

2 Revisão Bibliográfica

2.1. Materiais de carbono

Oberlin mostrou que os materiais de carbono são, inicialmente, feitos de “tijolos” elementares de carbono, arranjados diferentemente em relação uns aos outros [11]. Esses “tijolos” elementares (também conhecidos como “*clusters*”) já eram reconhecidos como a unidade básica do carbono naquela época e já se sabia, também, que sua orientação determinaria se uma fonte de carbono seria capaz de produzir, ou não, um material grafitizável de alta qualidade (Figura 4), através de um aquecimento até 3000°C (Figura 5). Entretanto, devido, principalmente, à similaridade da estrutura da grafite (Figura 6) com um cristal, esses “tijolos” elementares ficaram bem conhecidos na literatura, durante um longo tempo, como “cristalitos”.

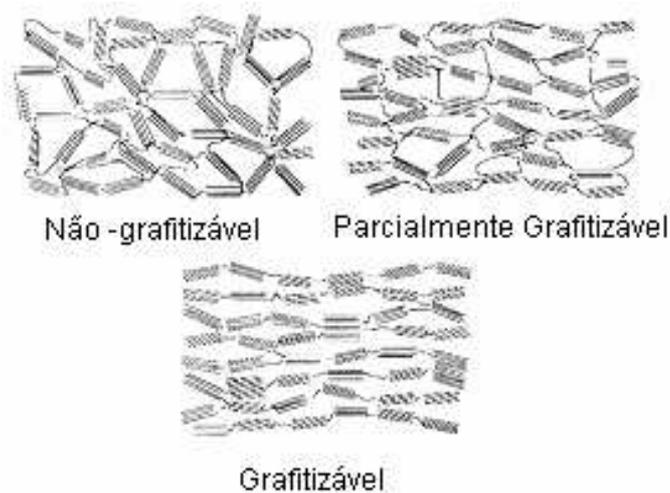


Figura 4 – Modelos de estruturas de materiais de carbono [12]

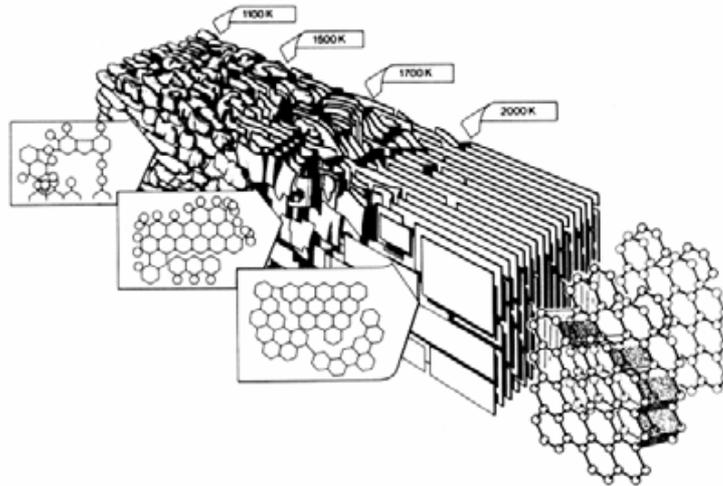


Figura 5 – Modelo de processo de carbonização/grafitização [12]

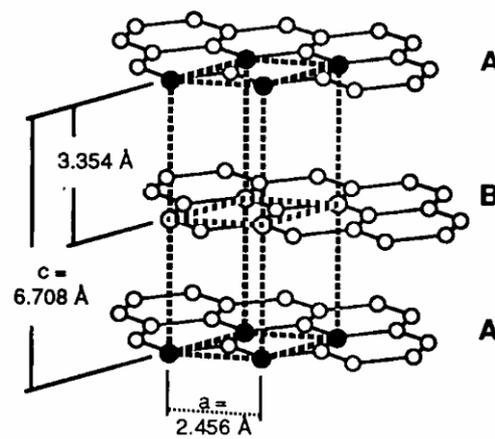


Figura 6 – Estrutura da grafite – célula unitária hexagonal [12]

Cato mostrou uma representação de como os cristalitos ficam arranjados em uma fibra de carbono (Figura 7). O alinhamento na direção axial é em grande parte devido ao processo de produção da fibra por meio de extrusão [13].

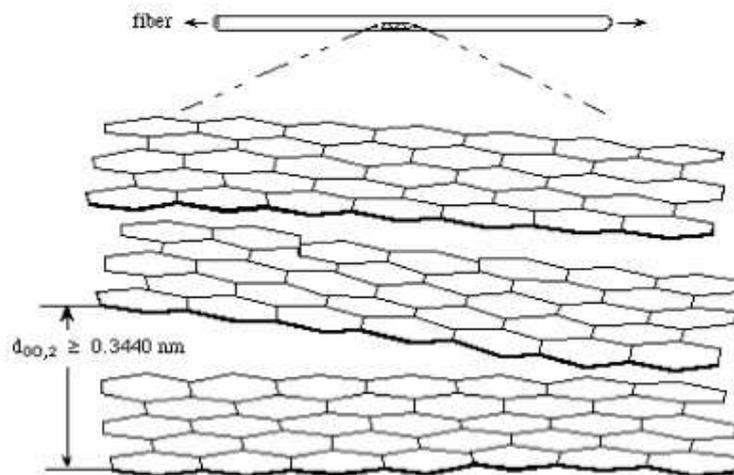


Figura 7 - Representação das camadas de material carbonáceo em fibras de carbono [13].

Oberlin denominou os “tijolos” elementares de unidade estrutural básica (*basic structural units* – BSU) e identificou que eles eram formados por estruturas planares aromáticas de 10-20 anéis, empilhados de forma mais ou menos paralela, de duas até quatro camadas. Essas BSUs, que poderiam exibir várias configurações no espaço seguiam somente duas simetrias diferentes: esférica ou cilíndrica. Todas as outras possíveis microtexturas eram derivadas desses dois arranjos básicos [11].

BSU's associadas com uma orientação comum formam uma região de orientação molecular local, LMO (*Local Molecular Orientation*) que está diretamente relacionada com a grafitizabilidade do material. Carbonos não-grafitizáveis apresentam as regiões de LMO muito pequenas e com orientação aleatória, ou mesmo inexistentes enquanto que, em carbonos grafitizáveis as regiões de LMO podem atingir extensões da ordem de micrômetros. A Figura 8 apresenta um modelo de região de LMO, bem como de BSU's dentro desta região [14].

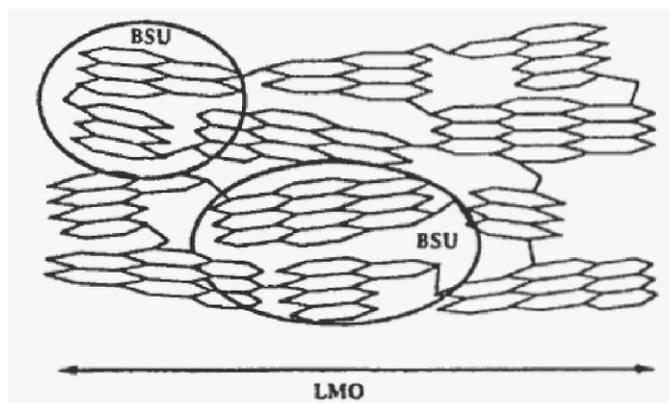


Figura 8 – Representação esquemática da região de LMO bem como de BSU's [14].

A formação de carbonos grafitizáveis depende do desenvolvimento de uma fase fluida durante a carbonização, com características líquido-cristalinas, cuja mobilidade permite o alinhamento das moléculas em regiões de LMO extensas durante o tratamento térmico. Essa fase fluida formada durante a carbonização foi chamada de mesofase e consiste da mistura de “clusters” aromáticos aproximadamente planares com uma significativa ordem de orientação o que a torna semelhante a um cristal líquido, sendo essa ordem de orientação a chave para uma grafitização bem sucedida [15].

Brooks e Taylor trataram termicamente vários precursores orgânicos de carbonos grafitizáveis, como carvões, frações de piche de petróleo e de alcatrão, PVC e hidrocarbonetos poliaromáticos. Durante a carbonização de todos os precursores, entre 400 e 520°C, foi observada a formação de fase fluida isotrópica (oticamente inativa), com o subsequente aparecimento de pequenas esferas anisotrópicas (esferas de mesofase, oticamente ativas) em meio à matriz isotrópica. As esferas foram observadas inicialmente com diâmetro de cerca de 0,1 μm , embora não houvesse dúvidas da existência de esferas menores não-detectáveis pela microscopia ótica. Essas cresciam e coalesciam até a inversão de fases, quando a fase anisotrópica tornava-se dominante. Reações de condensação e liberação de voláteis ao longo da carbonização acompanhavam a transformação do material num semi-coque com estruturas anisotrópicas complexas e capacidade de grafitização [16].

As esferas de mesofase são compostas por hidrocarbonetos poliaromáticos, alguns contendo S, O ou N, possivelmente na forma de dois ou mais sistemas de anéis aromáticos ligados de maneira não planar por ligações diaril ou por pontes de metilenos de estruturas dihidroaromáticas. Esses sistemas se arranjam nas esferas de forma lamelar. Na Figura 9 encontra-se uma representação esquemática da esfera de mesofase de Brooks e Taylor e o

desenvolvimento do semi-coque ao longo do tratamento térmico, observado por microscopia ótica de luz polarizada [16].

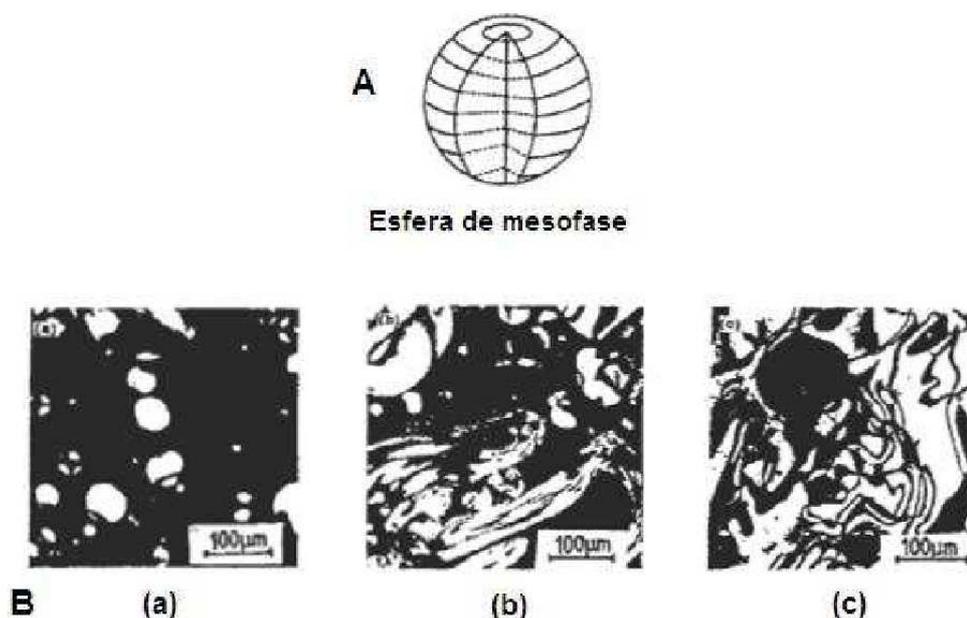


Figura 9 - A: Representação esquemática do arranjo paralelo das moléculas poli aromáticas nas esferas de mesofase de Brooks e Taylor. B: a) Esferas de mesofase isoladas no meio isotrópico fluido; b) Coalescência da mesofase; c) Estrutura do semi-coque após inversão de fases e ressolidificação [16].

2.2. Piches

Os piches são materiais com alto teor de carbono, sendo constituídos de misturas complexas de hidrocarbonetos aromáticos e podem ser fabricados a partir do petróleo ou do alcatrão. Na sua maioria, são compostos poli aromáticos que vão desde o naftaleno e seus derivados até moléculas contendo 20 ou mais anéis aromáticos, além de compostos alquilados, heterocíclicos contendo oxigênio, nitrogênio ou enxofre, e poli aromáticos parcialmente hidrogenados [17].

Os piches de petróleo podem ser produzidos a partir do óleo decantado, que é um resíduo aromático oriundo do craqueamento catalítico do petróleo pesado. O óleo decantando ao ser submetido a uma nova destilação gera um resíduo de fundo sólido denominado piche. Este piche inicial não apresenta orientação na sua microestrutura e, portanto, é conhecido como piche isotrópico [15, 18]. Este piche pode ser submetido, posteriormente a um tratamento térmico em reator, a altas temperaturas e pressões, dando origem a um piche anisotrópico ou mesofásico (Figura 10).



Figura 10 – Etapas do processo de produção de piches de alta qualidade (piches mesofásicos) precursores de materiais de carbono de alto desempenho

A maioria dos piches apresenta características termotrópicas. Os piches, em sua maioria, fundem-se com aquecimento para formar um fluido isotrópico. O aumento da temperatura e a destilação dos componentes de menor massa molar provocam o crescimento e o alinhamento das moléculas do fluido, dando origem à formação de uma fase semelhante aos cristais líquidos nemáticos e discóticos. O estudo deste sistema similar ao de um cristal líquido, conhecido como mesofase, constitui a base para o entendimento da estrutura e das propriedades dos produtos de carbono e grafite e das fibras de carbono de alto módulo de Young [19].

O tratamento térmico do piche resulta na volatilização de componentes de baixo peso molecular e na condensação das espécies moleculares mais reativas, desencadeando uma ordenação estrutural detectada pela microscopia ótica de luz polarizada (Figura 11). A mesofase se desenvolve, inicialmente, como esferas muito pequenas que precipitam da fase isotrópica original do piche. Quando o tratamento térmico avança, as esferas crescem e coalescem para formar grandes regiões anisotrópicas que se separam da fase isotrópica, de menor densidade, e, lentamente, sedimentam. Posteriormente, se as reações químicas continuam, o piche como um todo é transformado em um estado mesofásico fusível, formando o que podemos chamar de piche mesofásico. Um tratamento térmico continuado dá como resultado reações adicionais de condensação das moléculas mesofásicas e produzem a formação de um material de ponto de amolecimento muito alto chamado semicoque e depois de um coque anisotrópico infusível [18, 20]. A formação das esferas de mesofase não ocorre somente durante o aquecimento, mas, também, durante o resfriamento do piche [21]. Tudo indica que a mesofase se forma como consequência de um processo de aumento de peso molecular que produz espécies poliaromáticas quase planares da ordem de 500 a 2000 unidades de massa atômica [15].

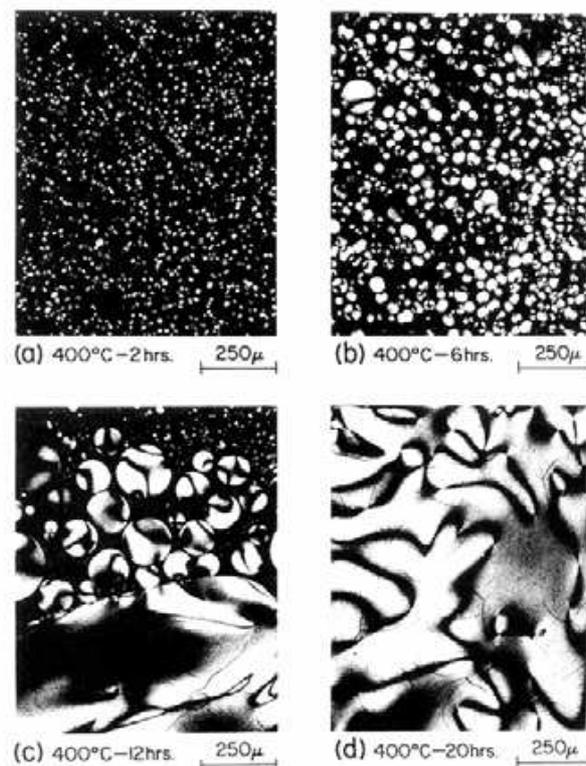


Figura 11 - Desenvolvimento da mesofase durante tratamento térmico a 400°C de um piche de petróleo, observado por microscopia óptica de luz polarizada. (a) 2h, (b) 6h, (c) 12h, (d) 20h [18].

Apesar de o microscópio óptico ter sido extensivamente usado para monitorar o crescimento da mesofase, o processo que estabelece a sua existência está além dos seus limites de resolução [22]. A extrema complexidade da composição molecular inicial dos precursores e também dos processos de carbonização é enfatizada por todos os pesquisadores e não é possível conhecer em detalhes a química destas reações de pirólise. De maneira geral, temos um aumento da massa molar e do tamanho molecular com o aumento da temperatura. A formação da mesofase acontece a partir das moléculas maiores, que são essencialmente planares [23].

Em todos os sistemas líquidos existe uma associação reversível, dinâmica, de suas moléculas. Quando a concentração das moléculas de maior tamanho aumenta com a temperatura e o tempo de carbonização de um piche, a frequência e duração desta associação também aumentam. Eventualmente, este aumento de concentração das moléculas maiores pode atingir uma condição crítica, determinando a transição para a fase similar à de um cristal líquido. A volatilização dos compostos de menor massa molar provoca as condições ideais de concentração, viscosidade e balanço de energia que permitem o arranjo

inicial reversível das moléculas, como mostrado por Lewis [24]. Este processo inicial é físico por natureza e nenhuma ligação covalente entre os componentes é significativa. As moléculas planares de maior tamanho mantêm-se ligadas paralelamente, por força de Van der Waals, mostrando assim que os fatores mais importantes, que determinam a formação dos cristais líquidos nos piches, são o tamanho da molécula e sua característica planar [23].

Durante o estágio inicial do crescimento da mesofase, as moléculas ficam provavelmente paralelas umas às outras. Os requisitos de energia superficial mínima estabelecem o formato esférico com o aumento da mesofase [12, 25-26], conforme pode ser visto na Figura 12.

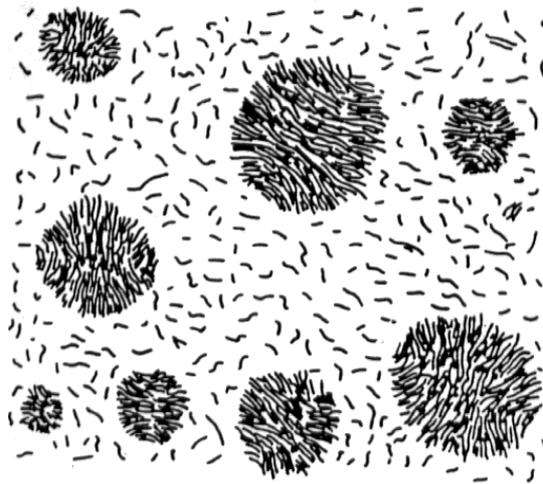


Figura 12 - Modelo da mesofase de menor energia superficial [12]

A Figura 13 mostra o modelo do arranjo das moléculas nas esferas de mesofase [26].

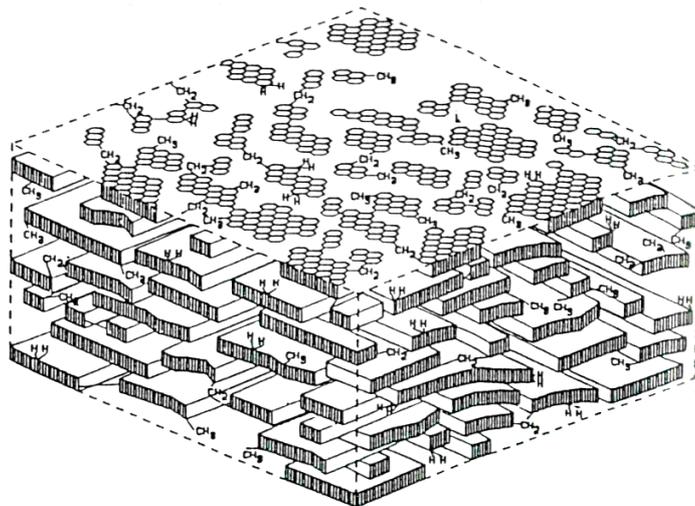


Figura 13 - Modelo do arranjo das moléculas nas esferas de mesofase [26]

A carbonização pode ser dividida em dois estágios: carbonização primária e carbonização secundária. Durante a chamada carbonização primária, ocorre a perda de grupos oxigenados, nitrogenados e sulfurados (como CO_2 , H_2O , H_2S). Na seqüência, ocorre a evolução dos grupos CH alifáticos, formando alcatrões. Ao final da eliminação de alcatrões, o material, que durante as primeiras etapas se encontrava no estado plástico ou viscoelástico, apresenta-se como um sólido quebradiço. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, tem início a chamada carbonização secundária, na qual ocorre evolução de gases e coqueificação do material sólido [11].

Na Figura 14 estão apresentados os arranjos das BSU em LMO durante a carbonização primária e secundária. Quando o tratamento térmico avança, também avança a orientação das BSU e a LMO aumentam seus tamanhos. BSU altamente orientadas e grandes LMO são típicas de materiais altamente grafitizáveis [27].

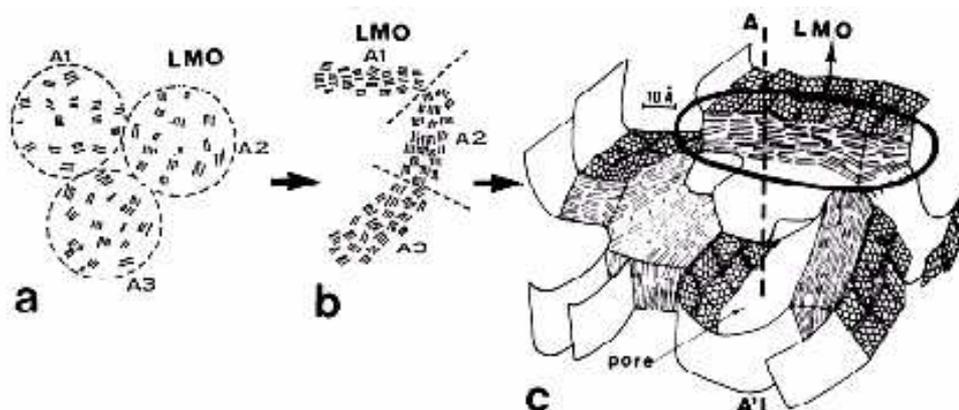


Figura 14 - Arranjos da BSU dentro da LMO. (a) Ocorrência da LMO e estabilização (fim da carbonização primária). (b, c) Carbonização secundária [27].

A formação de cristais líquidos nos primeiros estágios da carbonização do piche está relacionada com a reologia do piche em dois aspectos: primeiro, as propriedades, viscosidade em particular, são um fator decisivo para o desenvolvimento da anisotropia durante a formação da mesofase; segundo, o cisalhamento externo aplicado afeta o crescimento da mesofase e a textura do domínio anisotrópico durante sua formação. As propriedades reológicas por sua vez dependem da estrutura molecular, massa molar média e distribuição de massa molar do piche [9].

As matérias-primas oriundas do petróleo são, essencialmente, compostas de grandes moléculas policíclicas, com diferentes níveis de aromaticidade e

cadeias laterais alifáticas. A química da pirólise conduz, em última análise, à formação de grandes moléculas, predominantemente aromáticas em sua composição e com uma estrutura quase planar, os mesógenos. A química da formação destes mesógenos envolve, simultaneamente, a desidrogenação, desalquilação, condensação e aromatização das moléculas da matéria-prima, ao mesmo tempo em que ocorrem uma fragmentação molecular e um reagrupamento [28].

Um enorme esforço tem sido aplicado para identificar os compostos químicos presentes nos piches, mas devido à enorme quantidade de moléculas presentes neles torna esta tarefa quase impossível [29]. Com isso, os piches são estudados por meio dos mais diversos métodos analíticos como cromatografia, análises térmicas, análise elementar, solubilidade em solventes orgânicos, microscopia, espectrofotometria de infravermelho, ressonância magnética nuclear e reometria.

2.2.1. Caracterização dos piches

A complexidade química dos piches tem gerado uma grande dificuldade na caracterização destes. Uma das primeiras técnicas empregadas na caracterização de piches e possivelmente a mais empregada até o presente é a solubilização por solventes. Atualmente os solventes mais empregados são o tolueno e a quinolina, havendo grande tendência na substituição desta última por N-metil-2-pirrolidona (NMP), menos tóxica e com menor custo. Os insolúveis em quinolina (IQ); excluindo os insolúveis primários, que incluem fuligem, resquícios de catalisadores e coque; são conhecidos como resina α e correspondem à fração de maior peso molecular. Já os insolúveis em tolueno (IT) subtraídos da fração IQ são denominados de resina β e correspondem à fração com peso molecular intermediário. As frações mais leves, solúveis em quinolina e em tolueno são denominadas de resina γ [29-30]. A Figura 15 apresenta um desenho esquemático da solubilização dos piches em diferentes solventes orgânicos.

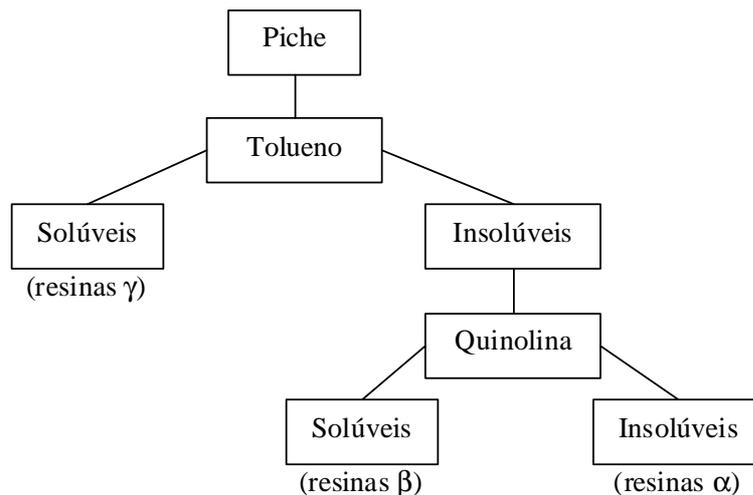


Figura 15 - Desenho esquemático da solubilização dos piches em diferentes solventes orgânicos [22].

Outra técnica utilizada na caracterização de piches é a determinação de seu ponto de amolecimento, uma vez que este parâmetro está intimamente relacionado com o peso molecular médio das moléculas contidas no material. Segundo Vilaplana-Ortego, uma das características para considerar um piche capaz de ser utilizado para a produção de fibras de carbono é que este possua um ponto de amolecimento superior a 200°C, porque piches com pontos de amolecimento inferiores a este valor não são facilmente estabilizados em ar pelo período de tempo necessário, inviabilizando a estabilização da fibra [31-32].

Para a medição do ponto de amolecimento, são conhecidas diferentes metodologias, as quais apresentam faixas de temperatura de aplicação. Podem ser citadas a microscopia ótica, a norma ASTM D3104, conhecida como técnica do cubo em ar, calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA), medição viscosimétrica por “anel e bola” e a reometria.

A determinação do conteúdo da mesofase também é um parâmetro importante na caracterização de piches. O método de quantificação da mesofase mais utilizado pelos pesquisadores é a microscopia ótica com luz polarizada, mas existem limitações quanto a esse método, pois este se aplica apenas a piches com teor de mesofase de no máximo 20%, de acordo com a norma ASTM D4616. Uma técnica alternativa para determinar o conteúdo mesofásico de um piche é a centrifugação de alta temperatura, que pode ser usada para piches com até 100% de mesofase, além de ser um método mais simples e rápido [33].

Técnicas como Infravermelho com Transformada de Fourier, Ressonância Magnética Nuclear, Ressonância de Spin Eletrônico, Cromatografia por

Permeação em Gel, Cromatografia Líquida de Alta Performance, Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massa e mais recentemente técnicas avançadas como Ionização/Dessorção de Matriz Assistida por Laser combinada à Espectrometria de Massas por Tempo de Vôo (MALDI-TOF/MS) vêm sendo utilizadas na caracterização química e estrutural dos piches [34-38].

A reologia vem sendo utilizada ao longo de muitos anos na caracterização de piches devido à importância tecnológica nos métodos de processamento para o desenvolvimento de materiais de carbono. As propriedades reológicas são extremamente importantes para o desenvolvimento da anisotropia durante a formação da mesofase, no desenvolvimento de fibras de carbono a partir de piches mesofásicos e no processo de produção de outros materiais de carbono [9, 39].

2.3. Reologia

Reologia é o estudo da deformação e fluxo da matéria. Este campo de pesquisa é intensamente estudado para fluidos complexos como polímeros, alimentos, sistemas biológicos, suspensões, emulsões e outros compostos. Esses materiais não obedecem à lei da viscosidade de Newton, relação entre tensão e deformação que descreve o comportamento de fluxo de líquidos ideais. Por isso são chamados de fluidos não newtonianos. Os fluidos complexos também não obedecem à lei da elasticidade de Hooke, relação entre tensão e deformação que é usada para descrever o comportamento de sólidos ideais [40]. Estes fluidos possuem propriedades mecânicas intermediárias entre líquidos e sólidos ideais, sendo denominados, portanto, de viscoelásticos. Neste caso, a especificação da viscosidade ou do módulo elástico não é suficiente para descrever as propriedades destes materiais [41].

Os fluidos não newtonianos podem-se classificar em dois subgrupos, os não newtonianos dependentes do tempo e os independentes do tempo. Entre os independentes do tempo encontram-se os pseudoplásticos ou *shear thinning*, os dilatantes ou *shear thickening* e os viscoplásticos. Entre os dependentes do tempo estão os tixotrópicos e os reopéticos ou anti-tixotrópicos.

Os fluidos pseudoplásticos ou *shear thinning* são aqueles que apresentam diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Esse comportamento é mais comumente atribuído à orientação ou alinhamento das partículas (ou moléculas) na direção do fluxo [42].

Os fluidos dilatantes ou *shear thickening* são aqueles que apresentam aumento da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Esses fluidos se comportam como um líquido (escoam) a baixas taxas de cisalhamento, mas podem se tornar tão rígidos quanto um sólido quando submetidos a altas taxas de cisalhamento.

Os fluidos que apresentam uma tensão de cisalhamento mínima (τ_0) para iniciar o escoamento são denominados viscoplásticos. Em geral, são dispersões que em repouso podem formar uma rede estruturada interpartículas ou intermoléculas, devido a forças ligantes (forças polares, forças de van der Waals, etc.). Essas forças restringem mudanças de posição de elementos de volume e dão à substância um caráter sólido com uma viscosidade extremamente alta. Somente quando a tensão aplicada for maior que a força da rede é que esta se desfaz e os elementos de volume podem mudar de posição irreversivelmente [43].

Os diversos tipos de comportamento dos fluidos podem ser observados através das curvas de escoamento dos fluidos. Na Figura 16-a pode ser observado o comportamento da tensão de cisalhamento (τ_{yx}) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e na Figura 16-b pode-se observar o comportamento da viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para os diferentes tipos de fluidos.

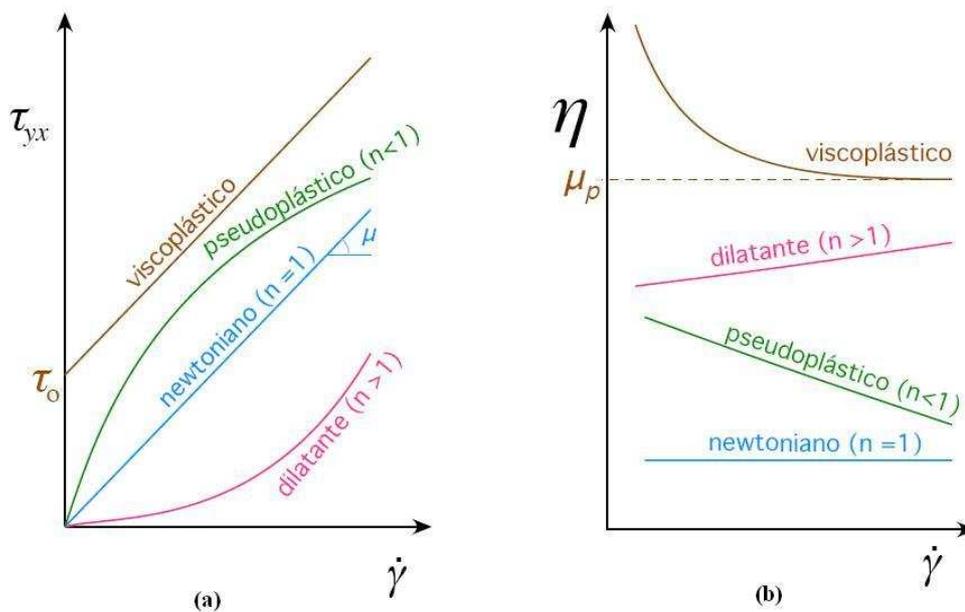


Figura 16 – Curvas de escoamento de diferentes tipos de fluidos

A tixotropia consiste na diminuição da viscosidade com o tempo quando uma taxa de cisalhamento é aplicada e na recuperação da viscosidade com o tempo quando a taxa de cisalhamento é reduzida ou retirada. A geração de uma estrutura tridimensional, chamada gel, suportada por ligações iônicas e pontes de hidrogênio, é a responsável pela elevação da viscosidade do fluido tixotrópico, em repouso ou a baixas taxas de cisalhamento. Quando essa estrutura é rompida, a viscosidade diminui com o tempo de cisalhamento até que atinja o nível mais baixo possível para uma determinada taxa de cisalhamento. O nível de viscosidade mínimo descreve o estado “sol” da dispersão [42].

O fenômeno da tixotropia pode ser identificado através de um teste denominado *Step Change*. Esse teste consiste em inicialmente aplicar uma taxa de cisalhamento constante e elevada e, em $t = 0$ esse valor é reduzido e a resposta da tensão de cisalhamento deve ser analisada. Inicialmente há a quebra da microestrutura e a tensão diminui com o tempo até alcançar o equilíbrio. Em $t = 0$, há a reconstrução da microestrutura do material em função do tempo [44]. A representação esquemática desse teste é apresentada na Figura 17:

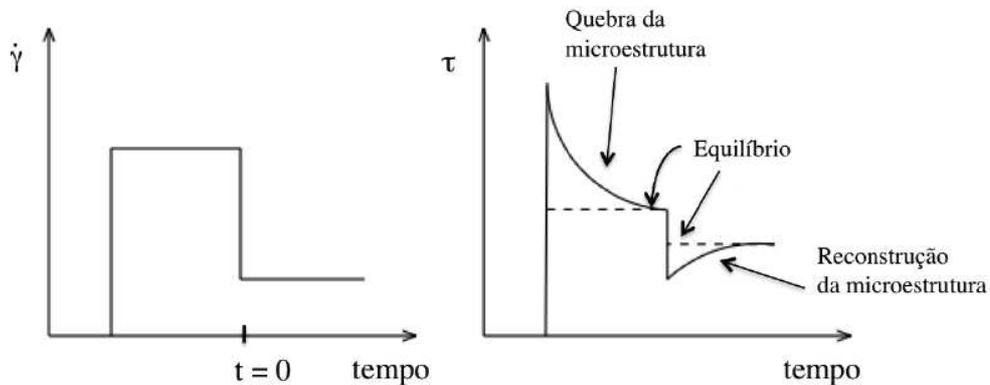


Figura 17 – Representação esquemática do teste *Step Change*

A reopexia ou anti-tixotropia consiste no aumento da viscosidade com o tempo de cisalhamento a uma taxa de cisalhamento constante. Quando esses fluidos são deixados em repouso, eles recuperam sua forma original, isto é, atingem baixos níveis de viscosidade. A tixotropia e a reopexia são, portanto, fenômenos que se caracterizam por propriedades de fluxo opostas [42].

Em reologia, o que determina se um material irá se comportar como um sólido ou como um líquido é a relação entre o tempo de relaxação característico

do material (λ) e o intervalo de tempo no qual foi aplicada a deformação ou tensão (tempo de duração do experimento reológico, t). Esta relação é conhecida como número de Deborah (De) e é definida por:

$$De = \frac{\lambda}{t} \quad (1)$$

O tempo de relaxação característico do material (λ) está associado ao tempo necessário para o material realizar os movimentos moleculares mais lentos. Então, De representa uma relação entre as forças elásticas e as forças viscosas que atuam no material. Se $t < \lambda$, o material não terá tempo suficiente para atingir o regime permanente e os processos de relaxação irão dominar durante o experimento. Os sólidos elásticos possuem λ tendendo ao infinito e os líquidos possuem λ tendendo a zero. Logo, para os sólidos elásticos, De tende ao infinito e para fluidos viscosos, De tende a zero. Para materiais viscoelásticos $0 < De < \infty$. Os polímeros fundidos, por exemplo, apresentam valores de λ variando entre 1 e 1000s, dependendo do seu peso molecular. No caso de soluções poliméricas diluídas, o valor de λ está ao redor de 0,001s, enquanto a água possui λ aproximadamente igual a 10^{-12} s [45].

O modelo de Maxwell descreve o efeito da viscoelasticidade de um determinado material. Esse modelo incorpora a idéia de um fluido que apresenta características tanto de um sólido Hookeano, como de um fluido Newtoniano. Nesse caso, o sólido elástico Hookeano é representado por uma mola, cujo comportamento é definido pela equação 2 e o fluido newtoniano é representado por um amortecedor, cujo comportamento é definido pela equação 3.

$$\tau_m = G\gamma_m \quad (2)$$

Onde τ_m é a tensão na mola, G é o módulo elástico e γ_m , a deformação da mola.

$$\tau_a = \eta\dot{\gamma}_a \quad (3)$$

Onde τ_a é a tensão no amortecedor, η é a viscosidade e $\dot{\gamma}_a$ é a taxa de deformação no amortecedor. Um esquema simplificado é apresentado na Figura 18.

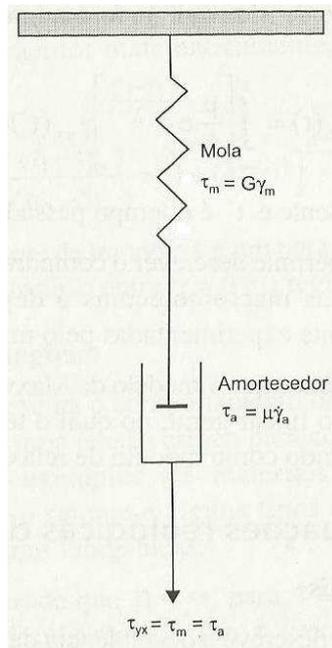


Figura 18 - Representação do modelo de Maxwell por um modelo mecânico de mola e amortecedor ligados em série [45]

Se uma tensão τ_{yx} é aplicada ao modelo de Maxwell, sua resposta em função do tempo pode ser descrita como:

$$\lambda \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial t} + \tau_{yx} = \eta \dot{\gamma}_{yx} \quad (4)$$

O comportamento viscoelástico dos fluidos complexos pode ser determinado a partir de testes reométricos oscilatórios, que são análises dinâmicas em que as amostras são sujeitas a uma deformação senoidal, que é definida por:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(wt) \quad (5)$$

A tensão produzida devido à deformação aplicada na amostra também irá oscilar de forma senoidal na mesma frequência, mas será deslocada por um ângulo de fase (δ) em relação à deformação aplicada [46]. A tensão produzida é definida por:

$$\tau = \tau_0 \text{sen}(wt + \delta) \quad (6)$$

Estes testes oscilatórios fornecem como resultados o módulo de armazenamento (G'), referente às propriedades elásticas e o módulo de perda (G''), referente às propriedades viscosas. O módulo complexo (G^*) representa a resistência total do material e engloba as componentes viscosa e elástica:

$$G^* = G' + iG'' \quad (7)$$

Os módulos de armazenamento e de perda são definidos por:

$$G' = G^* \operatorname{sen} \delta \quad (8)$$

$$G'' = G^* \operatorname{cos} \delta \quad (9)$$

Quando o material é puramente elástico, seu ângulo de fase é 0° , ou seja, a tensão produzida está em fase com a deformação imposta. Nesse caso, o módulo de perda é zero ($G''=0$) e conseqüentemente, o módulo complexo é igual ao módulo de armazenamento, $G^*=G'$. Quando o material é puramente viscoso, seu ângulo de fase é 90° , ou seja, a tensão produzida está 90° fora de fase em relação à deformação imposta. Nesse caso, o módulo de armazenamento é zero ($G'=0$) e o módulo complexo é igual ao módulo de perda, $G^*=G''$ [42].

O ângulo de fase dos materiais viscoelásticos situa-se entre $0^\circ < \delta < 90^\circ$. Seu resultado também pode ser registrado na forma da tangente do ângulo de fase, $\tan \delta$, que é definida por:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (10)$$

Uma vez que o módulo G' refere-se às propriedades elásticas e o módulo G'' às propriedades viscosas, a primeira informação acessível com a obtenção dos valores dos módulos é o grau de viscoelasticidade do material analisado. Fluidos viscosos apresentam G'' muito superior a G' , enquanto materiais elásticos apresentam G' superior. Como exemplo, géis geralmente apresentam altos módulos, com G' bastante superior a G'' . Muitos materiais podem se comportar como fluidos ou sólidos dependendo das condições de análise. No gráfico apresentado na Figura 19, observa-se o comportamento viscoelástico de um termoplástico fundido, que em baixas frequências, isto é, tempo lento de deformação, comporta-se como um líquido (G'' superior a G') e, em altas frequências, comporta-se como um sólido elástico (G' superior a G'').

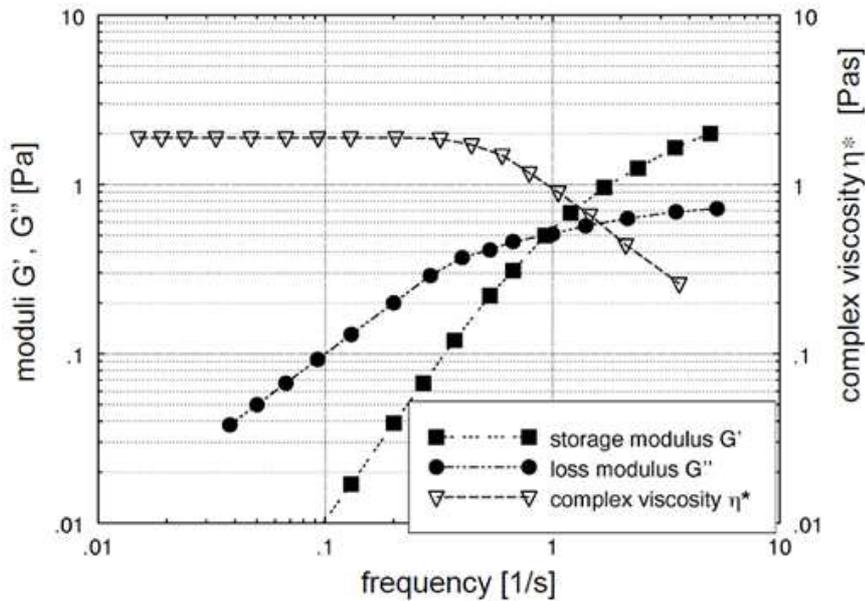


Figura 19 – Teste oscilatório de um termoplástico fundido [43]

2.3.1. Reologia de piches

As propriedades reológicas dos piches têm grande importância no processamento e nas propriedades finais das fibras de carbono [6-7], além de auxiliar na seleção da matéria-prima. Segundo Mochida, os piches mesofásicos que serão estudados neste trabalho satisfazem tanto às características moleculares estruturais quanto de fiabilidade necessárias para a produção das fibras de carbono de alta qualidade, se atingidas as condições ideais de viscosidade [8].

Segundo Blanco e colaboradores, os resultados de estudos reológicos de piches mostraram que piches isotrópicos apresentaram comportamento newtoniano enquanto piches mesofásicos apresentaram comportamento não newtoniano [47]. Nazem observou que piches originalmente isotrópicos, apresentando comportamento newtoniano, após tratamento térmico para a formação de mesofase, passaram a demonstrar propriedades viscoelásticas [48]. Mais recentemente, Menéndez e colaboradores mostraram que piches isotrópicos também podem apresentar elasticidade [49].

Braga estudou as propriedades reológicas de um piche 100% isotrópico, chamado de PPB 035, que foi produzido a partir da centrifugação de um piche mesofásico. O piche PPB 035 apresentou uma resposta elástica muito alta no teste de *creep-recovery* (Figura 20), com 87,6% de recuperação elástica. No

teste de *frequency sweep* houve predominância do módulo elástico (G') em toda a faixa de frequência analisada (Figura 21). Esse comportamento seria esperado para um material que possui uma rede tridimensional como um sol-gel [50].

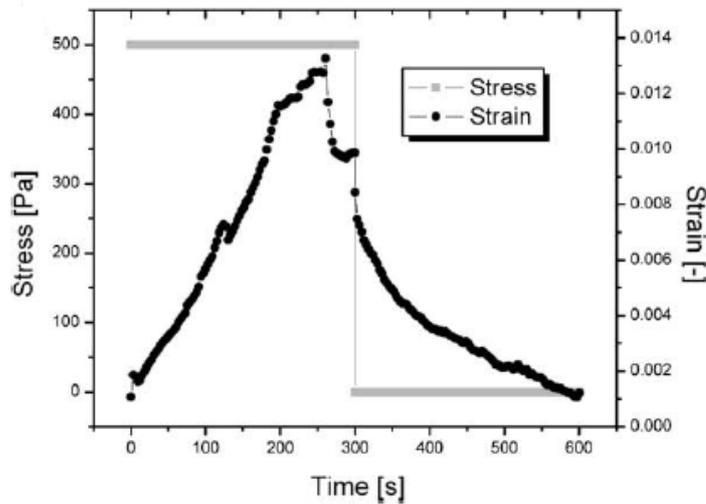


Figura 20 – Teste de creep-recovery do piche PPB 035 [50]

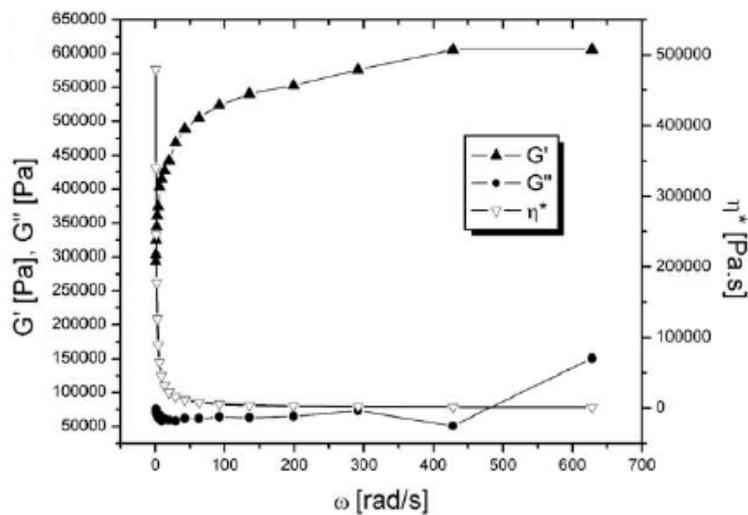


Figura 21 – Teste de frequency sweep do piche PPB 035 [50]

Uma característica importante a ser conhecida é a variação da viscosidade dos piches com a temperatura. Este parâmetro é muito importante no processo de produção das fibras de carbono. Em geral, a viscosidade decresce exponencialmente com o aumento da temperatura [51].

Li estudou as propriedades reológicas de piche de alcatrão e observou que a variação da viscosidade com a temperatura apresentou um valor mínimo entre 360 e 400°C, como mostra a Figura 22. Segundo Li, acima de 400°C ocorreram

reações de condensação, as quais formaram uma grande quantidade de esferas de mesofase, o que consequentemente aumentou a viscosidade do piche [9].

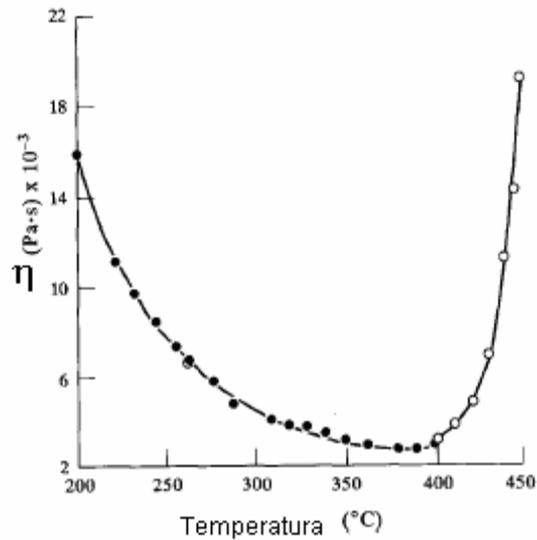


Figura 22- Curva de viscosidade do piche aquecido entre 200 e 450°C. Análise realizada a 3°C/min (círculos fechados) e 0,5°C/min (círculos abertos) [9].

Esta observação foi comprovada pelas relações obtidas na Figura 23, que mostrou a mudança na viscosidade em função do tratamento térmico dos piches. Observou-se que quanto maior o tempo de aquecimento e maior a temperatura do tratamento térmico, maior foi o valor de viscosidade obtido. Isto confirmou que a condensação térmica, a qual aumentou com a temperatura e o tempo, aumentou a formação da mesofase e consequentemente a viscosidade do piche [9].

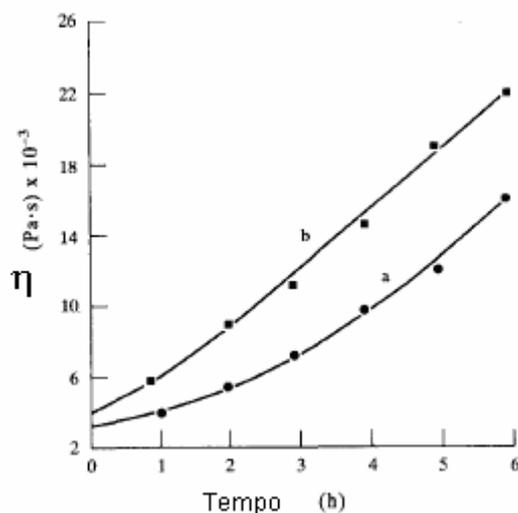


Figura 23 – Relação entre viscosidade e tempo de aquecimento do piche (a) 390°C e (b) 450°C [9].

Fleurot estudou o comportamento reológico de três piches mesofásicos, dois obtidos pela polimerização catalítica de naftaleno (piche AR) e metil-naftaleno (piche ME-AR) e outro através da extração supercrítica de piche de petróleo (piche SCE). As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtidas (Figura 24) mostraram que o piche AR apresentou um comportamento pseudoplástico a baixas taxas de cisalhamento (região I) e após isto, um platô newtoniano (região II). Similarmente às observações realizadas em cristais líquidos poliméricos, este comportamento foi atribuído à estrutura de polidomínios que a mesofase exibe [52].

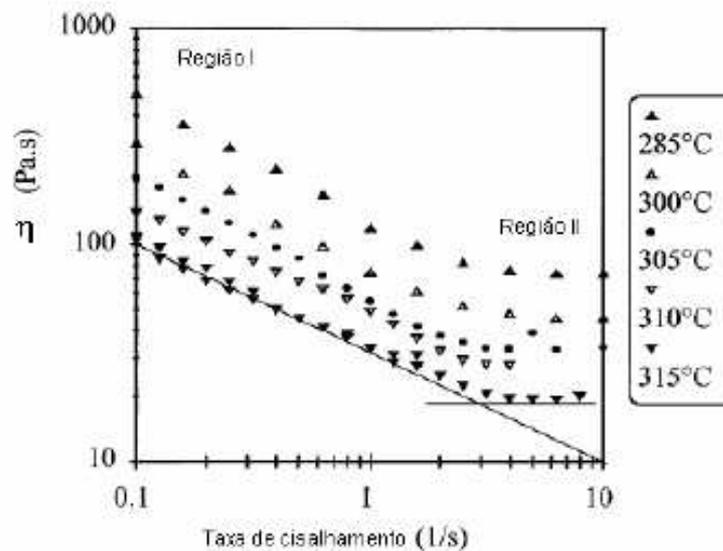


Figura 24 – Curvas de viscosidade do piche AR em função da taxa de cisalhamento e da temperatura [52].

Os gráficos a seguir (Figura 25 e Figura 26) mostram as curvas de viscosidade dos piches ME-AR e SCE em função da taxa de cisalhamento e da temperatura. Ambos os piches também apresentam as regiões I e II [52].

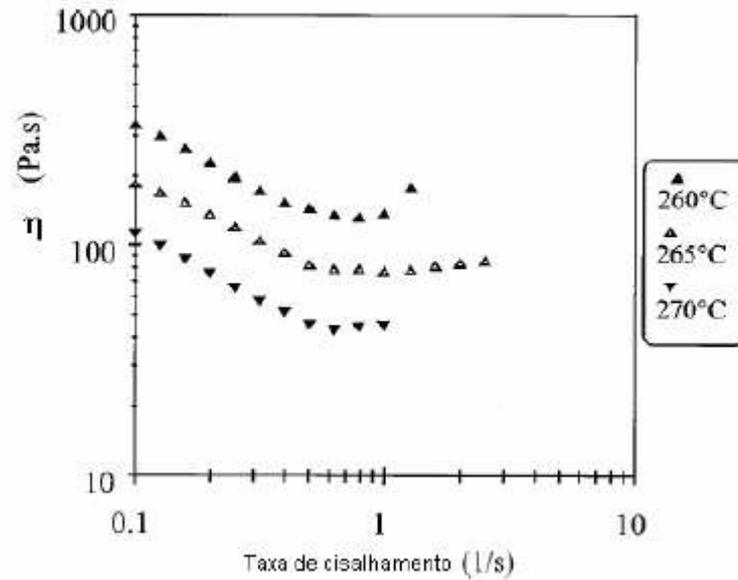


Figura 25 – Curvas de viscosidade do piche ME-AR em função da taxa de cisalhamento e da temperatura [52].

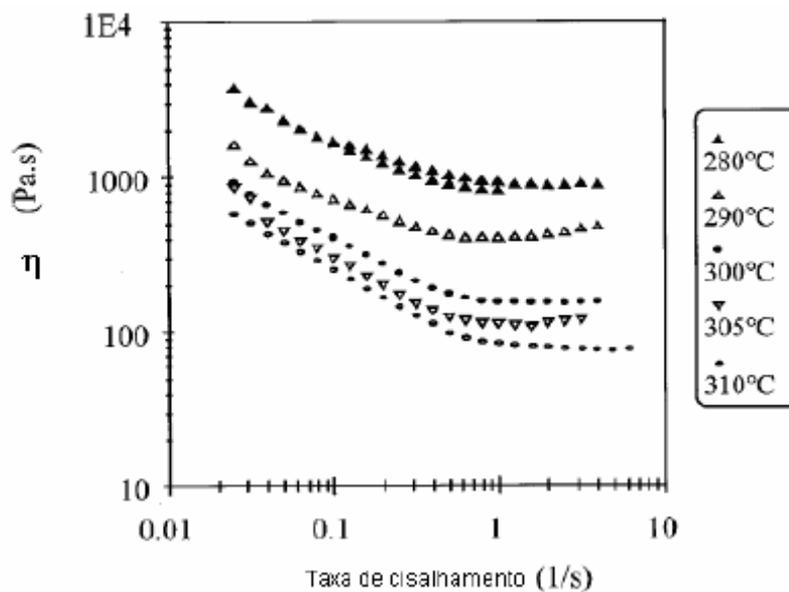


Figura 26 – Curvas de viscosidade do piche SCE em função da taxa de cisalhamento e da temperatura [52].

Khandare estudou o comportamento reológico de dois piches, sendo um piche 100% isotrópico (A-240) e um piche 100% anisotrópico (ARA-24). Suas medições foram realizadas em reômetro de alta pressão e alta temperatura previamente desenvolvido [53]. A Figura 27 apresenta as curvas de viscosidade

em função da taxa de cisalhamento e da temperatura dos piches A-240 e ARA-24 [54].

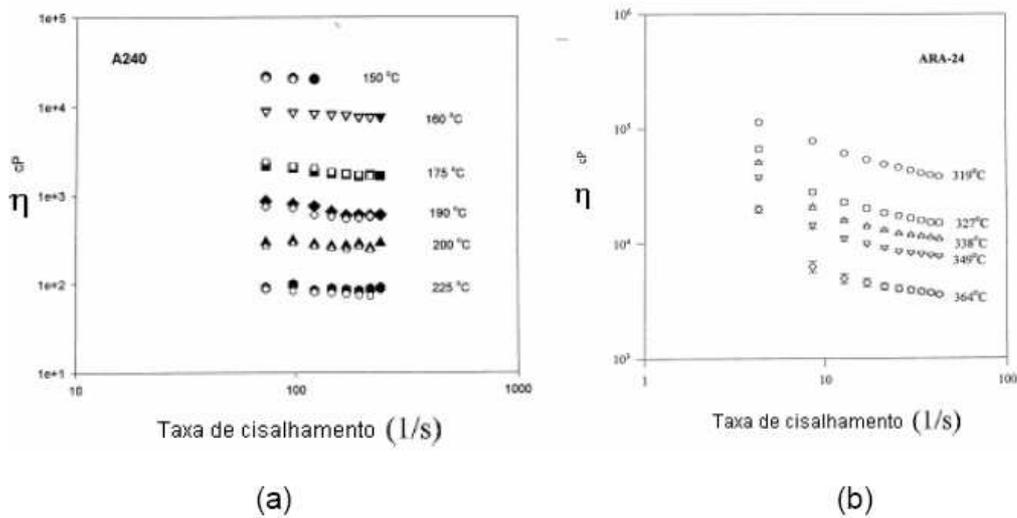


Figura 27 - Curvas de viscosidade dos piches A-240 (a) e ARA-24 (b) em função da taxa de cisalhamento [54].

O piche A-240 apresentou comportamento newtoniano (Figura 27-a) na faixa analisada enquanto o piche ARA-24 apresentou comportamento pseudoplástico (Figura 27-b). Khandare explicou o comportamento pseudoplástico do piche ARA-24 pelo alinhamento da mesofase devido ao fluxo [54].

Cato estudou as propriedades de fluxo de piches mesofásicos derivados do naftaleno e observou que os piches apresentaram um comportamento pseudoplástico em taxas de cisalhamento abaixo de 1s^{-1} e, após uma descontinuidade na curva, passaram a apresentar um comportamento newtoniano (Figura 28) [13]. Os resultados obtidos são semelhantes aos citados por Fleurot, exceto no que diz respeito à descontinuidade [52].

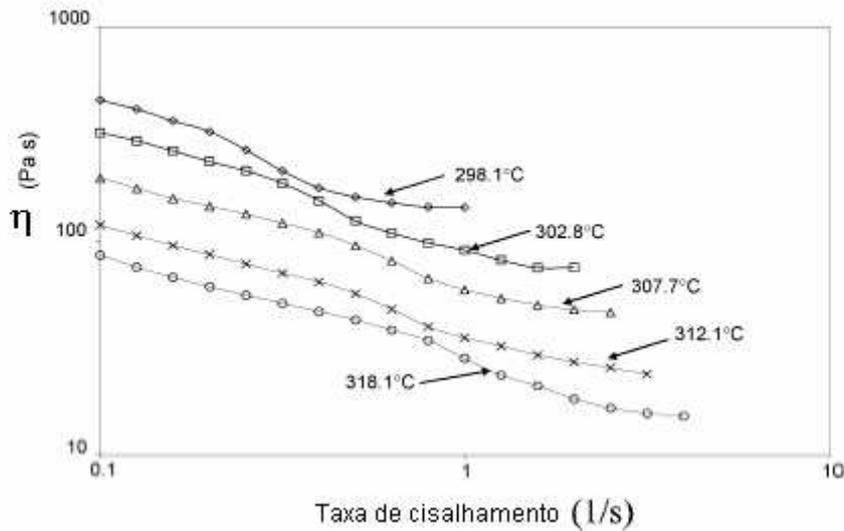


Figura 28 – Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de piche mesofásico de alcatrão [13]

Cato relacionou essa diminuição na viscosidade com a descontinuidade observada em seu trabalho. Intrigado com a descontinuidade observada e não prevista, Cato congelou as amostras cisalhadas após o experimento reométrico e observou-as por microscopia óptica de luz polarizada. Devido ao longo tempo de relaxação da mesofase (cerca de 10 minutos), o congelamento rápido assegurou que a estrutura observada fosse a mesma do experimento reométrico. Amostras cisalhadas em taxas até a região da descontinuidade apresentam-se direcionadas pelo fluxo (Figura 29) [13].

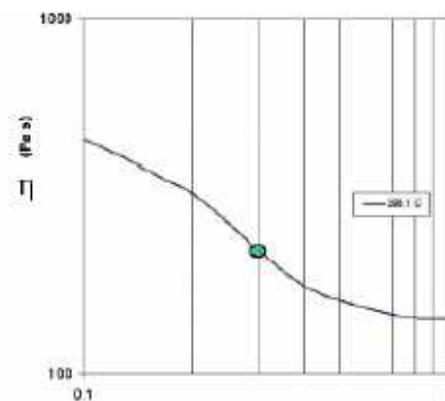
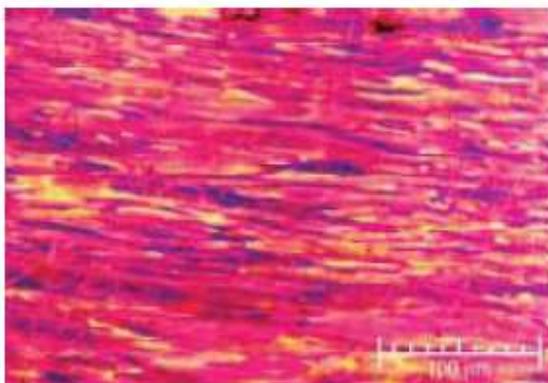


Figura 29 – Textura de domínio do piche mesofásico cisalhado a $0,2 \text{ s}^{-1}$ [13].

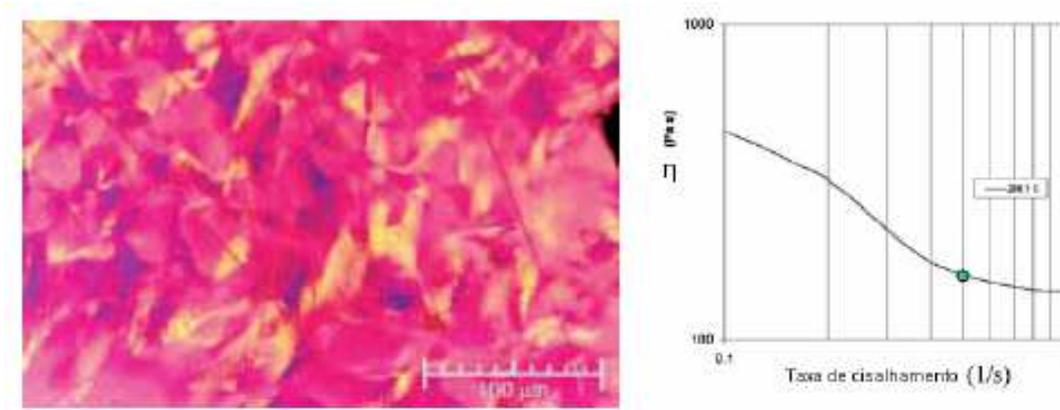


Figura 30 – Textura de domínio do piche mesofásico cisalhado a $0,5 \text{ s}^{-1}$ [13].

Após a região da descontinuidade a textura de domínio apresentou outra aparência (Figura 30), não estando alinhado com a direção do fluxo. Desta forma, concluiu-se que a descontinuidade na taxa de cisalhamento ocorreu devido a uma transição na orientação da mesofase. Como foi visto, inicialmente há um alinhamento com o fluxo, o que resulta no comportamento pseudoplástico. Após o fenômeno da descontinuidade, o alinhamento randômico levou ao platô newtoniano [13].

Kundu estudou o comportamento reológico de um piche mesofásico sintético (AR-HP) e observou que em baixas taxas de cisalhamento o piche apresentou comportamento pseudoplástico (região I) e em altas taxas de cisalhamento foi observado um platô newtoniano (região II). A Figura 31 apresenta as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento do piche AR-HP [55].

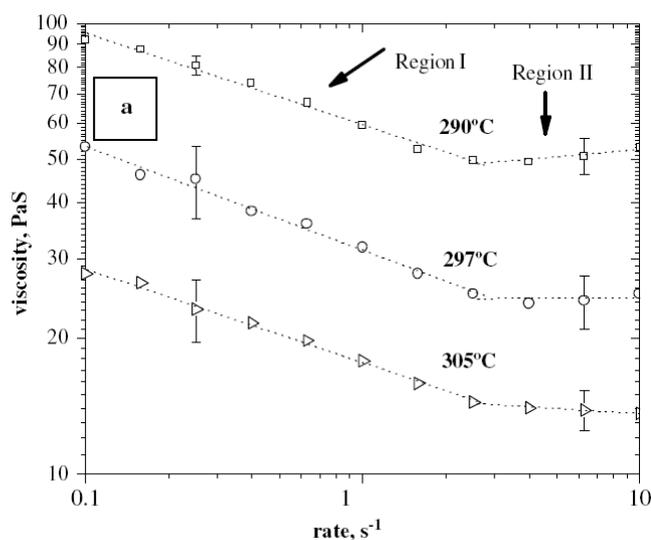


Figura 31 – Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da temperatura do piche AR-HP [55].

Kundu observou uma amostra do piche AR-HP solidificada após o cisalhamento em microscópio ótico de luz polarizada e verificou que a mesma apresentou uma estrutura fibrosa alinhada na direção do fluxo após os experimentos cisalhantes (Figura 32-a). Outra amostra do mesmo piche foi deixada em repouso por aproximadamente 1000 s após o cisalhamento e então foi observada em microscópio ótico (Figura 32-b). Kundu verificou que houve uma significativa relaxação da microestrutura desta amostra após o tempo de repouso [55].

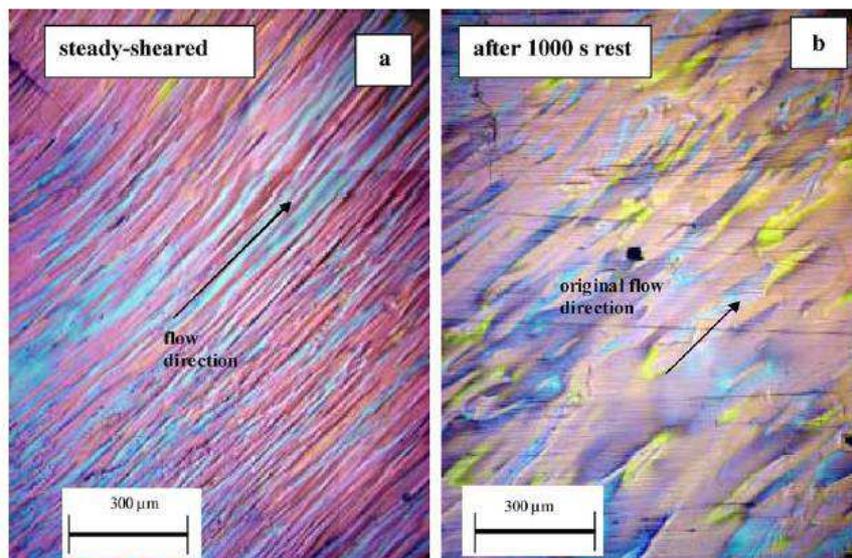


Figura 32 - Microestrutura das amostras do piche AR-HP solidificadas após o cisalhamento (a) e com 1000 s em repouso após o cisalhamento (b) [55].

Blanco e colaboradores investigaram a contribuição da fase isotrópica para a reologia de piches parcialmente isotrópicos. Para isso, foram preparados quatro piches derivados de um piche de alcatrão comercial com ponto de amolecimento de 88°C. Os piches sofreram tratamento térmico a 430°C por 2, 3, 4 e 5 horas sendo nomeados por C1, C2, C3 e C4, respectivamente. Parte destes piches foi então separada para a obtenção da parte isotrópica pura sendo denominados de C1iso, C2iso, C3iso e C4iso. Os piches obtidos foram caracterizados e seus resultados estão apresentados na Tabela 1 [47].

Tabela 1 - Caracterização dos piches de Blanco [47]

Piche	Tratamento térmico	Teor de mesofase	Ponto de Amolecimento (°C)
Precursor	-	-	88
C1	430°C/2h	10	149
C2	430°C/3h	25	174
C3	430°C/4h	37	190
C4	430°C/5h	46	-
C1iso	-	0	151
C2iso	-	0	169
C3iso	-	0	178
C4iso	-	0	202

Como esperado, a quantidade de mesofase obtida aumentou com o aumento do tempo de tratamento térmico do piche precursor. Observou-se que o ponto de amolecimento dos piches isotrópicos relacionados também aumentou, indicando que moléculas grandes estão presentes não apenas no piche mesofásico, mas também no piche isotrópico relacionado [47].

Na faixa de taxa de cisalhamento investigada, o piche precursor comercial apresentou comportamento newtoniano. Já os piches tratados termicamente, apresentando teores de mesofase entre 10 e 46%, apresentaram comportamentos não newtonianos, com a viscosidade altamente dependente da taxa de cisalhamento, conforme ilustrado na Figura 33. Para baixas taxas de cisalhamento a viscosidade decresceu com o aumento da taxa de cisalhamento, apresentando comportamento pseudoplástico e para altas taxas de cisalhamento a viscosidade atingiu um platô newtoniano [47]. Este resultado está de acordo com o obtido nos trabalhos de Cato, Fleurot e Kundu [13, 52, 55].

Blanco observou que a transição entre as duas fases ocorreu em maiores taxas de cisalhamento para tratamentos térmicos mais prolongados. Além disso, o comportamento pseudoplástico foi mais intenso para as amostras contendo maior teor de mesofase [47].

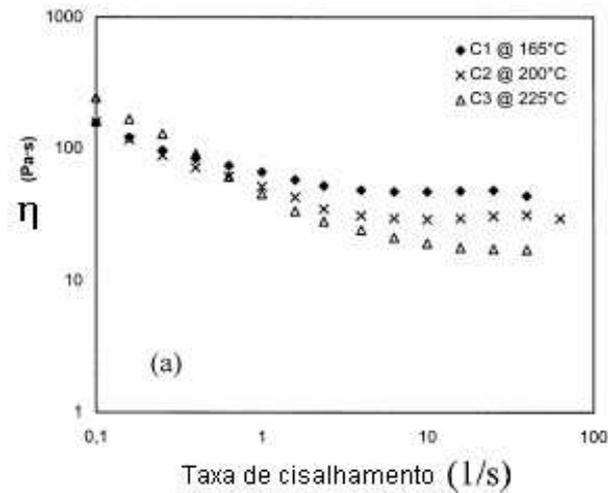


Figura 33 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos piches anisotrópicos [47].

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtidas para as fases isotrópicas (Figura 34) mostraram que todos os piches apresentaram comportamento dependente da taxa de cisalhamento, da mesma forma que os piches anisotrópicos. O comportamento semelhante foi considerado resultado direto da presença de moléculas de alta massa molar também nos piches isotrópicos. Segundo Blanco, essas moléculas podem interagir entre si, impedindo o fluxo. Com o aumento da taxa de cisalhamento, a dissociação dessas moléculas resultou em uma menor viscosidade. Finalmente, quando as interações entre as moléculas tornou-se negligenciável, a viscosidade tornou-se constante [47].

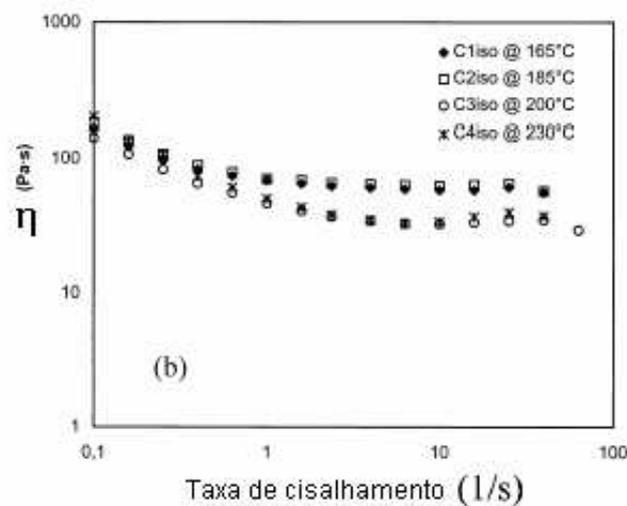


Figura 34 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos piches isotrópicos [47].

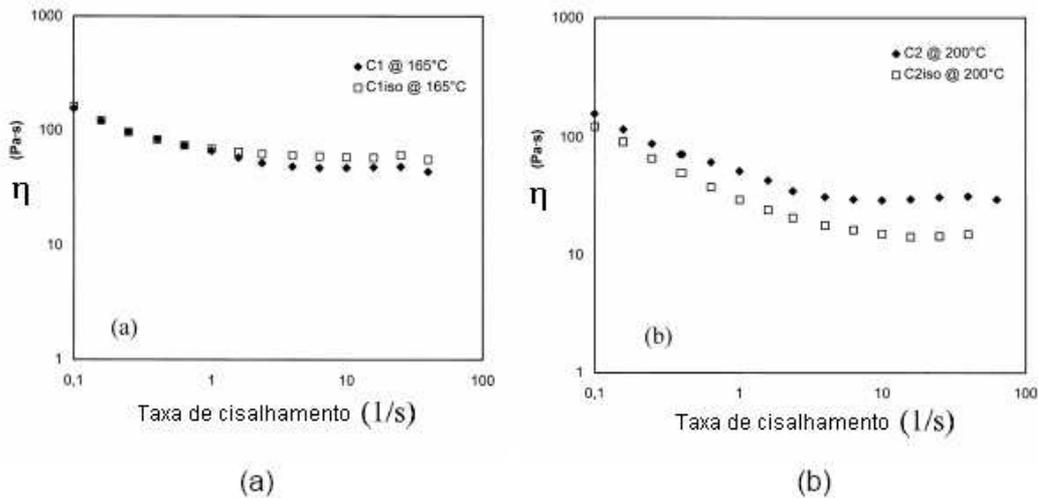


Figura 35 - Curvas de viscosidade de (a) C1 e C1iso a 165°C e (b) C2 e C2iso a 200°C em função da taxa de cisalhamento [47].

A Figura 35 também ilustra o efeito das esferas de mesofase nas curvas de viscosidade dos piches. Com 10% de mesofase no piche C1, não houve grande diferença na viscosidade do piche contendo anisotropia, comparado com a sua parte isotrópica. Na realidade, na faixa de taxas de cisalhamento investigada, o piche C1iso apresentou uma viscosidade ligeiramente superior ao piche C1 (Figura 35-a). Isto não era previsto, pois esperava-se que as esferas de mesofase aumentassem tanto o ponto de amolecimento quanto a viscosidade do piche. Os autores explicaram este fato pela forma como foi obtida a fase isotrópica do piche. Foi realizada uma filtração a temperatura de 150 °C acima do ponto de amolecimento do piche, sob pressão de 0,5 MPa. Segundo Blanco, uma vez que o piche C1 sofreu tratamento térmico de apenas 2 h, seu alto teor de voláteis ainda presente pode ter sofrido condensação provocada pela alta temperatura de filtração, aumentando o tamanho das moléculas presentes na fração isotrópica [47].

Como pode ser observado na Figura 35-b, na faixa de taxa de cisalhamento estudado, o piche C2 apresentou uma viscosidade maior do que o piche C2iso. Os autores concluíram que o comportamento dos piches anisotrópicos e isotrópicos relacionados foi semelhante, embora a viscosidade dos piches mesofásicos tenha sido mais alta, conforme esperado. Além disso, segundo os autores, os resultados sugeriram fortemente que os piches contendo esferas de mesofase comportam-se como suspensões [47].

Collett estudou o comportamento reológico de um piche mesofásico. As curvas de fluxo obtidas mostraram um comportamento claramente tixotrópico.

Esse tipo de comportamento é observado comumente em suspensões, onde as partículas coagulam para formar uma rede contínua. Collett sugeriu que os piches se comportam como suspensões e mostrou que a mesofase é a fase dispersa em suas fotos obtidas por microscopia ótica. Ele considerou a transformação sol-gel reversível como a explicação mais provável para o comportamento tixotrópico observado no piche mesofásico analisado. Segundo Collett, as partículas de mesofase coagularam lentamente formando um gel, que pode ser quebrado a baixas tensões de cisalhamento. As partículas de mesofase apresentaram tamanho entre 7 e 30 μm , indicando que as ligações interpartículas eram pequenas. Isso foi consistente com as pequenas tensões limites observadas nas curvas de escoamento. Collett afirmou que piches com maiores teores de mesofase provavelmente apresentarão maiores valores de tensão limite [56].

Collett observou uma amostra em microscópio ótico após aquecimento a 420°C e cisalhamento. Foi observado que as esferas de mesofase foram deformadas e orientadas durante o cisalhamento, apresentando formato elíptico após o cisalhamento (Figura 36-a). Outra amostra foi reaquecida a 300°C por 3 horas e meia após o cisalhamento e observada em microscópio ótico. Foi observado que as esferas de mesofase voltaram a ter formato esférico (Figura 36-b). Segundo Collett, na ausência de tensões as partículas relaxaram e voltaram à forma esférica para minimizar a energia interfacial, mas isso só pode ocorrer se a mesofase estiver fluida [56].

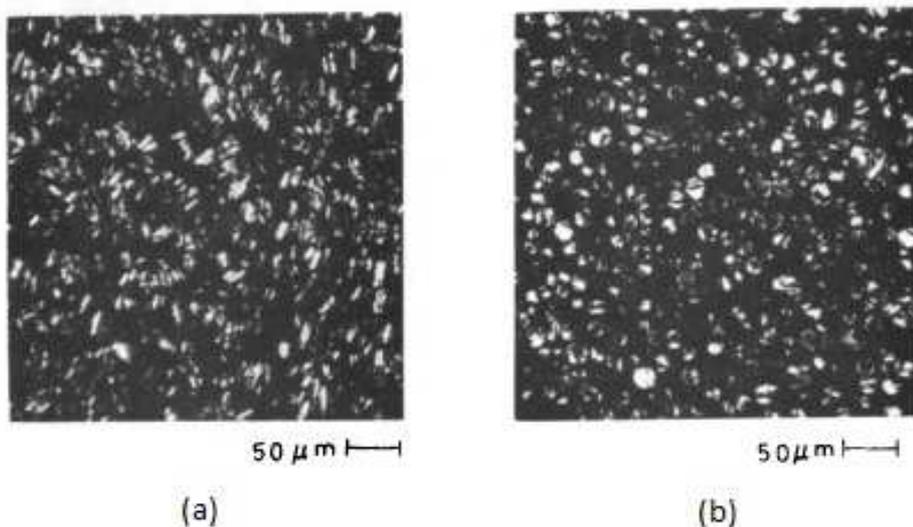


Figura 36 – Piche mesofásico após aquecimento a 420°C e cisalhamento (a) e piche mesofásico reaquecido a 300°C por 3,5 hs após o cisalhamento (b) [56].

Collett enfatizou que embora os efeitos tixotrópicos observados em seu trabalho possam ser explicados pelas interações interpartículas, a tixotropia pode ter ocorrido devido à deformação das esferas de mesofase durante o cisalhamento a altas temperaturas, seguido de uma relaxação das esferas de mesofase dependente do tempo quando a tensão de cisalhamento foi removida. Esse fenômeno foi dependente do tempo e reversível [56].

Weishauptová e colaboradores interpretaram a transformação da mesofase da forma dispersa para a forma *bulk* como uma transição reversível de um sistema sol-gel. Segundo eles, quando a mesofase está altamente dispersa, o sistema resultante possui uma composição de duas fases similar ao estado sol. A mesofase atinge a forma *bulk* devido à ação de forças coesivas, formando uma rede rígida com estrutura contínua, conhecida como gel. A desintegração da forma *bulk* da mesofase foi interpretada como uma quebra das forças coesivas e a coalescência dos fragmentos dispersos como sua reestruturação [57].

Fitzer estudou o efeito da temperatura e da taxa de cisalhamento na viscosidade de piches de alcatrão e o comportamento reológico foi correlacionado com a microestrutura e outras características das amostras. Os piches denominados NO(4), NO(5) e NO(6) eram piches 100% isotrópicos e os piches denominados NO(7), NO(8), NO(9) e NO(10) eram piches mesofásicos com diferentes percentuais de mesofase. Os percentuais de mesofase obtidos para esses piches foram 100%, 85%, 95% e 99%, respectivamente [58].

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da temperatura obtidas para os piches isotrópicos (Figura 37) mostraram que a viscosidade foi independente da taxa de cisalhamento em todas as temperaturas analisadas, com exceção do piche NO(6), que apresentou uma leve dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento a baixas taxas de cisalhamento [58].

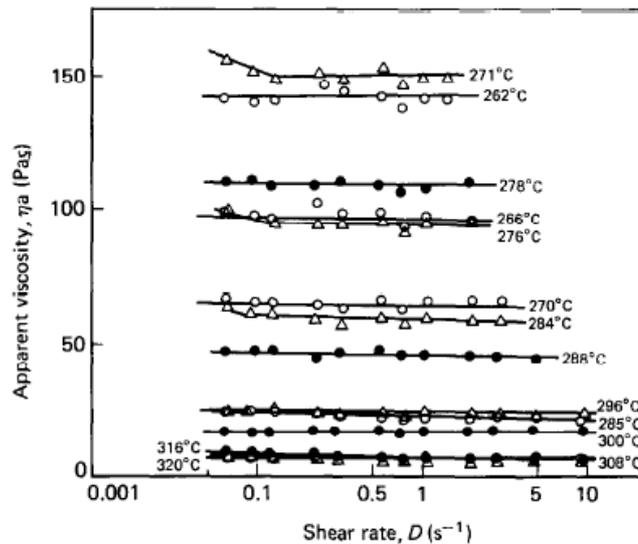


Figura 37 – Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da temperatura dos piche isotrópicos. ○ , piche NO(4); ● , piche NO(5); △ , piche NO(6) [58].

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da temperatura obtidas para os piche mesofásicos (Figura 38) apresentaram uma forte dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento a temperaturas mais baixas, a viscosidade diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento (comportamento pseudoplástico) a baixas taxas de cisalhamento e a viscosidade ficou constante a altas taxas de cisalhamento (comportamento newtoniano). As curvas dos piche NO(8) e NO(9) realizadas a altas temperaturas apresentaram uma leve dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento, indicando um comportamento levemente pseudoplástico a baixas taxas de cisalhamento e a viscosidade ficou constante a altas taxas de cisalhamento, indicando comportamento newtoniano. Já as curvas dos piche NO(7) e NO(10) realizadas a altas temperaturas apresentaram comportamento aproximadamente newtoniano durante toda a faixa analisada [58].

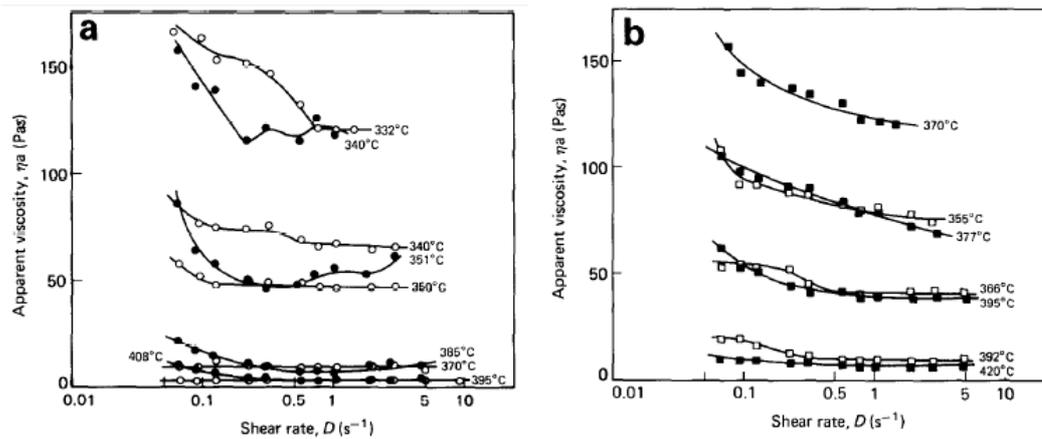


Figura 38 – Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da temperatura dos piches mesofásicos. (a) ○ , piche NO(7); ● , piche NO(8). (b) □ , piche NO(9); ■ , piche NO(10) [58].

Segundo Fitzer, os piches mesofásicos possuem camadas moleculares empilhadas que podem ser facilmente deformadas e orientadas pelo cisalhamento e por isso os piches mesofásicos apresentaram diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. O comportamento newtoniano apresentado pelos piches isotrópicos foi atribuído ao tamanho relativamente pequeno das moléculas desses piches e à ausência de camadas moleculares empilhadas e, por isso as moléculas não foram orientadas pelo cisalhamento. O comportamento do piche isotrópico NO(6) levemente dependente da taxa de cisalhamento foi explicado pelo teor de resinas β maior que os outros piches isotrópicos. De acordo com Fitzer, o piche NO(6) possui maior peso molecular que os outros piches isotrópicos e por isso pode ter sofrido orientação das moléculas pelo cisalhamento [58].

As curvas de escoamento obtidas para os piches isotrópicos estão apresentadas na Figura 39. De acordo com Fitzer, esses piches apresentaram tensões limite de escoamento (τ_0), que diminuíram levemente com o aumento da temperatura, e a altas temperaturas as tensões limite obtidas foram próximas de zero, indicando comportamento newtoniano. Os piches isotrópicos não apresentaram efeito de histerese em nenhuma das temperaturas analisadas [58].

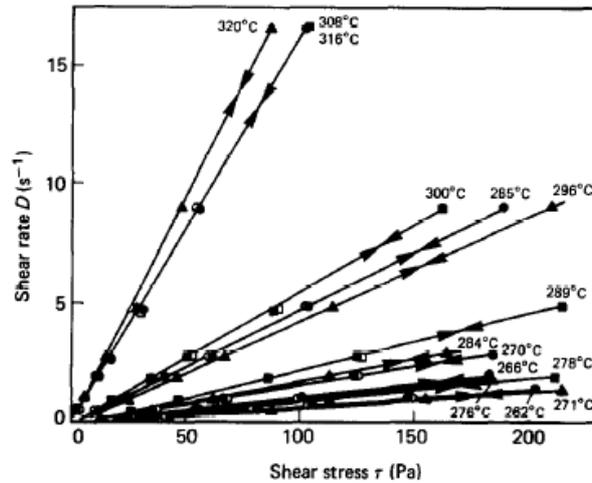


Figura 39 – Curvas de escoamento dos piches isotrópicos. ○, ●, piche NO(4); □, ■, piche NO(5); △, ▲, piche NO(6) [58].

As curvas de escoamento obtidas para os piches mesofásicos estão apresentadas na Figura 40. De acordo com Fitzer, os piches mesofásicos apresentaram comportamento não-newtoniano e não apresentaram efeito de histerese (reversível) a temperaturas mais baixas. As curvas de escoamento realizadas a altas temperaturas apresentaram comportamento newtoniano e apresentaram efeito de histerese (irreversível). Segundo Fitzer, esse comportamento foi observado porque a altas temperaturas as esferas de mesofase podem ter sido quebradas pelo cisalhamento, resultando na diminuição do tamanho das esferas de mesofase. Quando a taxa de cisalhamento diminuiu, as esferas de mesofase podem ter relaxado e voltado ao formato esférico [58].

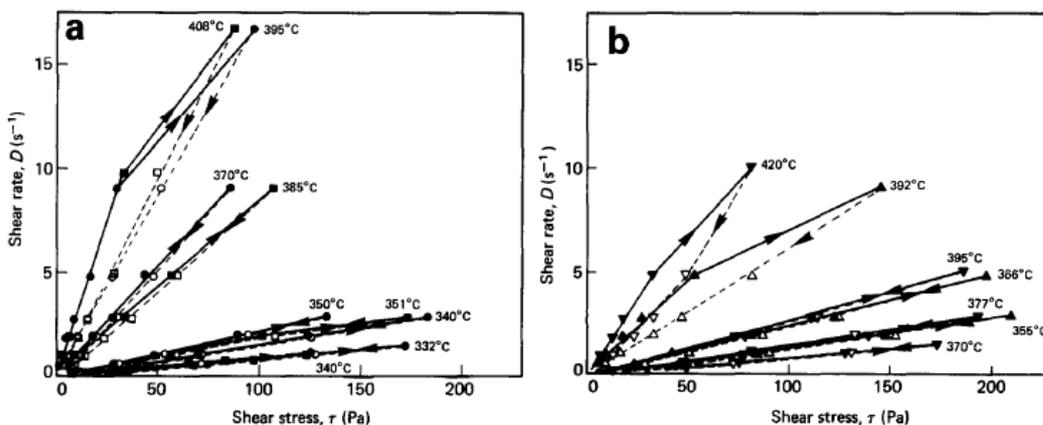


Figura 40 – Curvas de escoamento dos piches mesofásicos. (a) ○, ●, piche NO(7); □, ■, piche NO(8). (b) △, ▲, piche NO(9); ▽, ▼, piche NO(10) [58].

Sakai afirmou que a simples determinação da viscosidade dos piches é insuficiente para caracterizar estes complexos materiais viscoelásticos. Segundo ele, a análise viscoelástica é útil por fornecer parâmetros importantes para a caracterização destes materiais [59].

Uma vez que piches são materiais viscoelásticos, a análise oscilatória é uma ferramenta fundamental para sua caracterização reológica. Nazer observou os fenômenos de *die swell* e *Weissenberg* em piches mesofásicos fundidos. A intensidade destes dois fenômenos aumentou com o aumento da taxa de cisalhamento indicando que estes materiais possuíam um grau de elasticidade [48].

Segundo Daji, a elasticidade da mesofase dos piches foi atribuída ao processo de relaxação dependente do tempo que ocorre com os domínios de cristais líquidos. Entretanto, em seu trabalho, foi mostrado que os efeitos elásticos não estavam unicamente presentes em materiais mesofásicos, mas também foram exibidos em alguns piches isotrópicos com alto ponto de amolecimento. O piche analisado em seu trabalho, Aerocarb 75, teve seus compostos de menor peso molecular removidos, apresentando um ponto de amolecimento de 234°C, bastante superior ao esperado de piches isotrópicos (em torno de 120°C). Outra característica marcante deste piche foi seu teor de insolúveis em quinolina igual a zero [60].

Cheung investigou a viscoelasticidade de piches por meio da reometria oscilatória. Ele estudou uma série de piches derivados do piche comercial Ashland A-240, produzidos por tratamento térmico fornecendo teores de mesofase de 60, 85 e 95%. O piche isotrópico A-240 comportou-se termoplasticamente, com suas curvas comparáveis às de polímeros não reticulados de baixa massa molar [7].

Observando-se os resultados dos piches com 60% (MP-A), 85% (MP-B) e 95%(MP-C) de mesofase (Figura 41), constatou-se um crescente desvio do comportamento do piche A-240, com os módulos G' e G'' convergindo em altas frequências. A conclusão deste comportamento não usual foi que a mesofase apresentou uma resposta elástica mínima em uma taxa específica para cada temperatura. Este comportamento poderia ser atribuído à presença de uma orientação elástica das moléculas de mesofase, através do que as amostras reagiriam para restaurar seu ordenamento de cristal líquido. Os efeitos desta orientação para o processamento e fiação são importantes, demonstrando que para cada temperatura há uma taxa de cisalhamento ótima [7].

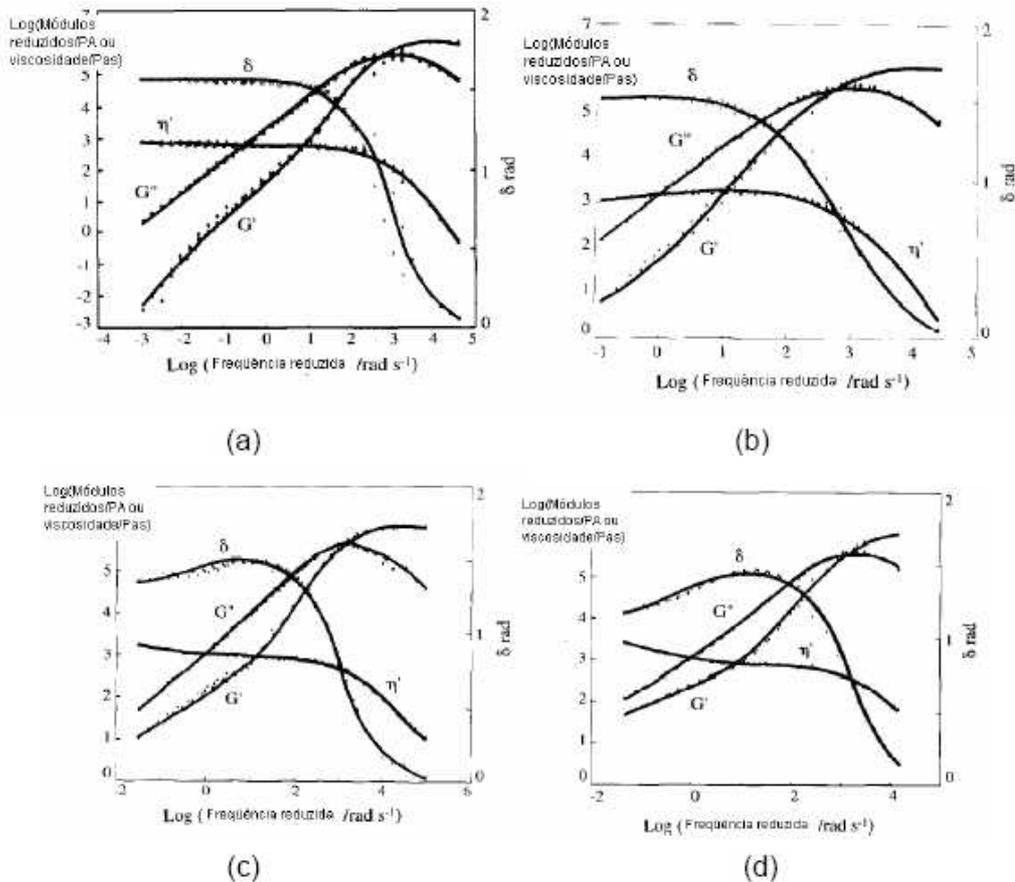


Figura 41 - Curvas de G' , G'' , viscosidade dinâmica (η') e ângulo de fase (δ) para os piche A-240 a 120°C (a), MP- A a 310°C (b), MP- B a 340°C (c) e MP – C a 360°C (d) [7].

Segundo Daji, o comportamento mostrado nas curvas acima com o cruzamento das curvas de G' e G'' em altas frequências é facilmente explicado em polímeros que têm seu comportamento governado por uma rede de interligações entre suas longas moléculas. Entretanto, para um piche com moléculas de peso molecular relativamente baixo (cerca de 2000 uma), composto de unidades moleculares rígidas e discóticas, este emaranhado de moléculas não parece ser possível, ficando ainda a dúvida do que acarreta este comportamento [60].

Para polímeros, a resposta dinâmica se divide em duas partes: a baixas frequências, os fenômenos de difusão e reptação governam, fornecendo resultados de fluidos viscosos. Já em altas frequências, surgem os emaranhados das longas cadeias citados acima, que geram o comportamento de um sólido elástico [7]. Porém, assim como no trabalho de Daji, Cheung afirmou que para um material como o piche esse modelo é duvidoso. Assim, Cheung tentou

explicar este comportamento de uma forma simples, considerando que o piche é formado por uma mistura de moléculas com pontos de amolecimento diferentes, mas que quando combinadas, passam a exibir um amolecimento vítreo. Este efeito foi observado em todas as amostras, quando em altas frequências, G' supera G'' e as $\tan \delta$ declinaram rapidamente [7].

Py utilizou a reometria oscilatória para estudar piches isotrópicos. Uma das conclusões deste estudo foi a equivalência de resultados dos experimentos utilizando geometrias cone-placa e placas paralelas. O objetivo principal da pesquisa, entretanto foi localizar a transição α nos piches isotrópicos. A relaxação α é geralmente observada em polímeros amorfos, próxima à transição vítrea. Esta relaxação está relacionada com a transição na mobilidade molecular. A Figura 42 mostra o gráfico de G' e G'' em função da temperatura, indicando claramente um ponto de inflexão das curvas a 114°C , considerado pelo autor como a relaxação α [61].

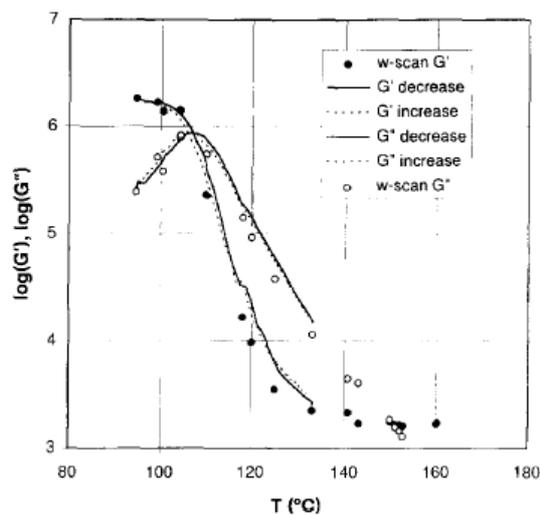


Figura 42 - Módulos G' e G'' para medidas obtidas a 101 rad/s para o piche A-240 [61].

A faixa de transições α encontrada no trabalho de Py variou entre 105 e 135°C , enquanto a temperatura de transição vítrea (T_g) variou entre 64 e 74°C , obtida por calorimetria diferencial de varredura. Esta diferença de temperatura mostra que apesar da transição α (T_α) e da T_g serem fenômenos relacionados, não podem ser confundidos. Geralmente, T_α e T_g podem ser diferenciadas levando-se em consideração que T_α é uma função da frequência e a T_g é função da taxa de variação da temperatura com o tempo [61].

Neste trabalho, o autor abordou a aproximação do ponto de amolecimento dos piches à temperatura na qual a viscosidade de $1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ é atingida. Para o piche isotrópico A-240, foi encontrado um bom acordo entre a temperatura obtida

pelo experimento reológico (120°C) e o ponto de amolecimento real (119°C). O ponto de amolecimento tem sido utilizado como uma das mais úteis e convenientes medidas de caracterização de piches. Entretanto, diferentes metodologias fornecem valores ligeiramente diferentes, da mesma forma que ocorreu com a medição reológica. Sendo assim, esta medição da temperatura na viscosidade de 1000 Pa.s pode se tornar uma ferramenta simples na medição do ponto de amolecimento [61].

Braga realizou medições de ponto de amolecimento de piches com ponto de amolecimento até 180°C pela norma ASTM D3104, usando um equipamento Mettler, e por reometria, usando o método sugerido por Py. Foi observada excelente compatibilidade entre os resultados obtidos pelas duas técnicas [50].

Kundu estudou o efeito da microestrutura na resposta dinâmica de um piche mesofásico sintético (AR-HP). Foram realizados testes de varredura de frequências com uma amostra sem pré-cisalhamento, uma amostra pré-cisalhada a 1s^{-1} , uma amostra pré-cisalhada a 10s^{-1} e uma amostra que sofreu pré-oscilação a alta deformação e alta frequência de 300 rad/s. Foi observado que o módulo de perda, G'' , praticamente não foi afetado pelo pré-condicionamento das amostras (Figura 43-a). Por outro lado, o módulo de armazenamento, G' , foi significativamente afetado pelo pré-cisalhamento das amostras (Figura 43-b). Os valores de G' foram maiores para a amostra que não sofreu pré-cisalhamento e diminuíram com o pré-cisalhamento [62].

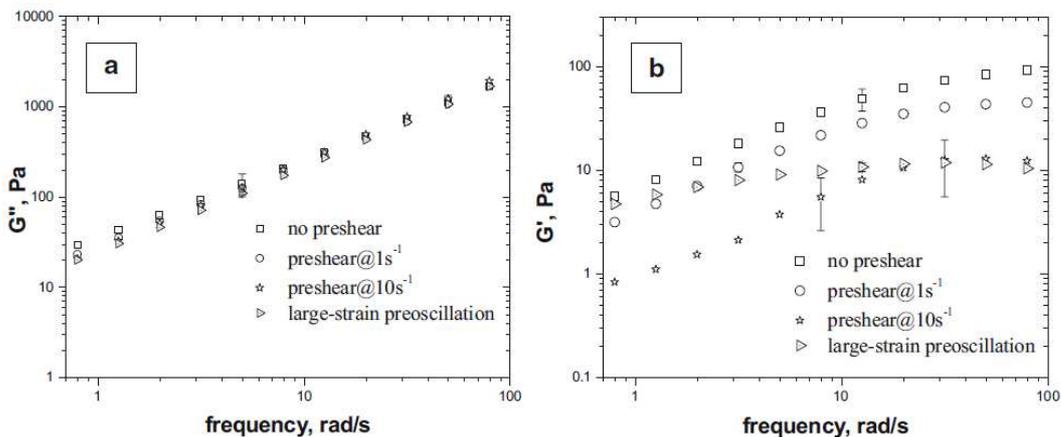


Figura 43 – Efeito do pré-condicionamento no módulo dinâmico do piche AR-HP: (a) Módulo de perda, G'' , (b) Módulo de armazenamento, G' [62].

As microestruturas das amostras com diferentes tipos de pré-cisalhamento foram observadas por microscopia ótica de luz polarizada (Figura 44). A amostra que não sofreu pré-cisalhamento (Figura 44-a) apresentou uma orientação fraca, mas preferencial na direção radial devido ao pequeno fluxo extensional gerado

ao abaixar o cone da geometria. A amostra pré-cisalhada a 1s^{-1} foi orientada pelo fluxo (Figura 44-b), apresentando uma textura fina com regiões alinhadas em torno de $30\ \mu\text{m}$. A amostra pré-cisalhada a 10s^{-1} também foi orientada pelo fluxo (Figura 44-c), apresentando uma textura ainda mais fina com regiões alinhadas menores que $10\ \mu\text{m}$. A amostra que sofreu pré-oscilação a $300\ \text{rad/s}$ (Figura 44-d) apresentou uma textura arredondada e fina, com tamanho em torno de $20\ \mu\text{m}$. A área das regiões azuis e amarelas foi aproximadamente igual, indicando que não houve orientação preferencial das camadas. Assim, a textura inicial orientada na direção radial gerada ao abaixar o cone da geometria foi quebrada em estruturas menores e aleatórias como consequência da pré-oscilação a alta deformação [62].

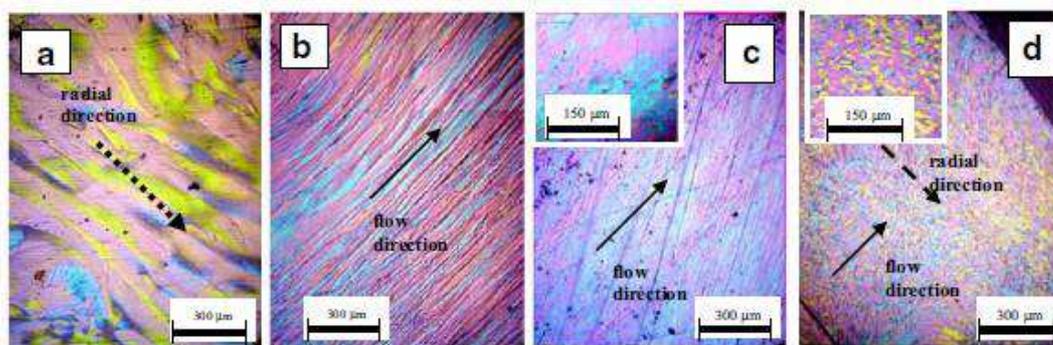


Figura 44 – Microestrutura das amostras do piche AR-HP. (a) Amostra sem pré-cisalhamento, (b) Amostra pré-cisalhada a 1s^{-1} , (c) Amostra pré-cisalhada a 10s^{-1} , (d) Amostra que sofreu pré-oscilação a $300\ \text{rad/s}$ [62].

Segundo Kundu, o módulo elástico (G') foi dependente da orientação das camadas e do tamanho da textura. Texturas mais finas e orientadas, provenientes do pré-cisalhamento, levaram a valores de G' significativamente mais baixos e o engrossamento da microestrutura durante a relaxação da textura levou ao aumento dos valores de G' . Além disso, microestruturas mais finas e aleatórias apresentaram um comportamento mais sólido, que provocou um platô maior de G' [62].

Continuando sua pesquisa, Kundu estudou a microestrutura gerada pelo fluxo de piche mesofásico sintético (AR-HP) por uma extrusora de rosca única e por uma matriz capilar. O piche foi submetido a taxas de cisalhamento na parede variando de 20 a $1100\ \text{s}^{-1}$, um fluxo tipicamente encontrado durante o processo de fiação. A microestrutura gerada pelo cisalhamento foi observada em microscópio ótico de luz polarizada (Figura 45). Foi observado que as microestruturas no centro e na borda do capilar foram significativamente diferentes, tanto no tamanho da textura quanto na orientação das camadas. No

centro do capilar não houve orientação das camadas porque a taxa de cisalhamento no centro do capilar é muito baixa, próxima de zero. Próximo à parede do capilar foram observadas estruturas muito finas e orientadas pelo fluxo, devido à alta taxa de cisalhamento na parede do capilar [63].

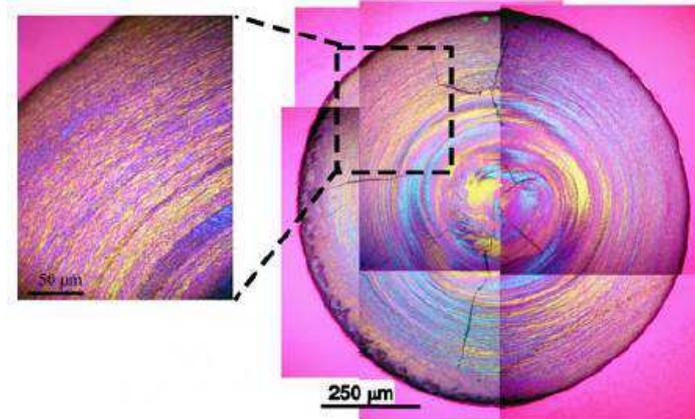


Figura 45 – Micrografia da seção transversal do piche AR-HP no capilar de uma matriz [63].

Este alinhamento da mesofase, citado nas referências anteriores, é de fundamental importância no processo de fiação dos piches. Edie relatou que a mesofase se alinha durante a fiação, conforme mostrado no esquema da Figura 46, afetando as propriedades das fibras obtidas [64].

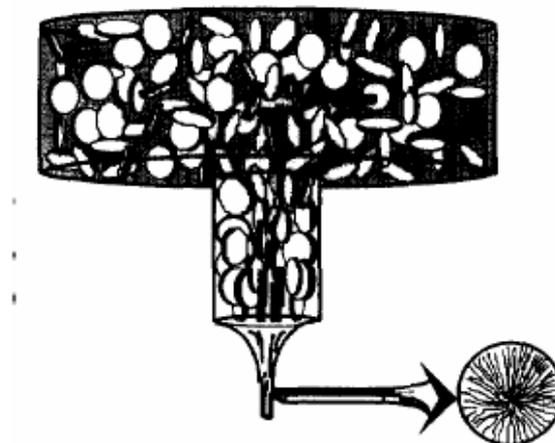


Figura 46 - Alinhamento da mesofase durante a fiação [64].

Durante o processo de fiação o piche mesofásico é extrudado através de pequenos orifícios, causando o alinhamento de grandes moléculas aromáticas planares na direção do fluxo. A Figura 47 apresenta uma representação esquemática do processo de fiação para a produção de fibras de carbono a partir de piches mesofásicos. A alta resistência mecânica das fibras obtidas a partir de piches mesofásicos está diretamente relacionada com a microestrutura e com o

alinhamento molecular axial que ocorre quando o piche fluido, com características líquido-cristalinas passa através do capilar [64].

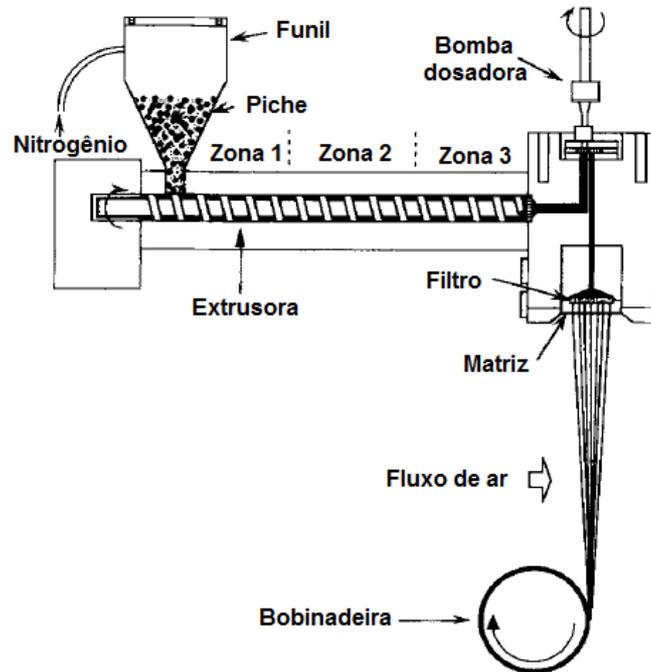


Figura 47 – Representação esquemática do processo de fiação para a produção de fibras de carbono a partir de piche mesofásico [64].

A orientação molecular das fibras depende das condições de fiação, tais como temperatura de fiação, viscosidade do piche, geometria dos orifícios da matriz de fiação e velocidade do parafuso da extrusora. A Figura 48 apresenta as principais microestruturas de fibras que podem ser obtidas a partir de piches mesofásicos [64].

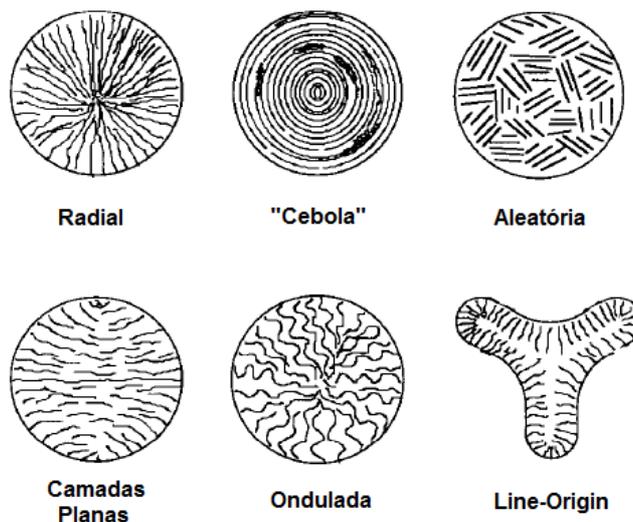


Figura 48 – Principais microestruturas encontradas em fibras obtidas a partir de piches mesofásicos [64].