscosidade, da mesofase a partir da qual se formam, a qual, por sua vez, é dependente do piche em particular e da velocidade de aquecimento. Em certos piches se produzem domínios que têm tamanhos superiores a 200 micros até vários centésimos de micro. Em outros, a viscosidade da mesofase é tal que só se produz uma limitada coalescência e uma redistribuição estrutural de camadas, de maneira que o tamanho do domínio definitivo não excederá de alguns centésimos de micro (Singer, 1977).

O material insolúvel, opticamente anisotrópico e altamente orientado, produzido por tratamento térmico de piches desta maneira tem recebido a denominação do termo de “mesofase”, e os piches que contem estes materiais são conhecidos como “piches mesofásicos” - PPM (Huttinger et al., 1994; Kershaw et al., 1995; Parks et al., 1991). Tais piches, quando são aquecidos acima de seus pontos de amolecimento, são misturas de dois líquidos imiscíveis, um que é a porção de mesofase orientada, opticamente anisotrópica, e o outro que é a porção isotrópica.

Os PPM eram, em princípio e na maior parte, produzidos através de processos térmicos de conversão que podem ser conduzidos em pressões sub-atmosféricas, atmosféricas ou sob pressão (Yoon, et al, 1991; Park et al., 1986; Park et al., 1991). Os processos térmicos de conversão são aqueles em que o PP é convertido em PPM, por ação conjugada de temperatura e pressão. A finalidade do tratamento térmico é a de promover a polimerização térmica a uma temperatura compreendida entre 350° a 500°C. Contudo, temperaturas bem mais elevadas, ou seja, próximas ou superiores a 500°C são inadequadas e o tempo de residência nesta temperatura deve ser o menor possível, para evitar a carbonização.

Sabe-se que os PP são constituídos por compostos de natureza aromática, que mediante tratamento térmico, em condições controladas, polimerizam e passam por uma fase plástica e fluida conhecida como mesofase, e que em condições mais severas de tratamento térmico dá origem a um material carbonoso sólido, conhecido como coque. A estrutura e as propriedades da mesofase dependem do comportamento do piche isotrópico, durante a etapa de sua formação e

desenvolvimento, a qual depende por sua vez da composição do piche de partida e das condições de sua obtenção (Weishauptová, et al, 1996).

Portanto, são várias as possibilidades e condições de processamento visando a obtenção de PPM em que o calor é usado como componente básico de tratamento. Em alguns casos a ação do calor não chega a exercer papel significativo nas transformações estruturais que possam surgir no precursor. Em outros, no entanto, a ação pode chegar ao extremo da sua carbonização total. Em geral, esses processos são baseados em reações de policondensação de cadeias aromáticas, quando sujeitas às condições severas de aquecimento, gerando coque de petróleo (Fixari, et al, 1994).

Além desses processos pode-se utilizar o tratamento térmico sob gás de arraste, que é uma variação do processo térmico de conversão à pressão atmosférica, e a finalidade é, como o próprio nome sugere, a remoção dos compostos de baixo peso molecular presentes na massa reacional através de um fluxo de gás inerte (Rhee, et al, 1991). Além destes, pode-se utilizar a conversão catalítica ou, ainda, a combinação desses diferentes processos.

A segunda classe corresponde aos processos de conversão catalítica, nos quais ocorrem reações químicas de determinados tipos de hidrocarbonetos presentes na carga pela ação de um catalisador. Dentro desta classe cita-se a polimerização catalítica (Mochida, 1985). Neste caso, a utilização de processos catalíticos é muito mais favorável devido à seletividade da reação, além de temperatura e pressão mais baixas do que as requeridas nos processos de conversão térmica, além de uma maior eficiência na conversão (Mochida, et al, 1988).

Em geral, os catalisadores empregados neste processo são o cloreto de alumínio anidro (AlCl_3), cloreto férrico (FeCl_3), compostos organometálicos e a mistura catalítica de ácido fluorídrico e tri-fluoreto de boro (HF/BF_3), sendo este último mais utilizado atualmente que os dois primeiros (Huttinger and Braun, 1996; Romine, 1999). A polimerização com cloreto de alumínio ou com cloreto férrico apresenta um rendimento razoável. Entretanto, é muito difícil recuperar completamente o catalisador no final da reação, devido à viscosidade elevada do meio (Mochida, et al, 1990a e 1990b; Romine, 1999; López et al., 2001).

Neste caso, permanece no PPM níveis significativos de catalisador, na forma de um pó muito fino, deteriorando a sua qualidade. Nos anos mais recentes tem sido obtida substancial produção de PPM a partir de substâncias puras aromáticas, em especial de naftaleno, antraceno, fenantreno, entre outros, pela polimerização catalítica desses compostos na presença de um ácido forte (HF/BF₃) (Mochida, et al, 1990a).

Para que a qualidade do PPM não seja prejudicada, torna-se necessária à remoção do catalisador, o que é feito por destilação (Korai, et al, 1991). Uma das vantagens da utilização deste catalisador é a fácil recuperação no final da reação, que se torna possível devido ao baixo ponto de ebulição dos constituintes da mistura catalítica (HF/BF₃). O resultante não apresenta contaminantes sólidos, embora alguns átomos de flúor possam substituir átomos de hidrogênio da cadeia aromática (Mochida, et al, 1988).

O desenvolvimento deste processo tornou possível a produção industrial de mesofases sintéticas. A vantagem desta mesofase é a constituição homogênea, apresentando 100% de anisotropia, além do seu baixo ponto de amolecimento (PA \cong 300°C) e alto teor de carbono fixo. O preço relativamente alto das matérias-primas e a complexidade do processo produtivo vêm a contribuir desfavoravelmente no custo de processamento desses materiais. Neste caso, se faz necessário que o meio reacional seja totalmente anidro, em face do alto grau de corrosividade da solução aquosa de HF.

Os equipamentos de processo são fabricados em aços especiais, com exigência de requisitos de resistência à corrosão para as condições empregadas, requerendo cuidados especiais na manutenção. Esta limitação, associada ao custo da matéria-prima, tem conduzido à busca de alternativas técnicas e econômicas mais atrativas. Em aplicações recentes, um novo tipo de catalisador tem sido proposto para a polimerização catalítica em fase líquida (Braun, et al, 1995). Trata-se de complexos orgânicos de ferro, tais como ferrocene, naftenato de ferro, benzoato de ferro e naftalato de ferro (Bernhauer, et al, 1994).

Estes catalisadores são completamente solúveis e estáveis quando misturados aos piches no estado líquido (Müller, et al, 1995). Em temperaturas elevadas, onde as reações de polimerização iniciam, estes compostos sofrem decomposição térmica liberando ferro elementar que atua como catalisador eficaz em reações de hidrogenação e desidrogenação. Este tipo de catálise já foi demonstrado com ferrocene, que se encontra comercialmente disponível e cumpre todas as exigências para este tipo de reação catalítica (Braun, et al, 1995).

Entretanto, para aplicações industriais, o ferrocene é relativamente caro. Atualmente utiliza-se um outro tipo de catalisador, em que as contaminações por partículas são menores, mais baratos e de boa eficiência, além de ser seu preço muito mais baixo que os catalisadores inicialmente usados. Por esta razão, alguns compostos de ferro tecnicamente mais atrativos foram sintetizados e testados, tais como o benzoato e naftalato de ferro.

As matérias-primas utilizadas na produção desses catalisadores, como cloreto férrico (FeCl_3), ácido benzóico e naftóico são mais economicamente viáveis. Entretanto, o efeito catalítico do ferro em atmosfera que contém enxofre é limitado, devido à formação de sulfetos na superfície do catalisador, atuando como veneno e diminuindo a ação catalítica (Braun, et al, 1995). Com o progresso das aplicações das polimerizações catalíticas dessas matérias-primas carboquímicas e/ou petroquímicas é possível obter PPM de excelente qualidade, sempre que a produção industrial for econômica.

2.2.2.3 Processos de Purificação de Piches Precursores de Fibras de Carbono

A última etapa do processo de produção de um precursor de FC refere-se à sua purificação. Na prática usual, os PP ou PPM, tal como são produzidos, nem sempre estão enquadrados nas especificações requeridas para um bom precursor de FC. Faz-se necessário, muitas vezes, um processo de tratamento para especificar o produto, principalmente quanto ao teor de frações leves e, também, de mesofase (Hutchenson, et al, 1991; Romine et al., 2001; Noguchi et al., 1981).

A finalidade dos diversos processos de purificação é eliminar os efeitos indesejáveis das frações de baixo peso molecular, presentes no PPM e oriundas de um processo de baixa conversão. Em geral, na sua massa líquida coexistem duas fases distintas: uma fase constituída de piche isotrópico e uma segunda fase composta de piche anisotrópico contendo uma razoável quantidade de mesofase (Weishauptová, et al, 1994; Geier et al., 1989).

A rigor, podemos dividir os processos de purificação em duas classes: processos puramente físicos de separação e processos físico-químicos. Numerosos processos físicos têm sido utilizados para a separação da mesofase, destacando-se: a destilação convencional, a destilação por arraste de vapor ou a gás, a centrifugação, a filtração à quente sob pressão, a evaporação em película (*Wiped Film Evaporation*) (Berkebile, et al, 1997; Fernández, et al, 1994; Santamaría et al., 1999; Geier et al., 1989).

Além destes foram desenvolvidos os processos físico-químicos para o fracionamento de PPM com o objetivo de produzir precursores de FC com elevado teor de mesofase. Entre eles estão a extração com solventes, que tem três processos: extração convencional com solventes orgânicos, extração com fluidos supercríticos e extração anti-solvente. A extração tem por objetivo a remoção de determinados compostos presentes no PPM, caracterizados por possuírem um baixo ponto de amolecimento (Fernández et al., 1994).

O uso do solvente evita problemas de craqueamento térmico, que certamente ocorreriam devido às altas temperaturas necessárias para a separação física das frações presentes no piche. Um solvente ideal para o processo de extração deveria diluir toda a fração isotrópica, ao mesmo tempo em que precipitaria toda a fração anisotrópica (mesofase). Em geral, a mistura balanceada de um solvente com um anti-solvente aproxima-se bastante do comportamento desejado para uma efetiva separação.

A extração com solventes apresenta como desvantagens o fato de ser praticamente impossível remover todo o solvente residual sem um grande dispêndio de energia e custos. Além disso, os solventes, como, por exemplo, o tolueno, o benzeno, a quinolina, o tetrahidrofurano e

diversos solventes orgânicos são tóxicos, inflamáveis, explosivos e, portanto, apresentam propriedades físicas adversas e são poucos usados comercialmente (Santamaría et al., 1999).

Nos últimos anos a extração por fluido supercrítico (*Supercritical Fluid Extraction-SFE*) tem conquistado um lugar de destaque, tanto na química analítica quanto nos processos industriais. De fato, boa parte da ênfase dada a SFE vem da necessidade de substituir solventes orgânicos devido à pressão dos ambientalistas. A extração SFE tem sido usada com sucesso em escala industrial em vários processos de separação que são similares ao fracionamento de piches. Por exemplo, a extração supercrítica com propano tem sido utilizada na remoção de asfalto e cera parafínica de óleos lubrificantes pesados (Hutchenson, et al, 1991).

A remoção de asfaltenos e resinas de frações residuais de petróleo podem ser realizadas através da extração supercrítica com butano ou pentano na produção de óleos leves desasfaltados. O sucesso deste processo demonstra claramente a capacidade dos fluidos supercríticos no fracionamento de misturas de elevado peso molecular (Hutchenson, et al, 1991). Entretanto, quando comparada com a extração convencional, a SFE apresenta a desvantagem do processo tornar-se caro devido ao custo dos equipamentos.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Matéria-Prima

A matéria-prima utilizada neste trabalho foi uma fração residual aromática oriunda da coluna de fracionamento da unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado – UFCC, que é conhecida pela denominação de óleo decantado de FCC ou óleo clarificado. Esta matéria-prima foi fornecida pela Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão – RPBC, neste trabalho será referida como óleo decantado - OD.

A escolha desta matéria-prima se justifica pelo fato do OD ser um resíduo de baixo valor agregado, de elevada aromaticidade, de baixo teor de enxofre e, também de fácil disponibilidade na maior parte das refinarias brasileiras. Este derivado de petróleo é utilizado nas refinarias como diluente de óleos combustíveis, bem como matéria-prima para a produção de negro de fumo e coque de petróleo. Tradicionalmente as indústrias que produzem PP destinados à produção de precursores de FC baseadas em piches utilizam como matéria-prima OD proveniente de plantas de craqueamento catalítico – FCC. Portanto, o OD produzido pela RPBC, por apresentar estas características, passou a ser analisado visando a sua utilização como precursor de FC.

A determinação das propriedades físico-químicas desta amostra foi realizada segundo normas padronizadas utilizadas na caracterização de derivados de petróleo. As principais características físico-químicas são apresentadas na Tabela 4.

3.2 Equipamentos

3.2.1 Obtenção de Piche de Petróleo a Partir de Óleo Decantado – FCC

A destilação do OD foi realizada em um destilador em batelada projetado e construído pelo bolsista utilizando os recursos da reserva técnica e infra-estrutura do Grupo Combustíveis Alternativos - GCA e, também da Oficina Mecânica do Instituto de Física. A seção segurança no trabalho da UNICAMP forneceu os itens solicitados para execução como, luvas refratárias, máscaras filtrantes e outros. A unidade de destilação é de grande versatilidade pois permite o processamento de vários tipos de frações do petróleo, além de derivados do carvão mineral. Desta forma a destilação pode ser conduzida à pressão atmosférica ou sob vácuo, produzindo com uma faixa bem ampla de especificações.

A seguir, o equipamento em questão é descrito detalhadamente as Figuras 3.1 e 3.2, ilustram uma vista esquemática da unidade de destilação e uma vista frontal do equipamento utilizado, respectivamente.

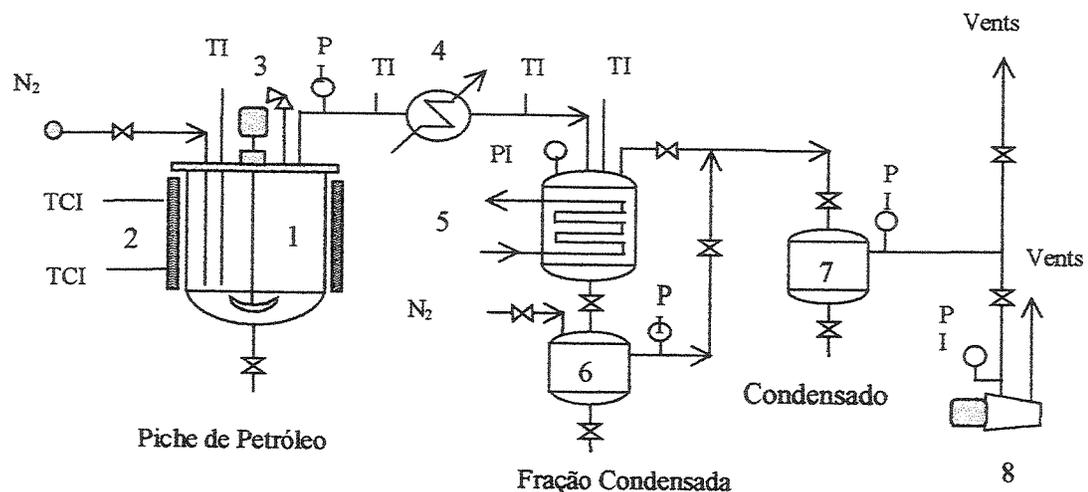


Figura 3.1 Esquema da unidade de destilação a duplo estágio

Conforme a Figura 3.1, a unidade de destilação é constituída de um vaso cilíndrico vertical (1), doravante denominado de refervedor, construído em aço inoxidável, com tampo plano flangeado e fundo cônico, com volume útil de 13 litros. O vaso cilíndrico fica totalmente embutido dentro de um forno cilíndrico (2) de 10 kW, com duas zonas de aquecimento independentes. A carga térmica* fornecida ao refervedor é monitorada através de dois controladores lógicos programáveis que recebem os sinais de dois termopares, um para cada zona de aquecimento (5 kW) e que controlam as condições térmicas previamente estabelecidas, tais como: taxas de aquecimento e de resfriamento, temperatura de destilação e tempo de residência, um agitador mecânico (3) promove a mistura da carga em fase líquida. O agitador é composto de um eixo vertical com um elemento de mistura, denominado impelidor e, os demais componentes são o motor, os sistemas de redução de rotação e de selagem, o (4) indica um condensador refrigerado a água, o (5) indica um vaso de separação com serpentina interna de refrigeração, com volume útil de 7 litros; as referências numéricas 6 e 7 indicam vasos coletores de condensados, com volumes úteis de 2 e 3 litros, respectivamente; e a referência numérica 8 indica uma bomba de vácuo rotativa de palheta, de um estágio, com vazão de sucção de 20 m³/h.

A Figura 3.2 mostra uma vista frontal do equipamento que foi construído e utilizado na destilação do OD para a produção de PP. O equipamento de destilação é constituído dos seguintes componentes: (A) manômetro com escala de 0 a 10 kgf/cm² e divisão de 0,05 kgf/cm²; (B) câmara de amostragem da fase líquida; (C) válvula esfera de aço inoxidável (1.1/2") para a amostragem da fase líquida durante a destilação; (D) forno cilíndrico com potência de 10 kW provido de duas zonas de aquecimento independentes (5 kW); (E) flange de aço inoxidável para a retirada do produto de fundo (PP); (F) eixo de transmissão do agitador mecânico; (G) motor elétrico com redutor de velocidade (variável); (H) vacuômetro com escala de 0 a - 760 torr e divisão de 5 torr; (I) tubulação de aço inoxidável com diâmetro externo de 25,4 mm para a saída dos gases; (J) válvula esfera de aço inoxidável com diâmetro interno de 25,4 mm; (K) unidade de refrigeração dos condensadores (água gelada); (L) "trape" de aço inoxidável com volume útil de 1,5 litros; (M) caixa de isopor para armazenamento de nitrogênio líquido ou gelo.

* Deve-se ressaltar que os fornos para aquecimento da carga são equipamentos críticos nas unidades de destilação atmosférica devido as condições de severidade ao se processar cargas com elevado ponto de ebulição. Logo, o limite operacional do forno não pode ser determinado somente pela sua carga térmica de projeto, devendo ser considerada também a influência da composição da carga para definir os limites de temperaturas máximas de parede e de película.

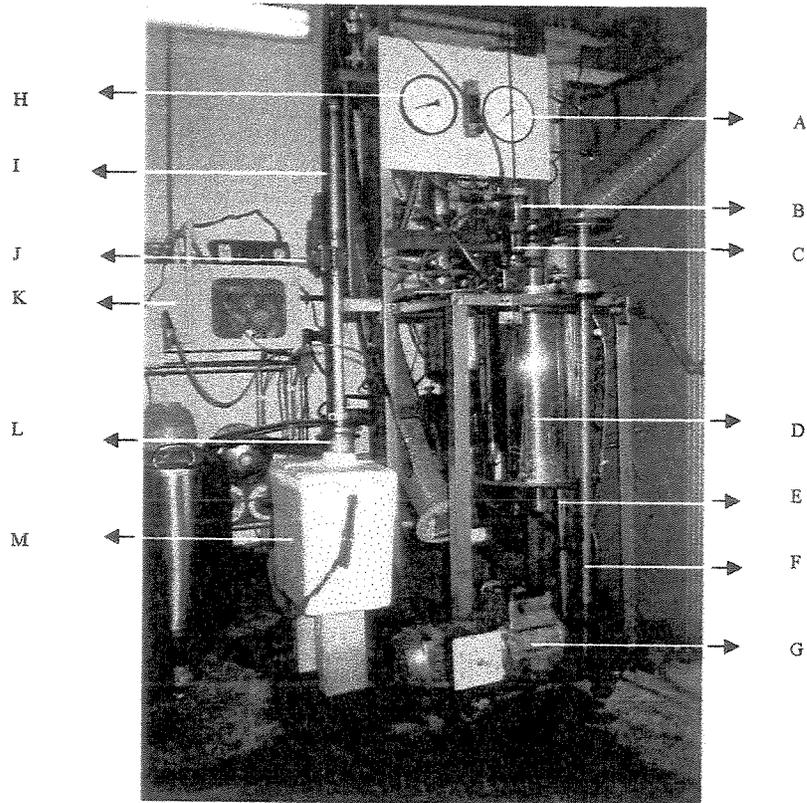


Figura 3.2 Vista do equipamento para destilação do OD

3.2.2 Obtenção de Piche de Petróleo Mesofásico Precursor de Fibras de Carbono

Os ensaios de tratamento térmico dos PP foram conduzidos no equipamento ilustrado nas Figuras 3.3 e 3.4. A Figura 3.3 ilustra uma vista esquemática da unidade de conversão térmica e a Figura 3.4 ilustra a vista frontal do equipamento empregado no processo em questão. Este equipamento, também, foi projetado e construído pelo bolsista utilizando os recursos da reserva técnica.

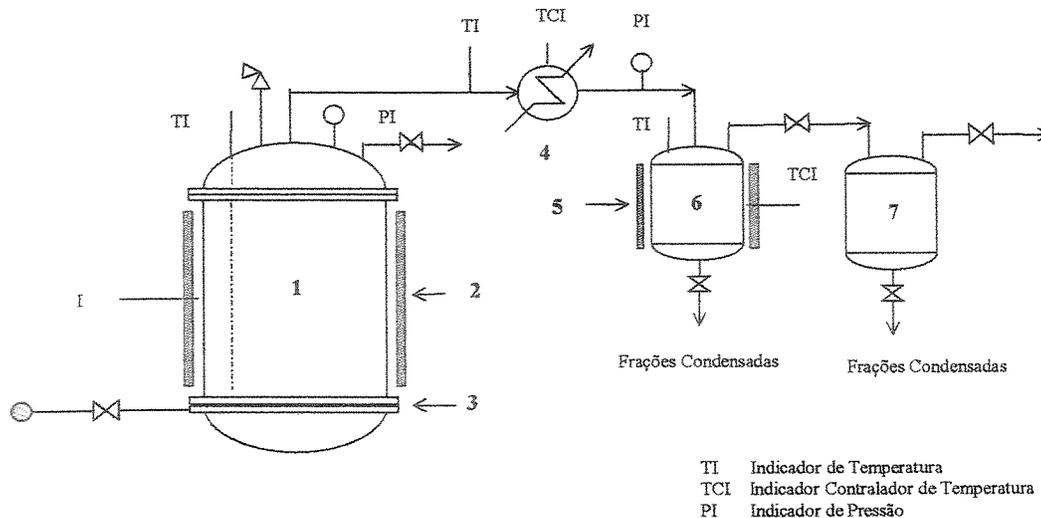


Figura 3.3 Esquema da unidade de conversão térmica

A unidade de conversão é um equipamento constituído de um vaso cilíndrico vertical (1), denominado de refervedor, construído em aço inoxidável, com tampo e fundo plano flangeados, com volume útil de 1,2 litros. O vaso cilíndrico fica parcialmente embutido dentro de um forno elétrico cilíndrico de 1,5 kW (2) *. A homogeneização térmica da carga é conseguida com a injeção de gás inerte (nitrogênio) através de uma placa móvel distribuidora de gás localizada no flange inferior do refervedor (3); um trocador de calor refrigerado a água ou aquecido por meio de resistência elétrica de 350 W; prove a estabilização térmica dos destilados (4), um aquecedor elétrico de 500 W (5); e no final da linha (6) e (7) indicam vasos coletores de condensados com volumes úteis de 0,5 litro.

* A carga térmica fornecida ao refervedor é monitorada através de um controlador lógico programável, que recebe os sinais de um termopar tipo K, que controla as condições térmicas previamente estabelecidas, tais como: taxas de aquecimento e de resfriamento, temperatura do processo e tempo de residência.

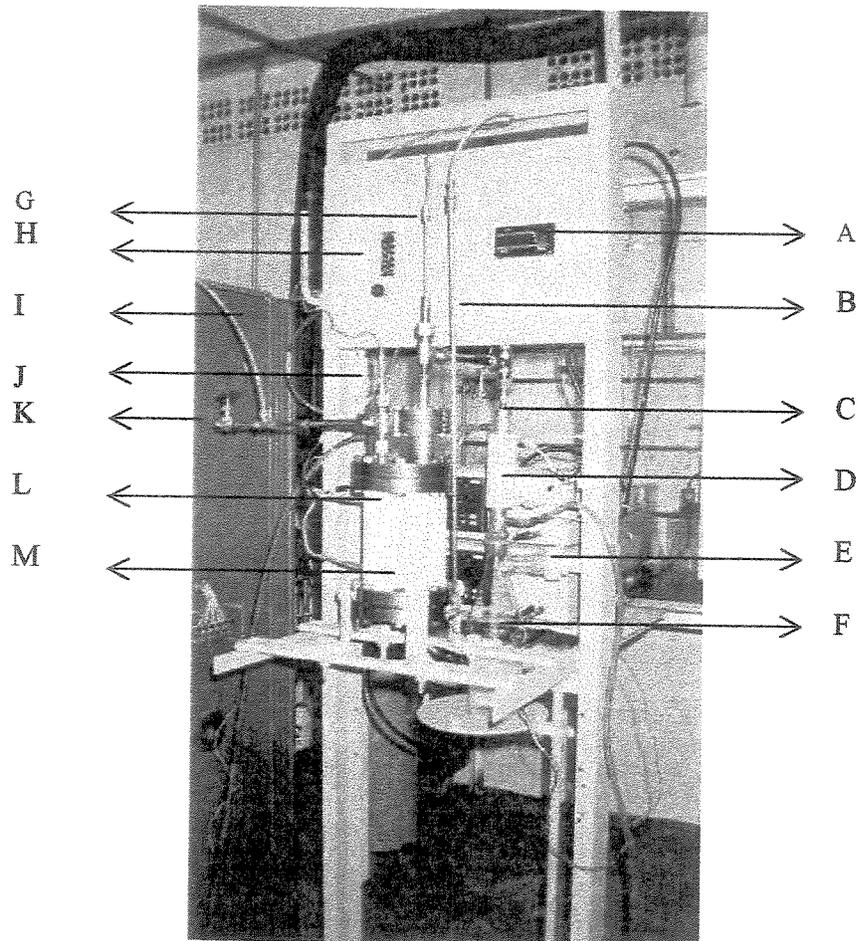


Figura 3.4 Vista frontal da unidade de conversão térmica

Na Figura 3.4 são apresentados os principais componentes da unidade de conversão térmica, tais como: (A) indicador de temperatura marca Robertshaw modelo T 4WM, (B) tubulação de gás de arraste (nitrogênio), (C) trocador de calor, (D) resistência de aquecimento com potência de 335 W, (E) tubulação de saída dos gases, (F) coletor de condensados, frasco kitassato de 0,5 litro, (G) termopar tipo K, indicação da temperatura na fase vapor, (H) rotâmetro com escala de 0 a 1000 N ml/min, (I) linha de conexão ao manômetro ou vacuômetro, (J) termopar tipo K, indicação da temperatura na fase líquida, (K) válvula agulha para alívio de pressão, (L) resistência de aquecimento, tipo coleira, com potência de 1,5 kW, e (M) refervedor com volume útil de 1,2 litros.

3.2.3 Processo de Fiação dos Piches Isotrópico e Mesofásico

A fiação dos PP, PPM e de mesofase padrão - PPM00* foram realizados no sistema de fiação montado pelo bolsista também no GCA. Este equipamento é constituído de:

- Reservatório de estocagem do precursor confeccionado em aço inoxidável, com volume útil de 50 ml e provido de um orifício na parte inferior, fiadeira;
- Fiadeiras com orifícios de diâmetro interno de 0,40 e 0,50 mm;
- Forno de aquecimento da matéria-prima, provido de isolamento térmico e revestimento externo, com potência de 750 W;
- Controlador, programador e indicador de temperatura, para o monitoramento de parâmetros de fiação, tais como: taxa de aquecimento, temperatura e tempo;
- Bobinadeira, que é provida de um sistema que permite a alteração de parâmetros como velocidade e diâmetro da bobina, durante a execução do processo de fiação;
- Sistema de pressurização com gás inerte, que é constituído de um cilindro de gás comprimido (nitrogênio), válvula reguladora de pressão e manômetros.

* ARA 24 – Piche Mesofásico produzido por Mitsubishi Corp. , Japan

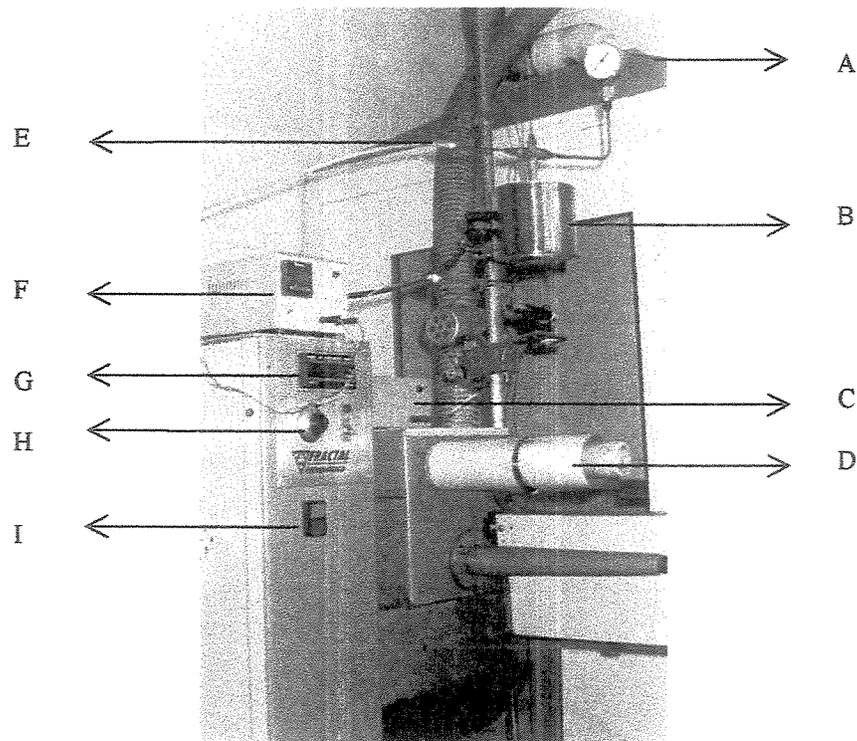


Figura 3.5 Vista frontal do sistema de fiação

Na Figura 3.5 são apresentados os principais componentes da unidade de fiação, como, por exemplo: (A) manômetro com escala de 0 a 3,5 kgf/cm², divisão 0,1 kgf/cm², (B) conjunto forno, reservatório de piche e feira, (C) indicador de temperatura marca Robertshaw modelo EWTQ 975, (D) bobina de papelão com diâmetro externo de 78 mm e comprimento de 290 mm, (E) linha de alimentação de gás inerte (nitrogênio), (F) controlador e programador de temperatura marca Robertshaw modelo EWTQ 975, (G) indicador de velocidade de rotação marca Robertshaw modelo M 4 WD, (H) potenciômetro de ajuste da velocidade de bobinagem, (I) botoeira de acionamento do motor elétrico.

3.2.4 Processo de Estabilização Térmica de Filamentos de Piches Isotrópico e Mesofásico

Para a realização dos testes de tratamento térmico das amostras geradas e selecionadas na etapa de fiação dos PP, PPM, bem como da mesofase padrão PPM00, foi montada uma câmara de estabilização térmica, conforme é ilustrado na Figura 3.6.

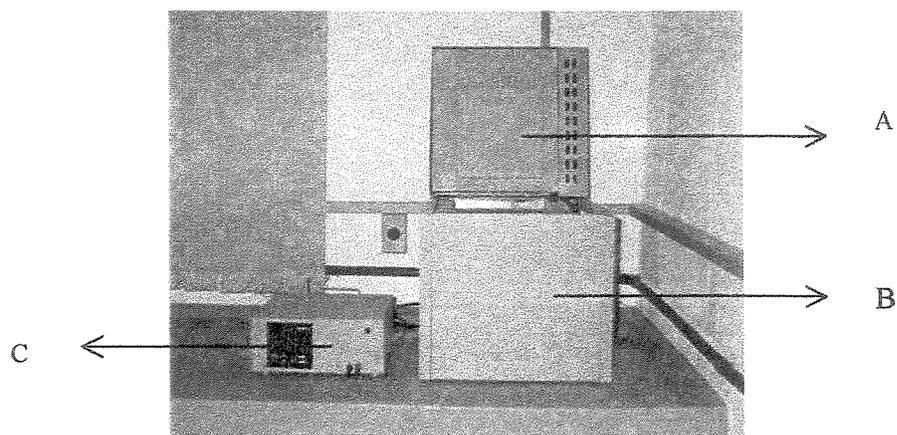


Figura 3.6 Vista frontal da câmara de estabilização térmica

- A - Tampo basculante da câmara de estabilização térmica;
- B - Câmara de estabilização térmica oxidativa;
- C - Programador e controlador de temperatura marca Robertshaw modelo 15.

O equipamento de estabilização térmica é constituído de uma câmara interna com dimensões de: 255 x 225 x 175 mm, provida de uma resistência de fio espiralado, embutida na parte inferior da câmara e com potência de 1.200W. A câmara é construída em chapa de aço carbono e possui um revestimento de isolamento térmica que é dimensionado afim de reduzir as perdas de calor para o ambiente externo. O aparelho possui um dispositivo opcional, ou seja, uma ventoinha para melhorar a oxigenação e, também, a homogeneização da temperatura no interior da câmara. Desta forma temperaturas de até 450°C podem ser obtidas durante o processo de estabilização. O sistema de aquecimento da câmara está interligado a um controlador e indicador de temperatura, que permite a alteração e controle de parâmetros como: temperatura de estabilização, taxas de aquecimento e resfriamento e tempo de residência.

3.2.5 Processo de Carbonização de Filamentos de Piches Isotrópico e Mesofásico

Para esta etapa final do processo de transformação do precursor de FC foi construído um sistema de carbonização, é ilustrado na Figura 3.7, que é constituído dos seguintes elementos:

- Forno cilíndrico horizontal com potência de 3.450 W, com dimensões de: 250 mm

(diâmetro externo) x 60 mm (diâmetro interno) x 670 mm (comprimento). A carcaça do forno é construída em chapa de aço inoxidável, envolvendo o revestimento de isolamento térmica que é dimensionado afim de reduzir as perdas de calor para o ambiente. Desta forma temperaturas de até 1.200°C podem ser obtidas durante o processo de carbonização.

- Tubo porta amostra, com dimensões de: 50 mm (diâmetro externo) x 48 mm (diâmetro interno) x 825 mm (comprimento), construído em tubo de aço inoxidável provido de flange com anel de vedação metálico e tampo rosqueável em suas extremidades, garantindo uma atmosfera controlada durante o processo de carbonização.
- Indicador de temperatura marca Robertshaw modelo EWTQ 975, que possibilita a visualização da temperatura durante a etapa de carbonização, através da instalação de um termopar no interior do porta amostra;
- Controlador e programador de temperatura marca Robertshaw modelo 15, que é utilizado no controle dos parâmetros tais como: temperatura de carbonização, taxas de aquecimento e resfriamento e tempo de residência.
- Sistema de pressurização, que é constituído de um cilindro de gás comprimido (nitrogênio), válvula reguladora de pressão e um dispositivo para controle fino da vazão de gás inerte.

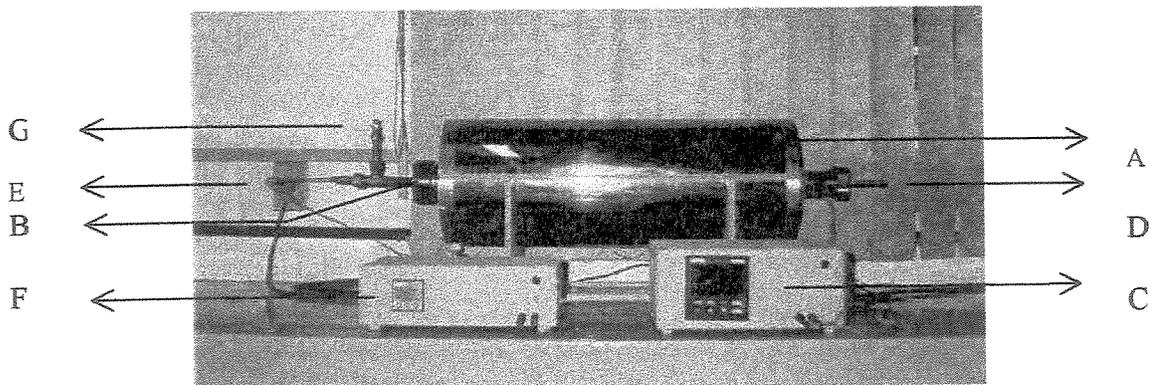


Figura 3.7 Vista frontal do forno de carbonização em atmosfera controlada

Na Figura 3.7 são apresentados os principais componentes do sistema de carbonização, como, por exemplo: (A) forno de carbonização com potência de 3.500 W, (B) tubo de aço inoxidável com diâmetro externo de 50 mm e comprimento de 825 mm, (C) controlador e programador de temperatura marca Robertshaw modelo 15, (D) conexão para saída dos voláteis e gás de arraste, (E) termopar tipo K para indicação da temperatura de carbonização, (F) indicador de temperatura marca Robertshaw modelo EWTQ 975, (G) conexão de entrada de gás de arraste (nitrogênio).

3.3 Metodologia Experimental

3.3.1 Obtenção de Piche de Petróleo a Partir de Óleo Decantado – FCC

Esta primeira etapa do processo objetiva a obtenção de PP, a partir de OD FCC com propriedades físico-químicas adequadas e em quantidades suficientes para serem utilizados como matéria-prima nas etapas posteriores de obtenção das FC. Neste capítulo são apresentadas as condições operacionais da destilação do óleo decantado em um processo de produção em batelada e a duplo estágio, ou seja, à pressão atmosférica sob fluxo de nitrogênio seguida de destilação sob vácuo.

Neste processo a carga de OD, que foi fornecida pela Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão - RPBC, é submetida à destilação em temperaturas externas de 440° e 450°C, sob agitação mecânica de aproximadamente 500 rpm e fluxo de nitrogênio a uma vazão de

aproximadamente 0,15 litros/min. kg e sob pressão de 150 torr. a 725 torr. Desta forma foram avaliadas as influências da pressão e da temperatura sobre o rendimento dos produtos obtidos e, sobretudo, em relação às suas propriedades físico-químicas.

O processo de produção de PP compreende uma etapa prévia de destilação do OD à pressão atmosférica sob fluxo de nitrogênio, seguida de destilação sob vácuo. Este processo é conhecido como destilação a duplo estágio. Neste caso o OD é fracionado seqüencialmente no mesmo destilador, conforme ilustrado nas Figuras 3.1 e 3.2, mediante o controle das variáveis de processo, tais como: taxa de aquecimento, temperatura, velocidade de agitação, fluxo de nitrogênio, pressão e tempo de residência.

No primeiro estágio da destilação uma carga de aproximadamente 8 kg de OD é aquecida a uma taxa de 5 °C/min. elevando-se a temperatura na parede externa do refeedor até 350°C. A partir desta temperatura adotou-se uma taxa de 1°C/min., aumentando-se a temperatura externa para 440° e 450°C, mantendo-se nesta condição durante aproximadamente 3 horas, sob agitação constante (\cong 500 rpm) e injeção de gás inerte (nitrogênio) com vazão controlada (\cong 0,145 litros/min.kg). O nitrogênio introduzido no fundo do refeedor tem por finalidade promover o arraste de componentes leves e auxiliar na homogeneização da carga. Esse nitrogênio tem a vantagem adicional de abaixar as temperaturas do processo, devido ao abaixamento da pressão parcial dos hidrocarbonetos.

A carga de OD deverá ser aquecida até o valor estipulado, uma vez que é mais suscetível ao craqueamento térmico, caso determinados limites operacionais não sejam respeitados. O aumento na temperatura de destilação ou no tempo de residência favorecem as reações de decomposição térmica das frações pesadas presentes no óleo, com conseqüente deposição de coque sobre as paredes internas do refeedor. Este coque depositado causará uma elevação da resistência à troca térmica e superaquecimento, causando diversos problemas operacionais, além de alteração nas propriedades físico-químicas do piche resultante. Logo, a formação de coque ou de partículas de carbono é uma ocorrência altamente indesejável durante a etapa de destilação.

Após o término do tempo de residência, interrompe-se o fluxo de nitrogênio e a carga resultante é submetida ao processo de destilação a vácuo mediante o controle da vazão de sucção

correspondendo a uma pressão de aproximadamente 200 torr. Na Figura 3.1 os vapores de hidrocarbonetos que saem do refulvedor (1) penetram no condensador (4), onde grande parte dos vapores são condensados e a seguir são separados (5) e recolhidos nos vasos coletores de condensados (6 e 7), e extraídos em determinados intervalos de tempo para posterior pesagem, quantificação e caracterização. O efluente gasoso proveniente do vaso coletor (7) é succionado para o vaso refrigerado com nitrogênio líquido, e os gases não condensáveis são posteriormente eliminados na atmosfera.

O programa de aquecimento é interrompido quando o tempo de destilação atinge o valor programado. Na prática o controle do processo de destilação, no segundo estágio, é realizado principalmente pelo controle manual da vazão de sucção e pelo rendimento em destilados, de forma que este seja próximo de 73 % em massa, limitando-se o tempo de destilação em aproximadamente 30 minutos. O resíduo da destilação, o PP resultante permanece em resfriamento natural, sob agitação e fluxo de nitrogênio, até que a temperatura seja ligeiramente superior ao ponto de amolecimento esperado, então é descarregado sob atmosfera de nitrogênio através da abertura do flange inferior do refulvedor é finalmente resfriado a temperatura ambiente, e armazenado em embalagem apropriada, para posterior pesagem e caracterização. As condições operacionais do processo de destilação à pressão atmosférica seguida de destilação a vácuo, são apresentados na Tabela 4.2 .

3.3.2 Obtenção de Piche de Petróleo Mesofásico Precursor de Fibras de Carbono

A presente etapa visa a obtenção de piches de PPM, precursores de FC, via tratamento térmico à pressão atmosférica sob fluxo de gás inerte, a partir de PP. O objetivo principal a ser atingido é obter piches com elevado teor de mesofase, sem o comprometimento dos outros parâmetros de qualidade. Nesse enfoque será avaliada a influência de algumas variáveis de processo, tais como temperatura e tempo de residência sobre o grau de conversão, além da natureza dos produtos obtidos.

A seguir, o processo de obtenção do PPM é descrito, com referência às Figuras 3.3 e 3.4. O processo em questão compreende o tratamento térmico à pressão atmosférica, sob fluxo de nitrogênio, que é realizado a uma temperatura na fase líquida entre 400° a 445°C, por um período

de tempo previamente estabelecido. Neste processo a carga de PP previamente selecionada, é submetida à conversão térmica em batelada.

A carga de aproximadamente 1 kg de PP finamente britada é adicionada no refervedor. O aquecimento prossegue então, a uma taxa de 5 °C/min., elevando-se gradualmente a temperatura externa de parede a 450°C, mantendo-se nesta condição durante 2 horas.

A temperatura média de ebulição no centro da carga, no final deste período de aquecimento, é usualmente da ordem de 350°C. O piche, após o período de pré-aquecimento, está ainda com uma temperatura abaixo da requerida para que ocorra a reação eficaz de policondensação. Com a finalidade de elevar-se mais a temperatura, possibilitando assim que as condições ideais de reação e fracionamento sejam atingidas, a carga é aquecida a uma taxa de 1°C/min. até que a temperatura externa de parede atinja os valores previamente estabelecidos, mantendo-se nestas condições em tempos de residência diferenciados.

Durante o processo, uma corrente de nitrogênio de 1,0 litro/min. kg de piche, é borbulhada na fase líquida, para reduzir a pressão parcial dos componentes e, também, para propiciar uma atmosfera inerte e auxiliar na homogeneização da carga. Um outro fator importante no processo de conversão térmica, além da temperatura de aquecimento, é a pressão.

A pressão de operação é uma variável operacional de suma importância, pois ela define para as reações e separações desejadas o nível de temperatura a atingir. A conjugação desses parâmetros, como a temperatura, o tempo de residência e a pressão, permite que o piche seja convertido em mesofase e separado em suas diversas frações. Logo, a carga deve ser aquecida até o valor estipulado, uma vez que é mais suscetível ao craqueamento térmico, caso determinados limites operacionais não sejam respeitados.

O aumento na temperatura de processo ou no tempo de residência favorecem as reações de decomposição térmica das frações pesadas presentes no PP, com a conseqüente deposição de coque sobre as paredes internas do refervedor. Este coque depositado causará uma elevação da resistência à troca térmica e superaquecimento, causando diversos problemas operacionais, além

de alteração nas propriedades físico-químicas do piche resultante. Logo, a formação de coque ou de partículas de carbono é uma ocorrência altamente indesejável durante a etapa de tratamento térmico.

De conformidade com o esquema da Figura 3.3, o fracionamento da carga gera vapores e gases que saem pelo topo do refervedor (1), juntamente com a corrente de nitrogênio, e são conduzidos através de uma tubulação isolada ao trocador de calor (4). Assim, há uma condensação das frações, formando-se um líquido viscoso. As frações avançam pela tubulação, junto com os gases, até um vaso de separação (6) onde ocorre a separação da corrente gasosa. O trocador de calor (4) dispõe de um sistema de água de refrigeração e de aquecimento elétrico, com a finalidade de controlar-se a temperatura de condensação das frações pesadas, uma vez que boa parte destas frações são sólidas à temperatura ambiente. Na prática usual as temperaturas das tubulações, do trocador de calor (4) e dos vasos coletores de condensados (6 e 7) são mantidos próximos de 100°C.

O aquecimento evita problemas de entupimento, que certamente ocorreriam devido à solidificação das frações pesadas. As frações líquidas separadas da corrente gasosa são recolhidas no vaso coletor de condensados (6) e os vapores remanescentes arrastados pela corrente gasosa são retidos no segundo vaso coletor de condensados (7). O efluente gasoso proveniente do vaso coletor (7) é enviado a seguir para o sistema de exaustão (*vents*).

Ao término do tratamento térmico o aquecimento é interrompido e o PPM resultante permanece em resfriamento natural, sob fluxo de nitrogênio, até a temperatura próxima da ambiente. A descarga do PM, no estado sólido, é feita pelo fundo do refervedor, removendo-se os flanges superior e inferior, sob atmosfera controlada ou exaustão. Começa-se a abrir um furo central, por meio de uma ferramenta apropriada, operando manualmente. Em seguida, alarga-se o diâmetro até que toda a massa da carga é empurrada para fora, recolhendo-a em uma embalagem apropriada para posterior pesagem e caracterização.

Deve-se ressaltar que o gás residual oriundo deste processo de conversão térmica requer um aproveitamento alternativo ou tratamento específico, para reduzir o seu grau de poluição, de tal

forma que não ultrapasse os valores limites de emissões na atmosfera. As frações condensadas são produtos bastante importantes e de certo potencial econômico, que deverão ser processadas nas unidades de refino para aumentar a rentabilidade do processo.

3.3.3 Obtenção de Fibras de Carbono a Partir de Piches Isotrópico e Mesofásico

Esta etapa tem como objetivo o desenvolvimento do processo de obtenção de FC a partir de precursores nacionais, obtidos nas etapas anteriores e denominados de PP e PPM, além da obtenção de FC a partir de matéria-prima padrão PPM00. Os processos adotados, de uma maneira geral, consistiram de três etapas sucessivas: (a) fiação por fusão, (b) estabilização térmica oxidativa dos filamentos e (c) carbonização em atmosfera controlada dos filamentos estabilizados.

3.3.3.1 Fiação por Fusão de Piches Isotrópico e Mesofásico

Esta etapa tem como objetivo específico a realização do estudo de fiabilidade das amostras de PP e PPM selecionadas, utilizando-se a unidade de bancada construída para este fim. O processo de fiação por fusão consiste na extrusão precursor, que encontra-se no estado líquido, através do orifício da fiadeira “*spinneret*” onde inicia-se a formação contínua do monofilamento sob condições controladas de temperatura, atmosfera, pressão, e velocidade de bobinagem.

A primeira etapa do processo de conversão de PP e PPM em FC é a fiação. Nesta etapa uma amostra representativa do precursor é colocada dentro do cilindro da fiadeira.

No caso de amostras sólidas se faz necessário a redução do tamanho de partículas e a homogeneização. De um modo geral, transfere-se a amostra para um recipiente adequado e aquece-se em chapa elétrica, não deixando que a temperatura de fusão da amostra ultrapasse 50°C do ponto de amolecimento da mesma. Deixa-se a amostra no estado líquido durante o menor tempo possível. Após a fusão completa, mistura-se cuidadosamente e transfere-se para o reservatório da fiadeira.

A seguir, o reservatório é fechado e posicionado adequadamente no interior do forno. Em seguida, programa-se a temperatura do forno para o aquecimento da matéria-prima a uma taxa de 5 °C/min. O aquecimento é mantido a esta taxa até que a temperatura na parede externa do cilindro atinja a temperatura desejada, mantendo-se nesta condição até o final da fiação. A temperatura de fiação é selecionada em função da temperatura de amolecimento ou de transição vítrea (Tg) do precursor, variando caso a caso. Em geral, a temperatura de fiação é ligeiramente superior à temperatura de amolecimento e deve ser tal que a viscosidade promova boas condições de fiação.

Uma corrente de nitrogênio é introduzida no cilindro da fiadeira após o surgimento da primeira gota com o objetivo de auxiliar no processo de fiação através da pressurização da massa líquida contra o orifício da fiadeira (*spinneret*). Desta forma inicia-se a formação de um monofilamento que, em seguida, é estirado para orientar as moléculas ao longo do eixo do filamento. O filamento assim formado é enrolado em uma bobina, que gira a uma velocidade muito maior que a do fluxo proveniente da fiadeira, de modo que o filamento é estirado até diâmetros controlados.

A resistência mecânica das FC é fortemente dependente do grau de orientação das cadeias carbônicas, que dependem fundamentalmente da sistemática utilizada durante as várias etapas da conversão da matéria-prima. As condições ideais de fiação dependem das características físico-químicas do precursor, da temperatura ambiente, do diâmetro do orifício, da pressão e vazão de gás inerte, da velocidade de estiramento, entre outros. Deste modo, selecionam-se os parâmetros de processo para cada tipo de precursor.

Geralmente os filamentos mantêm a mesma seção transversal dos orifícios da fiadeira, o que é desejável para a obtenção de seções circulares uniformes e, que é de grande interesse na obtenção de FC de elevada performance. O formato é uma importante característica física e qualquer desvio na forma circular associada com as condições de estiramento e solidificação afetam as propriedades físicas e mecânicas do filamento formado.

3.3.3.2 Estabilização Térmica Oxidativa dos Filamentos de Piches Isotrópico e Mesofásico

Esta segunda etapa da complexa cadeia produtiva das FC objetiva a realização do estudo de estabilidade térmica em atmosfera oxidante (ar atmosférico) dos filamentos obtidos na etapa anterior. Este processo consiste no tratamento térmico do filamento em atmosfera que contém oxigênio, sob condições controladas de temperatura, taxa de aquecimento e de tempo de residência, para tornar o filamento infusível e resistente à temperatura inicial de carbonização.

O processo de estabilização dos filamentos consiste de sucessivos tratamentos térmicos em atmosfera oxidante, nos quais é exigido um rígido controle da taxa de aquecimento, temperatura e tempo de residência para que os filamentos se tornem infusíveis e possuam características físico-químicas e estruturais adequadas para sua conversão em FC.

Os filamentos de PP e de PPM00 previamente selecionados foram cortados em tamanhos determinados (240 mm), em função das dimensões da câmara de estabilização e do forno de carbonização.

Nesta etapa os filamentos cortados são distribuídos sobre a superfície de um suporte metálico, construído para este fim. Para permitir uma grande superfície de troca térmica e de oxidação, aumentando assim a eficiência do processo de estabilização, os filamentos devem estar posicionados isoladamente no suporte metálico de tal forma que a área de contato com a superfície de apoio seja a menor possível e, de preferência sobre um material de baixa condutividade térmica. Em seguida o suporte é colocado no interior da câmara e inicia-se a programação das condições de aquecimento, em função das características físico-químicas dos precursores.

No primeiro exemplo, foram utilizados os filamentos de PPM00 obtidos na etapa de fiação, que foram submetidos à estabilização térmica em atmosfera ambiente de oxigênio. Neste caso as amostras foram aquecidas a uma taxa de 5°C/minuto, elevando-se a temperatura interna da câmara à temperatura previamente estabelecida. As amostras foram submetidas a duas condições distintas de temperatura, ou seja, a 300°C e 350°C, mantendo nestas condições durante 240 minutos até a completa estabilização dos filamentos.

Como exemplo comparativo os filamentos PP 10/99, foram submetidos à estabilização térmica. Entretanto, estes filamentos exigiram um tratamento diferenciado, conforme é indicado na Tabela 4.17. Neste caso a estabilização requer procedimentos especiais, pois os filamentos tendem a se deformar em uma temperatura mais baixa em função de suas propriedades físico-químicas (baixo PA) e presença de compostos de baixo peso molecular, que se apresentam menos reativos às condições de oxidação. Portanto, a amostra foi submetida a uma taxa de aquecimento de 0,25°C/min, elevando-se lentamente a temperatura interna da câmara de estabilização até a temperatura final de 310°C, perfazendo um total de 7 patamares de temperatura.

3.3.3.3 Carbonização dos Filamentos Estabilizados

Esta última etapa do processo de obtenção FC tem como objetivo a realização do estudo de carbonização em atmosfera controlada dos filamentos estabilizados de PP e PPM obtidos em escala de laboratório a partir de OD e PPM00.

Uma certa quantidade dos filamentos estabilizados é colocada no interior de um tubo de quartzo, que é posicionado no interior do tubo de aço inoxidável que encontra-se no interior do forno.

O conjunto é aquecido de forma gradual, em atmosfera inerte, até que a amostra atinja a temperatura de carbonização previamente estabelecida. A unidade de controle regula automaticamente a taxa de aquecimento do forno. A temperatura do forno é indicada em um mostrador digital e o programa de aquecimento é interrompido quando a amostra atinge o tempo de residência programado. A seguir o conjunto é resfriado de forma gradual, em atmosfera inerte, até a temperatura ambiente.

3.4 Metodologia Analítica

A caracterização dos piches produzidos foi realizada pelo bolsista através da utilização da infra-estrutura laboratorial do GCA, utilizando-se as seguintes técnicas analíticas: ponto de amolecimento, insolúveis em solventes orgânicos (tolueno – IT e quinolina – IQ), valor de coqueificação, cinzas e microscopia óptica de luz polarizada. As demais análises foram conduzidas em laboratórios da UNICAMP e também, em empresas externas.

3.4.1 Determinação do Ponto de Amolecimento pelo Método Anel & Bola

A determinação do ponto de amolecimento - PA para as amostras de PP foi realizada segundo a norma NBR 6560 (2000), utilizando-se o método Anel & Bola. Esta norma prescreve o método para a determinação do PA de materiais betuminosos na faixa compreendida entre 30° a 157°C. A amostra de PP recém fundida foi embutida em dois anéis de latão, que posteriormente são aquecidos simultaneamente a uma taxa controlada (5°C/min) em um meio líquido (glicerina). O PA, expresso em graus centígrados (°C), é a média aritmética das duas temperaturas registradas no momento em que cada amostra amolece o suficiente para permitir que a esfera de aço sobre si percorra uma distância de 25 mm até tocar a base do suporte das amostras.

3.4.2 Determinação do Ponto de Amolecimento pelo Método Mettler

A determinação do PA para as amostras de PPM foi realizada segundo a norma NBR 13923 (1997), utilizando-se o método Mettler. Esta norma prescreve o método para a determinação do PA de piches na faixa compreendida entre 40° a 250°C. Para cada amostra foram realizadas duas determinações. Essas análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP, utilizando o analisador da marca Mettler modelo FP 5 / FP 53.

A amostra recém fundida é colocada no interior de dois cadinhos metálicos. Após o resfriamento da amostra o cadinho metálico é posicionado na unidade de aquecimento do analisador e aquecida a uma taxa de 2°C/min a partir de uma temperatura de 20° a 25°C abaixo do ponto de amolecimento esperado para a amostra. O aquecimento é mantido a esta taxa

até que o PA da amostra seja alcançado. O PA é indicado em um mostrador digital quando a amostra fundida escoar através de um orifício (6,35 mm) localizado na base do cadinho e, interrompe um feixe de luz posicionado a uma distância de 19 mm deste orifício, que é detectado por uma fotocélula. O PA, expresso em graus centígrados (°C), é a média aritmética das duas temperaturas registradas no analisador para cada amostra de piche selecionada.

3.4.3 Determinação do Teor de Insolúveis em Tolueno pelo Método Gravimétrico

Este método é aplicado para caracterizar amostras de piches quanto à presença de compostos com peso molecular acima de 1000 g/mol. A determinação do teor de insolúveis em tolueno - IT para as amostras de PP e PPM foi realizada segundo a norma NBR 13925 (1997), utilizando-se o método gravimétrico. Para a realização desta análise, uma amostra de aproximadamente 0,5 g de piche foi transferida para um frasco de erlenmeyer de 250 ml contendo 100 ml de tolueno previamente aquecido (75°C). A mistura resultante é mantida aquecida em chapa elétrica e sob refluxo durante 30 minutos. Depois de terminada a digestão da amostra em tolueno, a mistura resultante foi filtrada em filtro de microfibras de vidro da marca WHATMAN GF/C com diâmetro de 70 mm e tamanho médio de poros de 1,2 µm.

A filtração a quente foi feita sob vácuo à pressão de aproximadamente 300 mm Hg com o auxílio de um funil de Hartley inserido em um frasco de kitassato de 1000 ml e acoplado a uma trompa de vácuo. Após a filtração, o resíduo de insolúvel em tolueno foi lavado no próprio filtro com tolueno e acetona, antes de ser seco em estufa a uma temperatura de 110°C durante pelo menos 30 minutos. Após a secagem, o resíduo de IT contido no filtro é resfriado em dessecador por pelo menos 30 minutos e pesado em balança analítica com resolução de 0,001 g. O teor de insolúvel em tolueno, expresso como percentagem em massa (%), é a média aritmética de duas determinações para cada amostra de piche selecionada.

3.4.4 Determinação do Teor de Insolúveis em Quinolina pelo Método Gravimétrico

Este método é aplicado para caracterizar amostras de piches quanto à presença de compostos com peso molecular acima de 2000 g/mol. A determinação do teor de insolúveis em quinolina (IQ) para as amostras de PP e PPM foi realizada segundo a norma NBR 13924 (1997), utilizando-se o método gravimétrico. Para a realização desta análise, uma amostra de aproximadamente 0,7 g de piche (previamente pulverizada e passada em peneira de 250 μ m) é transferida para um béquer de 100 ml contendo 0,50 g de celite e 25 ml de quinolina previamente aquecida (75°C). A mistura resultante é mantida aquecida em banho-maria (75°C) durante 30 minutos. Depois de terminada a digestão da amostra em quinolina, a mistura resultante foi filtrada em filtro de microfibras de vidro da marca WHATMAN GF/C com diâmetro de 70 mm e tamanho médio de poros de 1,2 μ m.

A filtragem a quente foi feita sob vácuo à pressão de aproximadamente 550 mm Hg com o auxílio de um funil de Hartley inserido em um frasco de kitassato de 1000 ml e acoplado a uma trompa de vácuo. Após a filtragem, o resíduo de insolúvel em quinolina foi lavado no próprio filtro com quinolina, tolueno e acetona, antes de ser seco em estufa a uma temperatura de 110°C durante pelo menos 30 minutos. Após a secagem, o resíduo de IQ contido no filtro é resfriado em dessecador por pelo menos 30 minutos e pesado em balança analítica com resolução de 0,001 g. O teor de insolúvel em quinolina, expresso como percentagem em massa (%), é a média aritmética de duas determinações para cada amostra de piche selecionada.

3.4.5 Determinação do Valor de Coqueificação pelo Método Gravimétrico

A determinação do valor de coqueificação (VC) ou de carbono fixo para as amostras de PP e PPM foi realizada segundo a norma NBR 13927 (1997), utilizando-se o método gravimétrico. Para a realização desta análise, uma amostra de aproximadamente 1,0 g de piche (previamente pulverizada e passada em peneira de 250 μ m) foi transferida para um cadinho de porcelana de 75 ml (previamente calcinado a 550°C por 2 horas) com tampa. O cadinho de porcelana com tampa e contendo a amostra foi pesado em balança analítica (com resolução de 0,0001 g) e, em seguida colocado dentro de um cadinho de níquel contendo uma camada de aproximadamente 10

mm de coque siderúrgico O coque siderúrgico com granulometria de 250 a 850 μm foi previamente calcinado a 600°C por 4 horas.

O cadinho de porcelana foi totalmente envolvido com coque siderúrgico e, em seguida o cadinho de níquel foi fechado com a tampa e colocado sobre o suporte e levado ao forno mufla aquecido a 550°C. A amostra de piche foi calcinada nestas condições por 2 horas e 30 minutos. Após o período de calcinação o cadinho de níquel foi retirado do forno mufla e resfriado a temperatura ambiente. Em seguida, o cadinho de porcelana foi retirado do interior do cadinho de níquel e limpo externamente com o auxílio de um pincel. Após a limpeza, o cadinho foi colocado no dessecador, esfriado a temperatura ambiente e pesado em balança analítica. O teor de carbono fixo (ou coqueificação), expresso como percentagem em massa (%), é a média aritmética de duas determinações para cada amostra de piche selecionada.

3.4.6 Determinação do Teor de Cinzas pelo Método Gravimétrico

A determinação do teor cinzas para as amostras de PP e PPM foi realizada segundo a norma NBR 13926 (1997), utilizando-se o método gravimétrico. Para a realização desta análise, uma amostra de aproximadamente 5,0 g de piche (previamente pulverizada e passada em peneira de 250 μm) foi transferida para uma cápsula de porcelana de 100 ml (previamente calcinada a 750°C por 30 minutos). A seguir a cápsula com amostra foi aquecida no forno mufla a uma temperatura de 300°C durante 2 horas para eliminar as substâncias voláteis.

A temperatura do forno foi elevada gradualmente até 750°C e, mantida nestas condições por pelo menos 6 horas. Após a completa calcinação da amostra de piche a cápsula de porcelana foi colocada no interior do dessecador. Ao atingir a temperatura ambiente a cápsula foi pesada em balança analítica com resolução de 0,001 g. Para cada amostra de piche foram realizadas duas análises nas mesmas condições. O teor de cinzas, expresso como percentagem em massa (%), é a média aritmética das duas determinações.

3.4.7 Cromatografia em Fase Gasosa

A determinação da composição do efluente gasoso gerado durante a destilação do óleo decantado foi realizada segundo o método de cromatografia em fase gasosa, utilizando-se a infraestrutura analítica do laboratório de controle de qualidade da Refinaria de Paulínia, Petrobrás.

3.4.8 Microscopia Óptica de Luz Polarizada

A caracterização por microscopia óptica de luz polarizada - MOLP teve como objetivo principal a avaliação da presença ou a ausência de esferas de mesofase, o formato e a orientação das estruturas anisotrópicas nas amostras de PP e PPM selecionados. Para a realização desta caracterização foram selecionados e embutidos pequenos fragmentos de piches em uma resina de base poliéster, para formar um corpo de prova cilíndrico. Depois de embutido, o corpo de prova foi lixado com lixas de grana 220, 800 e 1200, nesta ordem para se obter uma superfície plana e lisa em um disco rotativo resfriado com água corrente. Na etapa seguinte, o corpo de prova passa por um processo de polimento através da utilização de panos especiais e de uma suspensão de óxido de alumínio em um disco rotativo, que proporcionam uma superfície plana com bom acabamento.

Para a verificação da presença ou ausência de esferas de mesofase, as amostras foram analisadas em um MOLP (Olympus modelo BX 60M), que pertence ao GCA. O microscópio óptico é provido de um sistema fotográfico que permite ilustrar a textura da amostra de piche analisada. Neste caso, o aumento é, geralmente, de 200 vezes para se obter a visualização de uma área maior da amostra.

3.4.9 Análise Elementar

A determinação dos teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) em compostos orgânicos é denominada de análise elementar. O teor de oxigênio é geralmente calculado em relação aos teores encontrados para os demais elementos químicos. A determinação do teor carbono, hidrogênio e nitrogênio para as amostras de OD e de PP e PPM foi

realizada na Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP. As amostras foram analisadas em um analisador (Perkin Elmer modelo CHN 2400). A determinação do teor de enxofre para as amostras de OD e de PP foi realizada em um laboratório particular segundo a norma ASTM D 129 (2000).

3.4.10 Análise de Derivados de Petróleo

A caracterização físico-química da matéria-prima (OD) foi realizada em um laboratório particular, utilizando-se várias técnicas de análise de derivados de petróleo segundo normas ASTM.

3.4.11 Microscopia Óptica

As amostras de monofilamento de PP e PPM e, também de FC baseadas em PP e de PPM00* foram analisadas quanto a forma estrutural da superfície dos filamentos na direção longitudinal, utilizando-se um microscópio óptico da marca Zeiss modelo Neophot 32 e fotografadas em preto e branco através de um sistema de aquisição de imagens da marca Leica modelo Q500 MC. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP.

* Vide referencia na página 35

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Matéria-Prima

4.1.1 Composição Química

A Tabela 4.1 apresenta os resultados das análises físico-químicas do óleo decantado - OD fornecido pela RPBC realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP e, também na empresa Hekaniah Análises Químicas S/C Ltda.

Tabela 4.1 Propriedades físico-químicas do OD

Características	Unidades	Métodos	Resultados
Viscosidade a 98,9 °C	cSt	ASTM D 445	6,71
BMCI	-	(1)	118
Densidade a 20°C / 4 °C	-	ASTM D 1298	1,056
Insolúveis em Pentano	% em massa	ASTM D 893	14,22
Carbono	% em massa		90,1
Hidrogênio	% em massa		7,5
Nitrogênio	% em massa		0,9
Enxofre total	% em massa	ASTM D 129	0,84
Oxigênio	% em massa	Calculado	0,64
Cinzas	% em massa	ASTM D 482	0,02
Resíduo de Carbono Ransbotton	% em massa	ASTM D 524	8,10
Ponto Inicial de Ebulição – PIE	°C	ASTM D 86	240,0
5 % em volume recuperado	°C	ASTM D 86	317,0
20 % em volume recuperado	°C	ASTM D 86	353,0
40 % em volume recuperado	°C	ASTM D 86	374,0
60 % em volume recuperado	°C	ASTM D 86	389,0

Obs.: (1) Valor Calculado – BMCI – Bureau of Mines Correlation Index.

A partir das análises físico-químicas é possível observar que a alta proporção de carbono (90,1 %) e hidrogênio (7,5%), existente no OD, mostra que os hidrocarbonetos são seus principais constituintes. Os outros elementos como enxofre (0,84%), nitrogênio (0,90%), oxigênio (0,64%) e cinzas (0,02%) são considerados como impurezas.

Nas frações mais pesadas do petróleo, o enxofre normalmente se apresenta na forma de mercaptans aromáticas, tiofenos e benzotiofenos. Todos estes compostos sulfurados orgânicos são, normalmente, instáveis termicamente e se transformam por craqueamento em compostos mais leves, tais como sulfeto de hidrogênio (H₂S) e mercaptans (Farah, 1985).

O BMCI é um índice que foi criado pelo *Bureau of Mines* e exprime a aromaticidade de um derivado de petróleo, e que se constitui na propriedade mais importante de uma matéria-prima para a fabricação de piche de petróleo - PP. Para o caso do OD, o BMCI encontra-se na faixa de 120.

Inúmeros fatores influenciam a qualidade do OD, podendo ser citados a qualidade do petróleo processado que dá origem à fração destinada à UFCC, o nível de conversão da UFCC, o tipo de catalisador utilizado, e a concepção do conversor e da coluna de fracionamento que o produz como produto de fundo.

O teor de cinzas representa a quantidade de catalisador nele contido. Em vista do OD ser o produto mais pesado dentre os obtidos da coluna de fracionamento da UFCC, os finos de catalisador arrastados do conversor catalítico ficam contidos nesta fração pesada.

De um modo geral, as propriedades mais importantes do OD são sua densidade, a qual dá uma idéia do teor de frações leves existentes, e sua composição química – que informa se é o mais indicado para os processos de obtenção de PP.

4.2 Obtenção de Piche de Petróleo a Partir de Óleo Decantado - FCC

4.2.1 Condições do Processo de Destilação

As condições operacionais do processo de destilação são apresentadas na Tabela 4.2, abaixo indicada.

Tabela 4.2. Condições do processo de destilação do óleo decantado a duplo estágio

Primeiro Estágio - Destilação à Pressão Atmosférica sob Fluxo de Nitrogênio					
Condições de Processo	Unidade	PP 03/99	PP 05/99	PP 08/99	PP 10/99
Agitação	rpm	497	507	508	519
Temperatura na Fase Líquida	°C	411	417	406	400
Temperatura Externa de Parede	°C	450	450	440	440
Tempo de Residência	min.	180	180	170	165
Vazão de Nitrogênio	litros/min.kg	0,135	0,140	0,154	0,156

Segundo Estágio – Destilação a Vácuo					
Condições de Processo					
Temperatura na Fase Líquida	°C	398	414	395	390
Temperatura Externa de Parede	°C	450	450	440	440
Tempo de Residência	min.	30	30	30	50
Pressão	torr.	252	209	158	175

Nota: Nesta tabela estão indicados os valores médios monitorados durante o processo.

Os dados da Tabela 4.2 correspondem as amostras de piches aquecidas a temperaturas externas de 450°C e 440°C ou seja condições operacionais similares, durante o primeiro estágio da destilação. Entretanto, observa-se que no segundo estágio ocorreram inevitáveis variações nas condições de operação, decorrentes da utilização de um sistema de controle manual e empírico. Observa-se que, para uma temperatura externa de 450°C, a temperatura medida na fase líquida durante a destilação no segundo estágio foi de 398° e 414°C, com tempo de residência de 30 minutos e sob pressões de 252 e 209 torr., respectivamente. No caso das amostras de piches que foram submetidas a uma temperatura externa de 440°C as temperaturas na fase líquida foram de 395° e 390°C, com tempos de residência de 30 e 50 minutos e sob pressões de 158 e 175 torr., respectivamente. Notar que o aumento no tempo de destilação neste caso é decorrente de uma

menor vaporização no primeiro estágio da destilação para obter o mesmo rendimento e destilados.

4.2.2 Rendimento do Processo de Destilação

Os resultados referentes aos rendimentos em destilados no primeiro e segundo estágios do processo são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Rendimento das frações condensadas no primeiro e segundo estágio da destilação do óleo decantado

Amostras Lotes	T. Média na Fase Líquida		Frações Condensadas		
	1 ° Estágio (°C)	2 ° Estágio (°C)	1 ° Estágio (%)	2 ° Estágio (%)	Total (%)
PP 03 / 99	411	398	55,03	16,65	71,68
PP 05 / 99	417	414	61,55	11,02	72,57
Média (PP 03 e PP 05)	414	406	58,29	13,83	72,12
PP 08 / 99	406	395	49,23	23,27	72,50
PP 10 / 99	400	390	42,95	36,40	79,35
Média (PP 08 e PP 10)	403	392	46,09	29,83	75,92

Notas: Nesta tabela estão indicados os valores médios monitorados durante o processo.

Os valores de rendimento das frações condensadas representam a porcentagem em massa.

Ao se analisar os resultados das Tabelas 4.2 e 4.3, observa-se que para uma temperatura média na fase líquida de 414°C, tempo de residência de 180 minutos e uma vazão média de nitrogênio de 0,137 litros/min. kg de OD, o rendimento médio em destilados no primeiro estágio da destilação à pressão atmosférica foi de 58,3 % em relação à massa inicial da carga processada. No caso das amostras submetidas a uma temperatura média de 403°C na fase líquida, durante um tempo de residência de aproximadamente 168 minutos a uma vazão média de nitrogênio de 0,155 ml/min. kg de OD, o rendimento médio em destilados no primeiro estágio foi de apenas 46,1%. Esse rendimento é resultado da vaporização das frações leves em condições menos severas de aquecimento e de tempo de residência, resultando no segundo estágio da destilação em um maior rendimento em destilados, que foi em média de 29,8% em relação à massa inicial de OD.

Na Tabela 4.4 são apresentados os rendimentos, em massa, dos produtos gerados durante o processo de destilação do óleo decantado. Os dados mostram que as amostras PP 03 e PP 05 foram geradas em condições operacionais similares. Entretanto, no caso das destilações que originaram as amostras PP 08 e PP 10, observa-se que ocorreram variações nos rendimentos, em decorrência de inevitáveis alterações nas condições operacionais.

Tabela 4.4. Rendimento do processo de destilação do OD

Amostras Lotes	Produtos Obtidos		
	Piche Isotrópico (%)	Destilados (%)	Gases + Perdas (%)
PP 03 / 99	24,14	71,68	4,18
PP 05 / 99	23,36	72,57	4,07
Média (PP 03 e PP 05)	23,75	72,12	4,12
PP 08 / 99	24,56	72,50	2,94
PP 10 / 99	18,75	79,35	1,90
Média (PP 08 e PP 10)	21,65	75,92	2,42

Nota: Os valores de rendimento representam a porcentagem em massa.

Nota-se que, de modo geral, o rendimento médio em PP representa cerca de 23,8 % da massa inicial de OD, o que corresponde a um rendimento médio em destilados de 72,1 %, quando a carga é submetida a uma temperatura externa de 450°C durante um tempo de destilação de 210 minutos. Em geral, observa-se que quando a destilação é realizada em condições mais severas no primeiro estágio, ou seja, temperatura, pressão e tempo de residência maiores, ocorrem reações de policondensação aumentando o rendimento em PP e de gases não condensáveis.

Em geral, a temperatura de aquecimento é uma das variáveis mais importantes no controle da qualidade e do rendimento dos produtos obtidos. Experimentalmente foi observado que quanto menor for a temperatura de aquecimento no primeiro estágio da destilação, maior será o grau de destilação no segundo estágio, com o conseqüente aumento na quantidade de destilados.

Em contrapartida, ocorre uma redução no rendimento em PP devido a uma menor reação de policondensação das frações aromáticas no primeiro estágio da destilação. Neste caso, foi observado que durante a destilação a uma temperatura média externa de 440°C e um tempo de residência de 215 minutos, o rendimento em PP foi de 18,7 %, em massa, correspondendo a

79,3% em destilados. A amostra PP 08 difere substancialmente em termos de rendimentos em relação à amostra PP 10, devido a uma maior temperatura no primeiro e no segundo estágio da destilação. Neste caso, apesar de uma mesma temperatura média externa de 440°C e um tempo menor de destilação, ou seja, de 200 minutos, cerca de 24,6% da carga foi transformada em PP, além de 72,5%, em massa, em destilados.

4.2.3 Características Físico-químicas dos Piches de Petróleo Obtidos

A Tabela 4.5 apresenta os resultados analíticos das amostras PP geradas no processo de destilação. A partir dos resultados das análises de insolúveis em tolueno e quinolina foi possível o cálculo do teor de Beta Resina (β Resina = IT – IQ).

Tabela 4.5. Características físico-químicas dos piches de petróleo obtidos

Características	Métodos	Amostras / Resultados			
		PP 03/99	PP 05/99	PP 08/99	PP 10/99
Ponto de amolecimento (°C)	NBR 13923	135,0	135,0	110,5	131,5
Insolúveis em tolueno (%)	NBR 13925	28,34	31,12	8,60	9,60
Insolúveis em quinolina (%)	NBR 13924	8,24	8,10	0,40	0,40
Beta Resina (%)	Calculado	20,10	23,02	8,20	9,20
Valor de coqueificação (%)	NBR 13927	60,34	64,95	51,90	60,90
Cinzas (%)	NBR 13926	0,08	0,10	0,13	0,19
Carbono (%)	an. elementar	n.a	83,2	n.a	n.a
Hidrogênio (%)	an. elementar	n.a	4,8	n.a	n.a
Nitrogênio (%)	an. elementar	n.a	1,5	n.a	n.a
Enxofre total (%)	ASTM D 129	n.a	0,88	n.a	n.a

Notas: Nesta tabela são apresentados os valores médios expressos em porcentagem em massa.

n.a não analisado

Nota-se uma maior tendência à obtenção de PP com uma menor concentração de insolúveis em tolueno e em quinolina, quando da realização do fracionamento do OD em condições menos severas, como é o caso da destilação a duplo estágio realizada a uma temperatura média externa de 440°C. Provavelmente ocorreu apenas uma vaporização das frações mais leves, aumentando a concentração das frações de elevado peso molecular, induzindo ao aumento do ponto de amolecimento das amostras PP 08 e PP 10, mas não o suficiente para o desenvolvimento de uma polimerização mais eficaz, como pode ser observado pelos valores encontrados de IQ e IT.

Por outro lado, as análises físico-químicas das amostras PP 03 e PP 05 indicam uma maior concentração de insolúveis em quinolina (IQ \cong 8%) e em tolueno (IT \cong 30%), quando comparadas com as amostras de PP 08 e PP 10. Acredita-se que durante o primeiro estágio da destilação, a uma temperatura média externa de 450°C, devido a uma condição mais severa de aquecimento, tenha ocorrido uma polimerização térmica, induzindo ao aumento das características físico-químicas das amostras PP 03 e PP 05.

Conforme apresentado na Tabela 4.5, a análise elementar da amostra PP 05 indica uma composição de 83,2% de carbono, 4,8% de hidrogênio, 1,5% de nitrogênio e aproximadamente 0,9% de enxofre. Entretanto, deve-se observar que as demais amostras não foram caracterizadas quanto à análise elementar devido à falta de recursos financeiros.

A Tabela 4.6 apresenta o resultado analítico do efluente gasoso gerado no processo de destilação, que originou a amostra denominada de PP 08/99.

Tabela 4.6 Composição volumétrica média do efluente gasoso

Composição	Efluente Gasoso (% v/v)
Hidrogênio	1,73
Superiores a C ₅	1,45
Propano	1,85
Etano	6,09
Nitrogênio	69,47
Metano	16,06
Outros	3,35

Obs.: Nesta tabela são apresentados os valores médios.

Na Tabela 4.6 nota-se que a composição volumétrica média do efluente gasoso, referente ao primeiro estágio da destilação, contém uma elevada concentração de nitrogênio (69,5%), em face de utilização deste gás no processo para arraste das frações leves presentes no OD e, também para propiciar uma atmosfera inerte. O gás efluente é composto em menores proporções de metano (16,1%), etano (6,1%), hidrogênio (1,7%), propano (1,8%), entre outros.

4.3 Obtenção de Piche de Petróleo Mesofásico Precursor de Fibras de Carbono

4.3.1 Matéria-prima

A Tabela 4.7 apresenta os resultados das análises físico-químicas das duas amostras, PP 1 e PP 2 produzidos no laboratório, a partir do OD fornecido pela RPBC, que foram utilizadas como matérias-primas nesta etapa de obtenção de piche mesofásico - PPM. As condições de processo que geraram estas duas amostras não estão apresentadas neste trabalho.

Tabela 4.7 Propriedades físico-químicas dos piches de petróleo

Características	Unidades	Métodos	Resultados	
			PP 1	PP 2
Ponto de amolecimento	°C	NBR 6560	87,3	78,8
Insolúveis em tolueno	% massa	NBR 13925	13,8	1,8
Insolúveis em quinolina	% massa	NBR 13924	1,4	0,1
β Resina	% massa	Calculado (1)	12,4	1,7
Valor de coqueificação	% massa	NBR 13927	45,6	40,1
Cinzas	% massa	NBR 13926	0,1	0,1
Carbono	% massa	an. elementar	90,4	87,7
Hidrogênio	% massa	an. elementar	5,2	5,7
Nitrogênio	% massa	an. elementar	1,8	1,7
Enxofre total	% massa	ASTM D 129	0,7	0,8

Nota: (1) Calculado: β Resina = IT – IQ

Os valores mostrados na Tabela 4.7 não são os limites normalizados, mas são somente valores obtidos através da destilação do óleo decantado - RPBC que variam dependendo do tipo de carga que está sendo processada na unidade de obtenção de piche de petróleo. Quando o OD é submetido ao processo de destilação, converte-se em diversos produtos: sólidos, líquidos e gasosos. A natureza e a quantidade de cada produto dependem das condições de processo e das características da matéria-prima. O produto residual da destilação do OD é denominado de PP e constitui, usualmente, mais de 25% da massa inicial do óleo bruto.

4.3.2 Condições do Processo de Conversão Térmica de Piche Isotrópico em Mesofásico

No primeiro exemplo utilizou-se como matéria-prima o PP 1, que foi submetido á conversão térmica sob fluxo de nitrogênio a uma temperatura média de parede externa compreendida entre 456° e 495°C, mantendo-se nestas condições entre 6 a 24 horas, e a uma temperatura média de ebulição de 400° e 415°C, conforme condições gerais apresentadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Condições do processo de conversão térmica do PP 1

Condições de Processo	PPM 1	PPM 2	PPM 3	PPM 4	PPM 5
Matéria-prima	PP 1				
Temperatura Média de Ebulição (°C)	400	400	400	415	415
Temperatura Média de Parede Externa (°C)	459	456	478	495	482
Tempo de Residência à T. Ebulição (h)	6	18	24	6	18
Vazão Média de Nitrogênio (litros/min. kg)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Pressão Atmosférica Local (torr)	725	725	725	725	725

Como exemplo comparativo uma segunda amostra, denominada PP 2, foi submetida ao tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio, a uma temperatura média de parede externa compreendida entre 505° e 537°C, mantendo-se nestas condições entre 30 minutos a 6 horas e a uma temperatura média de ebulição de 430° e 447°C, conforme condições de processamento indicadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 Condições do processo de conversão térmica do PP 2

Condições de Processo	PPM 6	PPM 7	PPM 8	PPM 9	PPM 10
Matéria-prima	PP 2				
Temperatura Média de Ebulição (°C)	430	430	447	447	446
Temperatura Média de Parede Externa (°C)	505	513	530	537	526
Tempo de Residência à T. Ebulição (h)	3,0	6,0	0,5	1,0	2,0
Vazão Média de Nitrogênio (litros/min. kg)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Pressão Atmosférica Local (torr)	725	725	725	725	725

4.3.3 Rendimento do Processo de Conversão Térmica de Piche Isotrópico em Mesofásico

Na Tabela 4.10 são apresentados os rendimentos, em massa, das frações condensadas e dos PPM obtidos. Observa-se que o rendimento médio no processo de conversão térmica à pressão atmosférica sob fluxo de nitrogênio é de aproximadamente 61,7% em relação a massa inicial de PP e, um rendimento médio em destilados de 32,3%.

Tabela 4.10. Rendimento do processo de conversão térmica

Amostras Lote	Rendimento dos Produtos (%) em massa		
	P. Mesofásico	F. Condensadas	F. Gasosas(1)
PPM 1	73,5	22,0	4,5
PPM 2	63,0	32,2	4,8
PPM 3	55,2	40,7	4,1
PPM 4	60,1	35,7	4,2
PPM 5	52,6	42,1	5,3
PPM 6	62,1	31,4	6,5
PPM 7	55,5	36,0	8,5
PPM 8	70,1	23,7	6,2
PPM 9	65,0	26,6	8,4
PPM 10	59,8	32,2	8,0
Média	61,7	32,3	6,0

Obs.: (1) Calculado por diferença (gases + perdas).

4.3.4 Características Físico-químicas dos Piches de Petróleo Mesofásicos Obtidos

De acordo com os resultados analíticos, indicados nas Tabelas 4.11 e 4.12, observa-se que no exemplo 1 os PPM apresentaram uma faixa bem ampla de variação de insolubilidade em solventes orgânicos, indicando um índice de mesofase compreendido entre 10 a 50% aproximadamente, em um período de 6 a 24 horas de tratamento térmico a 400°C.

Ao se analisar os resultados das Tabelas 4.11 e 4.12, nota-se que para a maioria das amostras de PPM não foram determinados os respectivos PA. A explicação para este fato é que, durante a determinação do PA, segundo o método Mettler, as amostras apresentaram duas fases distintas: isotrópica e mesofásica. A coexistência dessas duas fases com características físico-químicas bem diferentes, dificultaram a determinação do PA, tendo em vista que a fase isotrópica apresenta geralmente uma temperatura de amolecimento inferior à fase mesofásica. Por outro

lado, algumas amostras, PPM 4, PPM 5, PPM 7 e PPM 10, foram aquecidas durante a análise até a temperatura de 300°C e, permaneceram infusíveis a esta temperatura. Isto sugere que os PA dessas amostras devem ser superior a 300°C. Todavia, é importante ressaltar que este método analítico é utilizado na determinação do PA de piches na faixa compreendida entre 40° e 250°C.

As Tabelas 4.11 e 4.12 apresentam as porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre presentes nas amostras de PPM selecionadas. Diante da grande quantidade de amostras de PPM obtidas durante as etapas de conversão térmica, e da falta de recursos financeiros, tornou-se prudente a realização da análise elementar de algumas amostras de PPM.

Tabela 4.11 Características físico-químicas dos piches de petróleo mesofásicos

Características	Métodos	Resultados				
		PPM 1	PPM 2	PPM 3	PPM 4	PPM 5
Ponto de amolecimento (°C)	NBR 13923	166	n.a	n.a	n.a	n.a
Insolúveis em tolueno (%)	NBR 13925	34,1	59,4	64,5	62,2	86,7
Insolúveis em quinolina (%)	NBR 13924	13,2	45,9	40,2	52,4	90,1
Valor de coqueificação (%)	NBR 13927	65,5	78,5	85,2	82,6	90,8
Cinzas (%)	NBR 13926	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
Carbono (%)	an. elementar	n.a	n.a	89,4	n.a	91,1
Hidrogênio (%)	an. elementar	n.a	n.a	3,9	n.a	3,9
Nitrogênio (%)	an. elementar	n.a	n.a	1,2	n.a	1,1
Enxofre total (%)	ASTM D 129	n.a	n.a	1,0	n.a	0,9

Obs.: n.a não analisado

Tabela 4.12 Características físico-químicas dos piches de petróleo mesofásicos

Características	Métodos	Resultados				
		PPM 6	PPM 7	PPM 8	PPM 9	PPM 10
Ponto de amolecimento (°C)	NBR 13923	n.a	n.a	174	210	n.a
Insolúveis em tolueno (%)	NBR 13925	54,8	67,7	36,6	50,6	69,4
Insolúveis em quinolina (%)	NBR 13924	41,7	62,3	15,3	33,6	67,2
Valor de coqueificação (%)	NBR 13927	77,8	85,1	67,2	74,7	83,4
Cinzas (%)	NBR 13926	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
Carbono (%)	an. elementar	n.a	93,4	n.a	n.a	92,0
Hidrogênio (%)	an. elementar	n.a	4,1	n.a	n.a	3,4
Nitrogênio (%)	an. elementar	n.a	2,8	n.a	n.a	2,1
Enxofre total (%)	ASTM D 129	n.a	0,8	n.a	n.a	0,7

Obs.: n.a não analisado

A experiência mostrou que, quando a mesma matéria-prima é submetida a uma temperatura de 415°C, a elevação das propriedades físico-químicas é mais rápida, atingindo um índice de insolúveis em quinolina de 90%, após 18 horas de tratamento térmico. No exemplo 2, em temperaturas de 430° e 445°C, as diferenças entre as amostras tornaram-se mais visíveis para os valores de insolúveis em tolueno e em quinolina. Verifica-se que em temperaturas de 445°C a conversão do PP em PPM prossegue mais rapidamente, e um índice de insolúveis em quinolina de 67% é atingido após 2 horas de tratamento térmico.

Não se pode esquecer a influência das condições de severidade do tratamento térmico, as quais provocam sensíveis alterações na qualidade dos produtos. Assim, a elevação da temperatura de conversão e/ou do tempo de residência favorecem as reações de craqueamento térmico, com a formação de coque de petróleo, o que resulta no aumento da concentração de insolúveis, além de promover uma maior formação de gás em detrimento de produtos mais valiosos.

Os insolúveis em quinolina secundários são formados pela polimerização dos compostos aromáticos polinucleados, presentes nos piches, quando estes são tratados termicamente. Portanto, o teor e as características dos insolúveis em solventes orgânicos variam em função dos seus teores na matéria-prima e, também, das condições de tratamento térmico em que o PP é submetido para a produção de mesofase.

4.3.5 Caracterização Microestrutural de Piches de Petróleo Mesofásicos

A caracterização microestrutural dos PPM foi realizada com o uso da microscopia óptica de luz polarizada - MOLP. A técnica utilizada objetivou a verificação de aspectos relevantes das microestruturas das amostras, como a presença ou ausência de esferas de mesofase, a evolução da nucleação, do crescimento e coalescência das esferas de mesofase durante a etapa de tratamento térmico das amostras PP 13 e PP 22.

É importante destacar que a caracterização das esferas de mesofase formadas durante o tratamento térmico de PP podem ser verificadas ou observadas por diferentes métodos. O método clássico mais utilizado é a observação das texturas mostrada pelas mesofases, por meio da

técnica MOLP equipada opcionalmente com uma unidade de aquecimento. Cada mesofase exhibe uma ou várias texturas características; seu estudo pode ser realizado pela observação de vários ciclos de aquecimento e resfriamento e, em casos favoráveis, é possível a caracterização da fase sem ambigüidade.

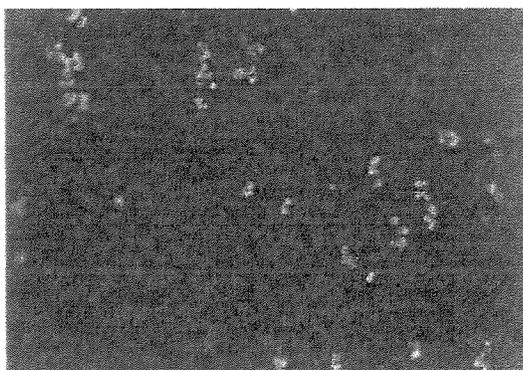
Em geral, considera-se que somente temperaturas acima de 350°C podem provocar o início da polimerização térmica do piche, ou seja, uma ação onde possam surgir reações em que a estrutura e a composição do piche começa a sofrer modificações dando origem a nucleação e o desenvolvimento das esferas de mesofase.

Nos processos térmicos de conversão normalmente as temperaturas de trabalho situam-se na faixa de 350 a 500°C. Contudo, temperaturas bem mais elevadas, ou seja, próximas ou superiores a 500 °C, são inadequadas e o tempo de residência nesta temperatura deve ser o menor possível para evitar a carbonização do PP ou formação de coque.

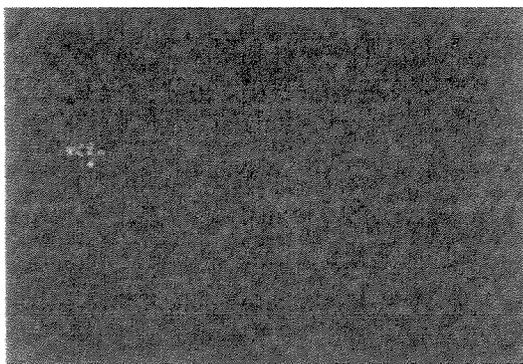
É importante ressaltar que podem existir fatores adicionais, além da temperatura, influenciando o processo de formação da mesofase, tais como o tempo de tratamento, a velocidade de aquecimento, a viscosidade do meio, a atmosfera, a pressão, entre outros. Na prática, as condições operacionais do tratamento térmico são escolhidas no sentido da obtenção de reações bem determinadas podendo, dessa forma, haver perfeito controle sobre a maioria dos fatores que exercem influência sobre o processo, para atingir o grau de anisotropia desejado.

Diante dessas considerações e, em decorrência das condições processuais à pressão atmosférica e dos resultados analíticos das amostras obtidas nesta etapa, foi possível a detecção de pormenores, que merecem ser destacados:

As Figuras 4.1 (a) e 4.1(b) apresentam as microestruturas PP 1 e PP 2, respectivamente, observadas por MOLP. Estes dois piches foram utilizados como matéria-prima na produção dos PPM. Pode-se observar que os dois piches apresentam uma matriz essencialmente isotrópica. A Figura 4.1(a) indica que o PP 1 apresenta uma quantidade maior de pequenas esferas de mesofase em fase inicial de nucleação, o que indica que este material foi submetido a uma condição mais favorável ao desenvolvimento das esferas de mesofase do que o PP 2.



(a) PP 1 (200 vezes)

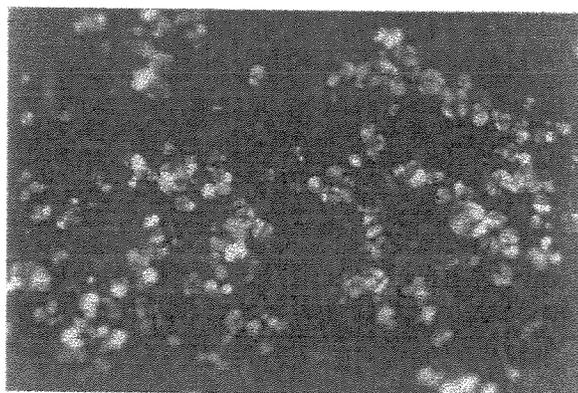


(b) PP 2 (200 vezes)

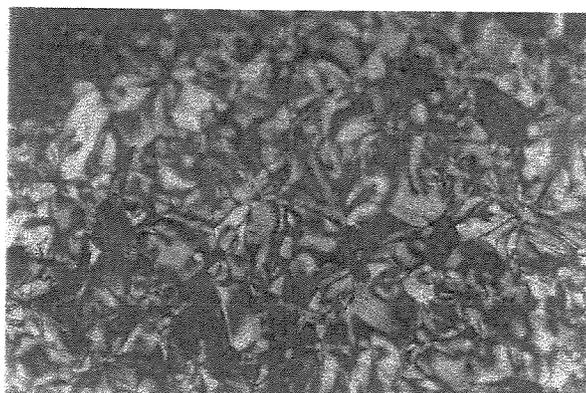
Figura 4.1 Microestrutura dos PP 1 e PP 2.

- *Tratamento térmico durante 6 horas a uma temperatura na fase líquida de 400 °C.*

A presença de mesofase, é melhor visualizada pela análise MOLP de suas superfícies polidas, apresentadas as micrografias da Figura 4.2. Pode-se afirmar que o PPM 1 oriundo do tratamento térmico a uma temperatura externa de 453°C, apresenta uma grande concentração de esferas de mesofase em fase de crescimento e coalescência, que indicam a presença de componentes aromáticos de pesos moleculares relativamente mais elevados.



(a) 200 vezes



(b) 100 vezes

Figura 4.2 Microestrutura do PPM 1, aquecido a 400°C por 6 horas

- *Tratamento térmico durante 18 horas a uma temperatura na fase líquida de 400 °C.*

A análise das micrografias da Figura 4.3 permite verificar que o PPM 2 apresenta uma textura mosaica com um alto grau de anisotropia, formando-se ilhas de fase isotrópica com esferas de mesofase em coalescência, indicando uma elevada taxa de conversão (a). Também indicam que há regiões da amostra onde a matriz é predominantemente isotrópica (b), apresenta esferas de tamanho variado em fase de coalescência.



(a) 50 vezes

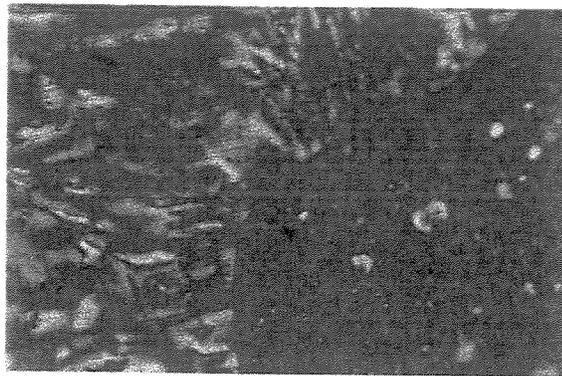


(b) 200 vezes

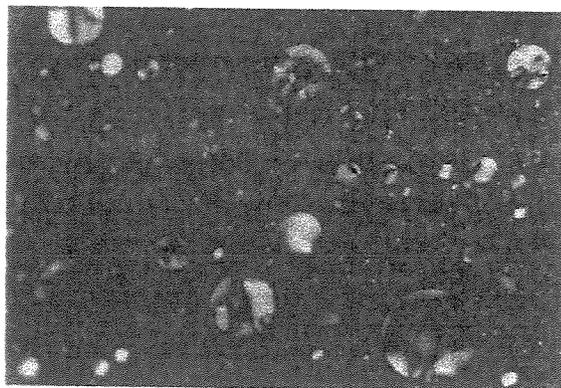
Figura 4.3 Microestrutura do PPM 2, aquecido a 400°C por 18 horas

- *Tratamento térmico durante 24 horas a uma temperatura na fase líquida de 400 °C.*

Verifica-se que quando o precursor é submetido a um tempo de residência maior, o PPM 3 resultante apresenta predominantemente uma textura mosaica e fibrosa, indicando uma taxa de conversão maior. Entretanto, em algumas regiões possui uma matriz essencialmente isotrópica contendo esferas de tamanho variado em fase de coalescência, conforme é ilustrado na Figura 4.4.



(a) 100 vezes

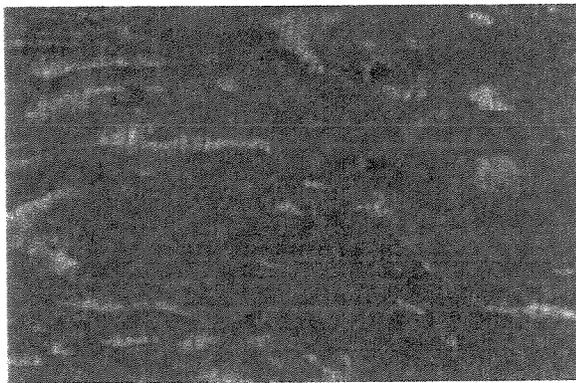


(b) 100 vezes

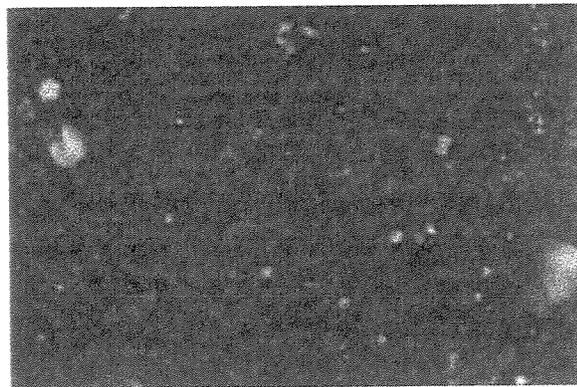
Figura 4.4 Microestrutura do PPM 3, aquecido a 400°C por 24 horas

- *Tratamento térmico durante 6 horas a uma temperatura na fase líquida de 415 °C.*

A análise da micrografia da Figura 4.5 permite avaliar que o PPM 4 oriundo de um tratamento térmico mais eficaz, ou seja, temperatura externa de 495 °C, apresenta uma textura óptica mosaica constituída de uma matriz predominantemente anisotrópica contendo ilhas de PP com esferas de mesofase. Além disso, observa-se a presença nítida das esferas de mesofase anisotrópicas de dimensões variadas, distribuídas aleatoriamente na matriz isotrópica do piche.



(a) 100 vezes

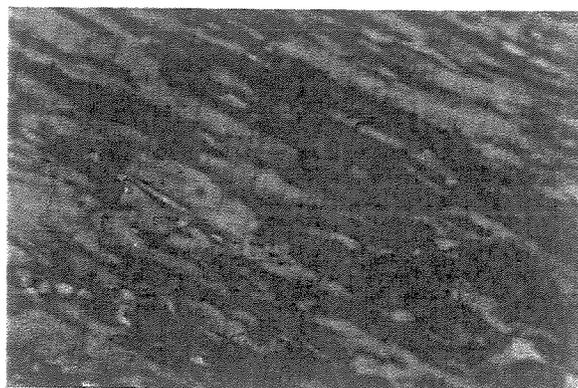


(b) 200 vezes

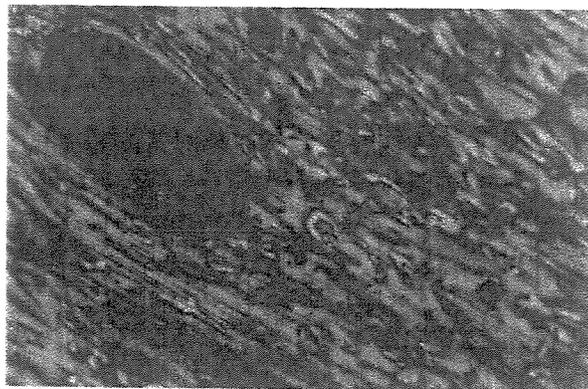
Figura 4.5 Microestrutura do PPM 4, aquecido a 415°C por 6 horas

- *Tratamento térmico durante 18 horas a uma temperatura na fase líquida de 415 °C.*

Similarmente, o PPM 5 também apresenta as estruturas do tipo mosaica e fibrosa, onde se pode verificar a presença de PP disperso aleatoriamente na matriz anisotrópica sob a forma de ilhas de tamanhos e formas variadas, indicando provavelmente a existência de uma viscosidade elevada, conforme fotomicrografias ilustradas na Figura 4.6.



(a) 100 vezes

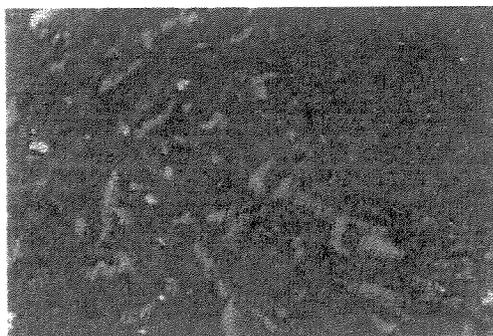


(b) 100 vezes

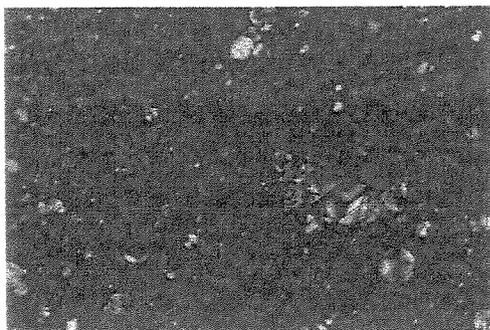
Figura 4.6 Microestrutura do PPM 5, aquecido a 415°C por 18 horas

- *Tratamento térmico durante 3 horas a uma temperatura na fase líquida de 430 °C.*

Verifica-se que quando PP 22 é submetido a uma temperatura de tratamento térmico maior, o PPM 6 resultante apresenta uma textura óptica mosaica constituída de uma matriz anisotrópica. Entretanto, em algumas regiões observa-se, ainda, a presença de uma matriz isotrópica contendo esferas de mesofase de tamanhos variados em fase de crescimento e coalescência, conforme é ilustrado na Figura 4.7.



(a) 100 vezes

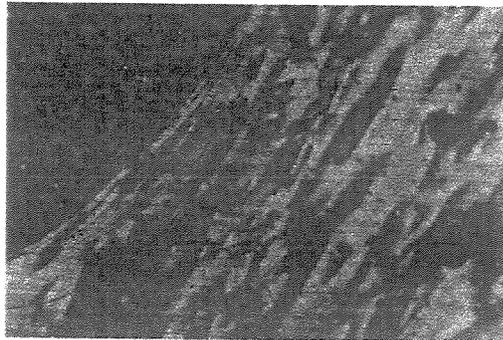


(b) 100 vezes

Figura 4.7 Microestrutura do PPM 6, aquecido a 430°C por 3 horas

- *Tratamento térmico durante 6 horas a uma temperatura na fase líquida de 430 °C.*

Similarmente, o PPM 7 também apresenta as estruturas do tipo mosaica e fibrosa, onde se pode verificar a presença de PP disperso aleatoriamente na matriz anisotrópica sob a forma de ilhas de tamanhos e formas variadas, conforme fotomicrografias ilustradas na Figura 4.8.



(a) 100 vezes

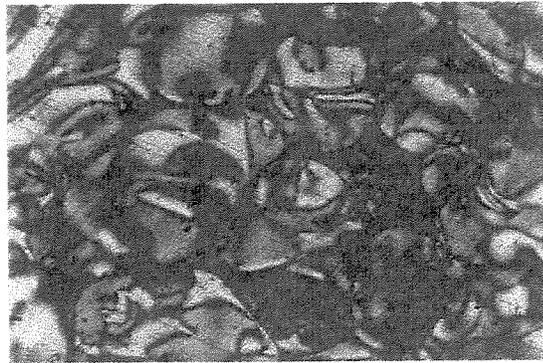


(b) 100 vezes

Figura 4.8 Microestrutura do PPM 7, aquecido a 430°C por 6 horas

- *Tratamento térmico durante 30 minutos a uma temperatura na fase líquida de 447 °C.*

A análise das fotomicrografias apresentadas na Figura 4.9 permite avaliar que o PPM 8 oriundo de um tratamento térmico mais energético, ou seja, temperatura externa de aproximadamente 530 °C, apresenta em um tempo de residência menor, uma textura óptica mosaica constituída de uma quantidade significativa de esferas de mesofase, de forma e tamanho irregulares, em fase de coalescimento. Além disso, observa-se a presença nítida das esferas de mesofase de dimensões variadas, distribuídas aleatoriamente em uma matriz predominantemente isotrópica.



(a) 100 vezes

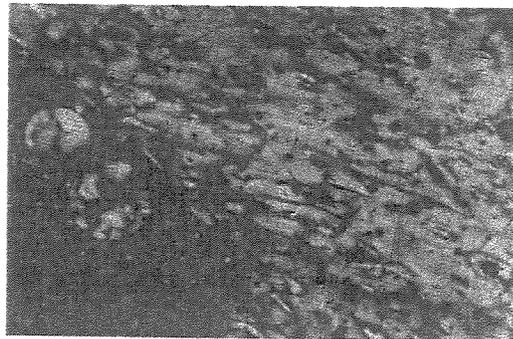


(b) 200 vezes

Figura 4.9 Microestrutura do PPM 8, aquecido a 447°C por 30 minutos

- *Tratamento térmico durante 1 hora a uma temperatura na fase líquida de 447°C.*

Verifica-se que quando o precursor é submetido a um tempo de residência maior à temperatura externa de 537°C, o PPM 9 resultante apresenta predominantemente uma textura mosaica e fibrosa, indicando uma taxa de conversão maior. Observa-se através da Figura 4.10 que, para este nível de temperatura e de tempo de residência, a matriz é em maiores proporções do carbono anisotrópico apresentando ilhas de carbono isotrópico com esferas em coalescência. Entretanto, em algumas regiões possui uma matriz essencialmente isotrópica contendo esferas de tamanho variado em fase de crescimento e coalescência.



(a) 100 vezes

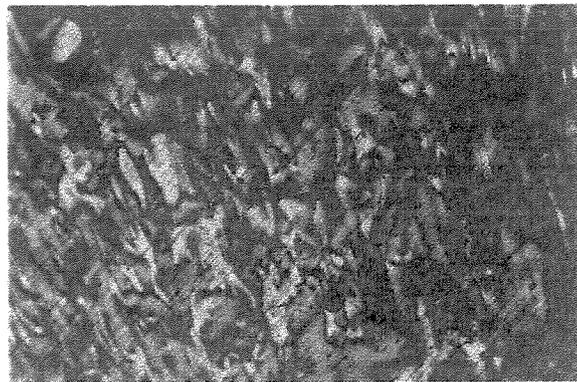


(b) 200 vezes

Figura 4.10 Microestrutura do PPM 9, aquecido a 447°C por 1 hora.

- *Tratamento térmico durante 1 hora a uma temperatura na fase líquida de 447°C.*

A análise da Figura 4.11, permite verificar que o PPM 10 oriundo de um tratamento térmico mais eficaz apresenta uma estrutura essencialmente do carbono anisotrópico. Além disso, observa-se a presença de domínios ópticos de dimensões variadas do mosaico ao fibroso, contendo em menores proporções pequenas ilhas de PP. Entretanto, em algumas regiões apresenta uma fração de fase isotrópica contendo esferas de mesofase dispersas aleatoriamente no meio.



(a) 100 vezes



(b) 100 vezes

Figura 4.11 Microestrutura do PPM 10, aquecido a 446°C por 2 horas.

4.4 Processo de Fiação de Piches Isotrópico e Mesofásico

4.4.1 Condições do Processo de Fiação de Piches Isotrópicos

No âmbito deste trabalho foram realizados estudos sistemáticos das condições de fiação para as amostras previamente caracterizadas, mantendo-se constante a distância da fiadeira ao centro da bobina. Nesta primeira etapa realizou-se os testes de fiabilidade a partir de três amostras de PP, que foram selecionadas em função da temperatura de amolecimento, conforme resultados analíticos indicados na Tabela 4.13.

O conhecimento do ponto de amolecimento ou da temperatura de transição vítrea é importante, porque a partir dele é que são definidas as condições de fiação. Uma outra exigência é que o PP, deve exibir um comportamento de fluxo newtoniano ou plástico de modo que o fluxo seja uniforme e contínuo.

Tabela 4.13. Características físico-químicas dos piches precursores de FC

Características	Unidade	Método	PP 5/99	PP 8/99	PP 10/99
Ponto de Amolecimento	°C	NBR 13923	135,0	110,5	131,5
Insolúveis em Tolueno	% massa	NBR 13925	31,12	8,6	9,6
Insolúveis em Quinolina	% massa	NBR 13924	8,10	0,4	0,4
Beta Resina ¹	% massa	Calculado	23,02	8,2	9,2
Valor de Coqueificação	% massa	NBR 13927	64,95	51,9	60,9
Cinzas	% massa	NBR 13926	0,097	0,13	0,19

Obs. (1) β Resina = IT - IQ

Na Tabela 4.14 são apresentadas as condições de fiação para as amostras selecionadas. No caso da amostra PP 10 foram realizados testes adicionais em condições similares, variando-se apenas a velocidade de enrolamento da bobina e o diâmetro do orifício.

Tabela 4.14 Condições do processo de fiação

Condições de Processo	PP 5/99	PP 8/99	PP 10/99	PP 10/99	PP 10/99
Ponto de Amolecimento (°C)	135,0	110,5	131,5	131,5	131,5
Temperatura de Fiação ¹ (°C)	170 - 190	136	160	166	175
Temperatura Externa de Parede ² (°C)	250 - 280	180	220	224	170
Pressão de gás inerte (kgf/cm ²)	0,2 - 0,7	0,3	0,5	0,2	0,15
Vazão mássica de piche (g/h)	-	13,8	26,0	29,0	16,0
Velocidade da bobina (m/min)	800	600	600	900	1100
Tempo de fiação (seg)	-	340	205	80	265
Diâmetro do orifício da fieira (mm)	0,40	0,50	0,50	0,50	0,40
Distância da fieira à bobina (mm)	320	320	320	320	320

Obs. (1) Temperatura do piche no interior da fieira.

(2) Temperatura entre a parede interna do forno e a parede externa da fieira.

Analisando a Tabela 4.14 pode-se concluir que as amostras PP 8 e PP 10 apresentaram um bom processamento ao longo da operação de fiação. Por tratar-se de piches que possuem ponto de amolecimento e teor de insolúveis em quinolina baixos, e por apresentarem uma matriz essencialmente isotrópica e homogênea, conferem ao processo de fiação excelentes características de fiabilidade, conforme observa-se nas Figuras 4.12 e 4.13

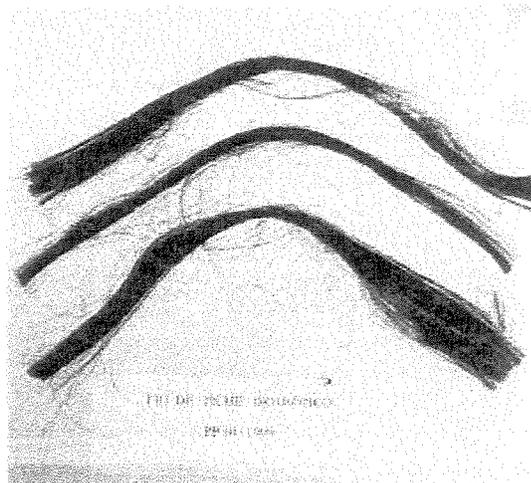


Figura 4.12 Filamentos de PP 10/99.

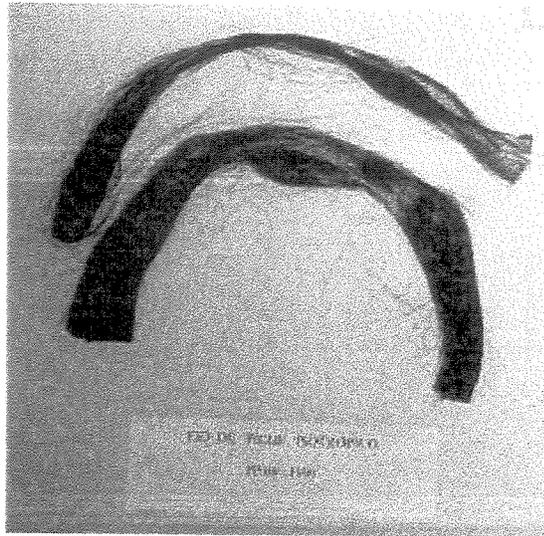


Figura 4.13 Filamentos de PP 08/99.

A condição de homogeneidade na composição do piche é fator fundamental para obter-se o maior rendimento das matérias-primas a serem utilizadas. No processo de fiação isto torna-se bastante crítico para obter-se uma boa qualidade do filamento.

A amostra PP 5, por sua vez, apresentou um comportamento distinto em relação as PP 8 e PP 10. Por tratar-se de um piche que possui uma maior concentração de insolúveis em tolueno e quinolina, indicando provavelmente a existência de esferas de mesofase, confere ao processo uma péssima fiabilidade.

Neste caso, devido a heterogeneidade da amostra, não foi possível realizar o estudo de fiabilidade em consequência das interrupções sucessivas no processo de fiação, ocasionadas pela obstrução do orifício da fieira. Esses resultados devem ser atribuídos diretamente ao escoamento de esferas de mesofase juntamente com a fase isotrópica.

4.4.2 Condições do Processo de Fiação de Piches Mesofásicos

Numa segunda etapa tomou-se como matérias-primas os PPM produzidos em escala de laboratório e, também, utilizou-se como referência a amostra padrão PM00. Na Tabela 4.15, a seguir, são apresentadas as características físico-químicas dos precursores.

Tabela 4.15 Características físico-químicas dos PPM

Características	Unidade	Norma	PPM00 ¹	PPM 1
Ponto de Amolecimento	(°C)	NBR 13923	236	166,0
Insolúveis em Tolueno	% massa	NBR 13925	60 – 65	34,13
Insolúveis em Quinolina	% massa	NBR 13924	-	13,21
Insolúveis em Piridina	% massa	-	40 – 50	-
Beta Resina ²	% massa	Calculado	-	20,92
Valor de Coqueificação	% massa	NBR 13927	80 – 85	65,49
Cinzas	% massa	NBR 13926	< 10 ppm	0,118

Obs. (¹) Amostra Padrão(²) β Resina = IT - IQ

Para cada piche selecionado foram realizados testes de fiabilidade, em condições operacionais distintas conforme condições de processamento indicadas na Tabela 4.16

Tabela 4.16 Condições do processo de fiação – PPM

Condições de Processo	Unidade	PPM 1	PPM00
Ponto de Amolecimento	°C	166,0	236
Temperatura de Fiação ¹	°C	160 – 200	345
Temperatura Externa ²	°C	160 – 200	440
Pressão de gás inerte	kgf/cm ²	0,0 – 0,2	0,50
Vazão mássica de piche	g/h	-	18,0
Velocidade da bobina	m/min	800	800
Tempo de fiação	seg	-	485
Diâmetro do orifício da fieira	mm	0,40	0,40
Distância da fieira à bobina	mm	320	290

Obs. (¹) Temperatura do piche no interior da fiadeira.(²) Temperatura entre a parede interna do forno e a parede externa do reservatório de piche.

Inicialmente, foram realizados os testes de fiabilidade da amostra padrão PPM00, que apresenta excelentes propriedades físico-químicas, tais como: ponto de amolecimento - PA relativamente baixo (236°C), elevada fluidez, baixa viscosidade a 350°C, elevado índice de mesofase (100 %), boa reatividade em atmosfera oxidante e elevado valor de coqueificação (80 a 85 %). A Figura 4.14 ilustra da PPM00* obtidos.

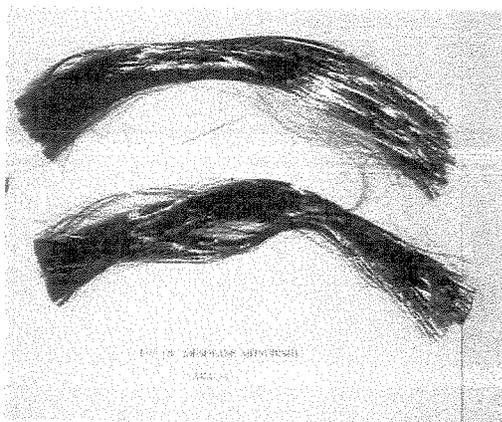


Figura 4.14. Filamentos da PPM00

Os testes foram conduzidos da mesma forma que se descreveu anteriormente a propósito dos PP. A fiação inicia-se com a extrusão da PPM00 através do orifício existente na parte inferior da fiadeira, mediante a pressurização do sistema com nitrogênio que contem a amostra no estado líquido. A seguir, o filamento é estirado e enrolado de forma contínua na bobina que gira a uma velocidade controlada, conforme é ilustrado na Figura 4.15.

Ao se analisar os resultados da Tabela 4.16 observa-se que, de modo geral, a PPM00 apresentou um bom processamento ao longo da etapa de fiação. Por tratar-se de um excelente precursor, que apresenta uma matriz essencialmente anisotrópica, confere ao processo de fiação excelentes características de fiabilidade.

* Vide referencia página 35

As amostras de PM produzidas em escala de laboratório, por sua vez, apresentaram um comportamento distinto em relação à amostra padrão PPM00. Comparativamente os PPM apresentam uma composição heterogênea na matriz carbonosa, em relação à PPM00. Experimentalmente verificou-se que os piches, em geral, apresentaram duas fases distintas, constituídas por uma mistura íntima de componentes isotrópicos e anisotrópicos que apresentam propriedades reológicas diferentes.

Neste caso, devido à heterogeneidade da amostra, não foi possível realizar o estudo de fiabilidade em consequência das interrupções sucessivas no processo de fiação, ocasionadas pela obstrução do orifício da fiadeira. Esses resultados devem ser atribuídos diretamente ao escoamento de esferas de mesofase juntamente com a fase isotrópica.

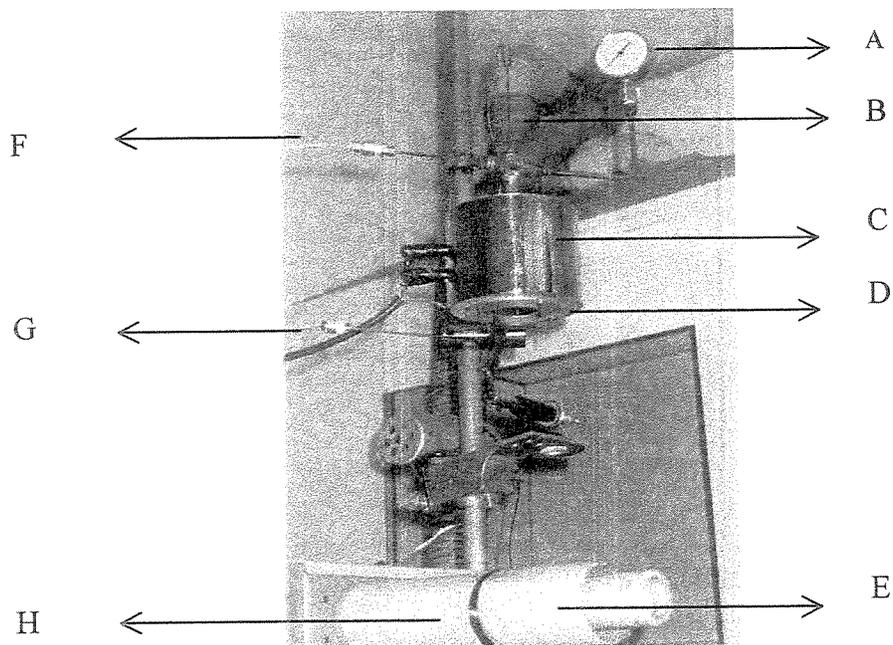


Figura 4.15 Vista frontal da fiadeira

A Figura 4.15 mostra uma vista frontal da fiadeira que foi utilizada na fiação dos PP e PPM. O equipamento de fiação é constituído dos seguintes componentes: (A) manômetro com escala de 0 a 3,5 kgf/cm², subdivisão de 0,1 kgf/cm², (B) termopar tipo K, para a indicação da

temperatura do precursor no interior do reservatório da matéria-prima, (C) forno de aquecimento da matéria-prima com potência de 750W, (D) fiadeira, (E) bobina de papelão, (F) tubulação de entrada de gás inerte (nitrogênio), (G) termopar tipo K, para a indicação da temperatura na parede externa da fieira, (H) filamento de piche enrolado na bobina de papelão.

4.4.3 Caracterização Microestrutural dos Filamentos

Os filamentos de PPM 1 foram analisados quanto a forma estrutural da superfície dos filamentos na direção longitudinal, utilizando-se um microscópio óptico da marca Zeiss modelo Neophot 32 e fotografadas em preto e branco através de um sistema de aquisição de imagens da marca Leica modelo Q500 MC. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP.

A análise da micrografia da Figura 4.16 (a) permite avaliar que o filamento de PPM 1 apresenta uma textura heterogênea e de diâmetro irregular ao longo do filamento. Além disso, observa-se a presença nítida de nódulos de dimensões variadas, distribuídos aleatoriamente na direção longitudinal, indicando provavelmente a existência de esferas de mesofase de dimensões variadas, conforme fotomicrografias ilustradas nas Figuras 4.16 (b), 4.16 (c) e 4.16 (d).

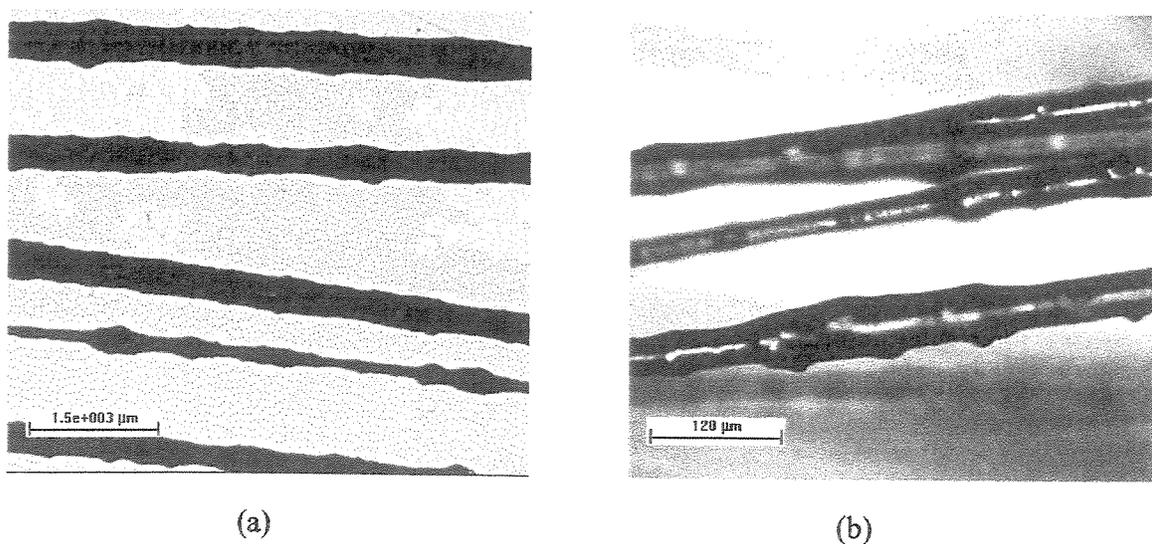
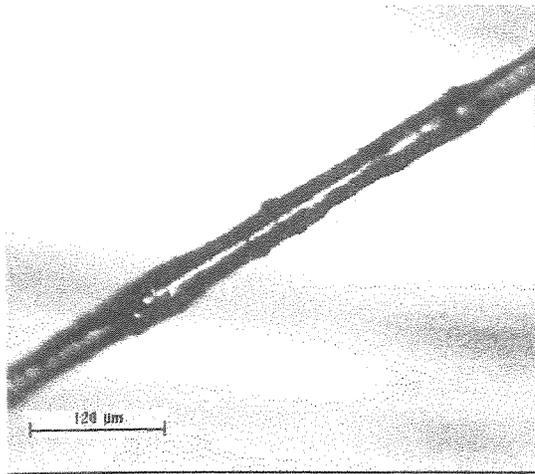
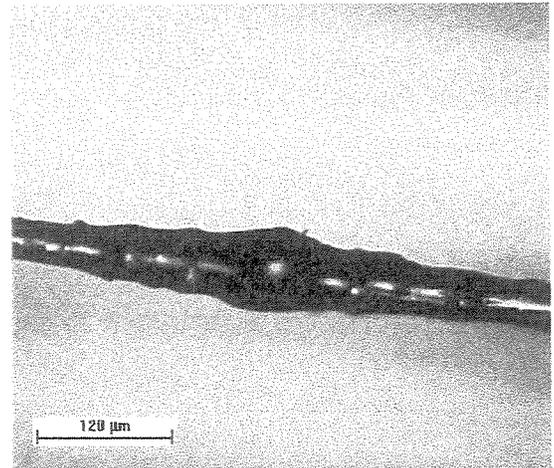


Figura 4.16 Filamentos do PPM 1



(c)



(d)

Figura 4.16 Filamentos do PPM 1

Deve-se ressaltar que os compostos de elevado peso molecular presentes na fração anisotrópica (mesofase) somente podem ser adequadamente fiados em temperaturas relativamente elevadas, onde ocorre a volatilização excessiva das moléculas de baixo peso molecular presentes na fração isotrópica.

Em consequência, quando tais piches são aquecidos a uma dada temperatura na qual tem uma viscosidade apropriada para o processo de fiação, há uma expulsão excessiva de substâncias voláteis que acabam interferindo na fiabilidade e na obtenção de FC com diâmetro uniforme.

A remoção das frações de baixo peso molecular presentes no PPM é realizada através de vários processos, tais como: destilação a vácuo ou com a arraste de gás inerte, extração com solventes, filtração à quente sob pressão, centrifugação, extração super crítica com solventes, entre outros. Em alguns casos a vaporização e recuperação das frações leves não convertidas podem ser efetivadas durante a etapa de produção do PPM.

Nestes processos a amostra deverá ser tratada de tal modo que no final do tratamento se obtenha uma amostra homogênea e com boas propriedades físico-químicas, tais como: ponto de amolecimento relativamente baixo, elevado índice de mesofase, ausência de partículas infusíveis,

boa viscosidade, baixa concentração de compostos voláteis, etc., características importantes para um bom precursor de FC.

Estes são métodos físicos importantes de um processo típico de separação de uma mistura complexa e heterogênea, como é o caso dos piches que apresentam mais de uma fase (isotrópica e mesofásica) na matriz carbonosa. Amostras homogêneas PP ou PPM não apresentam problemas e algumas etapas dos processos de purificação podem excluir-se. No caso de amostras homogêneas no estado líquido, com baixo índice de insolúveis em quinolina primário, esta etapa de purificação poderá ser desconsiderada.

4.5 Estabilização Térmica Oxidativa dos Filamentos de Piches Isotrópico e Mesofásico

4.5.1 Condições do Processo de Estabilização Térmica

As condições do processo de estabilização dos filamentos selecionados são apresentadas na Tabela 4.17 a seguir.

Tabela 4.17 Condições do processo de estabilização térmica oxidativa

Amostras	Condições de Aquecimento				Condições de Estabilização		
	T. Inicial (°C)	T. Final (°C)	T. Aquec. (°C/min.)	Duração (minutos)	Temperatura (°C)	T. Resid. (minutos)	T. Total (minutos)
PPM00	30	300	5	54	300	240	294
PPM00	30	350	5	64	350	240	304
PP 10/99	30	70	0,25	160	310	30	1150
	70	100	0,25	120			
	100	130	0,25	120			
	130	160	0,25	120			
	160	190	0,25	120			
	190	250	0,25	240			
	250	310	0,25	240			

Como já foi mencionado anteriormente, a PPM00 tem um PA relativamente elevado (236 °C), além de um elevado índice de mesofase (100%), o que lhe confere excelentes qualidades para um precursor de FC. Essas características físico-químicas, aliadas a uma ótima reatividade química à oxidação, permitem um tempo de estabilização térmica menor quando comparado ao piche isotrópico PP 10/99.

No caso do PP que apresenta um PA muito baixo (131°C) o processo de estabilização deve ser realizado em condições mais brandas de aquecimento, conseqüentemente a um tempo de residência maior para que não ocorra a deformação ou fusão dos filamentos.

Em geral as deformações por fusão serão tanto maiores e mais rápidas quanto mais elevada for a temperatura inicial de estabilização, menor for o PA do piche precursor e mais longo for o tempo durante o qual o filamento esteve submetido à temperatura elevada.

De um modo geral não se empregam temperaturas iniciais de estabilização próximas ao PA ou à temperatura de transição vítrea (T_g), ainda que sejam eventuais ou de curta duração. Por essa razão, é quase sempre necessária a estabilização térmica a uma temperatura inferior ao PA do piche precursor.

A experiência mostrou que, quando dois ou mais filamentos muito próximos entre si, entrelaçados ou apoiados em superfícies metálicas causam uma deformação ou fusão localizada dos filamentos. Essa fusão é maior para os piches isotrópicos de baixo PA, e por isso devem ser evitados sempre que possível o contato dos filamentos com outros materiais.

4.5.2 Caracterização Microestrutural dos Filamentos

Os filamentos de PP e de PPM00 estabilizados foram analisados quanto a forma estrutural da superfície dos filamentos na direção longitudinal, utilizando-se um microscópio óptico da marca Zeiss modelo Neophot 32 e fotografadas em preto e branco através de um sistema de aquisição de imagens da marca Leica modelo Q500 MC. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP.

A análise da micrografia da Figura 4.17 permite avaliar que os filamentos de piche isotrópico (PP10/99), oriundo de uma estabilização térmica a 310 °C, apresentam uma textura homogênea e de diâmetro uniforme ao longo dos filamentos. Deve-se ressaltar que neste caso ocorreram inevitáveis deformações localizadas com fusão parcial de alguns filamentos durante a etapa de estabilização, em função do entrelaçamento e superposição com superfícies metálicas.

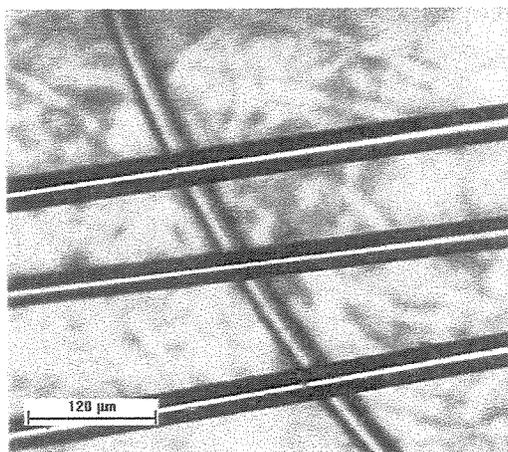


Figura 4.17 Filamentos do PP 10/99, estabilizado a 310 °C durante 19 horas

Em geral os filamentos do PPM00 apresentaram uma resistência à deformação bem maior quando comparada ao piche isotrópico, sendo por isso mais elevada a taxa de aquecimento e a temperatura de estabilização. Similarmente, os filamentos do PPM00 estabilizados a 300° e 350°C apresentaram uma textura homogênea e de diâmetro uniforme ao longo dos filamentos, conforme é ilustrado nas Figuras 4.18 e 4.19.

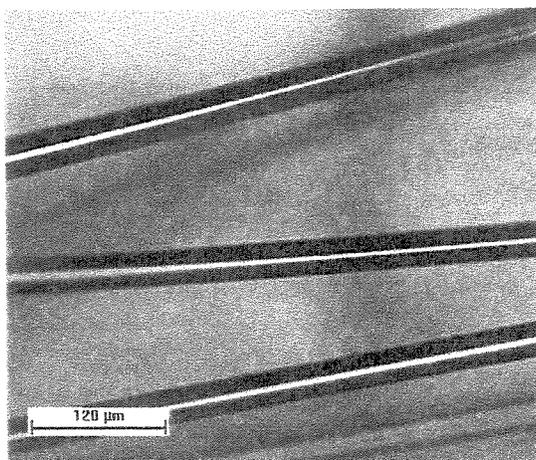


Figura 4.18. Filamentos do PPM00 estabilizada a 300 °C durante 294 minutos

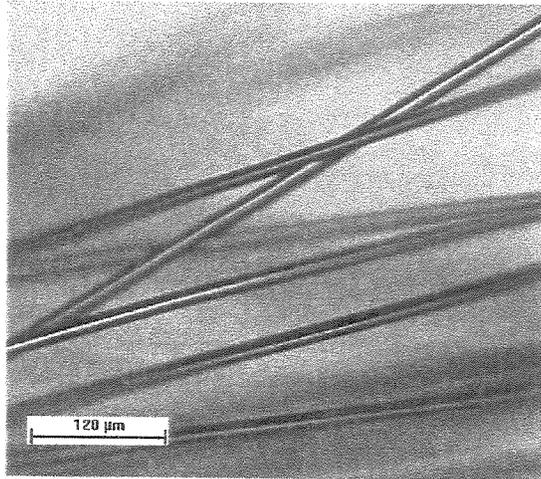


Figura 4.19 Filamentos do PPM00, estabilizada a 350 °C durante 304 minutos

Dentre as várias etapas da conversão do precursor a estabilização térmica é a etapa mais crítica, na qual os filamentos carbonosos tornam-se altamente suscetíveis a adquirir pequenos defeitos que terão influência marcante nas propriedades mecânicas das FC resultantes. Logo, a primeira etapa da conversão de um filamento de piche em FC é a estabilização térmica ou oxidação e, é realizada geralmente entre 200° e 350°C, por um período de tempo suficiente para tornar o filamento infusível e resistente à chama.

Temperaturas abaixo de 200°C são antieconômicas, pois requerem um tempo de residência maior, enquanto que temperaturas acima de 350°C causam violentas reações exotérmicas com significativa perda de massa e formação de porosidade nos filamentos.

A estabilização oxidativa é a etapa mais lenta do processo de obtenção de FC pois, se não for adequada, pode resultar na formação de defeitos na estrutura interna e superficial dos filamentos durante as etapas seguintes. Por outro lado, deve-se ressaltar que um estiramento demasiadamente forte, ou a presença de impurezas durante a etapa de fiação, podem também levar a um aumento na concentração de defeitos e, conseqüentemente, diminuição da resistência mecânica resultantes.

Condições apropriadas, tais como, taxas de aquecimento, tempo de residência, temperatura de estabilização, diâmetro do filamento e concentração de oxigênio, devem ser

estabelecidas para a otimização do processo de estabilização, em função das características físico-químicas de cada precursor.

Nos processos industriais os filamentos carbonosos passam através de fornos divididos em várias zonas de aquecimento com perfil crescente de temperatura. O perfil de temperatura nas diferentes zonas de aquecimento, associado ao tempo de residência dos filamentos no interior da mesma, é de fundamental importância na busca de otimização do processo de estabilização. Visto que a estabilização é um processo exotérmico, faz-se necessário um programa de aquecimento gradual para evitar a ocorrência abrupta de calor que poderia provocar a deformação ou fusão dos filamentos.

O tempo de residência de várias horas é necessário para uma completa estabilização dos filamentos, que geralmente é conduzida em ar, mas o oxigênio puro ou em misturas e outros gases oxidantes podem também ser empregados. Deve-se ressaltar que um processo de estabilização incompleto, tanto quanto um tempo excessivo de oxidação, geram menor teor de carbono resultando na formação de pontos defeituosos nas fibras de carbono e, portanto, a uma diminuição da resistência mecânica.

4.6 Carbonização dos Filamentos de Piches Isotrópico e Mesofásico Estabilizados

4.6.1 Condições do Processo de Carbonização

Inicialmente realizou-se a carbonização dos filamentos da amostra padrão PPM00, através do aquecimento progressivo a uma taxa de 10°C/min. até que a temperatura no interior do porta amostra atinja o valor de 1.000°C, mantendo-se nesta condição por 30 minutos e sob fluxo de nitrogênio de 300 Ncm³/min. As fibras resultantes adquiriram uma coloração cinza.

Os filamentos estabilizados do PP 10/99, por sua vez, foram carbonizados a uma mesma temperatura e tempo de residência, mas com taxa de aquecimento menor, ou seja, a 5°C/min., em função das características físico-químicas. O tempo de residência durante a carbonização também depende da característica físico-química do precursor e das condições de estabilização nas quais ele foi gerado. No entanto, a taxa de aquecimento deve ser cuidadosamente controlada para evitar danos à estrutura da fibra, que são causados, por exemplo, pela expulsão rápida de substâncias voláteis.

Todos os elementos químicos que compõem os filamentos estabilizados são nesta etapa eliminados junto com a corrente gasosa, com exceção do carbono e de alguns elementos metálicos. Portanto, nesta fase do processo há uma grande perda de massa devido a eliminação destes elementos, resultando em uma fibra com elevado teor de carbono. Embora seja difícil na prática estabelecer-se limites rígidos para o teor de carbono, são usuais os valores entre 92,00 – 99,99% em massa.

As condições do processo de carbonização dos filamentos estabilizados são ilustradas na Tabela 4.18, a seguir.

Tabela 4.18. Condições do processo de carbonização

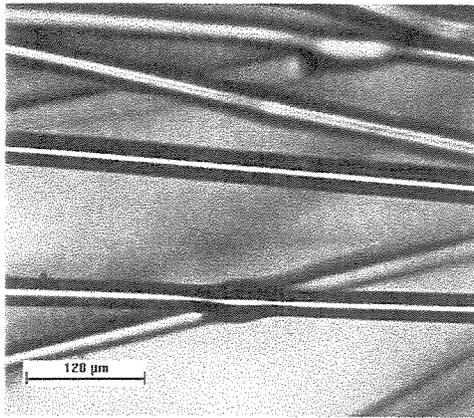
Amostras	Condições de Aquecimento				Condições de Carbonização		
	T. Inicial (°C)	T. Final (°C)	T. Aquec. (°C/min.)	Duração (minutos)	Temperatura (°C)	T. Resid. (minutos)	T. Total (minutos)
PPM00	30	1000	10	97	1000	30	127
PP 10/99	30	1000	5	194	1000	30	224

4.6.2 Caracterização Microestrutural dos Filamentos

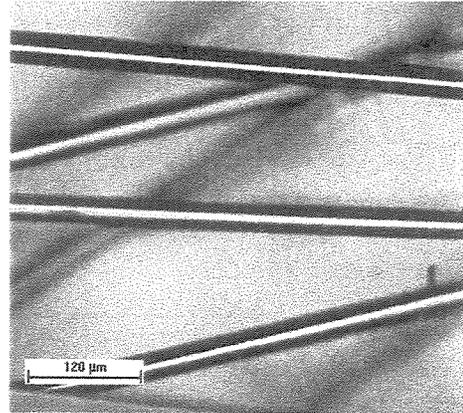
Os filamentos de FC baseadas em PP e de PPM00 foram analisados quanto a forma estrutural da superfície dos filamentos na direção longitudinal, utilizando-se um microscópio óptico da marca Zeiss modelo Neophot 32 e fotografadas em preto e branco através de um sistema de aquisição de imagens da marca Leica modelo Q500 MC. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP.

As FC resultantes deste processo apresentaram boa uniformidade superficial ao longo dos filamentos, conforme é ilustrado nas Figuras 4.20 e 4.21. É importante observar, entretanto, que no caso das FC de PP ocorreram deformações localizadas resultantes do entrelaçamento e fusão parcial de alguns filamentos na etapa de estabilização térmica, conforme é ilustrado na Figura 4.20 (a).

Assim, é indispensável que sejam devidamente consideradas todas as variáveis que possam estar envolvidas nas diversas etapas do processo de produção de FC. Deve-se ressaltar que a formação da sua estrutura influencia diretamente nas propriedades e depende das condições de processo empregadas na sua manufatura e do tipo de precursor.

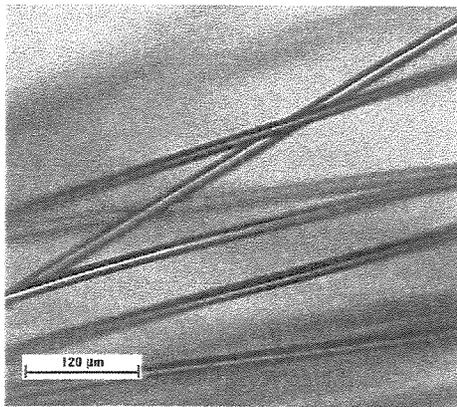


(a)

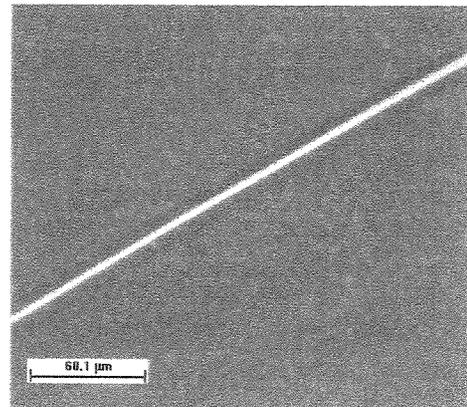


(b)

Figura 4.20. Fibras de carbono – PP 10/99 carbonizada a 1000°C



(a)



(b)

Figura 4.21 Fibras de carbono – PPM00 carbonizada a 1000°C

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos

5.1 Conclusões

As etapas estudadas nessa pesquisa foram de fundamental importância para o entendimento e a integração da cadeia produtiva de fibras de carbono - FC. O bolsista consolidou o domínio do ciclo completo de obtenção de filamento de FC baseada em piche de petróleo – PP a partir de óleo decantado - OD nacional e de mesofase comercial – PPM00. Os avanços proporcionados pela pesquisa experimental resultaram no desenvolvimento processos de produção de PP nacional com características físico-químicas peculiares, que contribuem em várias aplicações industriais, por exemplo, como insumo básico na indústria de alumínio primário e como precursor de FC. Acrescenta-se a isso o fato de que essa pesquisa possibilitou a implantação de toda a infraestrutura necessária para a obtenção de filamento de FC, a partir de precursor nacional (OD) e comercial (PPM00) em escala de laboratório. Todos os equipamentos construídos durante esse desenvolvimento serviram para a formação do pessoal envolvido na pesquisa e são a base para o *scaleup* de unidades piloto, demonstrativas e finalmente industriais.

A matéria-prima nacional pesquisada é capaz de ser convertida em PP, com especificações adequadas para aplicações específicas, após a otimização do processo desenvolvido em escala de laboratório. Desta forma, abrem-se novas perspectivas para o aproveitamento de frações pesadas de petróleo, como parte integrante do processo de conversão de resíduos em produtos de maior valor agregado.

Ressalta-se que o mercado para a colocação de PP, em termos nacionais, em médio prazo, se restringe à substituição parcial ou total do piche de alcatrão de hulha, que é usado atualmente como insumo básico na produção de pasta anódica e de eletrodos calcinados, utilizados nas indústrias de alumínio primário e nas siderurgias respectivamente. Porém, em longo prazo, os piches precursores de FC poderão, também, ter uso expressivo na área de materiais carbonosos avançados com o desenvolvimento de novos nichos de mercado.

Pode-se afirmar que cada etapa da pesquisa foi constituída de um grande número de experimentos, que no conjunto permitiram formar a base de conhecimento necessário para atingir com sucesso o objetivo final.

Ao comparar os resultados alcançados para as FC obtidas a partir de mesofase comercial utilizada como padrão, percebe-se problemas experimentais ainda não devidamente equacionados, que comprometem o desempenho das FC obtidas de piches locais. Entre esses, deve-se destacar:

(a) o baixo rendimento na conversão de PP em PPM. Deve-se alcançar perto de 100% de conversão da fase isotrópica em mesofase carbonácea. Isto evitaria a separação de fase e o comprometimento da qualidade do material durante a fiação. Caso seja usado um material que apresente as duas fases, ele deve ser mantido sob agitação suficiente para garantir a sua homogeneidade (técnica usual na indústria). Outros métodos de separação de fase podem ser usados para obtenção de alto teor de mesofase, como por exemplo, a destilação a vácuo, a destilação por arraste com gás inerte, centrifugação e filtração a quente, extração super crítica com solvente e evaporador de película.

(b) a baixa fiabilidade dos PPM decorrentes da heterogeneidade da amostra tem que ser evitada. Deve-se produzir um PPM com uma estreita faixa de distribuição de peso molecular. Nessa etapa, o controle total das variáveis de processo, como por exemplo, a taxa de aquecimento, pressão, temperatura final, agitação e tempo de residência, têm fundamental importância na qualidade final do produto.

(c) a baixa estabilidade térmica dos filamentos de PP, devido ao baixo ponto de amolecimento – PA e reatividade à oxidação. O PP não deve apresentar mesofase, deve ter PA acima de 200⁰C e fiabilidade. Logo, considera-se de suma importância para o desenvolvimento de FC a partir desses precursores, a otimização desses processos em trabalhos futuros.

5.2 Sugestões para Próximos Trabalhos

Tratou-se da obtenção de precursores nacionais para as FC e dos métodos para obtê-los, a seqüência natural é produzi-las usando tais precursores com aumento de escala.

Deve-se proceder as caracterizações sistemáticas para assegurar a qualidade do piche para produção de FC. Também uma caracterização sistemática das fibras obtidas deve ser realizada, tendo-se em vista as suas aplicações.

Ainda, alguns aspectos tecnológicos, relacionados à obtenção de PPM devem ser elucidados. Esses materiais têm aplicações nas quais um alto desempenho é necessário, assim, geralmente, são materiais especiais e com alto valor comercial e estratégico.

A avaliação econômica para implantação de unidades industriais deve ser realizada, junto com uma análise de mercado para as diversas aplicações dos materiais desenvolvidos a partir do OD, ou seja, os PP com especificações adequadas para as várias aplicações sugeridas.

Referências Bibliográficas

- Abadie, E. Conversores, descrição, histórico e evolução. Rio de Janeiro: CENPES-Petrobras, 1982. 84p.
- Abadie, E. Craqueamento catalítico. Rio de Janeiro: CENPES-Petrobras, 1983. 78p.
- American Society for Testing and Materials, Philadelphia. D 445; Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (the calculation of dynamic viscosity). Philadelphia, 1997.
- American Society for Testing and Materials, Philadelphia. D 893; Standard test method for insolubles in used lubricating oils. Philadelphia, 1997.
- American Society for Testing and Materials, Philadelphia. D 1298; Standard practice for density, relative density (specific gravity), or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method. Philadelphia, 1999.
- American Society for Testing and Materials, Philadelphia. D 129; Standard test method for sulfur in petroleum products (general bomb method). Philadelphia, 2000.
- American Society for Testing and Materials, Philadelphia. D 524; Standard test method for ramsbottom carbon residue of petroleum products. Philadelphia, 2000.
- American Society for Testing and Materials, Philadelphia. D 482; Standard test method for ash from petroleum products. Philadelphia, 2000a.

American Society for Testing and Materials, Philadelphia. D 86; Standard test method for distillation of petroleum products at atmospheric pressure. Philadelphia, 2000a.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro; NBR 13923; Determinação do ponto de amolecimento – Método Mettler. Rio de Janeiro, 1997. 6p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro; NBR 13924; Piche - Determinação de insolúveis em quinolina (IQ) – Método gravimétrico. Rio de Janeiro, 1997. 8p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro; NBR 13925; Piche - Determinação de insolúveis em tolueno (IT) – Método gravimétrico. Rio de Janeiro, 1997. 8p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro; NBR 13926; Piche e Alcatrão - Determinação de cinza – Método gravimétrico. Rio de Janeiro, 1997. 3p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro; NBR 13927; Piche - Determinação do valor de coqueificação (ou carbono fixo) – Método gravimétrico. Rio de Janeiro, 1997. 4p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro; NBR 6560; Materiais betuminosos – Determinação do ponto de amolecimento – Método do anel & bola. Rio de Janeiro, 2000. 5p.

Azami, K. et al. In-situ monitoring for mesophase formation processes of various pitches by means of high-temperature ^{13}C – NMR. Carbon, Japan, v.29, n.7, pp. 943-947, 1991.

Akezuma, M., Okuzawa, K., Esumi, K., Meguro, K., Honda, H. Physicochemical properties of quinoline-soluble and quinoline-insoluble mesophases. Carbon, v. 25, (4), pp. 517-522, 1987.

Boenigk, W. et al. Pez de alquitrán de hulla, su preparación y su utilización. E.S Patentes, n. 2,034,934, April. 16, 1993.

- Bermejo, J. et al. Suitability of thermogravimetry and differential thermal analysis techniques for characterization of pitches. *Fuel*, Spain, v.71, n.6, p. 611-617, 1992.
- Bermejo, J. et al. The role of low-weight components in the pyrolysis of pitches. *Fuel*, v.74, n.12, p.1792-1799, 1995.
- Bernhauer, M., Braun, M., Hüttinger, K. J. Kinetic of mesophase formation in a stirred tank reactor and properties of the products – V. Catalysis by ferrocene. *Carbon*, v.32, (6), pp. 1073-1085,1994.
- Berkebile, D. C., Lee, D. M., Veneziano, L. D., Lauer, J. J., Booth, R. E., Hettinger, W. P., Jones, W. Ashland Inc., Procedimientos de fabricación mejorados de fibras de carbono y brea enriquecida. ES n. 2,099,256. Mayo 16, 1997.
- Bacon, R., Tang, M. M., Carbonization of cellulose fibers I, *Carbon*, vol. 2, p. 211, 1964.
- Bunsell, A. R. Fibre reinforcements for composite materials, Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V., pp. 90-120, 1988.
- Blakeburn, II D. L., Fu, T. W., Roussel, K. M. Conoco Inc., Ponca City, OK. Binder pitch and method of preparation. US n. 4,959,139. September 25, 1990.
- Braun, M., Kramer, J., Hüttinger, K. J. Kinetic of mesophase formation in a stirred tank reactor and properties of the products – VI. Catalysis by iron benzoate and naphthoate. *Carbon*, v.33, (10), pp. 1359-1367,1995.
- Brooks, J. D., Taylor, G. H. The formation of some graphitizing carbons. *Chemistry and Physics of Carbon*. New York, v.4, p.243-286, 1968.
- Berkebile, D. C., Lee, D. M., Veneziano, L. D., Lauer, J. J., Booth, R. E., Hettinger, W. P., Jones, W. Ashland Inc. Procedimientos de fabricación mejorados de fibras de carbono y brea enriquecida. ES n. 2,099,256. Mayo 16, 1997.

- Chandramouli, P. Borden, Inc. Fabricación de un electrodo de soderberg que incorpora un aglomerante fenólico fungible que contribuye com un alto contenido de carbono. ES n. 2,052,002. Julio 01, 1994.
- Carvalho, J. R. D., Sarcinelli, E. B., Dognini, D. M. B., Albrás Alumínio Brasileiro, S.A. Anodo, un procedimiento para la fabricación del mismo y un procedimiento para la producción de aluminio. ES n. 2,151,409. Diciembre 16, 2000.
- Cottinet, D., Buche, S., Saint-Romain, J. L., Couderc, P., Société Anonyme dite: Norsolor. Brea ligante para electrodo y su procedimiento de fabricación. E.S Patentes, n. 2,016,675, Noviembre 16, 1990.
- Couderc, P. et al. Brea de impregnación de filtrabilidad mejorada y su procedimiento de fabricación. *E.S Patentes*, n.2,018,618, April. 04, 1991.
- Del'Arco, J. A . P. Análise e desenvolvimento do processo de obtenção de fibras de carbono a partir da estabilização oxidativa das fibras de poliacrilonitrila. Campinas-SP: Unicamp, (Tese, Doutorado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 141 p.
- Dickakian, G. M. Exxon Research & Enginnering Co., Linden, NJ. Pitch bonded carbon electrode. US n. 4,086,156. April 25, 1978.
- Dickakian, G. M., Process for production of carbon artifact precursor pitch. E. Patent, n. 0,056,338, Jan. 14, 1982.
- Dickakian, G. M., Carbon artifact grade pitch and manufacture thereof. E. Patent, n. 0,086,608, Febr. 08, 1982.
- Dickakian, G. M., Production of carbon artifact feedstocks. E. Patent, n. 0072242, Aug. 10, 1982.

- Edwards, I. A. S., Structure in carbons and carbon forms. In: H. Marsh (ed.), Introduction to Carbon Science, 1^a ed., Butterworths, Cap. 1, p. 1-31, 1989.
- Farah, M. A., Caracterização do petróleo e seus produtos. Parte I- Combustíveis. Petrobrás, Janeiro, 1985.
- Fernández, C. G. S., Palazón, E. R., Reinoso, F. R., Ramírez, R. S. Repsol Petróleo S.A, Madrid, ES. Procedimiento para producir industrialmente microesferas de mesofase carbonosa y las consiguientes piezas de carbón. ES n. 2,049,644. Diciembre 16, 1994.
- Fernández, J. M., Arias, A. B. F. Consejo Superior Investigaciones Científicas. Procedimiento para la preparación de catalizadores para la desnitrificación de gases a partir de fibras de carbono derivadas de fibras de poliamida. ES n. 2,153,259. Febrero 16, 2001.
- Fixari, B., Belloir, P., Perchec, P. L. Coke production from an FCC-decant oil: Characterization of the thermal process. Fuel, v. 73, (8), pp. 1284-1290, 1994.
- Fitzer, E., Pan-based carbon fibers-present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limits to influence and to control the fiber properties by process parameters. Carbon, v.27, n. 5, p.621-645, 1989.
- Fauveau, C. P. M. et al. Binders for electrodes. U.S.Pat., n. 4.017.378, April 12, 1977.
- Fu, Ta-Wei et al. Process for making mesophase pitch. U.S.Pat., n. 4.999.099, March 12, 1991.
- Gontijo, A. T. Obtenção de piche mesofásico como precursor de materiais carbonosos avançados. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 1996. 174p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- Greinke, R. A. Kinetics of petroleum pitch polymerization by gel permeation chromatography. Carbon, U.S.A, v.24, n.6, p.677-686, 1986.

Geier, R. et al. Procedimiento y dispositivo para la producción de fibras de carbono. E.S Patentes, n. 2,006,553, Maio. 01, 1989.

Guevel, J. et al. Procedimiento de fabricación de un hilado de fibras de carbono e hilado de fibras de carbono obtenido por este procedimiento. E.S Patentes, n.2,026,939, Maio. 16, 1992.

Geier, R., Joest, R., Wüllscheidt, W., Didier Engineering GmbH. Procedimiento y dispositivo para la producción de fibras de carbono anisótropas. ES n. 2,006,118. Abril 01, 1989.

Haywood, S. I., et al. Method of producing an impregnating petroleum pitch. U.S.Pat., n. 4.096.056, June 20, 1978.

Hoiberg, A. G. Bituminous materials. In: Encyclopedia of Polymer Science And Technology: John Wiley & Sons, 1978. v. 2, p. 402-437.

Honda, H. Carbonaceous mesophase: history and properties. Carbon, Japan, v.26, n.2, p. 139-156, 1988.

Haywood, S. I., Semon, J. H. Witco Chemical Corporation, New York, NY. Method of producing an impregnating petroleum pitch. US n.4,096,056. June 20, 1978.

Horowitz, S. I., et al. Method of increasing yield of petroleum pitch. U.S.Pat., n. 4.243.513. January 6, 1981.

Huttinger, K. J., Rosenblatt, U. Pressure effects on the yield and on the microstructure formation in the pyrolysis of coal tar and petroleum pitches. Carbon, Germany, v.15, p. 69-74, 1977.

Huttinger, K. J., Bernhauer, M., Braun, M. Kinetics of mesophase formation in a stirred tank reactor and properties of the products - V. catalysis by ferrocene. Carbon, Germany, v.32, p.1073-1085, 1994.

- Huttinger, K. J., Braun, M. Sintering of powders of polyaromatic mesophase to high-strength isotropic carbons: III. powders based on iron-catalyzed mesophase synthesis. *Carbon, Germany*, v.34, n.12, p.1473-1491, 1996.
- Hoiberg, A. G. Bituminous Materials. In: *Encyclopedia of polymer science and technology*. John Wiley & Sons. v.2, pp. 402-437, 1978.
- Hutchenson, K. W., Roebbers, J. R., Thies, M. C. Fractionation of petroleum pitch by supercritical fluid extraction. *Carbon*, v. 29, (2), pp. 215-223, 1991.
- Iijima, H., Moriya, K., Tate, K., Muroga, G., et al, Mitsubishi Oil Co., Ltd., Tokyo, JP. Process for producing pitch for using as raw material for carbon fibers. US n. 4,460,454. July 17, 1984.
- Julião, J. T. Potencial para aproveitamento alternativo de frações pesadas de petróleo. Campinas: FEM, UNICAMP, 1997. (Dissertação, Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 92p.
- Jennings, U. D., Ross, R. A., E. I Du Pont De Nemours and Company, Procedimiento mejorado de hilatura de fibras de carbono de brea. ES n. 2,072,324. Julio 16, 1995.
- Johnson, D. J., Carbon fibres: manufacture, properties, structure and applications. In: H. Marsh (ed.), *Introduction to Carbon Science*, 1^a ed., Butterworths, Cap. 6, p. 197-228, 1989.
- Kershaw, J.R. et al. A comparison of mesophase formation under sparging and vacuum. *Carbon, Australia*, v. 33, n.5, p. 633-643, 1995.
- King, L. F. Analysis of coal tar binders for electrodes. In: Clarence Jr., K. *Analytical methods for coal and coal products.*: Academic Press, 1978. v. 2, Cap. 34, p. 535-559.

Kalback, W. M. Procedimiento mejorado para la producción de brea mesofásica. E.S Patentes, n. 2,142,809, Mayo. 01, 2000.

Korai, Y., Sone, Y., Mochida, I. Carbonaceous mesophase prepared from petroleum, coal tar and aromatic-derived pitches. In: 16th Biennial Conference on Carbon, 1983, California, p. 96-97.

Korai, Y., Nakamura, M., Mochida, I., Sakai, Y., Fujiyama, S. Mesophase pitches prepared from methylnaphthalene by the aid of HF/BF₃. Carbon, v.29, (4/5), pp. 561-567, 1991.

Korn, S. Produção de resíduo aromático em unidades de craqueamento catalítico fluido para fabricação de negro de fumo. In: Congresso Brasileiro de Petroquímica, 3, 1984, Rio de Janeiro: Anais. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo, 1984. p.14.

Kremer, H. A. Recent developments in electrode pitch and coal tar technology. Chemistry and Industry, p.702-713, 1982.

Kannadaguli, M., Rong, H., Carbon fibers, Referência disponível na Internet em 10/11/2002. <http://trcs.he.utk.edu/textile/nonwovens/carbon.html>

Lahaye, J., et al. Physicochemical characterization of pitches by differential scanning calorimetry. Fuel, v. 66, n. 11, p. 1467-1471, 1987.

Lewis, I. C., Process for producing carbon fibers from mesophase pitch. U.S.Pat., n. 4.032.430, June 28, 1977.

Lewis, I. C. Thermal polymerization of aromatic hydrocarbons. Carbon, U.S.A., v.18, p.191-196, 1980.

Lewis, R. T., et al. Process for producing carbon fibers. U.S.Pat., n. 4.303.631, December 1, 1981.

Lewis, I. C. Chemistry of carbonization. Carbon, U.S.A., v.20, n.6, p.519-529, 1982.

Lewis, I. C., et al. Carbon fiber production using high pressure treatment of a precursor material. U.S.Pat., n. 4.317.809, March 2, 1982.

Lewis, I. C., GREINKE, R. A. Carbonization of naphthalene and dimethylnaphthalene. Carbon, U.S.A., v. 22, n.3, p.305-314, 1984.

Lewis, I. C. Extended Abstract. In: 18th Biennial Conference on Carbon, 1987, American Carbon Society, p. 183.

Lewis, I. C., McHenry, E. R., Singer, L. S. Union Carbide Corporation, New York, NY. Process for producing carbon fibers from mesophase pitch. US n. 3,976,729. August 24, 1976.

Lewis, I. C. Chemistry of pitch carbonization. Fuel, v. 66, n. 11, p. 1527-1531, 1987.

Lin, C. H., Taiwan's carbon fiber industry today and prospects. In: International Symposium on Carbon, Tsucuba, v. II, p. 666-673, 1990.

López, R.M.M. et al. Tratamiento de aceite de antraceno con AlCl₃ anhidro para la obtención de breas sintéticas y materiales carbonosos de uso industrial. E.S Patentes, n.2,157,154, Agos. 01, 2001.

Marsh, H. Introduction to carbon science. Butterworths. London, 1989.

McHenry, E. R. Process for producing carbon fibers from mesophase pitch. U.S.Pat., n. 3.974.264, August 10, 1976.

McNeil, D. Tar and pitch. In: Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 3^a ed. John Wiley & Sons. New York. v.22, p. 564-600, 1980.

- Mochida, I. et al. Carbonization of aromatic hydrocarbons-III. Carbon, Japan, v.13, p. 489-493, 1975.
- Mochida, I., Maeda, K. and Takeshita, K. Modifying carbonization properties of pitches. 3. carbonization of modified quinoline insoluble matter from pitches. Fuel, v. 55, p.70-74, 1976.
- Mochida, I. et al. Preparation and properties of carbonaceous mesophase-II highly soluble mesophase from ethylene tar modified using aluminum chloride as a catalyst. Carbon, Japan, v. 23, n.2, p. 175-178, 1985.
- Mochida, I., Korai, Y. Chemical characterization and preparation of the carbonaceous mesophase. In: Symposium of Petroleum Derived Carbons, 1986, Washington. p.29-44.
- Mochida, I. et al. Structure and carbonization properties of pitches produced catalytically from aromatic hydrocarbons with HF/BF₃. Carbon, Japan, v. 26, n. 6, p. 843-852, 1988.
- Mochida, I., Park, Y. D. A two-stage preparation of mesophase pitch from the vacuum residue of FCC decant oil. Carbon, Japan, v.27, n.6, p. 925-929, 1989.
- Mochida, I., Shimizu, K., Korai, Y. Preparation of mesophase pitch from aromatic hydrocarbons by acid of HF/BF₃. Carbon, Japan, v. 28, n. 2/3, p. 311-319, 1990.
- Mochida, I., Sakai, Y., Otsuka, H. Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., Tokyo, JP. Mesophase pitch for use in the making of carbon materials and process for producing the same. US n. 4,891,126. January 2, 1990.
- Moriya, K. et al. Process for producing pitch for using as raw material for carbon fibers., U.S. Patent, n. 4.460.455, Jul. 17, 1984.

- Menéndez, R., Granda, M., Bermejo, J., Marsh, H. The development of mesophase in coal tar and petroleum pitches characterized by extrography. *Fuel*, v. 73, (1), pp. 25-34, 1994.
- Müller, M. W., Hoffmann, W. R., Hüttinger, K. J. Organic iron compounds as catalyst precursors in pitch pyrolysis. *Fuel*, v.74, (7), pp. 953-959, 1995.
- Moyle, M., Galvez, B. B., Pease, E. C., Logan, A. Gulf Oil Canada Limited, Toronto, CA. Preparation of petroleum pitch. US n. 4,039,423. August 2, 1977.
- Moyle, M. et al. Petroleum pitch preparation. U.S. Patent. n. 4.013.540, March 22, 1977.
- Noguchi, K., et al. Process for continuous production of pitch. U.S.Patent, n. 4,080,283, March 21, 1978.
- Newman, J. W. What is petroleum pitch? In: *Petroleum Derived Carbons*, ACS Symposium Series, n.11, p. 52-61, 1975.
- Noguchi, K. et al. Metodo para la producción de un material carbonáceo cristalizabile. E.S Patentes, n.513.890, Jun. 01, 1982.
- Noguchi, K. et al. Procedimiento para producir microperlas de mesocarbono de estrecha distribución de tamaños de partículas. E.S Patentes, n. 5,073,92, Nov. 05, 1981.
- Otani, S. Estudo da conversão térmica de piches nacionais na obtenção de mesofase e coques de piches, precursores de materiais carbonosos e grafiticos. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1991. 212p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- Otani, S., Otani, C. O estado da arte e tecnologia dos materiais carbonosos avançados a partir de piches. V Encontro de Carboquímica (Separata), Belo Horizonte - MG, p. 18, 1992.

- Otani, S. Estudo da influência das características dos piches de alcatrão de hulha na obtenção de compósitos carbono/carbono. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1996. 184p. (Tese, Doutorado em Engenharia Química).
- Park, Y. D., Korai, Y., Mochida, I. Preparation of anisotropic mesophase pitch by carbonization under vacuum. *Journal of Material Science*, v. 21, p. 424-428, 1986.
- Park, Y. D. et al. Effects of pressurized pretreatment on the preparation of mesophase pitch. *Carbon, Korea*, v. 29, n.7, p. 1009-1014, 1991.
- Parks, T. J. et al. An NMR method for quantitative determination of various pitches by means of the carbonaceous mesophase content of a petroleum pitch. *Carbon, Australia*, v. 29, n.7, p. 921-927, 1991.
- Rand, B., Pitch precursors for advanced carbon materials – rheological aspects. *Fuel*, v. 66, n. 11, p. 1491-1503, 1987.
- Rhee, B., Chung, D. H., In, S. J. A comparison of pressure and reflux in the two-stage production of mesophase. *Carbon*, v.29, (3), pp. 343-350, 1991.
- Romine, H. E. Procedimiento directo para producir breas que contienen compuestos organometálicos para hilarlas en forma de fibras de carbono y brea. E.S Patentes, n. 2,128,884, Mayo 16, 1999.
- Romine, H. E. et al. Procedimiento para aislar breas mesofásicas. E.S Patentes, n. 2,153,815, Marzo. 16, 2001.
- Romine, H. E. et al. Breas mesofásicas que contienen compuestos organometálicos para hilarlas en forma de fibras de brea y carbono. E.S Patentes, n. 2,126,414, Nov. 30, 1999.

- Roussel, K. M. et al. Brea aglomerante y método de preparación. E.S Patentes, n. 2,075,142, Out. 01, 1995.
- Rodríguez, V. P. et al. Procedimiento para la obtención de breas a partir de alquitrán de hulla. E.S Patentes, n. 2,145,696, Set. 01, 2000.
- Sawran, W. R., Turill, F. H., Newman, J. W., Hall, N. W. Process for the manufacture of carbon fibers. U.S. Patent 4.497.789; Feb. 5, 1985.
- Santamaría, R. R. et al. Un nuevo método para la separación de mesofase carbonosa. E.S. Patentes, n. 2,136,574, Nov. 16, 1999.
- Schimpf, W.C. Fibras de polímero poliacrilonitrilo estabilizadas termicamente para la fabricación de fibras de carbono. E.S Patentes, n. 2,109,224, Jan. 16, 1998.
- Sharig, K., Anderson, E., Jaeckel, M., Sakuma, Y., "Carbon Fibers," Chemical Economics Handbook Marketing Research Report, SRI International, Menlo Park, CA, April 1995.
- Sharig, K., Anderson, E., Jaeckel, M., Sakuma, Y., "Carbon Fibers," Chemical Economics Handbook Marketing Research Report, SRI International, Menlo Park, CA, July 1999.
- Schmidt, D.L. & Jones, W.C., "Materiales plásticos reforzados com fibras a base de carbono" AFML, WPAFB, Dayton, Ohio. ASD-TDR-62-635, Agosto, 1962.
- Singer, L. S. Union Carbide Corporation, New York, NY. High modulus, high strength carbon fibers produced from mesophase pitch. US n. 4,005,183. January 25,1977.
- Snape, E. et al. Evaluation of the aromatic structure of coal tar pitch by solid and solid state NMR. Fuel, v. 68, 1989.

Shedyak, G. A et al. Un procedimiento para la preparacion de una brea ligante. *E.S Patentes*, n. 4,321,56, Fev. 11, 1974.

Summer, M. B., et al. Mesophase pitches, carbon fiber precursors, and carbonized fibers. U.S.Pat., n. 5.238.672, August 24, 1993.

Summer, M. B., et al. Production of mesophase pitches, carbon fiber precursors, and carbonized fibers. U.S.Pat., n. 5.238.672, March 25, 1997.

Schulz, David A., Union Carbide Corporation., Method for producing a mesophase pitch derived carbon yarn and fiber. U.S. n. 4,351,816. September 28, 1982.

Stadelhofer, J. W., Marrett, R., Gemmeke, W. The manufacture of high-value carbon from coal-tar pitch. *Fuel*, v.60, n.9, p. 877-882, 1981.

Tanaka, A., Matsumoto, H., Yamaguchi, C., Tokumitsu, K. Characterization of pitches by ultrasonic method-I. Apparatus and preliminary results. *Carbon*, v. 32, (6), pp. 1137-1141, 1994.

Toner Jr., P. J., Hexcel Corporation, Nuevo método de fabricación de fibra de carbono, o una fibra precursora de la misma, utilizando un estiramiento preliminar. ES n. 2,128,296. Mayo 16, 1999.

Uemura, S. et al. Starting pitches for carbon fibers. E. Patent, n. 0063051, Apr. 13, 1982.

Uemura, S. et al. Pitch for carbon fibers. U. S. Patent, n. 4.474.617, Oct. 2, 1984.

Uemura, S. et al. Pitch for carbon fibers. U. S. Patent, n. 4.490.239, Dec. 25, 1984.

Uemura, S. et al. Process for preparing precursor pitch for carbon fibers. U. S. Patent, n. 4.575.411, Mar. 11, 1986.

Union Carbide Corporation, Mejoras introducidas en un procedimiento para producir una fibra de carbono de alto modulo y alta resistencia a la traccion. E.S Patentes, n. 4,327,50, Dec. 18, 1974.

Union Carbide Corporation, Un procedimiento para preparar fibras de carbono grafitizable. E.S Patentes, n. 27208, Apr. 27, 1973.

Union Carbide Corporation, Un metodo para producir un hilo de carbono derivado de pez en mesofase. E.S Patentes, n. 8,706,219, Marc. 20, 1986.

Vanvoren, C., Aluminium Pechiney. Procedimiento de regulaci3n del contenido de brea de los nodos destinados a la producci3n de aluminio por electrolisis. E.S Patentes, n. 2,017,520, Febrero 16, 1991.

Zander, M. Recent advances in pitch characterization. Fuel, v. 66, n. 11, p.1459-1466, 1987.

Yoon, S. H., OH, S. H., Lee, G. D., Park, Y. D. Effects of pressurized pretreatment on the preparation of mesophase pitch. Carbon, v.29, (7), pp. 1009-1014, 1991.

Weishauptová, Z., Medek, J., Rada, M. Relation between texture and rheological properties of mesophase pitch. Fuel, v. 73, (2), pp. 177-182, 1994.

Weishauptová, Z., Medek, J. Influence of chemical changes of the isotropic matrix on physical properties of mesophase pitch. Fuel, v. 75, (1), pp. 67-70, 1996.

Walsh, P. J., Carbon Fibers, Zoltek Corporation. Referência disponível na Internet em 10/11/2002. www.zoltek.com/technical_resources/cf_overview.pdf

Anexo
Patentes (no prelo)

Patente I

PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE PICHES DE PETRÓLEO A PARTIR DE ÓLEO DECANTADO DE FCC

RESUMO

A presente invenção caracteriza-se pelo fato de compreender três processos distintos de destilação simples em batelada: destilação à pressão atmosférica sob fluxo de nitrogênio, à pressão reduzida e destilação a duplo estágio, ou seja, à pressão atmosférica seguida de destilação sob vácuo. O processo compreende o fracionamento de óleo decantado oriundo de unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC), doravante denominado de óleo decantado de FCC, a temperaturas de 350 ° a 450°C, sob agitação mecânica de aproximadamente 500 rpm e fluxo de nitrogênio a uma vazão de 0,0 a 0,2 litros/min. kg. e sob pressão de 40 mm Hg absoluto a 725 mm Hg (pressão atmosférica local). Devido à grande versatilidade operacional da unidade de destilação, com capacidade de processamento de 8 kg de óleo decantado por batelada, o presente processo permite a obtenção de piches de petróleo com propriedades físico-químicas específicas. Os piches resultantes deste processo podem ser utilizados, em substituição aos piches de alcatrão de hulha, como agentes impregnantes e/ou aglomerantes na fabricação de eletrodos para a indústria de aço e de ferro ligas, em especial na indústria de alumínio, e também, como matéria-prima na indústria de materiais carbonosos avançados.

Patente II

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PICHES DE PETRÓLEO OXIDADOS A PARTIR DE ÓLEO DECANTADO DE FCC

RESUMO

A presente invenção refere-se ao processo de obtenção de piches de petróleo a partir de óleo decantado de FCC, via destilação simples à pressão atmosférica seguida de tratamento térmico oxidativo. O processo compreende o fracionamento do óleo decantado a temperaturas de 400° a 450°C, sob agitação mecânica de 500 rpm e sob fluxo de nitrogênio a uma vazão de 0,05 a 0,1 litros/min. kg de óleo. A seguir, o resíduo da destilação é submetido ao processo de oxidação, que é realizado entre 250° a 380°C, através da injeção de ar comprimido na fase líquida, a uma vazão de 1,0 a 1,2 litros/min. kg de piche, até que se atinja o ponto de amolecimento desejado. Devido à grande versatilidade operacional da unidade de produção em batelada, o presente processo permite a obtenção de piches de petróleo oxidados com pontos de amolecimento elevados e com baixos teores de insolúveis em quinolina. Os piches resultantes deste processo podem ser utilizados, em substituição aos piches de alcatrão de hulha, como agentes impregnantes e/ou aglomerantes na fabricação de eletrodos para a indústria de aço e de ferro ligas, em especial na indústria de alumínio, e também, como matéria-prima na indústria de materiais carbonosos avançados.

Patente III

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PICHES DE PETRÓLEO PRECURSORES DE FIBRAS DE CARBONO

RESUMO

A presente invenção refere-se ao processo de obtenção de piches de petróleo mesofásicos, via tratamento térmico à pressão atmosférica sob fluxo de gás inerte a partir de piche de petróleo isotrópico, obtido através de óleo decantado de FCC. O processo compreende a conversão térmica do piche isotrópico a temperaturas de 350° a 500°C, sob fluxo de nitrogênio a uma vazão de 0,5 a 1,5 litros/min. kg de piche. Os piches resultantes deste processo podem, dependendo de suas características físico-químicas, serem utilizados como precursores de fibras de carbono e de compósitos carbono-carbono.