3
Materiais e métodos

Todos os experimentos desta dissertação foram realizados nos laboratórios do Núcleo de Competência para o Desenvolvimento de Tecnologia de Carbono (NCDTC), no Centro Tecnológico do Exército (CTEx).

3.1.
Produção dos piches

Os piches analisados nesta dissertação foram produzidos a partir de óleo decantado proveniente do processo de craqueamento catalítico do petróleo, que foi fornecido pela Petrobras. O processo de produção foi realizado em duas etapas, na primeira etapa o óleo decantado foi submetido a uma destilação, na qual foi produzido um piche totalmente isotrópico. Na segunda etapa o piche isotrópico foi submetido a diferentes tempos de tratamento térmico em reator, dando origem a cinco piches com diferentes teores de anisotropia, que foram nomeados por ordem crescente de tempo de tratamento térmico do PPC 1 ao PPC 5. Os piches foram totalmente moídos e homogeneizados e foram separadas amostras para análise química, físico-química e reológica.

O piche PPC 4 foi centrifugado em alta temperatura, de acordo com método descrito no item 4.2.4, e as fases isotrópica e anisotrópica do piche foram separadas para análise química, físico-química e reológica. A fase isotrópica foi nomeada como PPC 4 ISO e a fase anisotrópica foi nomeada como PPC 4 ANISO.

3.2.
Caracterização química e físico-química dos piches

3.2.1.
Teor de insolúveis em tolueno (IT)

A determinação de insolúveis em tolueno foi realizada conforme a norma ASTM D4312 [65]. Dessa forma, as amostras de piche (1,0 g) foram digeridas em tolueno a 95°C e filtradas em cadinho de porcelana porosa. As amostras

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112071/CA

foram então submetidas à lavagem com tolueno em extrator por três horas. O cadinho e o material insolúvel foram secos e pesados. Por diferença de massa, o percentual de insolúveis em tolueno (IT) foi calculado.

3.2.2.
Teor de insolúveis em n-metil-pirrolidona (INMP) e em quinolina (IQ)

Devido à toxicidade e ao alto custo da quinolina, tal solvente vem sendo substituído pelo n-metil-pirrolidona na caracterização de piches. No entanto, devido ao grande número de resultados de insolúveis em quinolina como análise de rotina, tornou-se interessante a possibilidade de correlacionar os resultados das duas análises para que fosse possível a comparação entre piches com teor de insolúveis em quinolina determinado com outros piches com teor de insolúveis em n-metil-pirrolidona.

A determinação do teor de insolúveis em quinolina (IQ) correlacionado foi realizada conforme procedimento desenvolvido por Freitas e Castro [66]. As amostras de piche (0,5 g) foram digeridas a quente em n-metil-pirrolidona (NMP) e filtradas sob vácuo em filtro de microfibra de vidro. O teor de insolúveis em n-metil-pirrolidona (INMP) determinado por diferença foi utilizado no cálculo do IQ segundo a equação abaixo:

$$IQ = 0{,}30865 + 0{,}26483(INMP) + 0{,}0205(INMP)^2 – 1{,}48453E – 4(INMP_{\text{filtro de vidro}})^3$$

3.2.3.
Valor de coqueificação (VC)

O valor de coqueificação ou carbono fixo foi realizado em equipamento NormaLab Analis, modelo NMC 440, conforme a norma ASTM D2416 [67]. Dessa forma, as amostras de piche (0,17 g) foram pirolizadas em torno de 580°C. O resíduo de pirólise indica a tendência relativa do material à formação de coque.

3.2.4.
Teor de anisotropia por centrifugação em alta temperatura

As amostras de piche foram moídas, colocadas em ampolas de vidro de 1 mL e centrifugadas a 330ºC durante 60 minutos, sob uma aceleração centrífuga de 1000G. Após a centrifugação, as ampolas foram cortadas cuidadosamente com o auxílio de um disco de diamante e a fase isotrópica foi separada

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112071/CA

manualmente da anisotrópica. Em seguida, as duas fases foram pesadas separadamente em balança analítica para a determinação do teor de anisotropia nas amostras de piche. A Figura 49 apresenta um esquema das etapas do ensaio de determinação do teor de anisotropia de uma amostra de piche. No esquema encontra-se ainda uma micrografia por microscopia ótica com luz polarizada da região de interface das fases isotrópica e anisotrópica de uma amostra típica de piche.

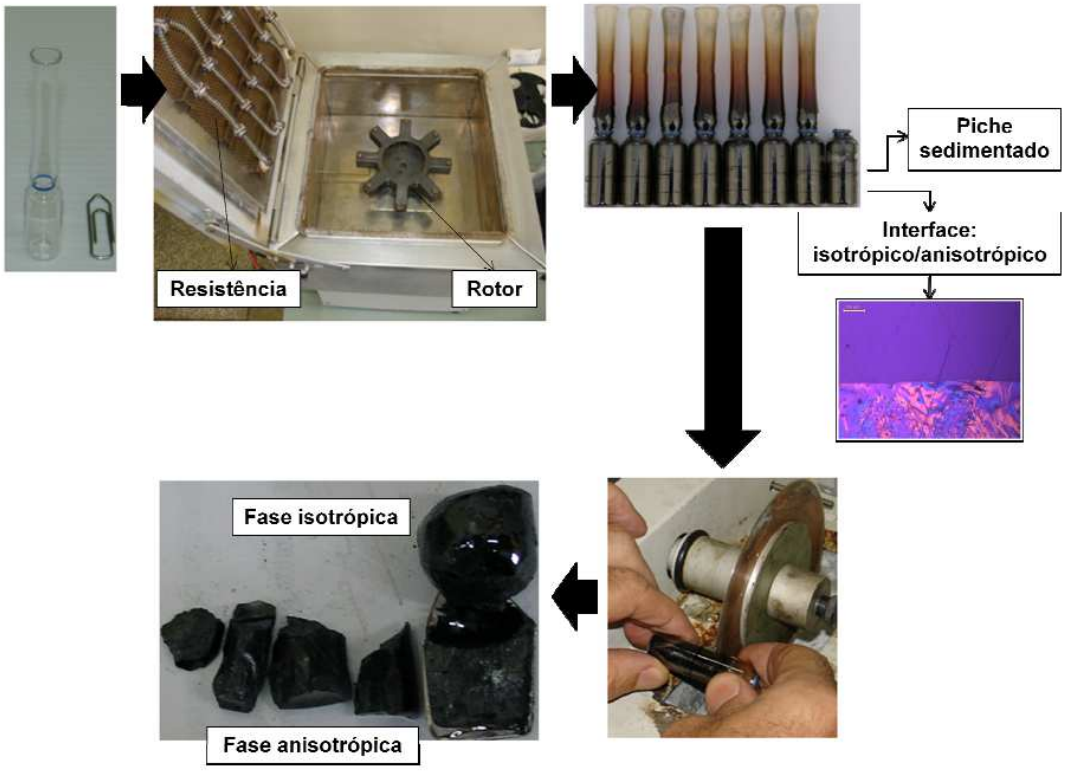

Figura 49 – Esquema demonstrativo das etapas do ensaio de determinação do teor de anisotropia por centrifugação em alta temperatura

A técnica mais utilizada para a determinação do teor de anisotropia em piches é a microscopia ótica com luz polarizada, utilizando a norma ASTM D4616, mas essa norma é limitada para piches com até 20% de anisotropia. As técnicas de microscopia ótica e de centrifugação em alta temperatura foram comparadas e foram obtidas boas correlações entre os resultados [33]. A técnica de centrifugação em alta temperatura pode ser usada para piches com até 100% de mesofase, além de ser um método mais simples e rápido.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112071/CA

3.2.5.
Microscopia ótica com luz polarizada (MOLP)

As amostras de piche foram embutidas em uma mistura de resina epóxi e endurecedor, ambos da marca Buehler, na proporção 5:1. Após a cura da resina, à temperatura ambiente, as peças foram retiradas dos moldes e submetidas a polimento em politriz automática, marca Buehler, modelo Ecomet 4000.

Nas etapas do polimento, foram utilizados lixa de carbeto de silício (Carbimet, Buehler) com granulometria de 22 μm, utilizando água como fluido de lavagem, e disco de desbaste (Hercules, Buehler) umedecido com solução de diamante (Buehler) com granulometria de 6 μm. A eficiência de cada etapa foi avaliada pela observação em microscópio ótico invertido Leica, modelo DMILM, com ampliação de 200x. O polimento foi realizado com pano (Microcloth, Buehler) umedecido com suspensão de sílica coloidal (Mastermet, Buehler).

As amostras foram então observadas por microscopia ótica com luz polarizada em um microscópio invertido Leica, modelo DMI 5000M, equipado de polarizadores cruzados e filtro retardador de 1 λ. As imagens foram capturadas por câmera Leica, DFC295 e visualizadas por software Leica Image Manager. A ampliação utilizada foi de 100x.

3.2.6.
Análise elementar (CHNS)

As amostras de piche foram submetidas à análise elementar (CHNS) em equipamento Leco, modelo Truspec CHNS. Foi utilizado entre 150 e 200 mg de amostra para cada medição. Foram obtidos os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre nas amostras de piche. O teor de oxigênio foi determinado por diferença.

3.2.7.
Espectrometria de massas com ionização/dessorção a laser e detector de tempo de vôo (MALDI-TOF-MS)

As amostras de piche foram analisadas em espectrômetro de massas com ionização/dessorção a laser assistidas por matriz, com detector de tempo de vôo (MALDI-TOF-MS), marca Bruker Daltonics, modelo Ultraflex III^{TM}, equipado com laser de Nd: YAG Smart Beam^{TM} operando a uma taxa de repetição de 100 Hz. Foi aplicada extração contínua de íons e a voltagem utilizada foi de 25 kV. Os

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112071/CA

espectros foram adquiridos em modo refletron e o limite inferior da razão massa/carga a ser detectada foi ajustado para suprimir os íons da matriz utilizada, 7,7-8,8-tetracianoquinodimetano,TCNQ [68].

A preparação das amostras de piche de petróleo, devido à sua solubilidade parcial em solventes orgânicos, foi feita pelo método seco [69]. Os piches foram pré-moídos em moinho criogênico (CryoMill, Retsch Inc.). Posteriormente, piche e matriz foram novamente moídos numa proporção de uma parte de piche (1 a 10mg) para quatro partes de matriz (4 a 40mg) por 6 minutos em temperatura criogênica. O pó fino resultante foi colocado na placa de MALDI para análise. Um fluxo de nitrogênio líquido foi aplicado na superfície da placa para retirar sólidos não aderidos.

3.3. Caracterização reológica dos piches

As amostras de piche moídas foram analisadas em reômetro rotacional Anton Paar, modelo Physica MCR 301, equipado com câmara de aquecimento CTD 600. Foi utilizada a geometria de placas paralelas de 35 mm de diâmetro e *gap* de 1 mm em todas as análises. Todas as análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, para manter a atmosfera inerte e foi utilizada uma nova amostra de piche para cada análise, de modo a evitar que o aquecimento e o cisalhamento, provenientes de testes anteriores, pudessem alterar a estrutura molecular do material analisado.

Para cada amostra de piche foram realizadas curvas de viscosidade em função da temperatura, curvas de escoamento, testes oscilatórios de *strain sweep* e *frequency sweep*, testes de *creep-recovery* e testes de *step change*. As análises foram realizadas a 40ºC acima dos valores de ponto de amolecimento obtidos para as amostras de piche. Essa temperatura foi suficiente para fundir totalmente as amostras e permitiu que os valores de torque obtidos ficassem dentro do limite do equipamento.

3.3.1. Curvas de viscosidade em função da temperatura

As curvas de viscosidade em função da temperatura decrescente foram realizadas para a determinação do ponto de amolecimento das amostras de piche. Todos os testes foram realizados com taxa de cisalhamento constante de 0,5 s^{-1}. A metodologia utilizada para a determinação do ponto de amolecimento

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112071/CA

foi a mesma adotada por Py, que considerou a temperatura correspondente à viscosidade de 1000 Pa.s como o ponto de amolecimento [61].

A técnica mais utilizada para a determinação do ponto de amolecimento em piches é a norma ASTM D3104, utilizando um equipamento Mettler, mas essa norma é limitada para piches com ponto de amolecimento até 180ºC. Foram realizadas medições de ponto de amolecimento de piches usando um equipamento Mettler, de acordo com a norma ASTM D3104, e por reometria, usando o método sugerido por Py. Foi observada excelente compatibilidade entre os resultados obtidos pelas duas técnicas [50].

3.3.2. Curvas de escoamento

As curvas de escoamento foram realizadas para estudar o comportamento de fluxo das amostras de piche. Foram realizados testes tixotrópicos para determinar o tempo de leitura dos pontos das curvas de escoamento para que o regime permanente fosse atingido. As curvas de escoamento foram realizadas com a taxa de cisalhamento variando de 0,1 a 100 s^{-1}.

3.3.3. Testes de s*train sweep*

Os testes de *strain sweep* foram realizados para determinar a faixa viscoelástica linear das amostras de piche e para observar o comportamento dos módulos elástico (G') e viscoso (G") com a variação da deformação nas amostras. Foi utilizada uma freqüência de 1 Hz em todos os testes.

3.3.4. Testes de *frequency sweep*

Os testes de *frequency sweep* foram realizados para observar o comportamento dos módulos elástico (G') e viscoso (G") e da viscosidade complexa com a variação da freqüência nas amostras de piche. Foi utilizado um valor de deformação dentro da faixa viscoelástica linear observada no teste de *strain sweep* e foi utilizada uma variação de freqüências de 0,1 a 100 Hz em todos os testes.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112071/CA

3.3.5.
Testes de *creep-recovery*

Os testes de *creep-recovery* foram realizados para estudar a resposta elástica das amostras de piche. Na primeira etapa do teste foi aplicada uma tensão constante de 1 Pa durante 5 minutos e na segunda etapa do teste a tensão foi removida e a recuperação elástica das amostras foi medida durante 10 minutos.

3.3.6.
Testes de *step change*

Os testes de *step change* foram realizados para estudar o comportamento tixotrópico das amostras de piche. Esse teste consiste em inicialmente aplicar uma taxa de cisalhamento constante e elevada, e em seguida a taxa de cisalhamento é reduzida bruscamente e a resposta de tensão de cisalhamento deve ser analisada. Na primeira etapa do teste foi aplicada uma taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} durante 5 minutos e na segunda etapa do teste a taxa de cisalhamento foi reduzida para 1 s^{-1} durante 10 minutos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112071/CA