



Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia Química

Área de Concentração: Engenharia de Processos

## **Preparação e Caracterização de Materiais Carbonosos Termo- resistivos a Partir de Tecidos de Fibras PAN**

Marcos Massami Kumakawa

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa

Co – Orientador: Prof. Dr. Aparecido dos Reis Coutinho

Dissertação de Mestrado apresentado à  
Faculdade de Engenharia Química como parte  
dos requisitos para obtenção do título de Mestre  
em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Maio de 2010

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

K96p Kumakawa, Marcos Massami

Preparação e caracterização de materiais carbonosos termo-resistivos a partir de tecidos de fibras PAN / Marcos Massami Kumakawa. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientadores: Antonio Carlos Luz Lisbôa, Aparecido dos Reis Coutinho.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Acrilonitrila. 2. Estabilidade. 3. Fibras. I. Lisbôa, Antonio Carlos Luz. II. Coutinho, Aparecido dos Reis. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Thermal and mechanical properties of no-flame carbon materials

Palavras-chave em Inglês: Acrylonitrile, Stability, Fibers

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Luiz Claudio Pardini, Leila Peres

Data da defesa: 18/05/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Marcos Massami Kumakawa e aprovada em 18 de maio de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



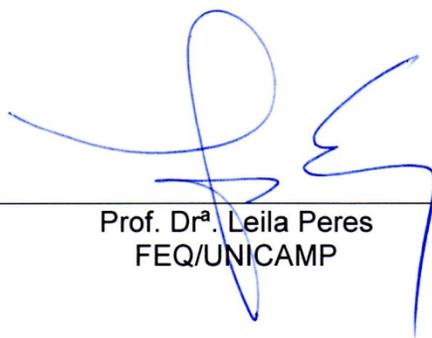
---

Prof. Dr. – Antonio Carlos Luz Lisboa  
FEQ/UNICAMP



---

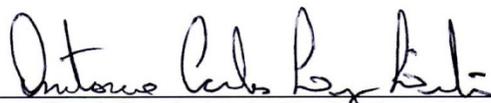
Prof. Dr. Luiz Claudio Pardini  
CTA/ITA



---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Leila Peres  
FEQ/UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em  
Engenharia Química.



---

Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisboa  
FEQ/UNICAMP

## AGRADECIMENTOS

A Deus, sem o qual nada seria possível.

Aos meus orientadores, Professor Antonio Carlos Luz Lisbôa, Professor Aparecido dos Reis Coutinho, sou grato pela orientação.

Aos meus amigos orientadores, Professor Manoel Orlando Alvarez Méndez e Professora Carla Fabiana Scatolim Rombaldo, sou grato pela orientação.

Aos meus pais, Hayato Kumakawa, Juanita Eiko Kumakawa, e irmão Michel Kazumi Kumakawa pelo apoio incondicional que me deram durante toda esta jornada.

A minha noiva Elaine dos Reis Coutinho pela paciência e apoio durante este período.

A minha colega de Laboratório de Desenvolvimento de Processos em Sistemas Particulados (LDPSP), Gisele de Souza Alves pelo companheirismo, críticas e sugestões.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Carbonosos da UNIMEP, Rafael Razuk Garcia, William Pereira Carvalho, Ana Carolina Plens, Bárbara de Castro Nunes, Rafael Reinaldo Ferreira, Filipe Vargas Ferreira e Lucas Rafael Andrietta que muitas vezes ajudaram na realização deste trabalho.

Aos demais colegas de pós-graduação pelas críticas e sugestões.

À CAPES, pelo apoio financeiro; à UNIMEP (Universidade Metodista de Piracicaba) pelo apoio à realização dos experimentos.

*Dedico este trabalho aos meus pais,  
irmão e noiva*

## RESUMO

A preocupação com a segurança e a redução de prejuízos diante de um acidente envolvendo fogo tem gerado a busca por materiais que possam ser utilizados nestas situações. Para locais que envolvem altas temperaturas, existem os materiais que não propagam chama. Os materiais que não propagam chama e que atuam como isolantes térmicos possuem inúmeras aplicações. São utilizados para isolar tanques, motores, caldeiras; são aplicados também no setor aeronáutico, automobilístico, em residências e indústrias. Os materiais mais conhecidos são a lã de rocha, lã de vidro e fibra cerâmica. As fibras de poliacrilonitrila (PAN) são utilizadas industrialmente na produção de tecidos, de materiais isolantes térmicos, como precursores na fabricação de fibras de carbono e outros. Quando submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera oxidante (estabilização térmica ou termo-oxidativa) sofrem alterações em sua cadeia polimérica e conseqüentemente as propriedades físicas e químicas são modificadas tornando as fibras de poliacrilonitrila resistentes ao fogo e atuando como isolante térmico. O presente projeto visa estabelecer as condições de tratamento térmico de fibras PAN, controlando a taxa de aquecimento e a temperatura, com o objetivo de produzir materiais com alto desempenho (elevada resistividade térmica e tempo de degradação) quando exposto a altas temperaturas. As fibras estabilizadas com elevadas taxas de aquecimento apresentaram resultados insatisfatórios. Contudo, ao diminuir a taxa de aquecimento, os tecidos de fibras PAN estabilizados termicamente apresentaram resistividade térmica em torno de  $35 \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ , valor próximo ao da lã de vidro que é um material muito utilizado como isolante térmico e um tempo de resistência ao contato direto com a chama superior a 20 minutos visto que a matéria prima em contato direto com a chama degrada-se em poucos segundos.

**Palavras – chave:** 1. Poliacrilonitrila. 2. Estabilização. 3. Isolantes. 4. Fibras PAN.

## ABSTRACT

Concern for safety and reduction of losses before a crash involving fire, has generated a search for materials that can be used on these situations. For problems that involve high temperatures, there are materials that do not propagate flame. Materials that do not propagate flame and which act as insulators have many applications. They are used to isolate tanks, engines, boilers, are also applied in the aviation industry, automobile, in homes and industries. The materials are the most popular rock wool, glass wool and ceramic fiber. The polyacrylonitrile (PAN) are used industrially in the production of fabrics, thermal insulation materials, as precursors for the manufacture of carbon fiber and others. When subjected to heat treatment in oxidizing atmosphere (thermal stabilization or thermal-oxidative) unchanged in its polymer chain, therefore, the physical and chemical properties are also modified by making polyacrylonitrile fire resistant and acts as a thermal insulator. This project aims to establish the conditions for heat treatment of PAN fibers by controlling the heating rate and temperature, with the goal of producing materials with high performance (high resistivity and thermal degradation time) when exposed to high temperatures. Fibers stabilized with high heating rates showed unsatisfactory results. However, by reducing the heating rate, the tissues of PAN fibers showed thermal resistivity around 35 m<sup>2</sup>.KW-1, similar value of glass wool which is a material widely used as insulation and a time of resistance to direct contact with the flame of more than 20 minutes as the raw material in direct contact with the flame deteriorates in a few seconds.

**Key Words:** 1. Polyacrylonitrile. 2. Stabilization. 3. Insulating. 4. PAN fibers.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01. Estrutura molecular da poliacrilonitrila.....	6
Figura 02. Modelo da estrutura da PAN .....	7
Figura 03. Reações de ciclização, desidrogenação e oxidação .....	10
Figura 04. Modelo da sequencia temporal das reações na estabilização da fibras de PAN .....	12
Figura 05. Curva de ruptura normalizada de um leito fixo qualquer .....	18
Figura 06. (a) Isoterma desfavorável e frente dispersiva; (b) isoterma favorável e frente compressiva. ....	20
Figura 07. Sistema de estabilização térmica .....	24
Figura 08. Sistema de ativação do MCTR.....	25
Figura 09. Modelo de ativação dos MCTR's.....	26
Figura 10. Fluxograma do procedimento experimental para obtenção e caracterização de MCTR e FA.....	27
Figura 11. Equipamento para ensaio de condutividade e resistividade térmica. ....	29
Figura 12. Sistema de adsorção de SO <sub>x</sub> e N <sub>2</sub> .....	32
Figura 13. Gráfico de tração mecânica da matéria prima.....	34
Figura 14. Gráfico de TGA e DTG da matéria prima .....	35
Figura 15. Evolução morfológica dos tecidos de fibras PAN .....	37
Figura 16. Gráfico de TGA e DTG da amostra A250-01 .....	40
Figura 17. Gráfico de TGA e DTG da amostra A250-02. ....	40
Figura 18. Gráfico de TGA e DTG da amostra A250-03. ....	41
Figura 19. Gráfico de TGA e DTG da amostra A250-04. ....	41
Figura 20. Gráfico de TGA e DTG da amostra A250-05. ....	42
Figura 21. Gráfico de tração mecânica dos MCTRs.....	43

Figura 22. Gráfico de dados obtidos acima e abaixo da amostra para o cálculo da condutividade térmica A250-01 .....	45
Figura 23. Gráfico de dados obtidos acima e abaixo da amostra para o cálculo da condutividade térmica A250-02 .....	46
Figura 24. Gráfico de dados obtidos acima e abaixo da amostra para o cálculo da condutividade térmica a A250-03 .....	46
Figura 25. Gráfico de dados obtidos acima e abaixo da amostra para o cálculo da condutividade térmica a A250-04 .....	47
Figura 26. Gráfico de dados obtidos acima e abaixo da amostra para o cálculo da condutividade térmica A250-05 .....	47
Figura 27. Gráfico de resistência a chama A250-01 .....	49
Figura 28. Gráfico de resistência a chama A250-02 .....	50
Figura 29. Gráfico de resistência a chama A250-03 .....	50
Figura 30. Gráfico de resistência a chama A250-04 .....	51
Figura 31. Gráfico de resistência a chama A250-05 .....	51
Figura 32. Gráficos de adsorção de SO <sub>x</sub> . .....	53
Figura 33. Índice de queima das fibras ativadas .....	56
Figura 34. Evolução da ASE das amostras ativadas em função do fluxo de gás e do tempo de ativação .....	57
Figura 35. Evolução do Rp das amostras ativadas em função do fluxo de gás e do tempo de ativação .....	58
Figura 36. Evolução do Vp das amostras ativadas em função do fluxo de gás e do tempo de ativação .....	59

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Massa específica real das amostras estabilizadas .....	38
Tabela 2. Rendimento das fibras estabilizadas .....	39
Tabela 3. Resultados dos ensaios de tração mecânica .....	44
Tabela 4. Condutividade e resistência térmica .....	48
Tabela 5. Resultados de resistência a chama.....	52
Tabela 6. Massa específica real por Picnometria a gás Hélio .....	54
Tabela 7. Rendimento das fibras ativadas .....	55
Tabela 8. Índice de queima (%) das fibras ativadas .....	55
Tabela 9. ASE, Rp e Vp das amostras estabilizadas .....	57

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vi
LISTA DE FIGURAS .....	vii
LISTA DE TABELAS .....	ix
CAPÍTULO I INTRODUÇÃO .....	1
1. Justificativa .....	2
CAPÍTULO II REVISÃO DA LITERATURA .....	4
2. A fibra de poliacrilonitrila.....	5
2.1. Estabilização térmica .....	8
2.2. Tecidos de fibra PAN ativados .....	14
2.2.1. Uso de fibras ativadas para remoção de contaminantes.....	16
2.2.2. Adsorção de Leito Fixo.....	18
CAPÍTULO III MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3. Matéria Prima .....	23
3.1. Conformação da matéria prima.....	23
3.2. Sistema de estabilização.....	23
3.3. Sistema de ativação dos MCTR.....	24
3.4. Técnicas de caracterização.....	28
3.4.1. Análise térmica.....	28
3.4.2. Determinação da massa específica real ( $\rho_{\text{real}}$ ). .....	28
3.4.3. Determinação da Área Superficial Específica ( $ASE_{\text{BET}}$ ).....	28
3.4.4. Tração Mecânica .....	28
3.4.5. Condutividade térmica e resistividade térmica .....	29

3.4.6. Resistência ao contato direto com a chama.....	31
3.4.7. Adsorção de SO <sub>x</sub> .....	31
3.4.8. Índice de queima .....	31
CAPÍTULO IV RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
4.1. Caracterização da matéria prima.....	33
4.1.1. Massa específica real .....	33
4.1.2. Resistência Mecânica.....	34
4.1.3. Análise Térmica .....	35
4.2. Obtenção do tecido de fibra PAN estabilizada - MCTR.....	36
4.3. Caracterização do MCTR.....	38
4.3.1. Massa específica real.....	38
4.3.2. Rendimento das amostras no processo de estabilização. ....	39
4.3.3. Análise Térmica dos MCTR.....	39
4.3.4. Resistência Mecânica dos MCTR .....	43
4.3.5. Resistividade Térmica. ....	45
4.3.6. Resistência ao contato direto com o fogo. ....	49
4.3.7. Adsorção de SO <sub>x</sub> .....	52
4.4. Caracterização das fibras ativadas.....	54
4.4.1. Massa específica real .....	54
4.4.2. Rendimento das amostras no processo de ativação .....	54
4.4.3. Índice de queima .....	55
4.4.4. Área superficial específica .....	56
CAPÍTULO V CONCLUSÕES.....	60
CAPÍTULO VI SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	63
CAPÍTULO VII REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

## **CAPÍTULO I**

### **INTRODUÇÃO**

Com os avanços da tecnologia, a busca por novos materiais que possam ser empregados em áreas técnicas, indústrias e residências, com a finalidade de melhorar as condições de segurança e conforto, têm sido foco de centros de pesquisas.

Os materiais carbonosos termo-resistivos (MCTR) produzidos a partir de tecidos de fibras de poliacrilonitrila (PAN), podem ser empregados como isolantes térmicos e que não propagam chama, sendo uma alternativa à lã de vidro e/ou à fibra cerâmica. Além disso, a aplicação de materiais com estes objetivos podem diminuir o gasto com energia elétrica e prevenir possíveis acidentes, como incêndios por exemplo, reduzindo os prejuízos provocados pelo mesmo.

O presente trabalho tem como objetivo investigar os parâmetros, temperatura final e taxa de aquecimento que influenciam as reações e modificações da estrutura interna dos tecidos de fibras PAN, visando à produção de MCTR que possam atuar como isolantes térmicos e que não propagam chama quando expostos às altas temperaturas. O prosseguimento do trabalho consiste em tratar as fibras estabilizadas termicamente com o objetivo de produzir fibras ativadas com propriedades similares às dos carvões ativados de elevada área superficial, disponíveis no mercado internacional.

Esse projeto é resultado de um trabalho integrado entre a UNICAMP (Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa) e a UNIMEP (Prof. Dr. Aparecido dos Reis Coutinho), visando aproveitar a experiência desses pesquisadores bem como os laboratórios de suas instituições: Laboratório de Desenvolvimento de Processos em Sistemas Particulados (LDPSP) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) - UNICAMP e Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) da Faculdade de Engenharia, Arquitetura e Urbanismo (FEAU) - UNIMEP.

## **1. Justificativa**

A preocupação com a segurança e redução de prejuízos diante de um incêndio tem gerado uma busca por materiais isolantes térmicos e os materiais que não propagam chama, que possam ser utilizados em situações que envolvem exposições a altas temperaturas e em ambientes oxidantes.

Os tecidos derivados de fibras orgânicas, utilizadas principalmente no interior de veículos, atendem à necessidade de conforto e estética; em contrapartida apresentam elevada rapidez na propagação de chama e baixa temperatura de ignição, ou seja, são facilmente inflamáveis quando expostos a situações de curto-circuito, vazamento de combustíveis e outros. Portanto, a indústria automobilística tem interesse e necessidade de introduzir novos tecidos resistentes ao calor e a propagação de chama em determinadas partes de veículos.

Muitos acidentes envolvendo fogo são iniciados em materiais que possuem baixa temperatura de ignição. Com isso, tecidos resistentes à chama são desenvolvidos para reduzir a facilidade de ignição e de propagação de chama. Mas não se espera apenas isso, esses materiais termicamente estabilizados também devem servir como barreira ao calor e a penetração da chama em materiais ou superfícies.

O presente trabalho consistiu no desenvolvimento de MCTR, com objetivo

de ampliar e contribuir com os trabalhos em desenvolvimento sobre novos materiais no Brasil. Os objetivos do trabalho foram:

- Estudar a influência dos parâmetros: temperatura e taxa de aquecimento na preparação de MCTR de elevada resistividade térmica, através da estabilização termo-oxidativa dos tecidos de PAN.
- Analisar a resistividade e a resistência térmica do material estabilizado.
- Ativar as fibras estabilizadas e analisar a adsorção dinâmica de componentes orgânicos voláteis.

## **CAPÍTULO II**

### **REVISÃO DA LITERATURA**

A maioria dos tecidos derivados de fibras orgânicas apresenta como característica a elevada rapidez na propagação de chama, ou seja, são altamente inflamáveis e possuem baixa temperatura de ignição, o que resulta em acidentes relacionados à propagação de fogo, como os residenciais, os provocados em veículos, navios e trens de passageiros, assim como os industriais em geral.

No Reino Unido, a cada ano, 20 % dos acidentes com fogo são iniciados em tecidos; em 50 % dos casos ocorrem vítimas. Com isso, tecidos resistentes à chama são projetados para reduzir a facilidade de ignição e redução da propagação de chama. Mas não se espera apenas isso; esses materiais também devem servir como barreira ao calor e à penetração da chama em materiais ou superfícies (HORROCKS, 1996).

Os requisitos na área de transporte têm se tornado cada vez mais severos com relação ao conforto e segurança. Os tecidos de fibras orgânicas, utilizados principalmente no interior de carros e ônibus, atendem à necessidade de conforto. São porém facilmente inflamáveis. Há portanto a necessidade de se introduzir tecidos resistentes ao calor e à chama em determinadas partes de veículos

(FLAMBARD; et al ., 2005).

Muitos polímeros entram em ignição quando expostos a um alto fluxo de calor; e em algumas circunstâncias o calor pode contribuir para o aumento da chama. Quantidades significantes de fumaça e toxinas podem limitar a visibilidade e colocar a saúde em risco. Por essa razão, os materiais resistentes ao fogo tornaram-se um componente importante para diversos campos da indústria. Com isso foram criadas regulamentações para auxiliar a fabricação de fibras têxteis. As propriedades que são utilizadas para definir o perigo ao fogo incluem: a taxa de calor, tempo de ignição e a taxa de chama desprendida. Outras propriedades importantes incluem a densidade de fumaça e a taxa de monóxido de carbono (MOURITZ; MATHYS; GIBSON, 2006).

Diversos métodos têm sido utilizados com o objetivo de modificar as propriedades mecânicas, modificar as macromoléculas ou modificar a superfície, visando promover características de materiais isolantes e de não propagação de chama nos tecidos de fibras de poliacrilonitrila (PAN).

A maioria dos tratamentos, formulações e aditivos aplicados a tecidos, para obter materiais resistentes ao fogo, foram desenvolvidos no período de 1950-1980. Houve uma crescente preocupação em relação à parte tóxica e ao impacto ambiental ao usar produtos químicos sobre os tecidos. Tais produtos conferiam ao material elevada área superficial específica e atuava como uma barreira sobre a superfície aplicada (HORROCKS, et al., 2005).

Em 1950, Houtz reportou que as fibras acrílicas apresentavam características à prova de fogo quando tratadas termicamente na presença de ar atmosférico; este processo recebe o nome de estabilização térmica ou estabilização termo-oxidativa (DONNET; et al., 1987).

## **2. A fibra de poliacrilonitrila**

A fibra de poliacrilonitrila (PAN) tem extensivo uso na indústria têxtil para a produção de cobertores, tapetes, carpetes e outros produtos. Por outro lado,

também atua como o precursor mais utilizado, mundialmente, na indústria de fibras de carbono (RAHAMAN; ISMAIL; MUSTAFA, 2007). Sua estrutura permite aceleração da pirólise sem grandes perturbações em sua estrutura básica e na orientação das cadeias moleculares ao longo da fibra (DONNET; et al., 1998).

Poliacrilonitrila, ou simplesmente PAN, é um termo usado pela indústria de fibras de carbono para designar que o material é um polímero contendo quantidade predominante do monômero acrilonitrila (PEEBLES, 1994), que possui cadeia polimérica com estrutura básica apresentado na Figura 1.

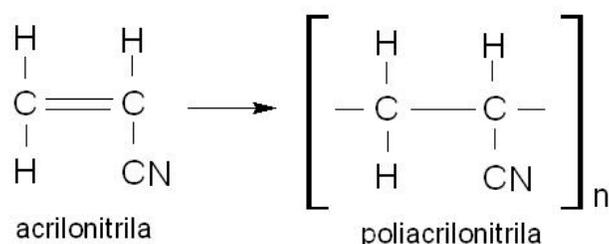


Figura 1. Estrutura molecular da poliacrilonitrila (RAHAMAN; ISMAIL; MUSTAFA, 2007)

Existem alguns modelos propostos para a estrutura da fibra PAN, mas são poucas as conclusões definitivas a este respeito. Alguns autores descreveram a PAN como uma estrutura fibrilar típica, em que regiões ordenadas e desordenadas estão ligadas ao longo do eixo da fibra (MUKESH; JAIN; ABHIRAMAN, 1987). O forte momento dipolar dos grupos nitrila provoca repulsões intramoleculares, formando as cadeias poliméricas helicoidais conforme apresentado na Figura 2.

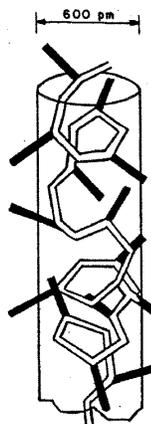


Figura 2. Modelo da estrutura helicoidal da PAN (MUKESH; JAIN; ABHIRAMAN, 1987).

O processo de estabilização térmica é uma das etapas mais importantes para a obtenção de fibras de carbono (FC). A princípio, qualquer material fibroso com potencial de apresentar elevado teor de carbono pode ser usado como matéria prima para a produção de FC. Alguns podem ser de origem natural, de biomassa, como as fibras de algodão, de sisal, de juta e outras de origem sintética, derivadas de polímeros como o poliéster, poliamidas, polietileno e outras (DONNET; WANG; PENG, 1998).

O primeiro filamento de fibra de carbono foi produzido por Thomas Edison, em 1879, usando fibras de celulose derivadas de fibras de algodão e de fibras de bambu, para aplicação como elemento incandescente de lâmpadas elétricas (DONNET; BANSAL, 1990). Porém, esses materiais eram extremamente frágeis.

Em 1961, Shindo reportou um estudo aprofundado dos processos de carbonização e grafitação (alteração da estrutura amorfa para estrutura cristalina) da poliacrilonitrila (PAN), em que foi observada a importância do tratamento térmico oxidativo para obtenção de um material de melhor qualidade (DONNET et al, 1998).

A primeira produção comercial de fibras de carbono a partir de fibras de rayon foi reportada por Bacon (1974), que produziu filamentos contínuos de viscose rayon envolvendo três etapas separadas de processamento: estabilização, carbonização e tratamento em altas temperaturas (grafitação).

As fibras de carbono oferecem vantagens como: baixa massa específica, resistência a substâncias químicas e elevado módulo de elasticidade; por esses motivos têm sido empregadas no setor aéreo, como reforço em compósitos (DEL'ARCO, 1997).

### **2.1. Estabilização térmica**

O primeiro processo de estabilização térmica das fibras de poliacrilonitrila (PAN) foi desenvolvido e reportado em 1940, pela empresa DuPont Company (BACON; ROSES, 1986). As fibras de celulose e PAN eram os únicos materiais que ciclizavam antes de fundir, mantendo assim, as características das fibras (DONNET; WANG; PENG, 1998).

O processamento completo de utilização das fibras de PAN visando a produção de fibras de carbono - FC, envolve, além da estabilização, sua carbonização em temperaturas da ordem de 1000°C e posterior grafitização em temperaturas que atingem 2500°C, ou temperaturas superiores.

Segundo Rosa et al (1999), o processo de produção de FC a partir da fibra de PAN consiste em 3 etapas:

- Estabilização oxidativa: as cadeias carbônicas abertas e alinhadas iniciam a formação de cadeias cíclicas, sendo o nitrogênio presente na estrutura das fibras PAN um dos componentes dos anéis. Em seguida o material reage com o oxigênio, alterando sua composição química, porém mantendo os anéis.
- Carbonização a altas temperaturas: os demais componentes químicos da fibra são eliminados, restando somente carbono e aumentando a compactação dos anéis.
- Grafitização: ocorre uma melhora na orientação das camadas e na rigidez das fibras, este processo necessita de temperaturas acima de 2000°C.

São poucas as referências dedicadas especialmente aos produtos das fibras PAN estabilizadas. Na literatura científica internacional as fibras preparadas na etapa de estabilização são classificadas como “flame retardant material (FRM)” ou, de um modo mais abrangente, como materiais carbonosos com propriedades de não-propagação de chama, ou que “retardam a propagação de chama”, além de possuírem características de materiais isolantes térmicos. No presente trabalho usou-se uma denominação mais abrangente: MCTR-Materiais Carbonosos Termo-Resistivos.

A maioria dos FRM (ou MCTR), assim como os aditivos estabilizantes, foi desenvolvida pela indústria química entre as décadas de 1950-1980, em que se despertou maior interesse comercial (HORROCKS; PRICE; TUNC, 1989). Os trabalhos desenvolvidos nos últimos vinte anos se dedicaram a resolver os principais problemas enfrentados com relação às propriedades dos MCTR, tais como: emissão de componentes voláteis tóxicos quando em exposição a altas temperaturas, a necessidade de aumentar o tempo de retardação de chama/inflamabilidade, sua durabilidade, e outros (HORROCKS; et al., 2005).

O processo de estabilização térmica é o mais importante, mais caro e demorado entre todas as operações unitárias do processo de produção de FC, que ocorre geralmente em temperaturas da ordem de 150 °C-350 °C e sob taxas de aquecimento que podem variar entre 1-5 °C/min (GOODHEW; CLARKE; BAILEY, 1975).

As principais reações que ocorrem com as fibras de PAN durante o processo de estabilização são: ciclização, desidrogenação e oxidação. A desidrogenação ocorre durante e depois da ciclização. Estas reações são responsáveis pela mudança da cor das fibras PAN, da original amarela para marrom e, finalmente, preta (FITZER, MULLER, 1975). A coloração preta ocorre devido a formação de uma estrutura condensada de anéis contendo dupla ligação carbono-nitrogênio. A sequência das reações pode ser observada na Figura 3.

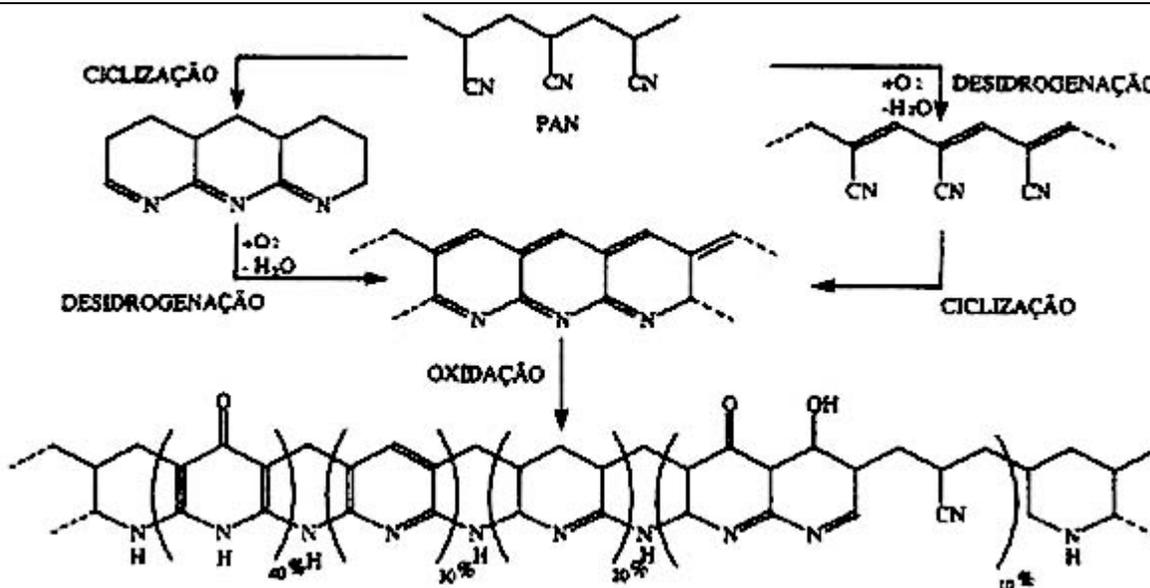


Figura 3. Reações de ciclicação, desidrogenação e oxidação (RAHAMAN; ISMAIL; MUSTAFA, 2007)

Nesta etapa ocorrem alterações na estrutura da cadeia polimérica das fibras de PAN, que inclui a adição de oxigênio, desidrogenação e aromatização. A fibra estabilizada não é consumida quando exposta a altas temperaturas (WARNER; PEEBLES; UHLMANN, 1979).

As transformações químicas envolvidas no processo de estabilização ainda não estão completamente entendidas. A ciclicação dos grupos nitrilas laterais das cadeias de PAN dão lugar a uma estrutura tipo poliimidazóis que se constitui na reação principal com uma sequência de 3 a 6 unidades de iminas. O efeito dos comonômeros nas reações de início e término da ciclicação tem sido estudado através de análises térmicas. Perda de massa das cadeias por cisão e eliminação de amônia, também ocorrem durante a ciclicação. O oxigênio é incorporado a cadeia principalmente na forma de grupos  $-OH$  e  $=CO$  (BASHIR, 1991).

A presença de oxigênio promove o aparecimento das ligações cruzadas e a formação das sequências cíclicas e aromáticas por eliminação de água, que são essenciais para a formação dos planos basais nas fibras de carbono.

Segundo Del'Arco (1997), a estabilização termo-oxidativa em ar

compreende duas etapas. Primeiramente, a pré-estabilização, em que a temperatura fica em torno de 220 °C em atmosfera oxidante e as cadeias carbônicas, abertas e alinhadas, iniciam a formação de cadeias aneladas e a massa específica do material aumenta aproximadamente 10 %. Em seguida, a estabilização ou oxidação que ocorre entre 260 °C-300 °C em atmosfera oxidante, com o material anelado, reagindo com o oxigênio, alterando sua composição química e mantendo os anéis.

Alguns estudos já se referiam a uma característica reação exotérmica que ocorre na PAN durante o tratamento de calor entre 240 °C-350 °C. Entretanto, apenas no final dos anos 60 é que este comportamento exotérmico foi referido como ciclização do precursor PAN (DEL'ARCO, 1997 e GRASSIE; MCGUCHAN, 1970).

Vários pesquisadores na década de 80 resumiram as referências bibliográficas que relacionam o curso das reações de estabilização (FITZER; MULLER, 1975 e MUKESH; ABHIRAMAN, 1987). Nestes trabalhos discutem-se três possibilidades para a seqüência temporal do curso das duas reações parciais mais importantes, a ciclização e a desidrogenação, sem considerar a incorporação de oxigênio na macromolécula, ilustrada na Figura 4.

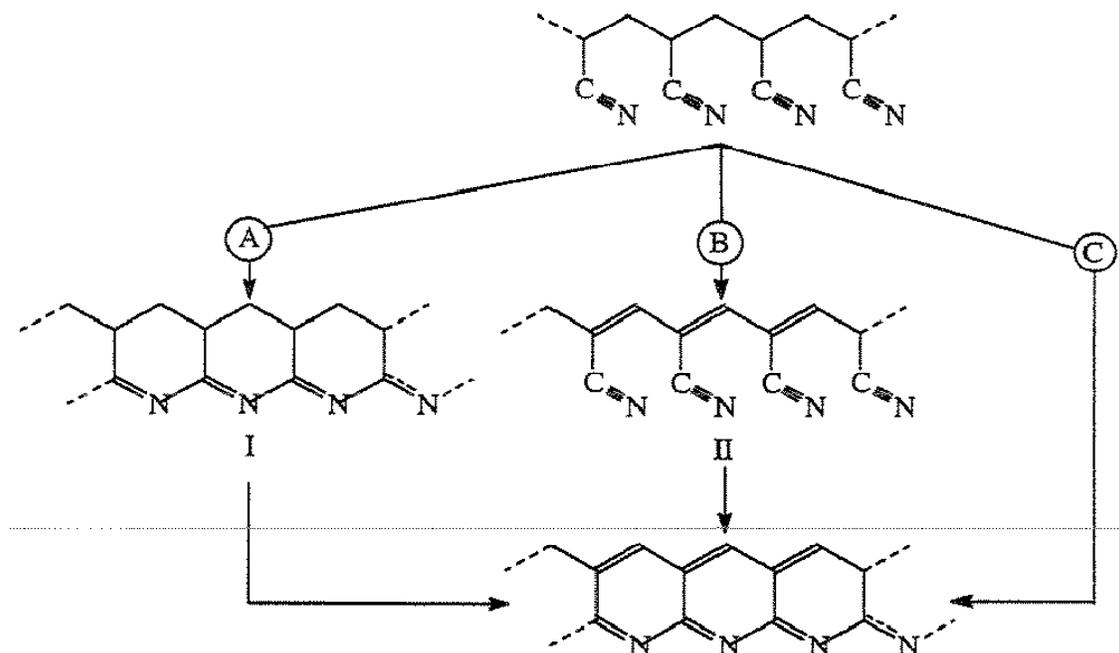


Figura 4. Modelo da seqüência temporal das reações na estabilização da fibra de PAN (MUKESH; ABHIRAMAN, 1987).

- A) Inicialmente a ciclização e depois a desidrogenação.
- B) Inicialmente a desidrogenação e depois a ciclização.
- C) Simultaneamente a ciclização e desidrogenação.

Segundo Burland e Parsons (1956) a primeira etapa de estabilização ocorre através da ciclização dos grupos nitrila, sendo a desidrogenação significativa somente acima de 300 °C (sequência A). Grassie e McGuchan (1970) propuseram que as reações de desidrogenação e ciclização ocorressem simultaneamente (sequência C), formando tanto uma cadeia de polímero não ciclizado como com anéis heterocíclicos condensados. Outros autores sugeriram que especialmente na presença de ar a desidrogenação ocorre antes da ciclização (sequência B).

Com relação à estrutura molecular da PAN, muitos autores têm discutido

as reações de ciclização (OLIVÉ; OLIVÉ, 1981 e GUPTA; HARRISON, 1996, 1997). Observaram que as reações de ciclização intramoleculares ocorrem a baixas temperaturas na fase amorfa do polímero, ganhando uma considerável diminuição nas interações intermoleculares devido à diminuição na concentração dos grupos nitrilas altamente polares.

A estabilização de fibras PAN precursoras é um processo complexo que depende tanto da composição química do copolímero como das características estruturais.

Se o processo não for assistido por aditivos químicos ou agentes oxidantes, pode requerer muitas horas para sua efetivação. Por outro lado, se as fibras de PAN forem aquecidas rapidamente, o processo torna-se altamente exotérmico, provocando fragmentação e abertura de poros de diversas magnitudes na estrutura das fibras estabilizadas. O fenômeno exotérmico ocorre devido a polimerização térmica não controlada de grupos nitrila da cadeia polimérica (HENRICI-OLIVÉ; OLIVÉ, 1980).

O processo de estabilização promove alterações físico-químicas e estruturais na cadeia polimérica das fibras de PAN, que inclui a adição de oxigênio, desidrogenação e aromatização. O produto final são fibras de PAN a “prova de fogo”, ou a “prova de chama”, pois não é consumida quando exposta a temperaturas elevadas e em condições atmosféricas normais (WARNER; et al., 1979).

Os principais fenômenos físicos que ocorrem durante a estabilização são: a transferência de massa, a transferência de calor e a contração das fibras. A transferência de massa envolve a difusão de oxigênio da cadeia polimérica das fibras e a evolução de produtos voláteis como: HCN, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> e outros (BURLANT, PARSONS, 1956). A transferência de calor é devido a ocorrência de reações químicas exotérmicas. A contração/encolhimento das fibras ocorre devido a perda de massa, o que resulta em alteração das propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade e tensão de ruptura.

Devido às poucas referências sobre o processo de estabilização, as

condições apropriadas como taxa de aquecimento, temperatura e difusão de oxigênio, são obtidas de forma empírica, e dependem muito da estrutura e propriedade do polímero precursor.

## **2.2. Tecidos de fibra PAN ativados**

Os Materiais Carbonosos Ativados (MCA) são caracterizados por apresentarem elevada área superficial específica (maiores que  $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) e um grande volume de poros contidos em suas matrizes carbonosas, conferindo a estes materiais capacidade de adsorver moléculas tanto na fase gasosa como líquida (JANKOSWSKA, et al., 1991 e METCALF, et al., 1963). Os principais processos convencionais de produção de MCA empregam como matéria prima os carvões de origem mineral; os precursores de biomassa tais como a madeira, as fibras de celulose em geral, e os de origem sintética tais como as fibras de viscose, fibras de rayon e fibras de poliacrilonitrila (PAN) entre outros. As matérias primas precursoras dos MCA são normalmente preparadas por carbonização em temperaturas próximas de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , seguido de uma gaseificação parcial ou ativação em atmosfera de ar, vapor d'água ou de dióxido de carbono em temperaturas acima de  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , a fim de desenvolver uma estrutura porosa adequada (WALKER, 1968). Outros procedimentos em que são utilizados agentes químicos, notadamente o ácido fosfórico, ácido nítrico, KOH e  $\text{ZnCl}_2$  empregam temperaturas mais brandas, próximas dos  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  (BARTON; KORESH, 1983 e CHEN; ZENG, 2003).

Os MCA podem ser considerados pertencentes à família de materiais carbonosos avançados, devido às características estruturais microporosas, como: elevada área superficial, alta capacidade de adsorção e alto grau de reatividade de sua superfície. São aplicados em processos especiais de adsorção, como: controle e purificação do ar atmosférico, na remoção de contaminantes como  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ , hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e compostos orgânicos voláteis; além da separação de impurezas orgânicas e inorgânicas da água; recuperação de solventes; no processo de separação e purificação de diversos produtos

químicos, farmacêuticos, alimentares. Destacando-se ainda o seu uso na hidrometalurgia como catalisador e suporte catalítico, e também na biotecnologia (ASAKURA et al, 2004).

Recentemente, uma nova forma de MCA tem sido desenvolvida, as fibras ativadas (FA); e quando comparadas aos MCA convencionais mais conhecidos (carvões ativados pulverizados ou granulados), exibem elevada taxa de adsorção, possuem custos iguais de produção, além de serem facilmente manipuladas quando encontradas sob forma de tecidos e feltros. Assim, estes materiais também podem ser utilizados como adsorventes para purificação de água, sendo seletivos para compostos inorgânicos e orgânicos de baixo e alto peso molecular (CONWAY et al, 2003). Estes novos MCA são preparados a partir de precursores naturais, tais como sisal, juta, e rami; os sintéticos, como a resina fenólica, o álcool polivinílico e a poliacrilonitrila, tendo estes um impacto sobre os grupos de superfície e distribuição do tamanho dos poros dos materiais obtidos (LE CLOIREC et al, 1997).

A estrutura mecânica e porosa dos tecidos de fibras sintéticas ativadas apresenta dependência direta com as propriedades das fibras e o processo de preparação.

As propriedades dos tecidos de fibras de viscose e de fibras PAN submetidas aos processos de carbonização e ativação foram estudadas por Rodriguez-Reinoso e colaboradores (SMISEK ; CERNY, 1970 e MOCHIDA et al, 2000), os quais investigaram o efeito da temperatura sobre a porosidade nestes materiais. Neste estudo, foi observado que um contínuo aumento na temperatura de carbonização das fibras numa região entre 300 °C e 850 °C, além do aumento do tempo de residência em temperaturas mais elevadas favoreciam o aumento da microporosidade dos produtos obtidos. A preparação de FA em duas etapas de carbonização, seguida de ativação física em atmosfera de CO<sub>2</sub> resultou no aumento do volume de microporos, na redução na resistência mecânica à tração, e em maiores rendimentos em massa do material ativado.

As propriedades das fibras sintéticas submetidas aos processos de

carbonização e de ativação física e química podem ser controladas a partir dos parâmetros experimentais, incluindo-se: a natureza e o estado físico da matéria prima; taxa de aquecimento durante a carbonização/ativação; temperatura final de carbonização/ativação; e o tempo de tratamento térmico. Por exemplo, taxas de aquecimento lenta, altas temperaturas e elevado tempo de residência favorecem a obtenção de uma estrutura carbônica mais ordenada e leva à lentas reações de gaseificação durante a ativação, resultando na criação de uma microporosidade mais acentuada e maior uniformidade na distribuição dos poros (GUO; LUA, 2002).

### **2.2.1. Uso de fibras ativadas para remoção de contaminantes**

As FA em forma de feltros ou tecidos têm as vantagens de terem alta área superficial específica (maiores que  $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), integridade mecânica, fácil manuseio e mínima limitação difusional em processos de adsorção. Além disso, tem sido demonstrado o potencial de seu uso na remoção de vários poluentes microorgânicos como compostos fenólicos, pesticidas, corantes e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, compostos orgânicos voláteis (VOC), além de SOx e NOx (ASAKURA et al, 2004).

São exemplos comuns de compostos orgânicos voláteis (VOC) o diclorometano, tricloroetileno, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno. Estes quatro últimos compostos juntos são conhecidos como BTEX, constituintes da gasolina, e são consideradas substâncias perigosas por causarem graves danos ao ser humano quando em exposições crônicas. Dos componentes da gasolina, estes são os que possuem mais solubilidade em água, que poderão contaminar o lençol freático e outros cursos d'água (BREITENBACH et al, 2006). A presença de VOC no ambiente têm impactos prejudiciais primários bem como secundários. A exposição prolongada a estes poluentes pode levar a irritação dos olhos e garganta, danos ao fígado e sistema nervoso central, também podendo levar a efeitos carcinogênicos.

O papel dos VOC como um precursor na formação de nevoeiro fotoquímico

e de um número de subprodutos tóxicos já é bem conhecido (NEVERS, 2000). Devido à presença inerente destes compostos em produtos químicos, a estratégia de controle de emissão destes compostos difere claramente daquelas utilizadas para poluentes urbanos comuns tais como NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, e CO.

A substituição de matérias primas e modificações em processos e equipamentos são as principais aplicabilidades no controle de emissão destes últimos poluentes, ao contrário dos VOC que usualmente requerem uma estratégia de controle no chamado “end-of-pipe” – fim de linha.

Existem vários métodos de controle de VOC atualmente disponíveis e incluem condensação, adsorção, oxidação catalítica e oxidação térmica. A adsorção de VOC seja em fase gasosa ou líquida por adsorventes porosos tem sido sugerida como um processo de tratamento inovador em aplicações ambientais, embora a adsorção venha sendo utilizada com êxito já há vários anos em diversos processos de separação e purificação. Em geral, os outros métodos (especialmente condensação) além da adsorção são efetivos quando VOC encontram-se em níveis de concentrações relativamente altos (> 1 %), ao contrário da adsorção que tem se mostrado efetiva a níveis baixos de concentrações destes compostos no ambiente, i.e., partes por milhão (ppm). Este último cenário (emissão a níveis de concentrações baixas) é bastante típico durante o manuseio e estocagem de produtos químicos contendo VOC (DAS et al, 2004).

Muitos adsorventes como a alumina, sílica gel, carvão ativado granulado e zeolitas são comercialmente disponíveis, inclusive as fibras de carbono ativadas, consideradas atualmente como uns dos adsorventes mais promissores no controle de VOC. Devida à alta área da superfície e distribuição macroporosa de sua superfície, a capacidade de adsorção das FA tem sido maior do que qualquer outro adsorvente. Além disso, a regeneração do adsorvente é outro fator crítico que deve ser considerado quanto a seleção destes materiais. No caso das FA, a regeneração pode ser realizada a uma temperatura próxima de 150 °C, sob uma pequena vazão de gás de purga (N<sub>2</sub>), diferentemente das condições observadas

para a regeneração de carvão ativado granulado e outros adsorventes que tipicamente requerem temperaturas em torno dos 400 °C e uma vazão mais elevada de N<sub>2</sub> (SUYADAL et al, 2000).

Nos últimos dez anos, trabalhos voltados para a adsorção de VOC em FA são direcionados ao levantamento de dados de equilíbrio de adsorção em processos de batelada. No entanto, ainda são limitados os estudos da adsorção de VOC em FA em condições dinâmicas, ou seja, em colunas de leito fixo ou fluidizado (XIU; LI, 2000).

### 2.2.2. Adsorção de Leito Fixo

Os processos de adsorção em leito fixo são utilizados industrialmente com diferentes objetivos, tais como: a purificação de efluentes, recuperação de solutos e separação de componentes de uma mistura e outras. Um processo de adsorção de leito fixo envolve normalmente um ciclo constituído por etapas de saturação ou carga, dessorção ou regeneração e lavagem. A Figura 5 mostra a curva de ruptura normalizada de um leito fixo qualquer (RODRIGUES; DIAS, 2004) (GREEG; SING 1982).

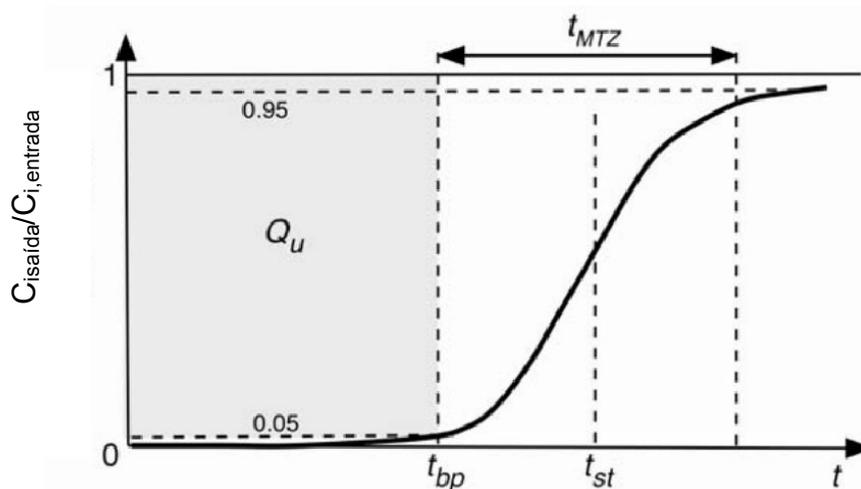


Figura 5. Curva de ruptura normalizada de um leito fixo qualquer, onde  $t_{MTZ}$ : Zona de transferência de massa,  $C_{i,saida}/C_{i,entrada}$ : concentração de saída da coluna/ concentração de entrada,  $Q_u$ = capacidade útil,  $t_{bp}$ = tempo de ruptura do leito e  $t_{st}$ = tempo estequiométrico.

Esse processo pode ser visualizado como propagação de ondas em concentração de uma espécie química numa coluna empacotada com partículas de adsorvente. Neste processo, uma fase líquida ou gasosa atravessa um leito de um suporte (fibras, partículas, membranas) permutando massa/calor com o suporte ou a fase nele suportada.

Os fatores que governam o funcionamento de uma coluna de adsorção podem ser classificados em fatores de equilíbrio e os fatores cinéticos (dispersão axial/radial, transferência de massa no filme, transferência de massa intraparticular e transferência de calor).

O modelo de equilíbrio em uma coluna de adsorção se baseia na hipótese de equilíbrio instantâneo entre fluido e sólido em qualquer ponto do leito (ou transferência de massa infinitamente rápida entre fluido e adsorvente), escoamento pistão do fluido, queda de pressão desprezível, operação isotérmica e sistema de fluido (RODRIGUES; DIAS, 2004).

As equações do modelo correspondem ao balanço do material para o soluto  $i$  num elemento de volume da coluna de espessura  $dz$  (Equação 1) e a isoterma de adsorção (Equação 2):

$$u_o \frac{\partial c_i}{\partial z} + \frac{\partial c_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial q_i^*}{\partial t} \quad (1)$$

$$q_i^* = f(c_i) \quad (2)$$

Em que  $c_i$  a concentração do soluto na fase fluida,  $q_i^*$  é a concentração de soluto na fase adsorvida relativa ao volume de adsorvente,  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $t$  é a variável tempo e  $u_o$  é a velocidade superficial do fluido no leito. A combinação das Equações 1 e 2 conduz a Equação 3, de De Vault, que é um resultado importante para perceber a adsorção em leito fixo:

$$u_{c_i} = \left( \frac{\partial z}{\partial t} \right)_{c_i} = \frac{u_o}{z + (1 - z)f_{c_i}} \quad (3)$$

A equação de De Vault mostra que a velocidade de propagação da

concentração  $c_i$  é inversamente proporcional ao declive da isoterma de adsorção no ponto  $(c_i, q_i^*)$ .

Os conceitos de frente dispersiva e frente compressiva resultam deste modelo de equilíbrio. Para isotermas desfavoráveis, o declive da isoterma aumenta quando a concentração aumenta; resulta da equação 3 que as concentrações mais altas se propagam a velocidades menores originando uma frente dispersiva, como mostra a Figura 6a. Para isotermas favoráveis as concentrações mais altas propagam-se a velocidades maiores e a frente será compressiva, como mostra a Figura 6b tendo um choque como limite físico; a velocidade de propagação do choque é dada pela Equação 4, onde  $\Delta q_i / \Delta c_i$  é o declive que liga o estado de alimentação e o estado inicial da coluna:

$$u_{ch} = \frac{u_o}{\varepsilon + (1 - \varepsilon) \frac{\Delta q_i^*}{\Delta c_i}} \quad (4)$$

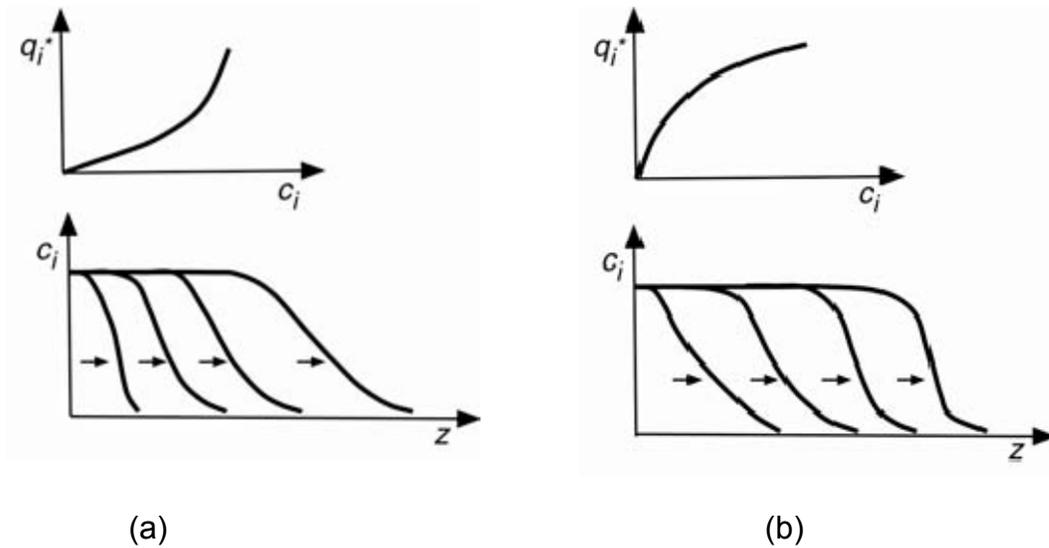


Figura 6. (a) Isotherma desfavorável e frente dispersiva; (b) isoterma favorável e frente compressiva.

A Teoria de Equilíbrio da adsorção em leito fixo resulta na forma da curva de ruptura que é influenciada em primeiro lugar pela isoterma de equilíbrio de adsorção, o que demonstra que é necessário conhecer todo o ponto da isoterma relativo às condições de alimentação (RODRIGUES; DIAS, 2004).

Calcula-se a vazão de alimentação ( $U$ ) por meio de um balanço de massa no leito, onde a quantidade de substância introduzida na coluna é igual à que saiu, mais a quantidade retida na coluna (Equação 5):

$$U = \varepsilon c_{i,feed} V + (1 - \varepsilon) V q_{i,feed}^* \quad (5)$$

em que  $V$  é o volume da coluna,  $c_{i,feed}$  é a concentração de soluto na alimentação e  $q_{i,feed}^*$  é a concentração adsorvida em equilíbrio com a alimentação. Partindo da Equação 5, pode-se calcular o tempo estequiométrico ( $t_{st}$ ) que é o tempo diretamente relacionado com o balanço de massa do sistema (Equação 6).

$$t_{st} = \frac{\varepsilon V}{U} \left[ 1 + \frac{(1 - \varepsilon) q_{i,feed}^*}{\varepsilon c_{i,feed}} \right] \quad (6)$$

Através da análise da curva de ruptura de um leito fixo calcula-se, pela interpolação dos dados, o tempo de ruptura do leito ( $t_{bp}$ ), correspondente ao tempo necessário para que ocorra 5 % de saturação do leito adsorvente. Após a obtenção do valor de  $t_{bp}$  calcula-se a fração do leito não utilizado (LUB – Length of Unused Bed) (Equação 7).

$$LUB = 1 - \frac{t_{bp}}{t_{st}} \quad (7)$$

Obtêm-se o valor da zona de transferência de massa (MTZ) (Equação 8) (GREEG; SING 1982).

$$MTZ = 2.L \frac{t_{st} - t_{bp}}{t_{st}} \quad (8)$$

## CAPÍTULO III

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3. Matéria Prima

A matéria prima usada neste trabalho foram feltros de fibra PAN de procedência nacional, fornecido pela empresa S. A. Fabril Scavone, localizada em Itatiba – SP.

##### 3.1. Conformação da matéria prima

A matéria prima foi fornecida na forma de um tecido contínuo (fios compostos por vários filamentos e posteriormente entrelaçados) padronagem tipo tela com espessura média de  $2,65 \cdot 10^{-3}$  m e gramatura de  $460 \text{g/m}^2$ . Para o processamento laboratorial, as amostras foram cortadas na forma retangular  $0,20 \text{ m} \times 0,30 \text{ m}$ .

##### 3.2. Sistema de estabilização

O sistema de estabilização térmica consiste de um forno elétrico (tipo estufa) da marca QUIMIS modelo 1500 W. Um sistema de injeção/circulação de ar

atmosférico é suprido por um compressor de ar da marca Shultz. Foi usado um controlador de temperatura ECIL modelo Watlow 982 com fonte de potência da ECIL modelo Din-A-Mite, monitorada por termopar localizados no centro do equipamento. Todo este conjunto foi montado sob uma coifa para exaustão dos gases produzidos. A Figura 7 mostra o diagrama geral do sistema utilizado para a estabilização térmica dos tecidos de fibras PAN.

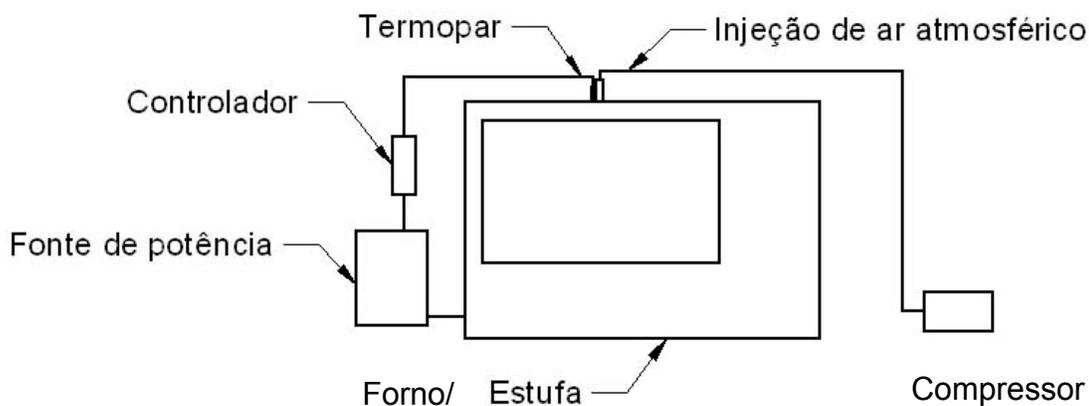


Figura 7. Sistema de estabilização térmica.

Todo o processo de estabilização térmica foi realizado com tecidos igualmente dimensionados. A estabilização consistiu em elevar a temperatura da amostra dentro da estufa até uma temperatura pré-determinado com taxa de aquecimento variando de  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Baseando-se nestes dados, várias amostras foram preparadas utilizando taxas variadas de aquecimento para obter um tecido estabilizado e flexível. Foram obtidas 5 amostras com taxas de aquecimento de  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $0,4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , atingindo uma temperatura final de  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.3. Sistema de ativação dos MCTR.

Para as ativações físicas dos tecidos estabilizados foi utilizado o sistema de ativação esquematizado na Figura 8, que consistiu de um forno elétrico retangular acoplado a um controlador de potência da ECIL modelo Watlow 982 com fonte de

potência da ECIL modelo Din-A-Mite. Ao forno elétrico foi acoplado um sistema de controle de fluxo de gases da MKS Instruments modelo Channel Readout 247, para controle preciso da vazão do gás ativante e do gás inerte. Todo este sistema foi montado sob uma coifa para exaustão dos gases produzidos.

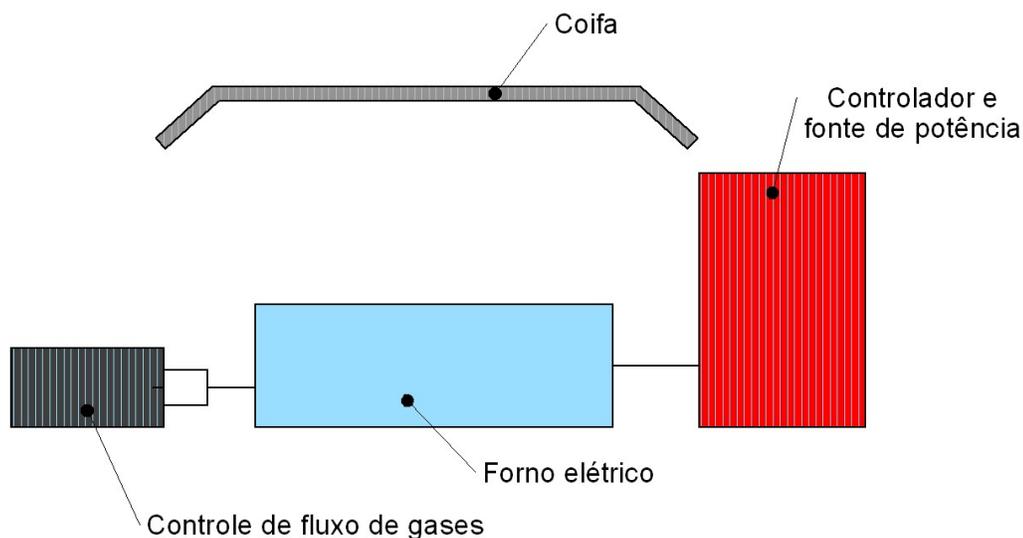


Figura 8. Sistema de ativação do MCTR.

O processo de ativação física consistiu em elevar a temperatura da amostra dentro do forno desde a temperatura ambiente até a temperatura de ativação desejada, com taxa de aquecimento de  $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  para ativação com  $\text{CO}_2$ . Durante o processo de ativação foi utilizado como gás inerte o nitrogênio. Para garantir a integridade da amostra foi utilizado o dióxido de carbono como gás oxidante.

Após a estabilização e caracterização dos tecidos de fibras PAN, as amostras foram submetidas ao processo de ativação. A Figura 32 apresenta o modelo utilizado durante esta etapa.

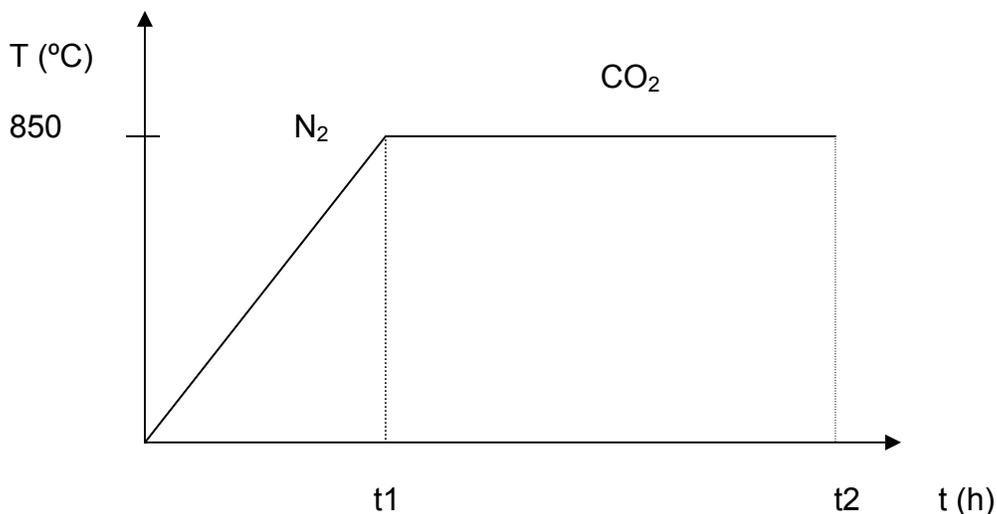


Figura 9. Modelo de ativação dos MCTR's

Inicialmente as amostras foram aquecidas em atmosfera de N<sub>2</sub> (fluxo de 150 ml/min) até atingir a temperatura de 850 °C, sob taxa de aquecimento de 5 °C/min. Quando o forno atingiu 850 °C, o fluxo de gás N<sub>2</sub> foi fechado e, imediatamente, aberta a linha do gás ativante (CO<sub>2</sub>), com fluxos de 80 ml/min e 120 ml/min. A taxa de aquecimento até atingir 850 °C foi de 2 °C/min. As isotermas em 850 °C foram mantidas em intervalos de tempo variando entre 1-7 horas.

As amostras ativadas receberam a seguinte nomenclatura: AEA-80-1 (amostra estabilizada ativada, sob fluxo de 80 ml/min de CO<sub>2</sub> em 1,0 hora), ou AEA-120-4 (amostra estabilizada ativada, sob fluxo de 120 ml/min de CO<sub>2</sub> em 4,0 horas), etc.

Assim, os tecidos de fibras PAN estabilizados foram cortados em discos de 30 mm de diâmetro e inseridos em um tubo de quartzo. O diagrama pode ser observado na Figura 8.

O fluxograma apresentado na Figura 10 apresenta as etapas do processo de estabilização visando a obtenção de MCTR e indica as técnicas utilizadas em sua caracterização.

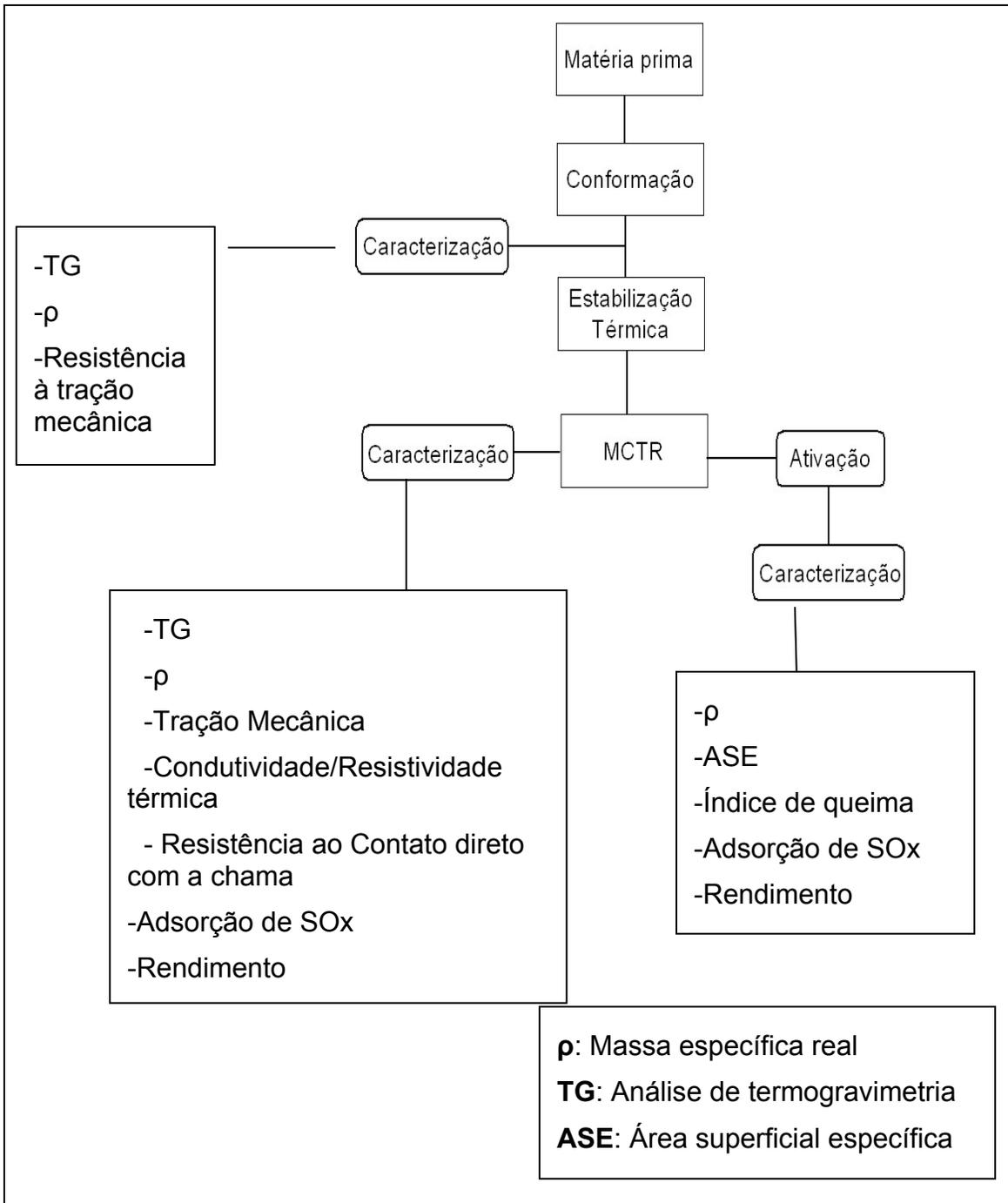


Figura 10. Fluxograma do procedimento experimental para obtenção e caracterização de MCTR e FA.

### **3.4. Técnicas de caracterização**

#### **3.4.1. Análise térmica**

O termo análise térmica define um conjunto de técnicas que medem a mudança de algumas propriedades físicas ou químicas de um material em função da temperatura. Ensaios do comportamento térmico do MCTR foram realizados com o equipamento da marca NETZSCH, modelo TG-209, com controlador da NETZSCH modelo TASC 414/3.

Para os ensaios foi utilizado cerca de 1 mg de amostra. Avaliou-se a perda de massa em função da temperatura com taxas distintas de 5 °C.min<sup>-1</sup> e 10 °C.min<sup>-1</sup>. Todos os ensaios foram realizados em atmosfera inerte, com uma vazão de 30 ml.min<sup>-1</sup> de nitrogênio para garantir a integridade da amostra.

#### **3.4.2. Determinação da massa específica real ( $\rho_{real}$ )**

A massa específica real foi obtida por meio de picnometria de gás Hélio (LOWELL e SHIELDS, 1991). As determinações de massa específica foram realizadas em picnômetro da Quantachrome Corp. modelo Ultrapycnometer 1000.

#### **3.4.3. Determinação da Área Superficial Específica ( $ASE_{BET}$ )**

A área superficial específica foi obtida através dos dados de adsorção de nitrogênio a 77 K, definida como área calculada pelo modelo BET ( $ASE_{BET}$ ) (LOWELL e SHIELDS, 1991) e a área superficial de microporos calculada pelo método comparativo *t-plot* (FIGUEIREDO e ÓRFÃO, 2001). Dados obtidos pelo equipamento da QUANTACHROME® modelo AUTOSORB – 1.

#### **3.4.4. Tração Mecânica**

O comportamento mecânico dos tecidos (estabilizados e não estabilizados) foi obtido através dos ensaios de tração mecânica realizados no equipamento da marca EMIC modelo DL2000. O equipamento fornece dados de deformação através da força aplicada, utilizando uma carga pré-determinada. Com estes

dados e através das Equações 9 e 10 é possível obter o módulo de Young das fibras.

$$E = \frac{\tau}{\Delta l} \quad (9)$$

$$E = \frac{\frac{F}{A}}{\Delta l} \quad (10)$$

em que:

$E$  = Módulo de Young ou módulo de elasticidade;

$\tau$  = Tensão;

$F$  = Força aplicada;

$A$  = Área da seção transversal;

$\Delta l$  = Deformação.

#### 3.4.5. Condutividade térmica e resistividade térmica

Como o objetivo principal do projeto é a obtenção de materiais termoresistivos, os ensaios de resistividade térmica foram realizados em um equipamento projetado e construído como mostra a Figura 11.

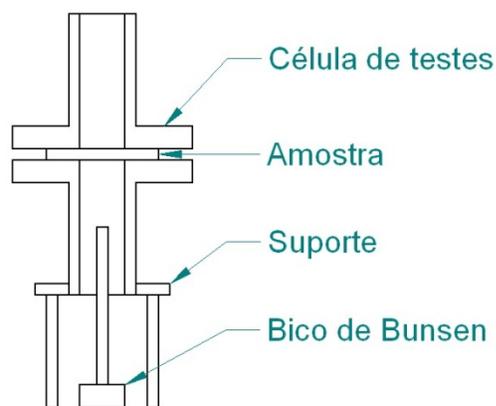


Figura 11. Equipamento para ensaio de condutividade e resistividade térmica.

O sistema consiste em uma base ajustável, onde é acoplado um tubo de aço inox. Entre a parte superior e inferior, há um espaço para posicionar a amostra, conformadas na forma de discos com diâmetros de 87 mm e espessura de 2,6 mm. Esta pode estar em contato direto com a chama (resistência ao contato direto com a chama) ou em contato direto com a superfície do aço inox aquecida (resistividade térmica).

A equação 11 descreve a condução térmica

$$\frac{T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial^2 x}, \text{ onde } \alpha = \frac{k}{\rho c} \quad (11)$$

No estado estacionário, a temperatura não varia com o tempo. Desenvolvendo a Equação (11), encontramos a equação desejada (Equação 14).

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\dot{q}}{Ak}, \text{ onde } \dot{q} = \frac{dq}{dt} \quad (12)$$

$$\int_0^l \frac{\dot{q}}{kA} dx = \int_{T_0}^T dT \quad (13)$$

$$\dot{q} = kA \frac{\Delta T}{l} \quad (14)$$

em que:

$\dot{q}$  = Quantidade de energia fornecida pelo sistema;

$k$  = Condutividade térmica;

$A$  = Área da amostra;

$\Delta T$  = Variação de temperatura;

$l$  = Espessura do material;

A quantidade de energia foi obtida utilizando uma amostra padrão com valor de condutividade térmica conhecida  $k=0,000258 \text{ W/(m.K)}$ . No caso, a amostra padrão utilizada foi um disco de lã de vidro. Com o valor conhecido de  $k$  foi calculado a quantidade de energia fornecida pelo sistema. Através destes dados e utilizando a Equação 15, foi possível calcular a resistividade térmica das amostras.

$$R_t = \frac{1}{k} \quad (15)$$

#### **3.4.6. Resistência ao contato direto com a chama.**

O mesmo equipamento apresentado na Figura 10 foi utilizado para obtenção dos dados de resistência ao contato direto com a chama. O MCTR foi posicionado de modo que duas temperaturas fossem obtidas. Uma abaixo da fibra (contato direto com a chama) e outra acima da fibra. Obtendo duas curvas de aquecimento em função do tempo de contato com a chama.

#### **3.4.7. Adsorção de SOx**

Para a verificação da capacidade adsortiva das amostras, foram realizados ensaios de bancada com o gás comercial SOx, fornecido pela White Martins, de 2000 ppm dissolvidos em N<sub>2</sub> comercial, até se obter uma concentração de 190 ppm. As análises foram feitas no equipamento analisador de gases, fabricado por LAND instruments international, modelo LANCOM III. A Figura 12 mostra o fluxograma do sistema de adsorção montado para a realização dos ensaios.

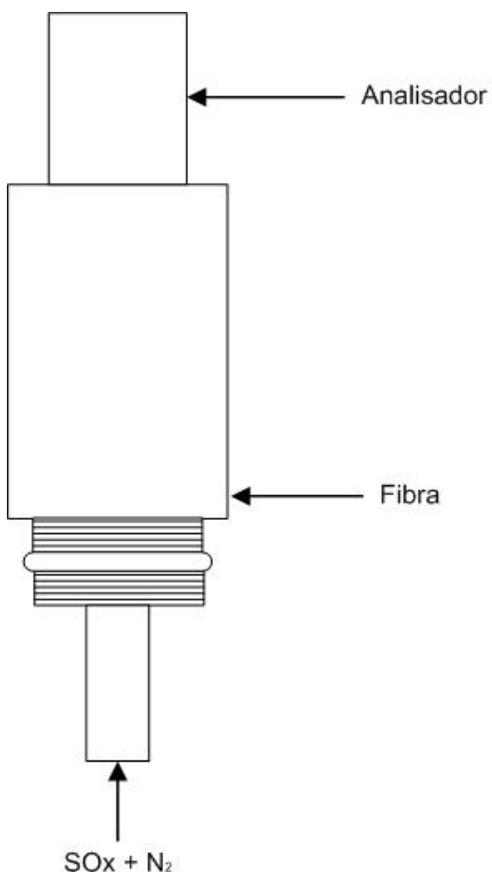


Figura 12. Sistema de adsorção de  $\text{SO}_x + \text{N}_2$

#### 3.4.8. Índice de queima

O índice de queima é definido como a fração da massa inicial da matéria prima que foi consumida ao longo do processo de ativação, ou seja, o consumo de matéria prima em relação a massa inicial de somente um dos reagentes, no caso, o tecido de fibra de poliacrilonitrila.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente foi feita a caracterização da matéria prima, por meio da determinação da massa específica real, resistência à tração mecânica e comportamento térmico. Após essa caracterização o mesmo foi feito nos MCTR obtidos através do processo de estabilização térmica.

#### **4.1. Caracterização da matéria prima**

##### **4.1.1. Massa específica real**

A caracterização da matéria-prima foi feita através da determinação de sua massa específica real por meio da técnica de picnometria de gás Hélio.

A massa específica apresentou valor médio de  $1,19 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$ . Valor que está de acordo com a literatura pesquisada (DEL'ARCO, 1997).

Este valor será usado mais a frente fazendo uma comparação com os valores de massa específica real dos MCTR.

### 4.1.2. Resistência Mecânica

Uma das dificuldades encontradas foi estipular padrões para este tipo de ensaio. A maioria das normas técnicas usadas para ensaio de tração em fibras é aplicado a filamentos. Neste caso, os resultados obtidos serão utilizados apenas como comparativo entre as amostras. Posteriormente os ensaios serão refeitos de acordo com as normas adequadas a fim de comparar os resultados com outros materiais.

As amostras estavam conformadas na forma de tecidos. Por isso, a comparação será feita apenas entre estas amostras. Uma amostra em forma retangular (comprimento = 120 mm x largura = 40 mm), espessura de 2,6 mm e área da seção transversal  $104 \text{ mm}^2$  foi utilizada para o ensaio de tração mecânica.

A Figura 13 apresenta o resultado do ensaio de tração, que mostra a evolução da tensão aplicada nas extremidades da amostra (comprimento), em função de sua deformação longitudinal.

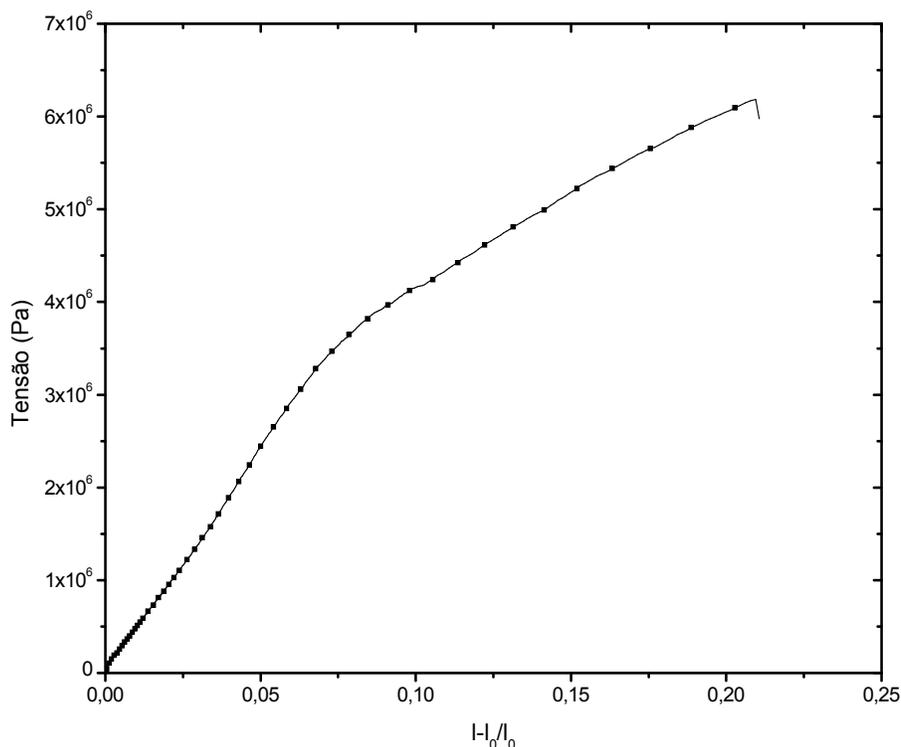


Figura 13. Gráfico de tração mecânica da matéria prima

Pelo gráfico apresentado na Figura 13, observa-se claramente as regiões de deformação elástica, a deformação plástica e o ponto de ruptura da amostra.

Através dos valores obtidos de tensão e deformação, assim como do gráfico correspondente, foi calculado o módulo de elasticidade (ou módulo de Young) de 5 amostras originais que atingiram valores médios de  $47 \pm 2$  MPa.

#### 4.1.3. Análise Térmica

O comportamento térmico da matéria prima foi investigado por meio de análises de termogravimetria (TG), para avaliar aspectos relacionados com a decomposição térmica e o sistema de estabilização.

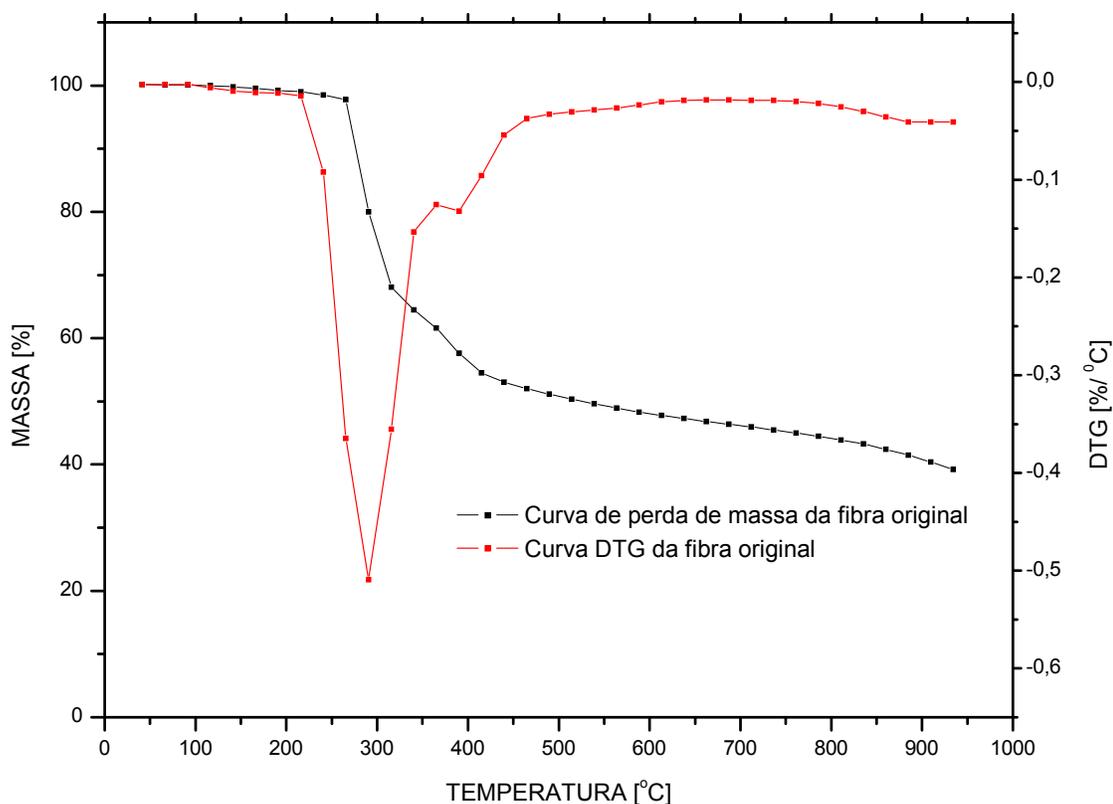


Figura 14. Gráfico de TGA e DTG da matéria prima.

A Figura 14 apresenta a curva de termogravimetria e sua derivada (DTG), obtida à taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Primeiramente foi feita uma análise utilizando uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Com esta taxa, os dados não foram computados devido a alta eliminação de voláteis e conseqüentemente o equipamento apresentava erros de leitura. Os ensaios foram repetidos 3 vezes e não foi observado diferença significativa entre os resultados.

A curva de TGA mostra que a maior perda de massa ocorre primeiramente pela eliminação de substância voláteis formadas pelas reações de desidrogenação de ciclização, tais como:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{HCN}$ , em torno de  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A partir de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a curva DTG tende a se tornar constante (DEL'ARCO, 1997).

#### **4.2. Obtenção do tecido de fibra PAN estabilizada - MCTR**

Foram encontradas poucas referências na literatura a respeito do processo de estabilização térmica porém, as informações obtidas são semelhantes. A grande maioria dos artigos traz como referência que o processo de estabilização ocorre entre as faixas de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Para obter a fibra estabilizada foram necessários vários ensaios, para se determinar as temperaturas e taxas de aquecimento adequadas.

O primeiro passo foi aquecer as amostras até temperaturas finais variando em  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  uma da outra, com uma mesma taxa de aquecimento,  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , em presença de ar atmosférico. A Figura 15 apresenta a alteração morfológica da amostra original em função do aumento de temperatura.



Figura 15. Evolução morfológica dos tecidos de fibras PAN.

Observa-se que há uma alteração na coloração dos tecidos, que se deve às reações que ocorrem durante a estabilização. O tecido passa da cor original (branca) até a coloração final preta devido à formação de uma estrutura condensada de anéis contendo dupla ligação carbono-nitrogênio (FITZER, MULLER, 1975).

Durante a transição de 250 °C-300 °C a amostra teve uma oxidação significativa e ficou totalmente fragmentada. Isso pode ser explicado pela alta taxa de aquecimento. De acordo com HENRICI-OLIVÉ; OLIVÉ, 1980, se o processo não for assistido por aditivos químicos ou agentes oxidantes que aceleram o processo de estabilização, pode requerer muitas horas para sua efetivação. Por outro lado, se as fibras de PAN forem aquecidas rapidamente, o processo torna-se altamente exotérmico, provocando fragmentação e abertura de poros de diversas magnitudes na estrutura das fibras estabilizadas. O fenômeno exotérmico ocorre

devido a polimerização térmica não controlada de grupos nitrila da cadeia polimérica.

### 4.3. Caracterização do MCTR

#### 4.3.1. Massa específica real

A caracterização do MCTR foi feita através da determinação de sua massa específica real por picnometria de gás Hélio, cujos resultados são apresentados na Tabela 1.

Os resultados correspondem às amostras tratadas até 250 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup> e posteriormente com taxas de aquecimento variando entre 0,1 °C.min<sup>-1</sup>; 0,2 °C.min<sup>-1</sup>; 0,3 °C.min<sup>-1</sup>; 0,4 °C.min<sup>-1</sup> e 0,5 °C.min<sup>-1</sup> até atingir a temperatura final de 300 °C. Foram analisadas 5 amostras de cada taxa de aquecimento.

Tabela 1. Massa específica real das amostras estabilizadas.

<i>AMOSTRA</i>	<i>MÉDIA (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>TEMPO GASTO P/ ESTABILIZAÇÃO (h)</i>
A250-01	1,51±0,02	13
A250-02	1,45±0,01	9
A250-03	1,45±0,02	7,5
A250-04	1,43±0,02	7
A250-05	1,44±0,01	6,5

Comparando os valores de massa específica dos MCTR e da matéria prima que apresentou 1,19 g.cm<sup>-3</sup>, nota-se que houve um aumento da massa específica devido as sucessivas modificações químicas e estruturais causadas pelas reações de desidrogenação e ciclização, pois o ganho de massa específica depende do grau de aromaticidade e das ligações cruzadas formadas durante o tratamento térmico.

Observa-se também que a variação da taxa de aquecimento de  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (valores baixos) não influenciou de forma significativa na massa específica real das amostras obtidas.

#### 4.3.2. Rendimento das amostras no processo de estabilização.

Por se tratar de um processo térmico, a massa final obtida das amostras tende a diminuir devido a eliminação dos voláteis. A Tabela 2 apresenta os rendimentos obtidos em diferentes taxas de aquecimento até  $300^{\circ}\text{C}$ . Observa-se que os rendimentos apresentaram valores próximos a 95%, que estão de acordo com os encontrados na literatura (DEL'ARCO, 1997).

Tabela 2. Rendimento das fibras estabilizadas.

AMOSTRA	$\eta$ (%)
A250-01	93,16
A250-02	96,09
A250-03	95,75
A250-04	95,82
A250-05	95,48

#### 4.3.3. Análise Térmica dos MCTR

O comportamento térmico de cada amostra estabilizada foi investigado por meio de análises de termogravimetria (TG), para avaliar aspectos relacionados com a decomposição térmica. As Figuras 16,17,18,19 e 20 apresentam a curva de termogravimetria e sua derivada (DTG), a uma taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

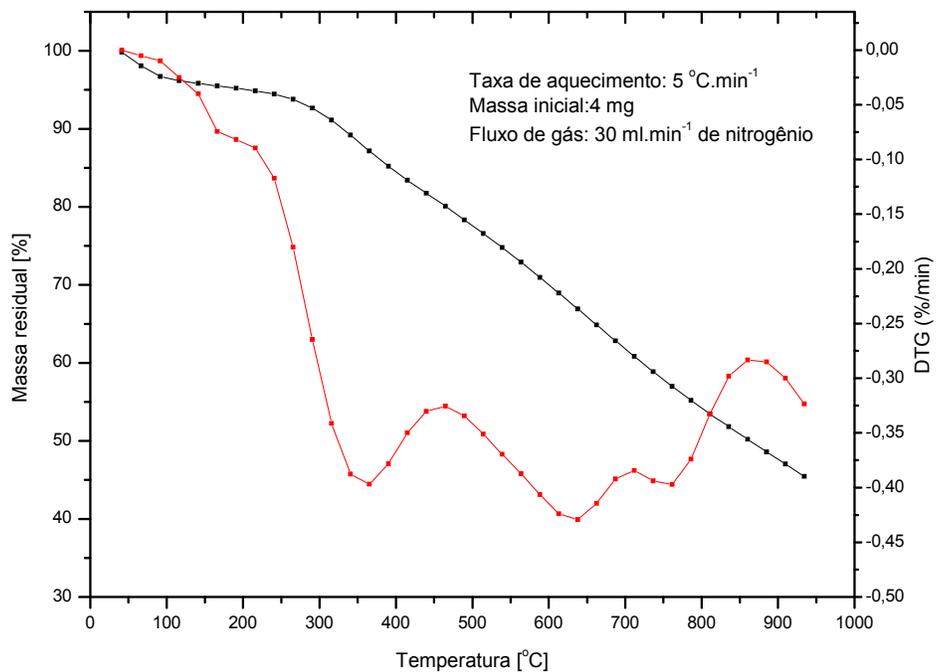


Figura 16. Gráfico de TGA e DTG da amostra A250-01.

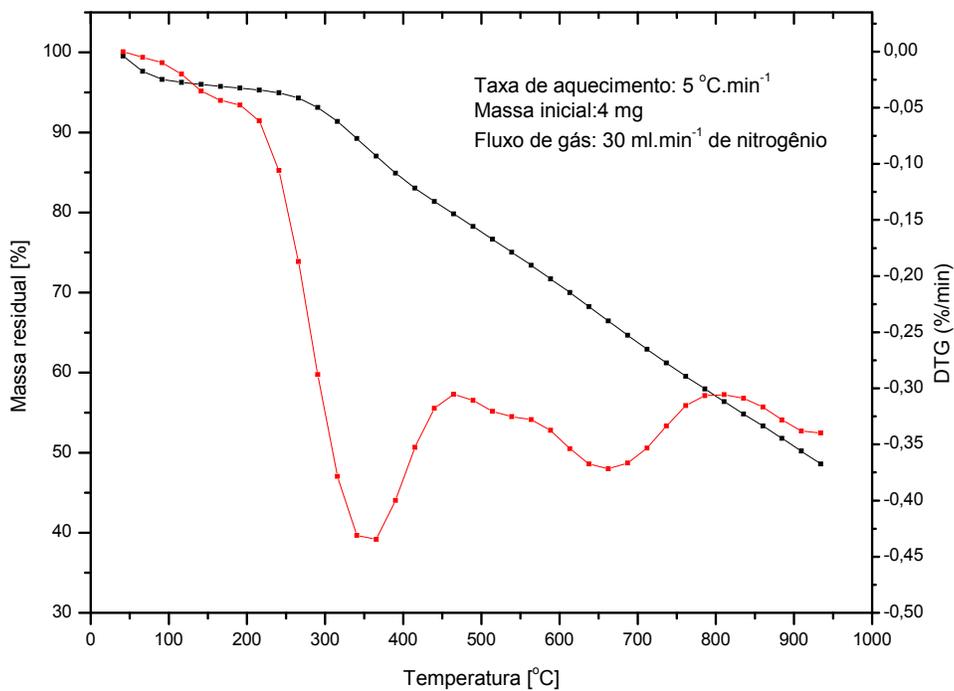


Figura 17. Gráfico de TGA e DTG da amostra A250-02.

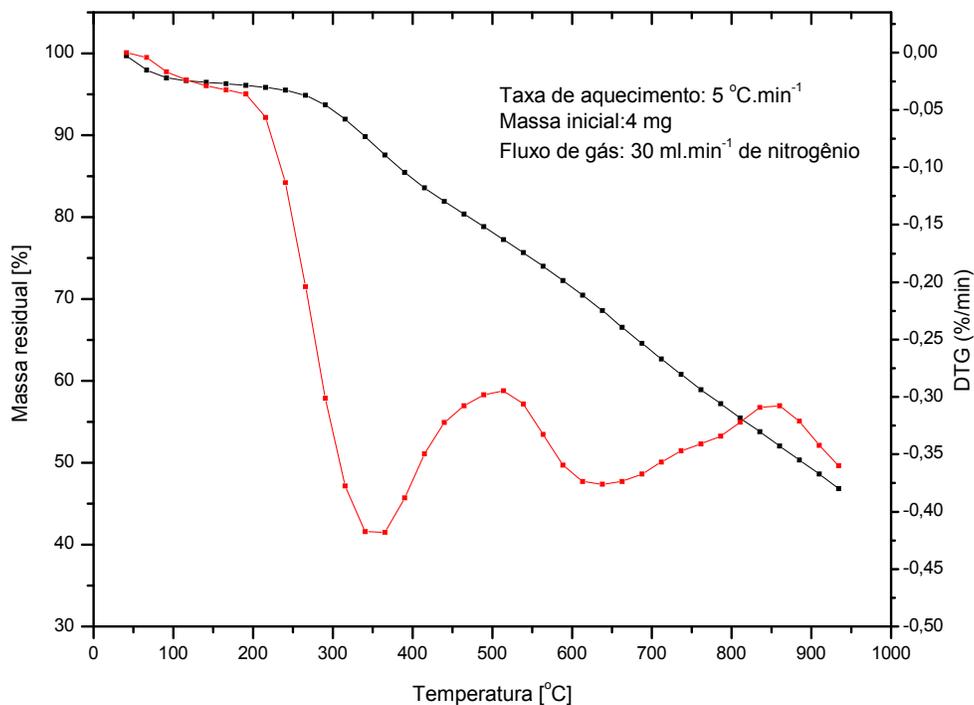


Figura 18. Gráfico de TGA e DTG da amostra A250-03.

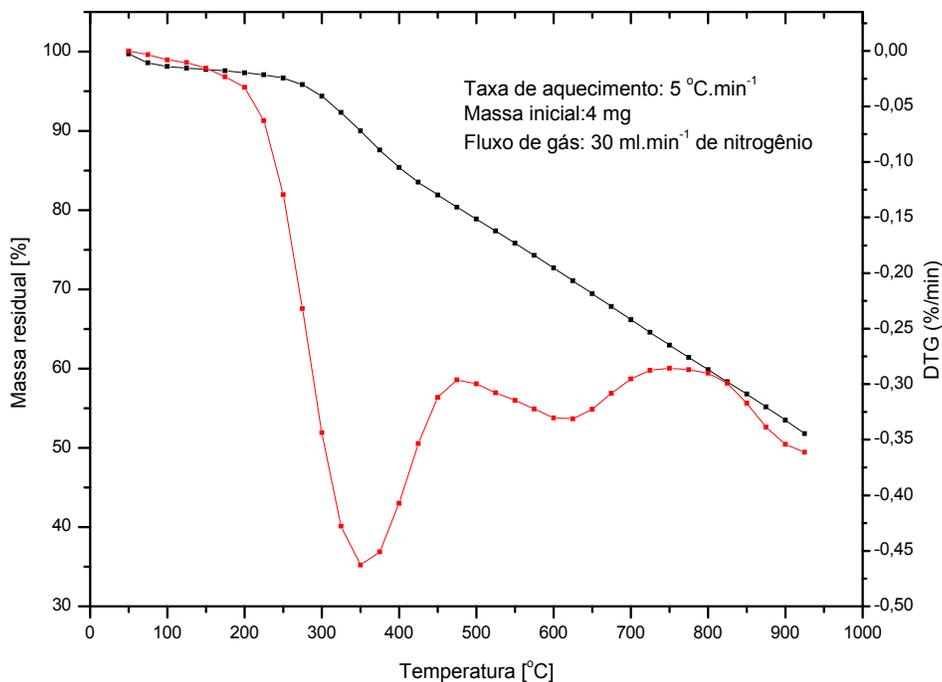


Figura 19. Gráfico de TGA e DTG da amostra A250-04.

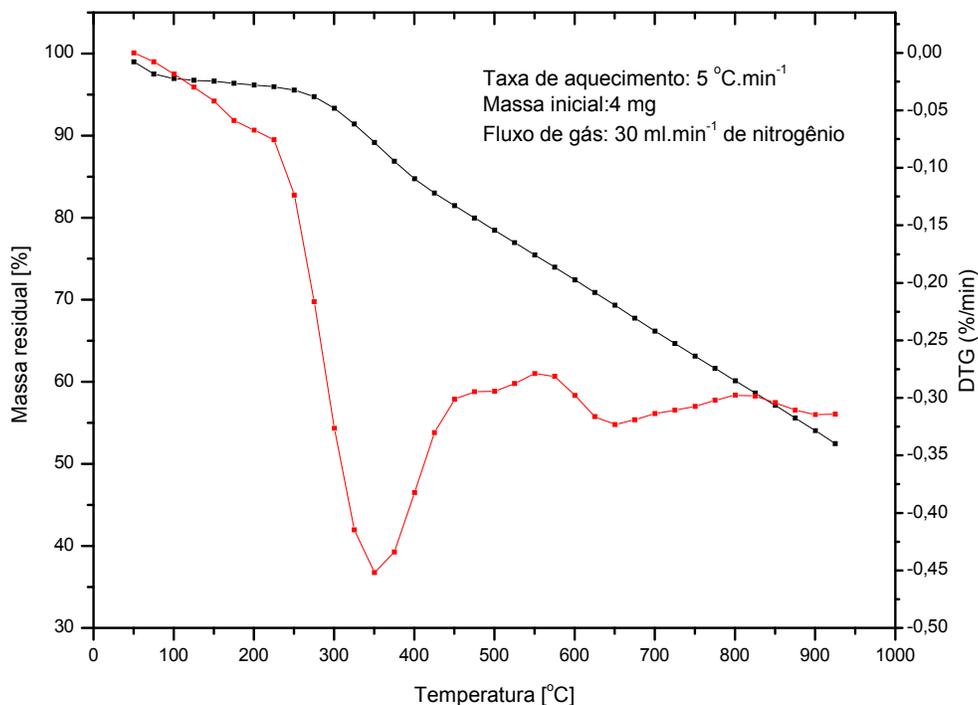


Figura 20. Gráfico de TGA e DTG da amostra A250-05.

A perda de massa é consequência das reações de desidrogenação e ciclização, que por serem reações de condensação resultam em eliminação de subprodutos, no caso voláteis.

Pelos gráficos nota-se que os voláteis já foram eliminados durante a estabilização. A partir de 300 °C a reação de desidrogenação permite a formação de ligações cruzadas intermoleculares e a evolução de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HCN e hidrocarbonetos.

Em torno de 675 °C ocorre a evolução de nitrogênio residual e a formação da estrutura aromática da fibra.

Todas as amostras apresentam comportamento semelhante, com pico de perda de massa em torno de 300 °C e posteriormente uma perda constante. Isso indica que taxas de aquecimento variando em valores baixos contribui para o aumento de perda de massa mas não há diferença significativa entre as amostras.

#### 4.3.4. Resistência Mecânica dos MCTR

O comportamento mecânico de cada MCTR foi investigado através de ensaios de tração mecânica. Cada amostra foi submetida a 5 ensaios nas mesmas condições: dimensões de amostras iguais (150 mm x 40 mm x 2,6 mm) e a mesma velocidade de tração. A Figura 21 apresenta os dados obtidos pelo equipamento e a Tabela 3 o valor do módulo de Young calculado pelo gráfico.

Uma estabilização oxidativa excessiva introduz grande quantidade de ligações carbono-oxigênio que, posteriormente são eliminados na forma de CO e CO<sub>2</sub>, provocando diminuição de carbono e ocasionando aparecimento de vazios e defeitos que, conseqüentemente afetam as propriedades mecânicas do MCTR.

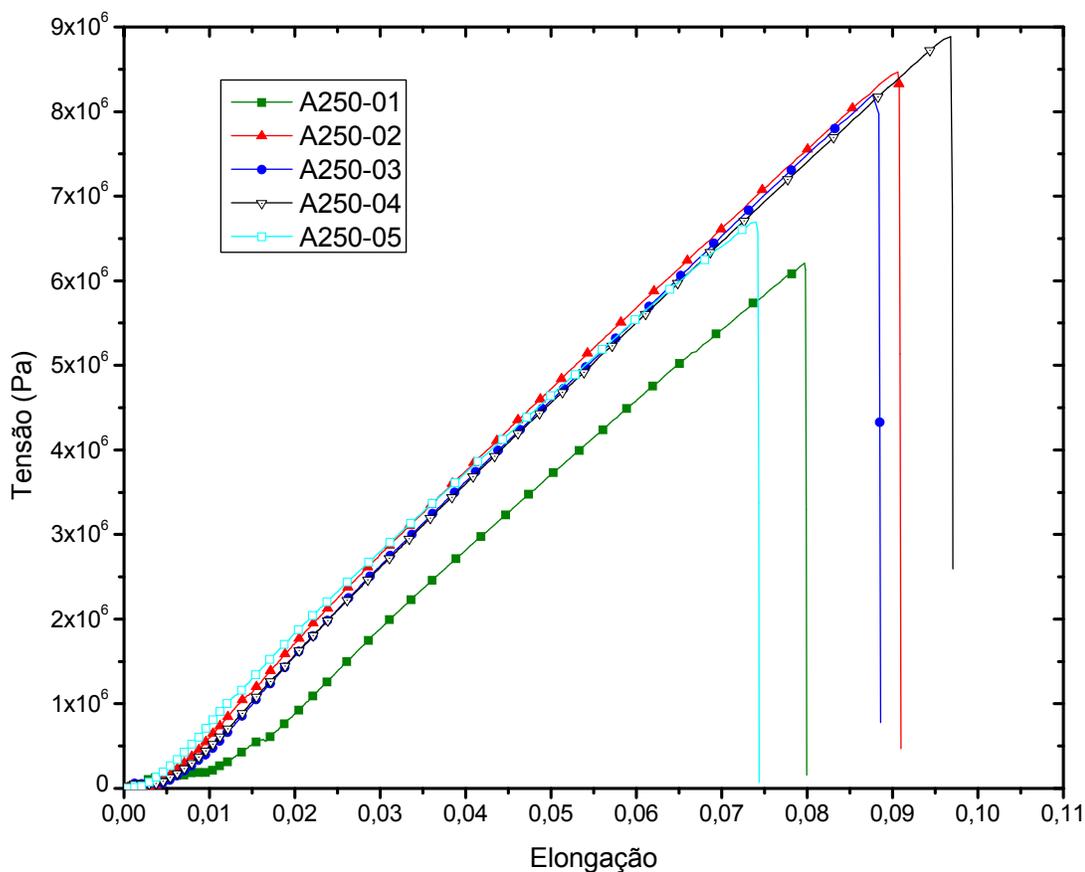


Figura 21. Gráfico de tração mecânica dos MCTR.

Tabela 3. Resultados dos ensaios de tração mecânica.

<b>AMOSTRA</b>	<b>MÓDULO DE YOUNG (MPa)</b>
<b>A250-01</b>	78 ± 2
<b>A250-02</b>	94 ± 2
<b>A250-03</b>	94 ± 2
<b>A250-04</b>	92 ± 2
<b>A250-05</b>	90 ± 2

A estabilização em atmosfera oxidante ocasiona uma maior incorporação de oxigênio e modificação na estrutura da amostra, aumentando assim a estrutura planar aromática e a energia das ligações.

A amostra A250-01 apresentou valor de módulo de Young inferior comparada as outras amostras. Isso se deve a taxa de aquecimento ser muito baixa fazendo com que as reações de desidrogenação e ciclização ocorram lentamente e não havendo a aromatização completa dos elementos.

Houve um aumento no módulo de elasticidade das amostras intermediárias consequentemente podemos dizer que a taxa de aquecimento, neste tipo de ensaio é muito importante.

Na amostra A250-05 podemos notar o decaimento do módulo, isso pode ser devido ao aumento da taxa de aquecimento, tornando as reações exotérmicas, promovendo a abertura prematura de poros e fissuras na estrutura da fibra, podendo torná-la mais frágil. Isso pôde ser comprovado ao obter MCTR a taxas acima de 5 °C. O amostra resultante não foi submetida a este tipo de ensaio devido a fragilidade do material.

Nota-se que nos MCTR's não há região de deformação plástica. A amostra se deforma elasticamente até o limite de ruptura.

Para fins de revestimento, isso se torna um dado importante. Demonstra que a fibra estabilizada não deformará plasticamente quando submetida a uma tensão elevada.

#### 4.3.5. Resistividade Térmica.

Com a mudança de estrutura devido as reações de ciclização e desidrogenação, além da incorporação intramolecular do oxigênio, as amostras apresentaram estabilidade térmica. Sendo possível obter dados de condutividade e resistividade térmica.

As Figuras 22,23,24,25 e 26 apresentam o levantamento das temperaturas para o cálculo da resistência térmica, que pode ser observada na Tabela 4.

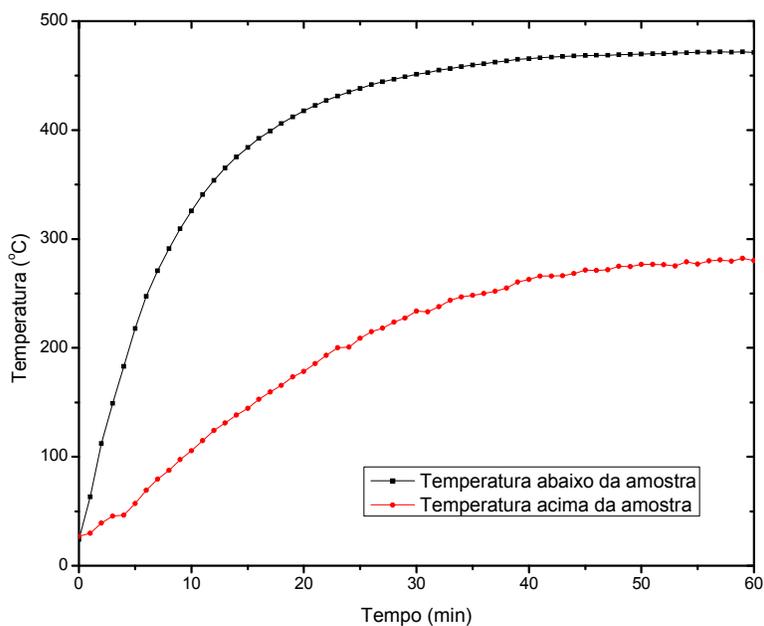


Figura 22. Gráfico de dados obtidos, acima e abaixo da amostra para o cálculo da condutividade térmica A250-01

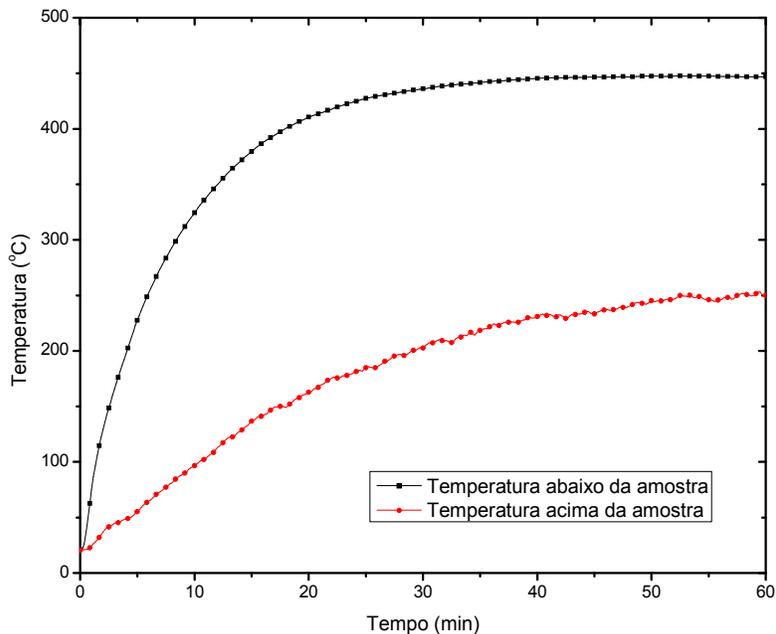


Figura 23. Gráfico de dados obtidos, acima e abaixo da amostra para o cálculo da condutividade térmica A250-02

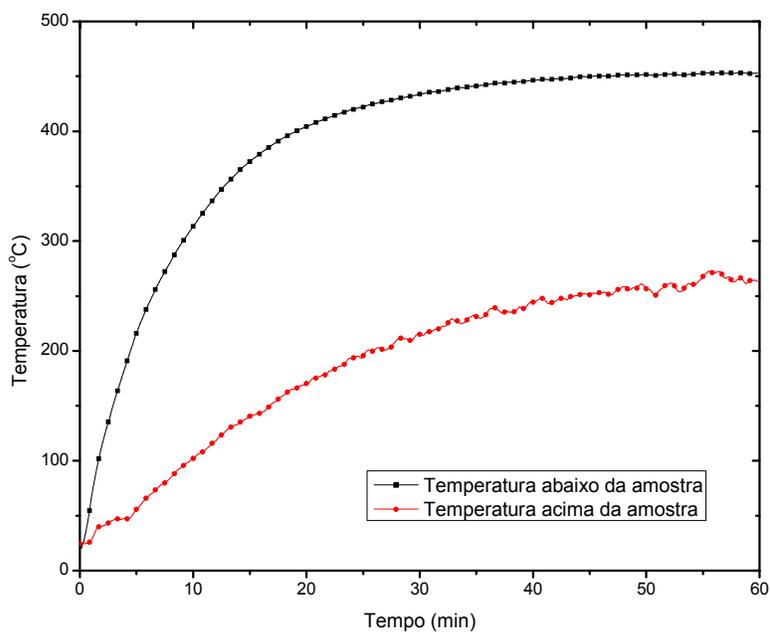


Figura 24. Gráfico de dados obtidos, acima e abaixo da amostra para o cálculo da condutividade térmica A250-03

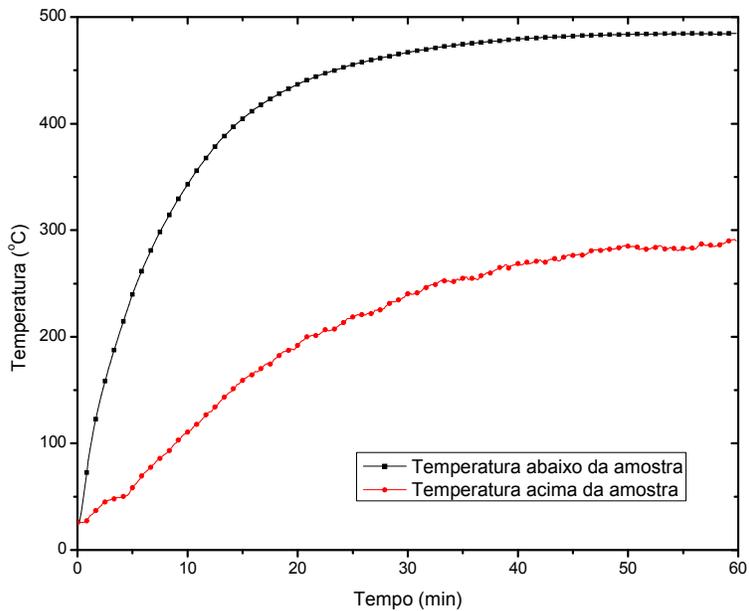


Figura 25. Gráfico de dados obtidos, acima e abaixo da amostra para o cálculo da condutividade térmica A250-04

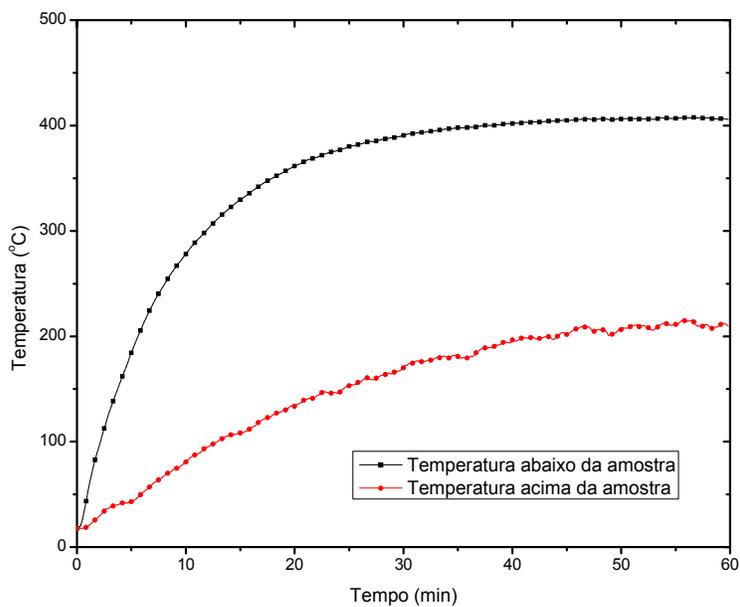


Figura 26. Gráfico de dados obtidos, acima e abaixo da amostra para o cálculo da condutividade térmica A250-05

Tabela 4. Condutividade e resistência térmica

AMOSTRA	TEMP. ACIMA (média)	TEMP. ABAIXO (média)	$\Delta T$ (°C)	Condutividade térmica k (W/m.K)	Resistividade Térmica $R_T$ (m <sup>2</sup> .K/W)
<b>A250-01</b>	278,1	470,9	192,8	$7,56 \times 10^{-5}$	34,39
<b>A250-02</b>	248,0	447,3	199,3	$7,46 \times 10^{-5}$	34,87
<b>A250-03</b>	262,5	452,2	189,7	$7,61 \times 10^{-5}$	34,90
<b>A250-04</b>	284,7	484,2	199,5	$7,45 \times 10^{-5}$	34,89
<b>A250-05</b>	210,3	406,7	196,4	$7,50 \times 10^{-5}$	34,66

Os gráficos apresentados demonstram no primeiro instante um crescimento elevado na temperatura e a estabilização da temperatura após 20 minutos. A região em que a temperatura permanece aproximadamente constante foi utilizada para fins de cálculo e obter a resistividade térmica do MCTR, para este cálculo foi utilizado a espessura da amostra (2,6 mm).

Todas as amostras apresentaram comportamento semelhante, havendo uma variação de temperatura medida entre a parte inferior e a parte superior da amostra em torno de 200 °C conseqüentemente, os valores de  $R_T$  foram próximos. Estes valores são expressivos pois estão na mesma faixa de resistividade térmica da lã de vidro  $R_T = 38,8 \text{ m}^2.\text{K/W}$  (dados técnicos fornecidos pela Fibraben Indústria e Comércio LTDA.)

Como não há diferença significativa entre as amostras, podemos dizer que a taxa de aquecimento no intervalo utilizado não interfere nos valores de resistividade térmica, diferentemente do que ocorre no ensaio mecânico.

O comportamento da condutividade e resistividade térmica das amostras pode ser atribuída à formação de uma estrutura mais compacta devido a reação de ciclização, e com predomínio de carbono remanescente da reação de desidrogenação e a eliminação dos demais componentes durante a estabilização

permite a diminuição do valor de condutividade térmica e consequentemente aumento da resistividade térmica.

#### 4.3.6. Resistência ao contato direto com o fogo.

Visto que o MCTR apresenta alto valor de resistência térmica, foi proposto o ensaio de resistência ao contato direto com o fogo com o objetivo de analisar o tempo de resistência do material ao ser exposto a uma elevada fonte de calor.

As Figuras 27, 28, 29, 30 e 31 apresentam o levantamento da temperatura assim como o tempo de permanência. A Tabela 5 mostra um comparativo entre as amostras.

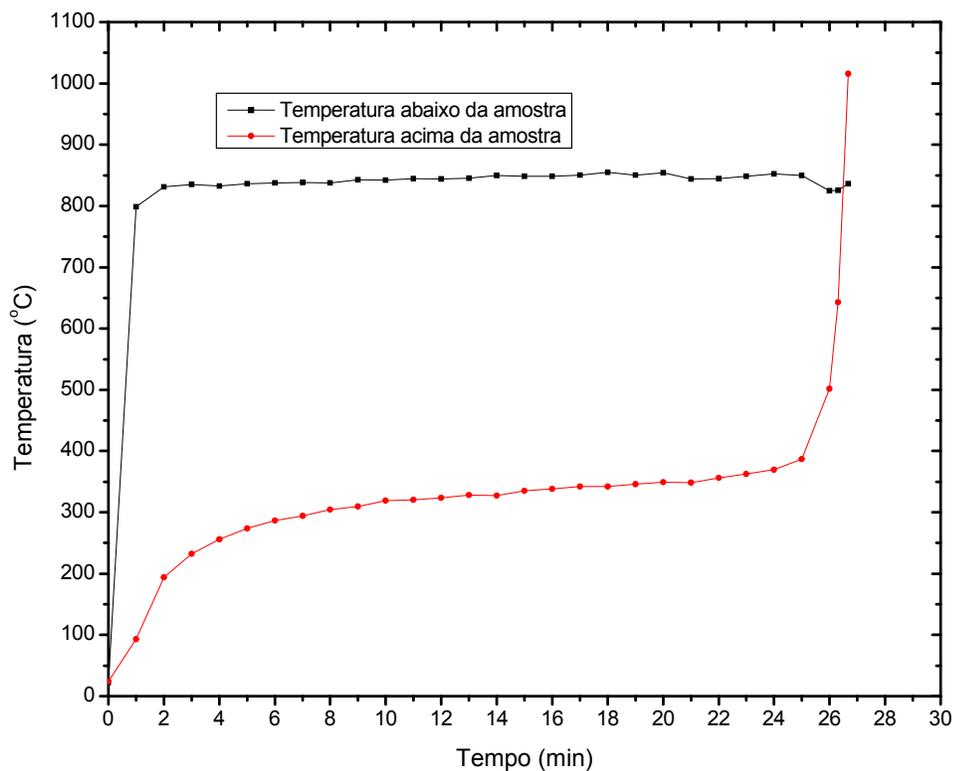


Figura 27. Gráfico de resistência a chama A250-01

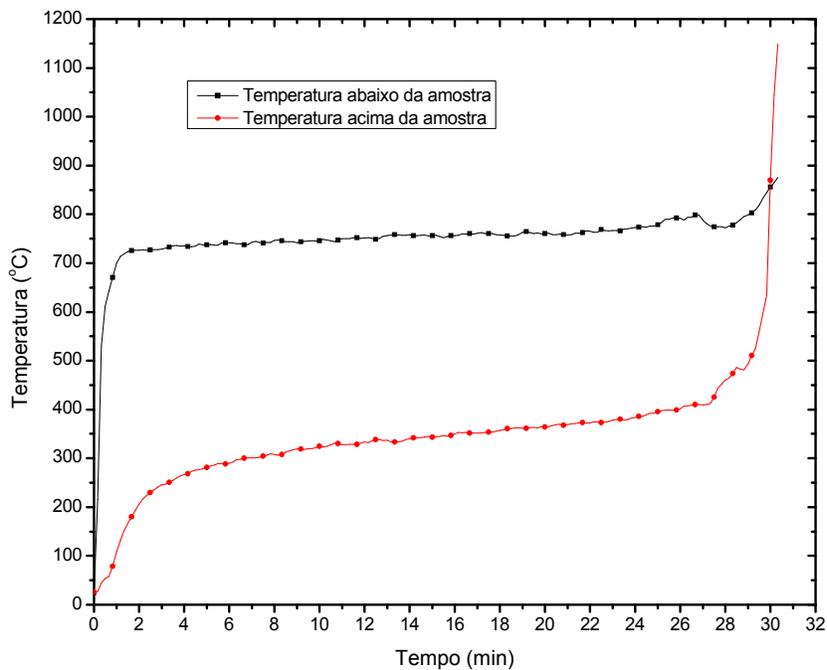


Figura 28. Gráfico de resistência a chama A250-02

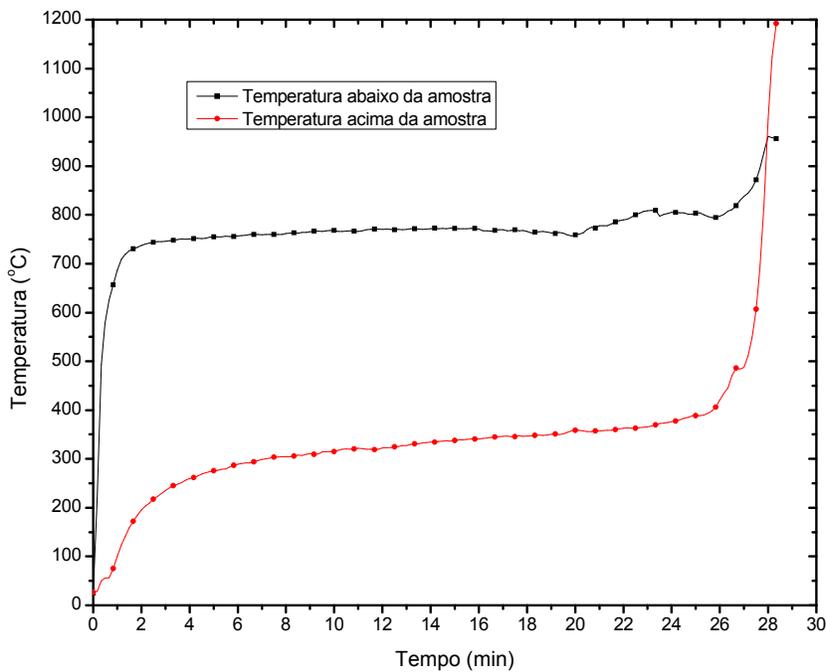


Figura 29. Gráfico de resistência a chama A250-03

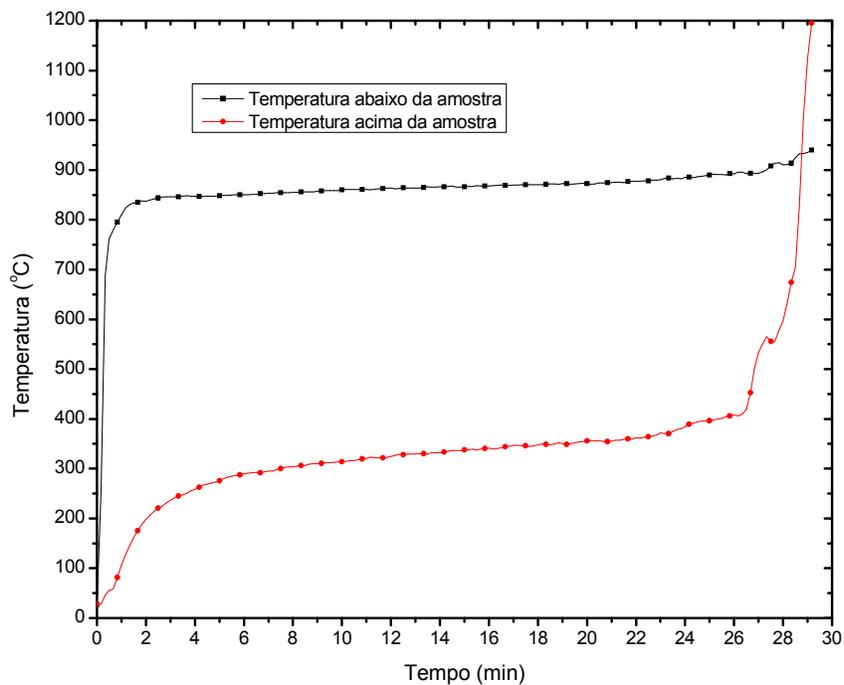


Figura 30. Gráfico de resistência a chama A250-04

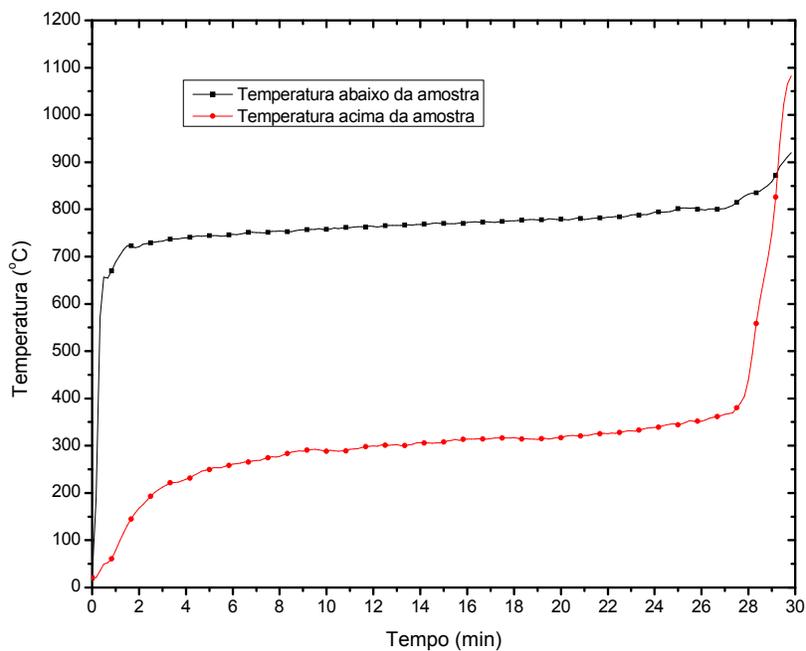


Figura 31. Gráfico de resistência a chama A250-05

Tabela 5. Resultados de resistência a chama.

AMOSTRA	TEMPERATURA ACIMA (10-24min)	TEMPERATURA ABAIXO (10-24min)	$\Delta T$ (°C)
<b>A250-01</b>	336,7	848,2	511,5
<b>A250-02</b>	348,8	756,5	407,8
<b>A250-03</b>	339,9	769,7	429,8
<b>A250-04</b>	339,7	868,2	528,5
<b>A250-05</b>	309,3	771,7	462,4

O primeiro trecho, período de 0 a 1 minuto, demonstra uma elevação da temperatura na linha que representa o contato direto com a chama e posteriormente a estabilização. Nas amostras analisadas, a elevação da temperatura acima do MCTR é menos acentuada no início. Após o período de 6 minutos a temperatura tende a se manter constante até o momento da ruptura da fibra.

Pela Tabela 5, nota-se que as amostras não possuem um comportamento esperado para este ensaio. Houve uma variação máxima de 120 °C entre as amostras. Por apresentarem valores de resistividade térmica próximos, podemos atribuir esse comportamento ao fluxo de calor fornecido durante o experimento. Não houve um controle preciso na vazão de gás utilizado.

Porém, nota-se que o material reteve um fluxo de calor acima de 400 °C.

#### 4.3.7. Adsorção de SO<sub>x</sub>

A Figura 32 mostra o ensaio de adsorção de SO<sub>x</sub> dos MCTRs e da matéria prima. Observa-se que todas as amostras não apresentam frente de adsorção; inicia-se a saturação desde o início até gradativamente atingir-se a saturação completa.

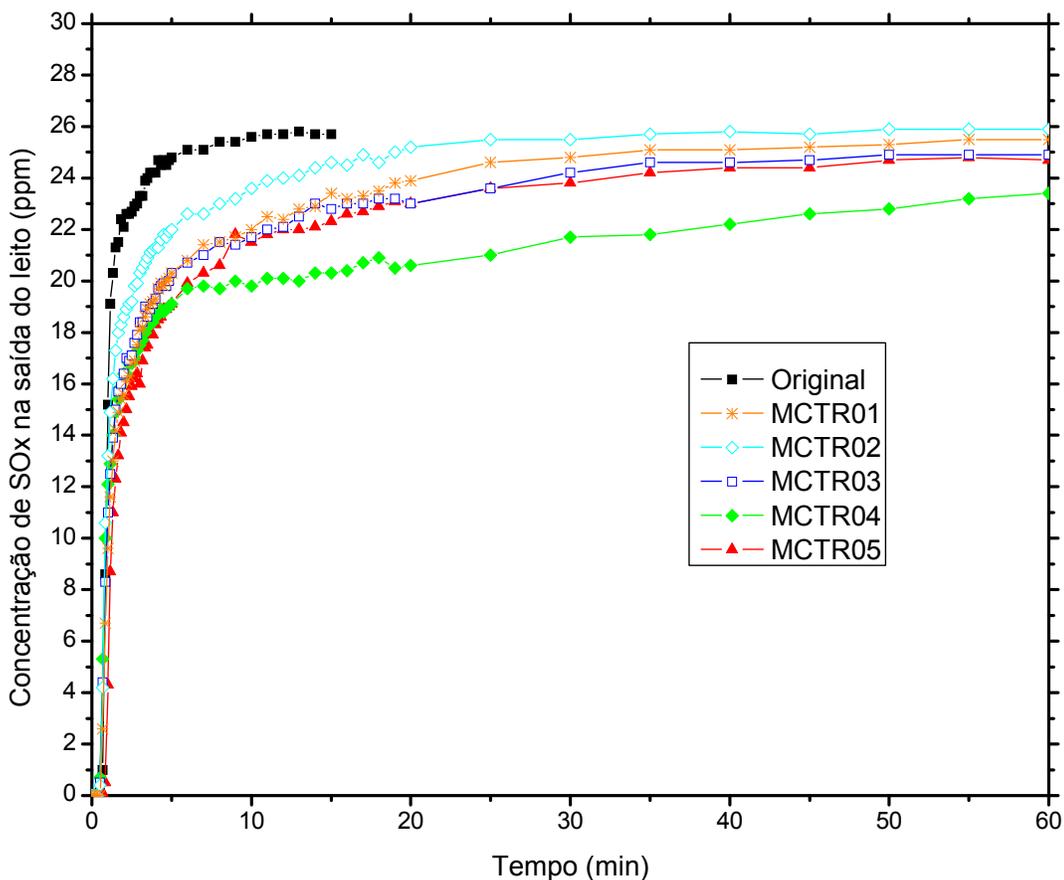


Figura 32. Gráficos de adsorção de SOx.

Observa-se na Figura 32 que a fibra sem tratamento não apresenta frente de adsorção; inicia a saturação gradativamente até atingir saturação completa em torno de 15 minutos.

As fibras estabilizadas também não apresentam frente de adsorção. Todas as amostras se comportam de forma semelhante, atingindo a saturação após 20 minutos.

Este comportamento se deve a estrutura compacta, com poucos poros desenvolvidos no processo de estabilização. Para obter uma quantidade maior de poros que possam tornar o material apto a adsorção, seria necessário uma

estabilização em temperaturas mais elevadas, porém isso afetaria o comportamento térmico e mecânico da fibra.

#### 4.4. Caracterização das Fibras Ativadas (FA).

##### 4.4.1. Massa específica real

A caracterização das FA's por picnometria a gás hélio, Tabela 6, mostra que a densidade real das amostras aumenta quando comparadas a matéria prima ( $1,19 \text{ g.cm}^{-3}$ ) e aos MCTR's. Isso se deve ao fato do aumento de carbono fixo na estrutura durante a ativação e a eliminação dos voláteis a alta temperatura.

Tabela 6. Massa específica real por Picnometria a gás Hélio.

<b>AMOSTRA</b>	<b>MÉDIA (g/cm<sup>3</sup>)</b>
A250-01At	1,71±0,01
A250-02At	1,69±0,01
A250-03At	1,70±0,01
A250-04At	1,72±0,01
A250-05At	1,72±0,01

##### 4.4.2. Rendimento das amostras no processo de ativação

Por se tratar de um processo térmico, a massa final obtida das amostras diminuiu devido a eliminação dos voláteis. A Tabela 7 apresenta os rendimentos obtidos durante esta etapa. Por se tratar de um processo a alta temperatura, a maioria dos componentes é eliminada na forma de voláteis permanecendo na estrutura grande quantidade de carbono.

Tabela 7. Rendimento das fibras ativadas.

<b>AMOSTRA</b>	<b><math>\eta</math> (%)</b>
<b>A250-01At</b>	52,71
<b>A250-02At</b>	52,30
<b>A250-03At</b>	47,95
<b>A250-04At</b>	51,83
<b>A250-05At</b>	50,99

#### 4.4.3. Índice de queima

Com o objetivo de otimizar o processo e, tendo em vista que os resultados do processo de ativação na Tabela 6 e na Tabela 7 que mostram que não houve diferença entre as várias amostras, então foi selecionada a amostra estabilizada sob taxa de 0,5 °C/min para uma nova série de ensaios de ativação física.

O índice de queima foi medido em relação a massa inicial dos tecidos de fibras PAN estabilizados colocados no porta amostra. Os resultados são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Índice de queima (%) das fibras ativadas.

<b>AMOSTRA</b>	<b>ÍNDICE DE QUEIMA (%)</b>	<b>AMOSTRA</b>	<b>ÍNDICE DE QUEIMA (%)</b>
AEA-80-1	42,45	AEA-120-1	51,86
AEA-80-2	45,83	AEA-120-2	57,86
AEA-80-3	63,83	AEA-120-3	67,87
AEA-80-4	69,23	AEA-120-4	78,64
AEA-80-5	70,90	AEA-120-5	80,45
AEA-80-6	69,64	AEA-120-6	82,65
AEA-80-7	72,14	AEA-120-7	84,46

A Figura 33 mostra, de outro modo, os resultados do índice de queima das amostras ativadas em função do tempo de ativação, para fluxos de CO<sub>2</sub> de 80 ml/min e 120 ml/min.

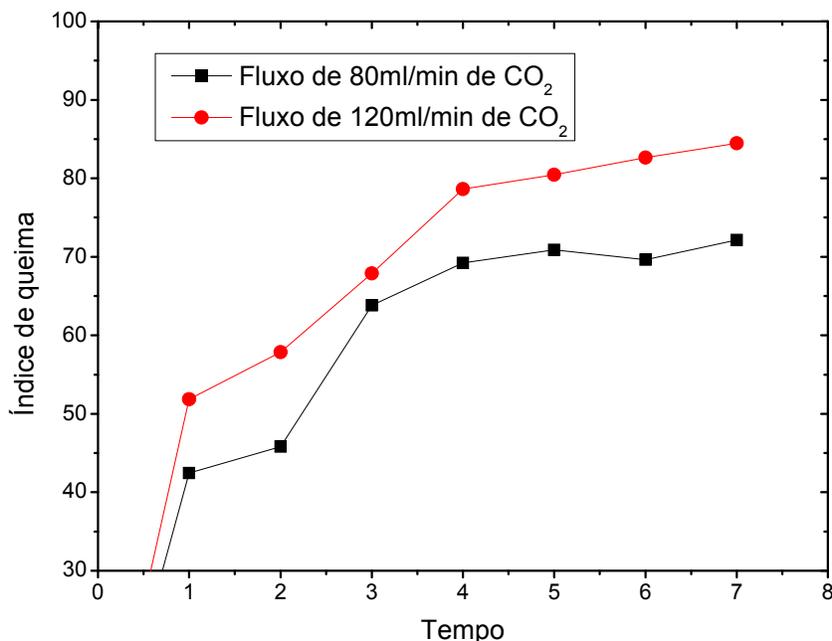


Figura 33. Índice de queima das fibras ativadas.

Observou-se que houve um elevado aumento do índice de queima entre tempos de tratamento de ativação por volta de 2 horas. Após este tempo, observa-se um aumento pouco acentuado do índice de queima durante as ativações, chegando-se a um patamar da faixa de 85 % de índice de queima, até o tempo de 7 horas.

Comparando-se as ativações observou-se uma diferença do índice de queima em torno de 12 % para as amostras com vazão de gás ativante de 80 ml/min e 120 ml/min.

#### 4.4.4. Área superficial específica

A Tabela 9 e a Figura 34 mostram os resultados das análises da estrutura porosa das amostras de tecidos de fibras PAN estabilizadas, que foram ativadas em diferentes fluxos de gás ativante (CO<sub>2</sub>) e em diversos intervalos de tempo.

Tabela 9. ASE, Rp e Vp das amostras estabilizadas

AMOSTRA	ASE (m <sup>2</sup> /g)	Rp (Å mm)	Vp (10 <sup>-3</sup> .cm <sup>3</sup> /g)
A250-05 est.	0,34	9,761	0,16
AEA-80-1	157,76	10,695	79,43
AEA-80-2	277,15	10,027	147,60
AEA-80-3	427,63	10,048	188,96
AEA-80-4	475,18	10,030	238,34
AEA-80-5	549,22	9,948	275,30
AEA-80-6	582,19	9,931	291,53
AEA-80-7	675,4	9,918	335,66
AEA-120-1	220,34	10,086	111,11
AEA-120-2	293,49	10,058	214,16
AEA-120-3	490,58	10,040	246,47
AEA-120-4	591,68	10,031	296,75
AEA-120-5	615,60	10,025	306,20
AEA-120-6	678,14	10,015	336,76
AEA-120-7	808,72	9,938	401,06

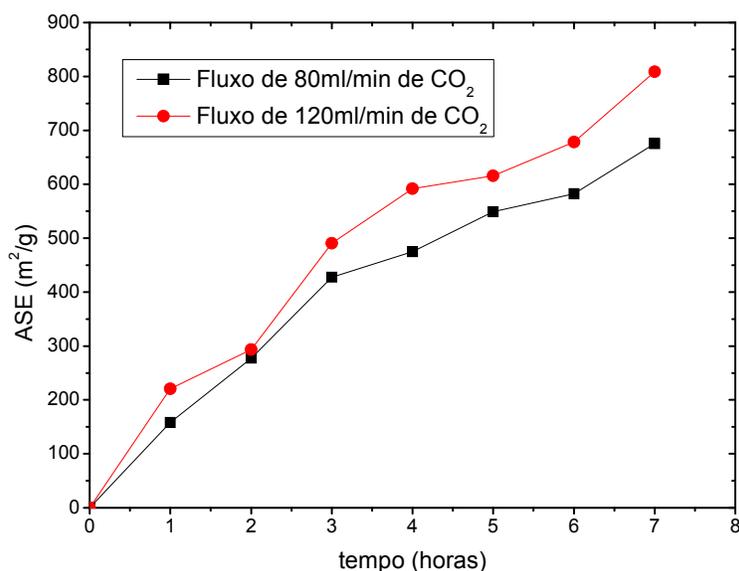


Figura 34. Evolução da ASE das amostras ativadas em função do fluxo de gás e do tempo de ativação

Para ativações realizadas com fluxo de 80 ml/min., observa-se um aumento acentuado da ASE atingindo 675 m<sup>2</sup>/g para tratamentos realizados até 7 horas. Para amostras tratadas sob o fluxo de 120 ml/min., observou-se também um aumento acentuado da ASE, obtendo-se uma ASE da ordem de 808 m<sup>2</sup>/g para o mesmo tempo de ativação de 7 horas.

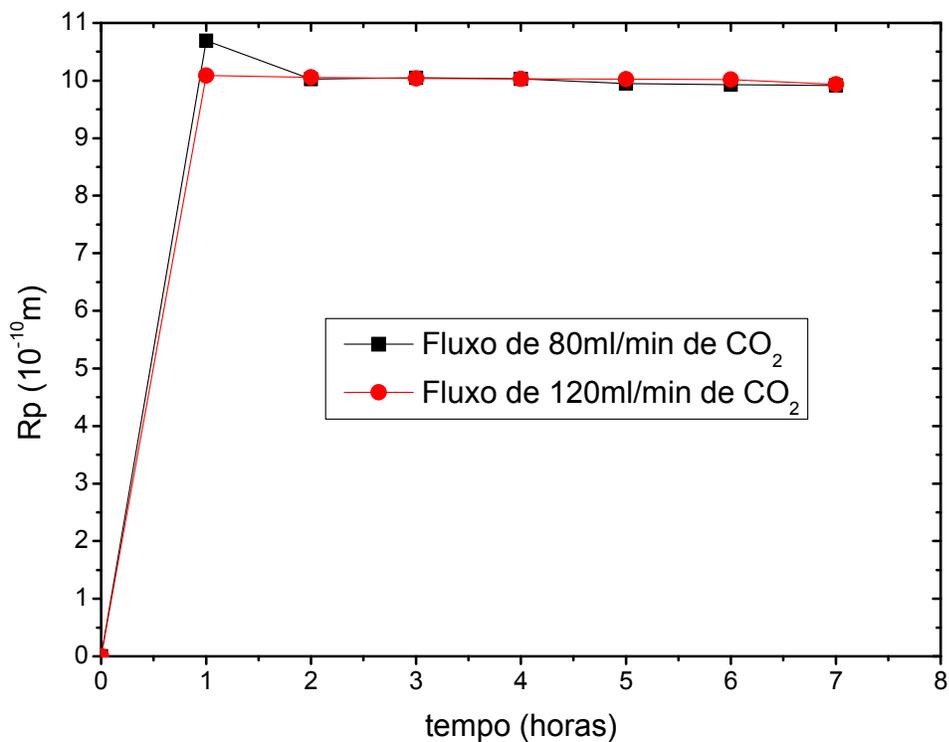


Figura 35. Evolução do Rp das amostras ativadas em função do fluxo de gás e do tempo de ativação

Pelo gráfico da figura 35, nota-se que o raio de poros permanece o mesmo independente do fluxo de CO<sub>2</sub> utilizado para a ativação. Isso indica que o tamanho de poro mantêm-se praticamente constante a partir de 7 horas de ativação, em torno de 10 Å.

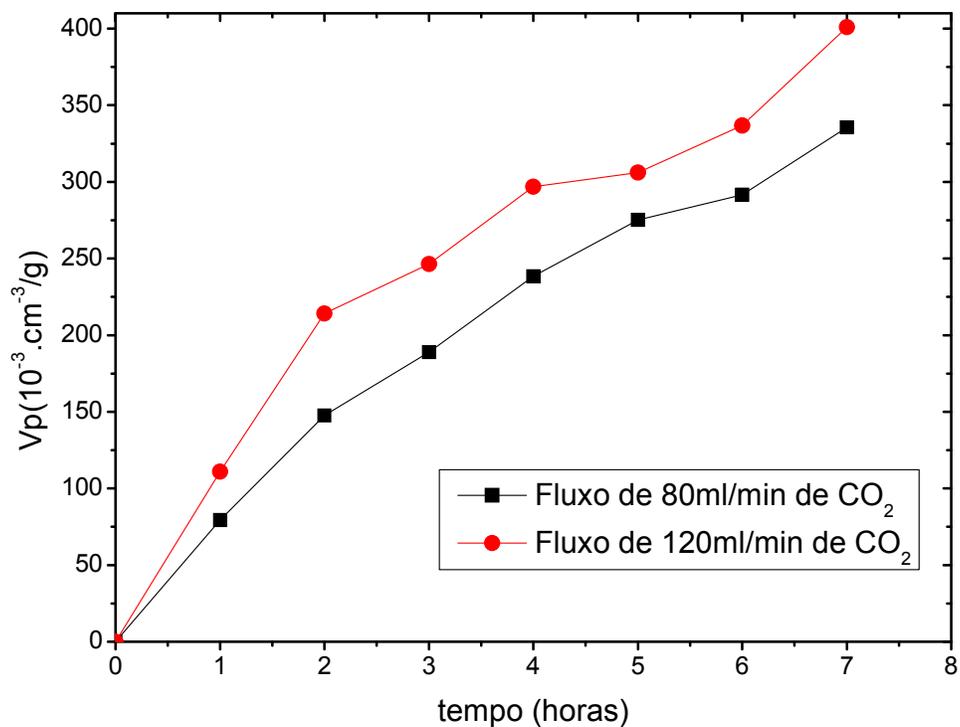


Figura 36. Evolução do Vp das amostras ativadas em função do fluxo de gás e do tempo de ativação

Ao ativar a fibra estabilizada com um fluxo de gás de ativação maior, durante um período de tempo maior, há um aumento significativo do volume de poros e conseqüentemente, uma maior área superficial específica, contudo, não há variação no raio dos poros, apenas um aumento do número de poros.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

Os ensaios realizados demonstraram que é possível produzir pelo processo proposto Materiais Carbonosos Termo-Resistivos a partir da termo-oxidação de tecidos de fibras de poliacrilonitrila que podem ser utilizados como revestimentos de caldeiras e isolantes térmicos. Sua ativação permite o uso na remoção de contaminantes por adsorção, dado o aumento da área superficial observada ( $0,34 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para até  $808,72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

A temperatura final do processo e a taxa de aquecimento são fatores determinantes para a produção de MCTR com notáveis propriedades. O uso de taxas muito elevadas causa a fragmentação da amostra; por outro lado, se a taxa de aquecimento for lenta, a estabilização pode requerer muitas horas.

Durante os ensaios de caracterização, todas as amostras de MCTR preparados apresentaram valores próximos para os parâmetros avaliados: massa específica, condutividade térmica e resistividade térmica. A densidade real dos MCTR's ficou acima de  $1,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , sendo a da PAN igual a  $1,19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Esse aumento se deve as reações de ciclização e desidrogenação que promovem a alteração e incorporação de oxigênio na estrutura do material. Durante essa etapa,

os voláteis como: CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O e HCN são eliminados, predominando átomos de carbono na estrutura. Essa perda de massa pôde ser observada nos ensaios de TGA.

A contração das fibras e a formação de uma estrutura aromática resultam num módulo de elasticidade maior que a observada na matéria prima aproximadamente 2 vezes maior. Além disso, o MCTR apresenta certa flexibilidade, tornando-o um material com maior facilidade de aplicação.

Os ensaios de resistência térmica e resistência ao contato direto com o fogo mostram que os MCTRs podem ser aplicados como isolantes térmicos. Apresentam valores de resistência térmica próxima dos valores de resistência térmica da lã de vidro, que é um material muito utilizado como revestimento. Além de não propagar chama, quando exposto a altas temperaturas, a fibra estabilizada resistiu ao contato com o fogo, cerca de 800 °C, durante aproximadamente 25 minutos antes de romper.

O MCTR, de acordo com os ensaios de adsorção, não apresenta características de materiais que possam ser utilizados com adsorventes. Mas ao ativar tais materiais, a estrutura microporosa tende a aumentar significativamente, sem perder as propriedades de matérias termo-resistivos. O aumento da densidade real se deve a carbonização da amostra a altas temperaturas para eliminação dos demais componentes na forma de voláteis predominando na estrutura a concentração de carbono.

As ativações dos tecidos de fibras PAN apresentaram resultados satisfatórios com relação ao aumento proporcional da área superficial e o tempo de ativação para cada amostra analisada. Um outro fator favorável foi a relação existente entre o aumento da área superficial com o volume de poros, ou seja, o pequeno aumento do volume de poros proporciona um aumento considerável à área superficial, levando em conta que os raios dos poros permanecem quase que inalterados, havendo apenas o aumento do numero de poros independente do tempo e do fluxo de ativação.

A maior área superficial atingida foi de 808,72 m<sup>2</sup>/g, raios de poros na

faixa de 10Å (microporos) e volume de poros de  $401,06 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ , para a amostra AEA-120-7 o que representa um material com boas condições para ser submetido a diversos processos de adsorção de poluentes gasosos.

## **CAPÍTULO VI**

### **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Otimizar o processo de estabilização térmica, melhorando as propriedades dos tecidos e minimizando o tempo de estabilização;
- Aprimorar a análise de área superficial específica (ASE) para amostras na forma de tecido;
- Caracterizar a fibra ativada através dos ensaios de tração mecânica, resistividade e condutividade térmica, adsorção de SO<sub>x</sub>, análise de voláteis e área superficial específica;
- Efetuar o balanço de energia para se ter conhecimento da viabilidade econômica do processo.

## CAPÍTULO VII

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKOVALI, G., GUNDOGAN, G., Studies on flame retardancy of polyacrylonitrile fiber treated by flame-retardant monomers in cold plasma, *Journal Applied Polymer Science*, 41, 2011-2019, 1990.

AKOVALI, G., TAKROURI, F., Studies on modification of some flammability characteristics by plasma. II. Polyester fabric, *Journal Applied Polymer Science*, 42, 2717-2725, 1991.

ASAKURA, R.; MORITA, M.; MARUYAMA, K.; HATORI, H.; YAMADA, Y. Preparation of fibrous activated carbons from wood fiber. *Journal of Materials Science*, 39, 201– 206, 2004.

BACON, R.; in **Chemistry and Physics of Carbon**. New York: Marcel Dekker Inc., 9, 1974.

BACON, R.; ROSES, T.N.; **High performance polymers, their origin and development**. New York: Elsevier, 1986.

BASHIR, Z., A critical review of the stabilization of polyacrylonitrile, *Carbon*, 29, 1081-1090, 1990.

BARTON, S. S.; KORESH, J. E. Development of pore structure in carbon cloth by HNO<sub>3</sub> activation. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 79, 1173–1181, 1983.

BREITENBACH, J. O.; PEIXOTO, M. T.; SOARES, M. F. Extração de BTEX de águas naturais por adsorção em fibra de sílica recoberta com carbowax-divinilbenzeno. *Anais do 6º Encontro Brasileiro sobre adsorção*. 13-16 de Agosto de 2006. Maringá-Pr.

BURLANT, W.J.; PARSONS, J.L., Pyrolysis of polyacrylonitrile. *Journal of Polymer Science*, 22, 249 - 256, 1956.

CHEN, S.; ZENG, H. Improvement of the reduction capacity of activated carbon fiber. *Carbon*, 41, 1265–1271, 2003.

CONWAY, B. E.; AYRANCI, G.; AYRANCI, E. Molecular structure effects in the adsorption behavior of some aromatic heterocyclic compounds at high-area carbon cloth in relation to waste-water purification, *Z. Phys. Chem.*, 217, 315–331, 2003.

DAS, D.; GAUR, V.; VERMA, N. Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber. *Carbon*, 42, 2949–2962, 2004.

DEL'ARCO, A.P. **Análise e desenvolvimento do processo de obtenção de fibras de carbono a partir da estabilização termo oxidativa das fibras de poliacrilonitrila**. 1997. Tese de doutorado em Engenharia Química – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

DONNET, J.B., BAHL, O.P. **Encyclopedia of physical science and technology**. Academic Press, 1987, 2, 515 - 529.

DONNET, J.B., BANSAL, R.C. **Carbon fibers**. New York: Marcel Dekker Inc., 1990.

DONNET, J.B.; WANG, T.K.; PENG, J.C.M. **Carbon fibers**. New York: Marcel Dekker Inc., 1998.

FLAMBARD, X.; BOURBIGOT, S.; KOZLOWSKI, R.; MURYCZEK, M.; MIELENIK, B.; FERREIRA, M.; VERMEULEN, B.; POUTCH, F., Progress in safety, flame retardant textiles and flexible fire barriers for seats in transportation, *Polymer degradation and stability*, 88, 98-105, 2005.

FITZER, E., MULLER, D.J., The influence of oxygen on the chemical reactions during stabilization of PAN as carbon fiber precursor; *Carbon*, 13, 63-69, 1975.

GAO, L.; PRICE, D.; MILNES, G.J.; ELING, B.; LINDSAY, C. I., McGRIL, P. T., Laser pyrolysis of polymers and its relation to polymer fire behaviour, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40, 217-231, 1997.

GOODHEW,P.J.; CLARKE,A.J.; BAILEY,J.E., A review of the fabrication and properties of carbon fibres. *Material Science and Engineering*, 17, 3-30, 1975.

GRASSIE, N.; MCGUCHAN, R., Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers – I. Thermal analysis of polyacrylonitrile. *European polymer journal*, 6, 1277-1291, 1970.

GREGG,S.J., SING,K.S.W. **Adsorption, Surface and Porosity**, 1982. Acad. Press, London.

GUO, J.; LUA, A. C. **Journal of Colloid and Interface Science**, 251, 242–247, 2002.

GUPTA, A.; HARRISON, I.R., New aspects in the oxidative stabilization of PAN – Based carbon fibers, *Carbon*, 34, 1445-1450, 1996.

HENRICI-OLIVÉ; G.; OLIVÉ, S.; Properties of polyacrylonitrile and model substances. **Advances in Polimers Science**, New York, 32, 123, 1980.

HORROCKS, A.R., Developments in flame retardants for heat and fire resistant textiles—the role of char formation and intumescence, **Polymer degradation and stability**, 54, 143-154, 1996.

HORROCKS, A.R.; KANDOLA, B.K.; DAVIES, P.J.; ZHANG, S.; PADBURY, S.A., Developments in flame retardant textiles – a review, *Polymer degradation and stability*, 88, 3-12, 2005.

HORROCKS, A.R.; PRICE, D.; TUNC, M., Advances in fire retardant materials, *Textile Progress*, 18, 1-3, 1989.

HOCHART, F.; DE JAEGER, R., Application of a cold plasma process for polymerization and copolymerization of fluorinated and hydrogenated (meth)acrylates, *Polymer*, 41, 3159-3165, 2000.

JANKOSWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMMA, J. **Active Carbon**. New York: Ellis Horwood Limited, 1991

LE CLOIREC, P.; BRASQUET, C.; SUBRENAT, E. Adsorption onto Fibrous Activated Carbon: Applications to Water Treatment. *Energy & Fuels*, 11, 331-336, 1997.

METCALF, J. E.; KAWAHATA, M.; WALKER, P. L.; *Fuel*, 42, 233-240, 1963.

MOCHIDA, I.; KORAI, Y.; SHIRAHAMA, M.; KAWANO, S.; HADA, T.; SEO, Y.; YOSHIKAWA; A. *Carbon*, 38, 227-239, 2000.

MOURITZ, A.P.; NATHYS, Z.; GIBSON, A.G.; Heat release of polymer composites in fire. *Composites*; 37, 1040-1054, 2006.

MUKESH, ; JAIN, K.; ABHIRAMAN, A.S., Conversion of Acrylonitrile based precursor fibers to carbon fibers, *Journal of Materials Science*, 287-300, 1987.

NEVERS, N. **Air pollution control engineering**. Singapore: McGraw-Hill; 2000.

PEEBLES, L.H. **Carbon fibers: formation, structure and properties**, Florida: CRC Press, 1994.

RAHAMAN, M.S.A., ISMAIL, A.F., MUSTAFA, A., A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber, *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1421-1432, 2007.

RODRIGUES, A.E. DIAS, M.M. **Processos de Adsorção em Leito Fixo**, Cap.1. Adsorbentes em la solucion de algunos problemas ambientales. Editora CYTED, 2004.

REINOSO, R.F.; PASTOR, A.C.; MARSH, H.; MARTÍNEZ, A.M.; **Carbon**, 2000, vol. 38, pp. 379–395.

ROSA, A.M.A., **Modelagem e simulação da etapa de estabilização termo-oxidativa de fibras de poliacrilonitrila (PAN) precursoras na fabricação de fibras de carbono**. 1999. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

SMISEK, M.; CERNY, S; **Active Carbon**, 1970, Amsterdam, Elsevier.

SUYADAL, Y.; EROL, M.; OGUZ, H. Deactivation model for the adsorption of trichloroethylene vapor on an activated carbon bed. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 724–730, 2000.

TSAFACK, M.J.; LEVALOIS-GRUTZMACHER, J., Plasma-induced graft-polymerization of flame retardant monomers onto PAN fabrics, *Surface and coating technology*, 200, 3503-3510, 2006.

XIU, G-H.; LI, P. Prediction of breakthrough curves for adsorption of lead (II) on activated carbon fibers in a fixed bed. *Carbon*, 38, 975–981, 2000.

WALKER, W. **Chemistry and Physics of Carbon.**, Marcel Dekker NY, 1968

WARNER, S. B.; PEEBLES, L. H.; UHLMANN, D. R., Oxidative stabilization of acrylic fibres. *Journal of Material Science*, Netherlands, 14, 556-564, 1979.