

5 Conclusões

Através de um processo de tratamento térmico, foi possível produzir uma série de piches de petróleo com teores crescentes de anisotropia, com o objetivo de se investigar as propriedades reológicas destes materiais, para melhor aplicá-las na produção de fibras de carbono.

As análises físico-químicas dos piches mostraram que os valores de IT, IQ, INMP, VC e os teores de anisotropia aumentaram com o tempo de tratamento térmico. Isso ocorreu devido à destilação dos compostos voláteis durante o tratamento térmico e às reações que causaram o aumento das massas moleculares.

O piche PPC 4 foi centrifugado para se avaliar as diferenças entre as fases isotrópica e anisotrópica do piche. As análises físico-químicas das duas fases mostraram que os valores de IT, IQ, INMP e VC obtidos para a fase isotrópica foram menores que os obtidos para o piche original e os valores obtidos para a fase anisotrópica foram superiores às do piche original.

As análises de microscopia ótica com luz polarizada dos piches mostraram que a mesofase se desenvolveu inicialmente por pequenas esferas anisotrópicas e com o aumento do tempo de tratamento térmico as esferas cresceram e coalesceram, até formar grandes regiões anisotrópicas. A mesofase se formou como consequência da eliminação dos voláteis e do processo de aumento do tamanho molecular, produzindo espécies poliaromáticas quase planares, empilhadas e alinhadas numa mesma orientação preferencial.

Os resultados obtidos por análise elementar mostraram que os teores de carbono das amostras de piche foram muito próximos. Os teores de hidrogênio das amostras diminuíram com o tempo de tratamento térmico. Os teores de oxigênio apresentaram uma tendência ao aumento ao longo do tratamento térmico. Também se observou uma redução nos teores dos heteroátomos nitrogênio e enxofre ao longo do tratamento térmico, o que é desejável, uma vez que estes heteroátomos são prejudiciais ao processamento destes piches.

O grau de aromaticidade obtido por análise elementar das amostras de piche aumentou com o tempo de tratamento térmico. Isso foi consequência da

evaporação de moléculas pequenas e da formação de espécies poliaromáticas que ocorrem com o aumento do tratamento térmico.

Os resultados de análise elementar das fases isotrópica e anisotrópica do piche PPC 4 mostraram que os teores de carbono das duas fases foram muito próximos. A fase anisotrópica apresentou teores de hidrogênio, nitrogênio e enxofre menores que o piche original e a fase isotrópica, e apresentou teor de oxigênio maior que o piche original e a fase isotrópica.

A fase isotrópica apresentou menor aromaticidade que a amostra original e a fase anisotrópica. Isso indica que a fase isotrópica possui menos compostos aromáticos dentre as três amostras e a fase anisotrópica possui mais compostos aromáticos dentre as mesmas.

As análises de MALDI-TOF-MS mostraram que os piches são materiais oligoméricos, que se iniciam com uma distribuição entre 200-400Da, com grupos oligoméricos sucessivos em 400-650Da, 650-900Da e 900-1150Da. O teor do primeiro grupo diminui com o tratamento térmico enquanto os teores do segundo e terceiro grupos aumentam à medida que o tratamento térmico progride. No final do tratamento térmico pode ser observado o surgimento de um quarto grupo. Isso mostra que os compostos com menores massas moleculares são consumidos enquanto compostos com maiores massas moleculares são produzidos ao longo do tratamento térmico.

Os espectros de MALDI-TOF-MS das fases isotrópica e anisotrópica do piche PPC 4 mostraram que não houve diferença significativa entre as duas fases, ocorreram pequenas diferenças entre picos isolados, porém a distribuição de massas das duas fases foi semelhante.

As análises reológicas mostraram que a viscosidade dos piches apresentam forte dependência com a variação da temperatura. Os valores de ponto de amolecimento dos piches aumentaram em relação próxima à logarítmica quando correlacionados com os teores de anisotropia das amostras. Isso mostra que o ponto de amolecimento das amostras aumentou com o tratamento térmico devido à retirada das moléculas menores e aumento da massa molecular média com o progresso do tratamento térmico.

As curvas de escoamento mostraram que os piches apresentaram comportamento pseudoplástico a baixas taxas de cisalhamento (região I) e comportamento newtoniano a maiores taxas de cisalhamento (região II). Esse comportamento pode ter ocorrido devido ao alinhamento da mesofase na direção do fluxo com o aumento da taxa de cisalhamento. Também foi observado que a transição entre as duas regiões ocorreu em maiores taxas de cisalhamento para

os piches com maiores teores de anisotropia. Além disso, a intensidade do comportamento pseudoplástico dos piches aumentou de acordo com o tempo de tratamento térmico e com o teor de anisotropia dos mesmos.

As curvas de escoamento obtidas para as fases isotrópica e anisotrópica mostraram que as duas fases apresentaram comportamento pseudoplástico a baixas taxas de cisalhamento (região I) e comportamento newtoniano a maiores taxas de cisalhamento (região II). O comportamento semelhante das duas fases pode ter ocorrido devido à presença de moléculas de alta massa molecular também na fase isotrópica. Segundo Blanco, essas moléculas podem interagir entre si impedindo o fluxo [47].

O modelo de Herschel-Bulkley caracterizou bem o comportamento reológico dos piches e foi utilizado para ajustar as curvas de tensão dos piches e obter os parâmetros reológicos. Os valores de tensão limite de escoamento (τ_0) foram estimados através de gráficos de $(\tau - \tau_0)$ em função da taxa de cisalhamento, de modo a determinar a melhor equação do gráfico ajustada aos dados. Os valores de k e n foram obtidos a partir da equação do gráfico $y = kx^n$, onde k representa o índice de consistência e n representa o índice de comportamento do fluido.

Os piches analisados apresentaram tensões limite de escoamento, sendo então considerados materiais viscoplásticos. Os valores de tensão limite de escoamento (τ_0) e os valores de índice de consistência (k) dos piches aumentaram de acordo com o teor de anisotropia das amostras e com o tratamento térmico. Os valores de índice de comportamento (n) dos piches foram menores que 1, indicando comportamento pseudoplástico, e diminuíram de acordo com o teor de anisotropia das amostras e com o tratamento térmico, mostrando que a intensidade do comportamento pseudoplástico aumentou com o progresso do tratamento térmico.

As fases isotrópica e anisotrópica também apresentaram tensões limite de escoamento, sendo considerados materiais viscoplásticos. A fase isotrópica apresentou tensão limite de escoamento (τ_0) e índice de consistência (k) inferiores aos obtidos para o piche original. Os valores de índice de comportamento (n) das duas fases foram menores que 1, indicando comportamento pseudoplástico. O valor de n da fase isotrópica foi maior que o obtido para o piche original, indicando que o comportamento pseudoplástico da fase isotrópica foi menos intenso do que no piche original.

Os testes de *strain sweep* dos piches mostraram que houve predominância do módulo viscoso (G'') em toda faixa viscoelástica linear e que o módulo elástico (G') e o módulo viscoso (G'') das amostras aumentaram e se aproximaram com o tempo de tratamento térmico e com o teor de anisotropia das amostras. Isso indica que a elasticidade dos piches aumentou com o tempo de tratamento térmico. Também foi observado que a viscosidade complexa dos piches na região viscoelástica linear aumentou com o tempo de tratamento térmico e com o teor de anisotropia.

A partir dos testes de *frequency sweep* dos piches pôde-se observar que houve predominância do módulo viscoso (G'') durante toda a faixa de frequência analisada e que o módulo elástico (G') e o módulo viscoso (G'') das amostras aumentaram e se aproximaram com o tratamento térmico e com o teor de anisotropia das amostras. Isso indica que a elasticidade dos piches aumentou com o tempo de tratamento térmico. Foi observado que a viscosidade complexa das amostras diminuiu com o aumento da frequência, indicando comportamento pseudoplástico. Também foi observado que a viscosidade complexa dos piches e a intensidade do comportamento pseudoplástico aumentou de acordo com o tempo de tratamento térmico e com o teor de anisotropia dos mesmos.

Os testes de *frequency sweep* das fases isotrópica e anisotrópica mostraram que houve predominância do módulo viscoso (G'') para a fase isotrópica e houve predominância do módulo elástico (G') em toda a faixa de frequências analisada, indicando que a fase anisotrópica possui alta elasticidade.

Os testes de *creep-recovery* dos piches mostraram que a recuperação elástica das amostras aumentou de acordo com o tempo de tratamento térmico e com o teor de anisotropia dos piches. Isso mostra que a elasticidade dos piches aumentou com o tratamento térmico. Os testes de *creep-recovery* das fases isotrópica e anisotrópica mostraram que a fase isotrópica não apresentou recuperação elástica enquanto a fase anisotrópica apresentou alta recuperação elástica, mostrando que a fase anisotrópica possui alta elasticidade.

Os testes de *step change* mostraram que os piches PPC 2, PPC 3, PPC 4 e PPC 5 apresentaram diminuição da tensão na primeira etapa do teste, que indica uma quebra na microestrutura e foi observado um aumento da tensão na segunda etapa, que indica a reconstrução na microestrutura. Isso mostra que esses piches apresentaram comportamento tixotrópico. Também foi observado que a reconstrução da microestrutura observada na segunda etapa dos testes aumentou de acordo com o tempo de tratamento térmico e com o teor de anisotropia dos piches. Já o piche PPC 1 não apresentou quebra nem

reconstrução da microestrutura, mostrando que esse piche não apresentou comportamento tixotrópico.

Nos testes de *step change* das fases isotrópica e anisotrópica, a fase isotrópica não apresentou quebra nem reconstrução da microestrutura, mostrando que essa fase não apresentou comportamento tixotrópico. Já a fase anisotrópica apresentou quebra da microestrutura na primeira etapa do teste e foi observada uma grande reconstrução da microestrutura na segunda etapa do teste, mostrando que a fase anisotrópica apresentou comportamento tixotrópico.

5.1. Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para continuação deste trabalho pode-se citar a realização de análises de *frequency sweep* em diferentes temperaturas e a confecção de curvas mestras para os piches analisando a superposição tempo-temperatura, de modo a ampliar a faixa de frequências analisada. Além disso, seria interessante a realização de testes oscilatórios de alta amplitude (LAOS), com o objetivo de estudar o comportamento reológico dos piches a altas tensões, deformações e taxas de cisalhamento, que podem ser aplicados no processo de fiação de piches de petróleo.