



Fabiana Rodrigues Vieira Louvem

**Caracterização reológica de piches de petróleo
precursores de fibras de carbono**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes
Co-orientador: Carlos Henrique Monteiro de Castro Dutra

Rio de Janeiro
Março de 2014



Fabiana Rodrigues Vieira Louvem

**Caracterização reológica de piches de petróleo
precursores de fibras de carbono**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio.
Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes

Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica - PUC-Rio

Carlos Henrique Monteiro de Castro Dutra

Co-orientador

Centro Tecnológico do Exército

Prof.^a Mônica Feijó Naccache

Departamento de Engenharia Mecânica - PUC-Rio

Luiz Depine de Castro

Centro Tecnológico do Exército

Prof. José Eugênio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 31 de março de 2014

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Fabiana Rodrigues Vieira Louvem

Graduou-se em Química na Universidade do Grande Rio em 2009. Trabalha como Pesquisadora na área de reologia e no desenvolvimento de fibras de carbono no Centro Tecnológico do Exército.

Ficha Catalográfica

Louvem, Fabiana Rodrigues Vieira

Caracterização reológica de piches de petróleo precursores de fibras de carbono / Fabiana Rodrigues Vieira Louvem; orientadores: Paulo Roberto de Souza Mendes, Carlos Henrique Monteiro de Castro Dutra. – 2014.

135 f.: il. (color); 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2014.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia mecânica – Teses. 2. Reologia. 3. Piche de petróleo. 4. Fibra de carbono. I. Mendes, Paulo Roberto de Souza. II. Dutra, Carlos Henrique Monteiro de Castro. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. IV. Título.

CDD: 621

Agradecimentos

Ao Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes, pelo apoio, orientação, incentivo e amizade.

Ao Dr. Carlos Henrique Monteiro de Castro Dutra, pelo incentivo, confiança, orientação e amizade.

Ao Dr. Luiz Depine de Castro, pelos ensinamentos, confiança, apoio, incentivo e amizade.

Ao Centro Tecnológico do Exército, por disponibilizar seus laboratórios e pelo incentivo à pesquisa.

À Petrobras, pelo fornecimento de matéria-prima e pelo apoio financeiro.

À PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

A todos os pesquisadores do NCDTC, em especial à Maria Helena, Fernanda e Ana Paula, pelo incentivo, apoio e amizade.

A todos os técnicos e demais colegas do NCDTC, em especial ao Helder, Maria e Costa, pelo apoio técnico, colaboração e amizade.

Ao meu marido, Otavio Louvem, pelo carinho, amor e companheirismo. Agradeço pela parceria na confecção dos gráficos e pela compreensão durante os fins de semana e feriados que foram dedicados a esta dissertação.

Ao meu irmão, pelo amor e amizade. Agradeço em especial à minha mãe, pelo apoio, amizade e amor incondicionais e por me fortalecer para nunca desistir e terminar esta árdua tarefa.

Resumo

Louvem, Fabiana Rodrigues Vieira; Souza Mendes, Paulo Roberto de; Dutra, Carlos Henrique Monteiro de Castro. **Caracterização reológica de piches de petróleo precursores de fibras de carbono**. Rio de Janeiro, 2014. 135p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

As propriedades reológicas dos piches de petróleo têm grande importância no processamento e nas propriedades finais das fibras de carbono, além de auxiliar na seleção da matéria-prima. No presente trabalho, uma série de piches de petróleo com teores crescentes de anisotropia foi produzida a partir de óleo decantado proveniente do processo de craqueamento catalítico do petróleo, com o objetivo de se investigar as propriedades reológicas destes materiais, para melhor aplicá-las na produção de fibras de carbono. Um dos piches produzidos foi centrifugado em alta temperatura com o objetivo de estudar as propriedades reológicas das suas fases isotrópica e anisotrópica. Os teores e texturas das anisotropias obtidas foram analisados, respectivamente, por centrifugação em alta temperatura e por microscopia ótica com luz polarizada. Os tamanhos moleculares dos piches de petróleo foram medidos utilizando-se a técnica de Espectrometria de Massas com Ionização e Dessorção a Laser Assistida por Matriz e Análise de Íons por Tempo de Voo (MALDI-TOF-MS). Os piches analisados apresentaram uma natureza oligomérica, e massas moleculares de até 1500 Da foram detectadas. A caracterização reológica mostrou o comportamento viscoplástico dos piches e as curvas de escoamento medidas foram ajustadas utilizando a função viscosidade de Herschel-Bulkley. As análises reológicas também mostraram o aumento da elasticidade dos piches com o progresso do tratamento térmico e o surgimento do comportamento tixotrópico. As técnicas de análise utilizadas neste trabalho se mostraram eficientes para o estudo e caracterização de piches de petróleo precursores de fibras de carbono.

Palavras-chave

Reologia; Piche de petróleo; Fibra de carbono.

Abstract

Louvem, Fabiana Rodrigues Vieira; Souza Mendes, Paulo Roberto de (Advisor); Dutra, Carlos Henrique Monteiro de Castro (Co-advisor).

Rheological characterization of petroleum pitches precursors of carbon fibers. Rio de Janeiro, 2014. 135p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Rheological properties of petroleum pitches are of major importance not only in the processing and final properties of carbon fibers, but they also helps in the selection of the raw material. In this work, a series of petroleum pitches with increasing contents of anisotropy was produced from decanted oil obtained from catalytic cracking process of petroleum, with the objective of investigate the rheological properties of these materials and its application on carbon fibers production. One of the produced pitches was centrifuged at high temperature with the objective of study the rheological properties of isotropic and anisotropic phases. The contents and textures of the obtained anisotropy were respectively analyzed by centrifugation at high temperature and by optical microscopy with polarized light. The molecular sizes of petroleum pitches were measured using the technique MALDI-TOF-MS (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry). The analyzed petroleum pitches exhibited an oligomeric nature and molecular masses up to 1500 Da were detected. Rheological characterization showed viscoplastic behavior of pitches and the measured flow curves were fitted using the Herschel-Bulkley viscosity function. Rheological analysis also showed the increasing of pitches elasticity with the progress of the heat treatment and the appearance of thixotropic behavior. The analytical techniques used in this work proved its efficiency on the study and characterization of petroleum pitches as carbon fibers precursors.

Keywords

Rheology; Petroleum pitch; Carbon fiber.

Sumário

1 Introdução	16
1.1. Objetivos	19
2 Revisão Bibliográfica	20
2.1. Materiais de carbono	20
2.2. Piches	24
2.2.1. Caracterização dos piches	29
2.3. Reologia	31
2.3.1. Reologia de piches	37
3 Materiais e métodos	61
3.1. Produção dos piches	61
3.2. Caracterização química e físico-química dos piches	61
3.2.1. Teor de insolúveis em tolueno (IT)	61
3.2.2. Teor de insolúveis em n-metil-pirrolidona (INMP) e em quinolina (IQ)	62
3.2.3. Valor de coqueificação (VC)	62
3.2.4. Teor de anisotropia por centrifugação em alta temperatura	62
3.2.5. Microscopia ótica com luz polarizada (MOLP)	64
3.2.6. Análise elementar (CHNS)	64
3.2.7. Espectrometria de massas com ionização/dessorção a laser e detector de tempo de voo (MALDI-TOF-MS)	64
3.3. Caracterização reológica dos piches	65
3.3.1. Curvas de viscosidade em função da temperatura	65
3.3.2. Curvas de escoamento	66
3.3.3. Testes de <i>strain sweep</i>	66
3.3.4. Testes de <i>frequency sweep</i>	66
3.3.5. Testes de <i>creep-recovery</i>	67
3.3.6. Testes de <i>step change</i>	67
4 Resultados e discussão	68
4.1. Análises físico-químicas	68
4.2. Microscopia ótica com luz polarizada (MOLP)	70

4.3. Análise elementar (CHNS)	74
4.4. Espectrometria de massas com ionização/dessorção a laser e detector de tempo de voo (MALDI-TOF-MS)	76
4.5. Caracterização reológica dos piches	81
4.5.1. Curvas de viscosidade em função da temperatura	81
4.5.2. Curvas de escoamento	86
4.5.3. <i>Strain Sweep</i>	103
4.5.4. <i>Frequency Sweep</i>	108
4.5.5. <i>Creep-recovery</i>	113
4.5.6. <i>Step Change</i>	118
 5 Conclusões	 124
5.1. Recomendações para trabalhos futuros	128
 Referências bibliográficas	 129

Lista de figuras

Figura 1 - Aplicações de materiais de carbono na indústria automobilística – discos de freios, rodas, carrocerias monobloco (maior desempenho e durabilidade).	17
Figura 2 - Aplicações de materiais de carbono na indústria esportiva – palmilha para prótese, capacete, caiaque e taco de golf (desenho e ergonomia).	17
Figura 3 - Aplicações de materiais de carbono na indústria petrolífera – <i>tendons</i> e <i>risers</i> em fibra de carbono (acima, à esquerda, e, ao meio, a fotografia do corte transversal), em substituição ao aço, para fixação de plataformas e prospecção, respectivamente, em grandes profundidades. Acima, à direita, vista submarina.	18
Figura 4 – Modelos de estruturas de materiais de carbono [12]	20
Figura 5 – Modelo de processo de carbonização/grafitização [12]	21
Figura 6 – Estrutura da grafite – célula unitária hexagonal [12]	21
Figura 7 - Representação das camadas de material carbonáceo em fibras de carbono [13].	22
Figura 8 – Representação esquemática da região de LMO bem como de BSU's [14].	23
Figura 9 - A: Representação esquemática do arranjo paralelo das moléculas poliaromáticas nas esferas de mesofase de Brooks e Taylor. B: a) Esferas de mesofase isoladas no meio isotrópico fluido; b) Coalescência da mesofase; c) Estrutura do semi-coque após inversão de fases e ressolidificação [16].	24
Figura 10 – Etapas do processo de produção de piches de alta qualidade (piches mesofásicos) precursores de materiais de carbono de alto desempenho	25
Figura 11 - Desenvolvimento da mesofase durante tratamento térmico a 400°C de um piche de petróleo, observado por microscopia ótica de luz polarizada. (a) 2h, (b) 6h, (c) 12h, (d) 20h [18].	26
Figura 12 - Modelo da mesofase de menor energia superficial [12]	27
Figura 13 - Modelo do arranjo das moléculas nas esferas de mesofase [26]	27
Figura 14 - Arranjos da BSU dentro da LMO. (a) Ocorrência da LMO e	

estabilização (fim da carbonização primária). (b, c) Carbonização secundária [27].	28
Figura 15 - Desenho esquemático da solubilização dos piches em diferentes solventes orgânicos [22].	30
Figura 16 – Curvas de escoamento de diferentes tipos de fluidos	32
Figura 17 – Representação esquemática do teste <i>Step Change</i>	33
Figura 18 - Representação do modelo de Maxwell por um modelo mecânico de mola e amortecedor ligados em série [45]	35
Figura 19 – Teste oscilatório de um termoplástico fundido [43]	37
Figura 20 – Teste de creep-recovery do piche PPB 035 [50]	38
Figura 21 – Teste de frequency sweep do piche PPB 035 [50]	38
Figura 22- Curva de viscosidade do piche aquecido entre 200 e 450°C. Análise realizada a 3°C/min (círculos fechados) e 0,5°C/min (círculos abertos) [9].	39
Figura 23 – Relação entre viscosidade e tempo de aquecimento do piche (a) 390°C e (b) 450°C [9].	39
Figura 24 – Curvas de viscosidade do piche AR em função da taxa de cisalhamento e da temperatura [52].	40
Figura 25 – Curvas de viscosidade do piche ME-AR em função da taxa de cisalhamento e da temperatura [52].	41
Figura 26 – Curvas de viscosidade do piche SCE em função da taxa de cisalhamento e da temperatura [52].	41
Figura 27 - Curvas de viscosidade dos piches A-240 (a) e ARA-24 (b) em função da taxa de cisalhamento [54].	42
Figura 28 – Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de piche mesofásico de alcatrão [13]	43
Figura 29 – Textura de domínio do piche mesofásico cisalhado a $0,2 \text{ s}^{-1}$ [13].	43
Figura 30 – Textura de domínio do piche mesofásico cisalhado a $0,5 \text{ s}^{-1}$ [13].	44
Figura 31 – Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da temperatura do piche AR-HP [55].	44
Figura 32 - Microestrutura das amostras do piche AR-HP solidificadas após o cisalhamento (a) e com 1000 s em repouso após o cisalhamento (b) [55].	45
Figura 33 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos piches anisotrópicos [47].	47
Figura 34 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos piches isotrópicos [47].	47
Figura 35 - Curvas de viscosidade de (a) C1 e C1iso a 165°C e (b) C2 e	

C2iso a 200°C em função da taxa de cisalhamento [47].	48
Figura 36 – Piche mesofásico após aquecimento a 420°C e cisalhamento (a) e piche mesofásico reaquecido a 300°C por 3,5 hs após o cisalhamento (b) [56].	49
Figura 37 – Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da temperatura dos piches isotrópicos. ○, piche NO(4); ●, piche NO(5); △, piche NO(6) [58].	51
Figura 38 – Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da temperatura dos piches mesofásicos. (a) ○, piche NO(7); ●, piche NO(8). (b) □, piche NO(9); ■, piche NO(10) [58].	52
Figura 39 – Curvas de escoamento dos piches isotrópicos. ○, ●, piche NO(4); △, ▲, piche NO(5); □, ■, piche NO(6) [58].	53
Figura 40 – Curvas de escoamento dos piches mesofásicos. (a) ○, ●, piche NO(7); □, ■, piche NO(8). (b) △, ▲, piche NO(9); ▽, ▼, piche NO(10) [58].	53
Figura 41 - Curvas de G' , G'' , viscosidade dinâmica (η') e ângulo de fase (δ) para os piches A-240 a 120°C (a), MP- A a 310°C (b), MP- B a 340°C (c) e MP – C a 360°C (d) [7].	55
Figura 42 - Módulos G' e G'' para medidas obtidas a 101 rad/s para o piche A-240 [61].	56
Figura 43 – Efeito do pré-condicionamento no módulo dinâmico do piche AR-HP: (a) Módulo de perda, G'' , (b) Módulo de armazenamento, G' [62].	57
Figura 44 – Microestrutura das amostras do piche AR-HP. (a) Amostra sem pré-cisalhamento, (b) Amostra pré-cisalhada a $1s^{-1}$, (c) Amostra pré-cisalhada a $10s^{-1}$, (d) Amostra que sofreu pré-oscilação a 300 rad/s [62].	58
Figura 45 – Micrografia da seção transversal do piche AR-HP no capilar de uma matriz [63].	59
Figura 46 - Alinhamento da mesofase durante a fiação [64].	59
Figura 47 – Representação esquemática do processo de fiação para a produção de fibras de carbono a partir de piche mesofásico [64].	60
Figura 48 – Principais microestruturas encontradas em fibras obtidas a partir de piches mesofásicos [64].	60
Figura 49 – Esquema demonstrativo das etapas do ensaio de determinação do teor de anisotropia por centrifugação em alta temperatura	63
Figura 50 – Gráfico do aumento do teor de anisotropia e dos teores de insolúveis dos piches com o tratamento térmico	69
Figura 51 – Gráfico do aumento do valor de coqueificação dos piches com o teor de anisotropia	69

Figura 52 – Fotografia de microscopia ótica com luz polarizada do piche PPC 1	71
Figura 53 – Fotografia de microscopia ótica com luz polarizada do piche PPC 2	71
Figura 54 – Fotografia de microscopia ótica com luz polarizada do piche PPC 3	72
Figura 55 – Fotografia de microscopia ótica com luz polarizada do piche PPC 4	72
Figura 56 – Fotografia de microscopia ótica com luz polarizada do piche PPC 5	73
Figura 57 – Fotografias de microscopia ótica com luz polarizada dos piches PPC 4 ISO e PPC 4 ANISO	73
Figura 58 – Gráfico do aumento da razão C/H dos piches com o tratamento térmico	75
Figura 59 – Espectros de MALDI-TOF-MS das amostras de piche	76
Figura 60 – Ampliação da região de 200-500 Da dos espectros de MALDI-TOF-MS das amostras de piche	78
Figura 61 – Gráfico da evolução dos três primeiros grupos oligoméricos em função do teor de anisotropia dos piches	78
Figura 62 – Gráfico da evolução das massas moleculares médias com o tratamento térmico	80
Figura 63 – Espectros de MALDI-TOF-MS das fases isotrópica e anisotrópica do piche PPC 4	81
Figura 64 – Curva de viscosidade em função da temperatura do piche PPC 1	82
Figura 65 – Curva de viscosidade em função da temperatura do piche PPC 2	82
Figura 66 – Curva de viscosidade em função da temperatura do piche PPC 3	83
Figura 67 – Curva de viscosidade em função da temperatura do piche PPC 4	83
Figura 68 – Curva de viscosidade em função da temperatura do piche PPC 5	84
Figura 69 – Gráfico da evolução dos pontos de amolecimento com o tratamento térmico	85
Figura 70 – Curva de viscosidade em função da temperatura do piche PPC 4 ISO	85

Figura 71 – Curva de viscosidade em função da temperatura do piche PPC 4 ANISO	86
Figura 72 – Determinação do regime permanente para o piche PPC 1	87
Figura 73 – Determinação do regime permanente para o piche PPC 2	87
Figura 74 – Determinação do regime permanente para o piche PPC 3	88
Figura 75 – Determinação do regime permanente para o piche PPC 4	88
Figura 76 – Determinação do regime permanente para o piche PPC 5	89
Figura 77 – Determinação do regime permanente para o piche PPC 4 ISO	90
Figura 78 – Determinação do regime permanente para o piche PPC 4 ANISO	90
Figura 79 – Curva de escoamento do piche PPC 1	91
Figura 80 – Curva de escoamento do piche PPC 2	92
Figura 81 – Curva de escoamento do piche PPC 3	92
Figura 82 – Curva de escoamento do piche PPC 4	93
Figura 83 – Curva de escoamento do piche PPC 5	94
Figura 84 – Curvas de escoamento dos piches PPC 1 ao PPC 5	95
Figura 85 – Curva de escoamento do piche PPC 4 ISO	95
Figura 86 – Curva de escoamento do piche PPC 4 ANISO	96
Figura 87 – Curvas de escoamento dos piches PPC 1 e PPC 4 ISO	96
Figura 88 – Curvas de escoamento dos piches PPC 5 e PPC 4 ANISO	97
Figura 89 – Determinação dos parâmetros reológicos do piche PPC 1	98
Figura 90 – Determinação dos parâmetros reológicos do piche PPC 2	98
Figura 91 – Determinação dos parâmetros reológicos do piche PPC 3	99
Figura 92 – Determinação dos parâmetros reológicos do piche PPC 4	99
Figura 93 – Determinação dos parâmetros reológicos do piche PPC 5	100
Figura 94 – Gráfico da variação dos valores de tensão limite de escoamento e do índice de consistência com o tratamento térmico	101
Figura 95 – Gráfico da variação do índice de comportamento com o tratamento térmico	101
Figura 96 – Determinação dos parâmetros reológicos do piche PPC 4 ISO	102
Figura 97 – Determinação dos parâmetros reológicos do piche PPC 4 ANISO	103
Figura 98 – Teste de <i>strain sweep</i> do piche PPC 1	104
Figura 99 – Teste de <i>strain sweep</i> do piche PPC 2	104
Figura 100 – Teste de <i>strain sweep</i> do piche PPC 3	105

Figura 101 – Teste de <i>strain sweep</i> do piche PPC 4	105
Figura 102 – Teste de <i>strain sweep</i> do piche PPC 5	106
Figura 103 – Teste de <i>strain sweep</i> do piche PPC 4 ISO	107
Figura 104 – Teste de <i>strain sweep</i> do piche PPC 4 ANISO	108
Figura 105 – Teste de <i>frequency sweep</i> do piche PPC 1	109
Figura 106 – Teste de <i>frequency sweep</i> do piche PPC 2	109
Figura 107 – Teste de <i>frequency sweep</i> do piche PPC 3	110
Figura 108 – Teste de <i>frequency sweep</i> do piche PPC 4	110
Figura 109 – Teste de <i>frequency sweep</i> do piche PPC 5	111
Figura 110 – Curvas da viscosidade complexa em função da frequência dos piches	112
Figura 111 – Teste de <i>frequency sweep</i> do piche PPC 4 ISO	112
Figura 112 – Teste de <i>frequency sweep</i> do piche PPC 4 ANISO	113
Figura 113 – Teste de <i>creep-recovery</i> do piche PPC 1	114
Figura 114 – Teste de <i>creep-recovery</i> do piche PPC 2	114
Figura 115 – Teste de <i>creep-recovery</i> do piche PPC 3	115
Figura 116 – Teste de <i>creep-recovery</i> do piche PPC 4	115
Figura 117 – Teste de <i>creep-recovery</i> do piche PPC 5	116
Figura 118 – Gráfico da recuperação elástica com o aumento do tratamento térmico	116
Figura 119 – Teste de <i>creep-recovery</i> do piche PPC 4 ISO	117
Figura 120 – Teste de <i>creep-recovery</i> do piche PPC 4 ANISO	117
Figura 121 – Representação esquemática do teste de <i>step change</i>	118
Figura 122 – Condições utilizadas para os testes de <i>step change</i> dos piches	119
Figura 123 – Teste de <i>step change</i> do piche PPC 1	119
Figura 124 – Teste de <i>step change</i> do piche PPC 2	120
Figura 125 – Teste de <i>step change</i> do piche PPC 3	120
Figura 126 – Teste de <i>step change</i> do piche PPC 4	121
Figura 127 – Teste de <i>step change</i> do piche PPC 5	121
Figura 128 – Teste de <i>step change</i> do piche PPC 4 ISO	123
Figura 129 – Teste de <i>step change</i> do piche PPC 4 ANISO	123

Lista de tabelas

Tabela 1 - Caracterização dos piches de Blanco [47].	46
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas das amostras de piche.	68
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas das fases isotrópica e anisotrópica do piche PPC 4	70
Tabela 4 – Teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio e razão atômica C/H das amostras de piche	74
Tabela 5 – Teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio e razão atômica C/H das fases isotrópica e anisotrópica do piche PPC 4	75
Tabela 6 - Valores de massas moleculares médias e dispersividades para os piches	80
Tabela 7 – Parâmetros reológicos das amostras de piche.	100
Tabela 8 – Valores de G' , G'' e $ \eta^* $ obtidos nos testes de <i>strain sweep</i> dos piches.	107