

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

GILCEIA LIBERA SARNAGLIA VASSEM

**PIRÓLISE DO PIRENO SOB PRESSÃO COM
NITROGÊNIO EM TEMPERATURAS
MODERADAS**

VITÓRIA
2008

GILCEIA LIBERA SARNAGLIA VASSEM

PIRÓLISE DO PIRENO SOB PRESSÃO COM NITROGÊNIO EM TEMPERATURAS MODERADAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Físicas, na área de concentração Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Guilherme Emmerich.

VITÓRIA

2008

Espaço reservado para a ficha catalográfica.

GILCEIA LIBERA SARNAGLIA VASSEM

**PIRÓLISE DO PIRENO SOB PRESSÃO COM
NITROGÊNIO EM TEMPERATURAS MODERADAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Físicas, na área de concentração Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 24 de outubro de 2008.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco Guilherme Emmerich
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Luiz Depine de Castro
Centro Tecnológico do Exército

Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Alfredo Gonçalves Cunha
Universidade Federal do Espírito Santo

Aos meus pais, Valderes e Mericiana, que sempre cuidaram de mim com muita dedicação, e tiveram muita fé e esperança nos momentos em que mais precisei.

Aos meus avôs (*in memoriam*), com carinho.
A minha avó Angelina.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Francisco G. Emmerich, pela orientação, paciência e ensinamentos durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Alfredo G. Cunha, um agradecimento especial, pela primeira oportunidade no laboratório e pela importante ajuda neste trabalho, com o desenvolvimento e montagem do sistema de tratamento térmico e pressão.

Ao Prof. Jair C. C. Freitas, pelas sugestões, discussões e esclarecimentos diversos.

Ao Prof. Tito J. Bonagamba e André Alves de Souza pela realização das medidas de ressonância magnética nuclear (RMN) no Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN, no Instituto de Física de São Carlos (SP), da USP.

Ao Prof. Reginaldo Bezerra dos Santos, do departamento de química da UFES, pelas valiosas sugestões.

Ao Sr. Magno, por sempre estar disponível para me ajudar e pelo talento na confecção das peças mecânicas do sistema de tratamento térmico e pressão.

Aos alunos de iniciação científica, Hercílio e Kétssia, pela ajuda nas medidas de termogravimetria (TG).

Ao mestrando Renzo, pela realização das medidas de calorimetria diferencial exploratória (DSC), no Laboratório de Petróleo (LABPETRO) do Departamento de Química da UFES.

Ao Carlos Gilmar pela amizade e pela ajuda na montagem do sistema de tratamento térmico e pressão.

Ao Fabrício, pela atenção e dedicação na aquisição das imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Aos amigos Denimar e Miguel, pelas preciosas discussões e sugestões.

Aos amigos Aline, Alan Carlos, Cleiton, e Farley presentes em todos os momentos de dificuldade ou alegria.

À querida amiga Gisele pelas sugestões durante todo o trabalho.

Aos amigos de LMC/LPT pela ajuda e paciência: Alexandre, Angelita, Ana Paula, Arthur, Carlos Eduardo, Carlos Irapuan, Dante, Gustavo, Hendriks, Jorge, Katharine, Keyla, Leonardo, Lucas, Mayler, Patrícia, prof Evaristo, Rafael da Silva, Rafael Muniz, Rafael Rosa, Sandro, Thomas, Victor, Tiago, Wemerson,

À Capes, pela concessão da bolsa.

Ao meu querido esposo, Arnobio Jr, pelo amor, carinho, dedicação, proteção, paciência e pelo apoio nas dificuldades, colaborando para que eu não perdesse a esperança.

A todos os amigos e familiares que sempre apoiaram e acreditaram nos meus sonhos.

À Deus, a quem agradeço por todos os momentos, pela vida, pela família, pelos amigos e pela saúde que tenho até hoje.

“Não há quem aprenda alguma coisa simplesmente por tê-la ouvido, e quem não se esforça sozinho em certas coisas acaba por conhecê-las apenas de modo superficial e pela metade”

J. Eckermann

RESUMO

Neste trabalho é feito um estudo para ajudar a compreender os processos de formação dos piches utilizando um composto homogêneo, pireno, que é um hidrocarboneto policíclico aromático, formado por quatro anéis benzênicos e com pontos de fusão entre 145 e 148 °C e ebulição de 404 °C. O pireno foi submetido a um tratamento térmico sob pressão com atmosfera de nitrogênio num sistema experimental desenvolvido no Laboratório de Materiais Carbonosos do Departamento de Física da UFES. Foram realizados tratamentos térmicos a 400, 450 e 500 °C, com tempos de permanência de 0, 1, 2, 4, 8 e 16 horas. Os tratamentos térmicos foram mantidos a uma pressão final de 6,9 MPa. As amostras foram caracterizadas por termogravimetria, difração de raios-X, espectroscopia por ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido, e microscopia eletrônica de varredura. Não foram observadas alterações significativas em relação ao precursor original nas amostras tratadas a 400 e 450 °C em todos os tempos de permanência. As amostras obtidas a 500 °C sofreram alterações significativas a partir de 4 horas; os tratamentos em 8 e 16 h produziram segregação da amostra, com o material se dividindo em duas regiões bem definidas (regiões A e B). As amostras 500-8hB e 500-16hB sofreram maiores modificações em relação ao precursor. Os resultados de análise elementar e termogravimetria indicaram que a amostra 500-8hB apresenta características de um material carbonoso anisotrópico com relação C/H de 2,04 intermediária entre a do precursor (C/H de 1,65) e a de um coque (usualmente $\text{C}/\text{H}_{\text{coque}} > 2,5$). Embora a análise de TG e a relação C/H da amostra 500-8hB seja similar à de piches, estudos adicionais serão necessários para verificar se o material carbonoso anisotrópico é realmente um piche. Os resultados de análise elementar, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura indicaram que a amostra 500-16hB apresenta características de um coque. Os resultados de difração de raios-X e os espectros de RMN da amostra 500-16hB indicaram a formação de extensas lamelas aromáticas típicas da estrutura turbostrática de materiais carbonosos grafitizáveis com um valor relativamente alto de L_c obtido com uma baixa temperatura de tratamento térmico.

Palavras-chave: Pireno. Piche. Material carbonoso. Coque. Pirólise. Tratamento térmico sob pressão.

ABSTRACT

We made an study to help the understanding of the formation process of pitches using a homogeneous compound, pyrene, which is a polycyclic aromatic hydrocarbon constituted by four benzene rings, melting point between 145 and 148 °C and a boiling point of 404 °C. The pyrene was submitted to heat treatments under nitrogen atmosphere in an experimental set up developed at the Laboratory of Carbon Materials of the Federal University of Espírito Santo. The heat treatments were performed at 400, 450 and 500 °C, with residence time of 0, 1, 2, 4, 8 and 16 hours, under a final pressure of 6,9 MPa. The samples were characterized by thermogravimetry, differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy, and scanning electron microscopy. We did not observe significant modifications of the samples heat treated at 400 and 450 °C for all studied residence times in relation to the original precursor. The samples obtained at 500 °C suffered significant modifications from 4 hours of residue time; the treatments for 8 h and 16 h produced segregation, the samples being divided into two well-defined regions (A and B regions). The 500-8hB and 500-16hB samples suffered the most noticeable modifications in relation to the precursor. The elemental analysis and thermogravimetric results indicated that the 500-8hB sample presented characteristics similar to pitches, additional studies will be necessary to verify if the anisotropic carbon material is really a pitch. The elemental analysis, X-ray diffraction and scanning electron microscopy results indicated that the 500-16hB sample presented characteristics of a coke. The X-ray diffraction patterns and NMR spectra results of the 500-16hB sample indicate the formation of aromatic lamellae typical of the turbostratic structure of grafitizable carbon materials with a relatively high value of L_c obtained at a low heat treatment temperature.

Keywords: Pyrene. Pitch. Carbon material. Pyrolysis. Coke. Heat treatment under pressure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas esquemáticas de algumas hibridizações..	21
Figura 2 - Representação esquemática do benzeno	22
Figura 3 - Alguns exemplos de hidrocarbonetos aromáticos formados por anéis benzênicos conjugados.	22
Figura 4 - Estrutura cristalina do diamante do tipo cúbica de face centrada	23
Figura 5 - Estrutura cristalina hexagonal do grafite	24
Figura 6 - Estrutura cristalina romboédrica do grafite.....	24
Figura 7 - Configuração estrutural do fulereno	25
Figura 8 - Diagrama esquemático comparativo entre (a) rede tridimensional do grafite e (b) estrutura turbostrática	26
Figura 9 - Diagramas esquemáticos para o Modelo de Franklin para materiais carbonosos.....	28
Figura 10 - O pireno em sua forma molecular.....	35
Figura 11 - Fotografia do pireno adquirido da Aldrich	36
Figura 12 - Esquema do sistema de tratamento térmico	39
Figura 13 - Sistema de controle de temperatura	41
Figura 14 - Esquema do sistema utilizado para verificar o perfil de temperatura do forno	42
Figura 15 - Comportamento da temperatura dentro do forno, sem o reator.....	43
Figura 16 - Esquema do sistema utilizado para levantar o perfil de temperatura do reator	44
Figura 17 - Região de temperatura constante dentro do reator na qual foram colocadas as amostras durante o tratamento térmico.....	45
Figura 18 - Variação da temperatura em função do tempo para o ensaio realizado no forno com tratamento até 450 °C	46
Figura 19 - Cadinhos de quartzo que foram utilizados nos tratamentos térmicos	47
Figura 20 - Variação da massa residual em função da temperatura para o pireno ...	54
Figura 21 - Curva de DSC para o pireno puro.....	55
Figura 22 - Espectro de RMN de ¹³ C (CP/MAS) no estado sólido para a amostra de pireno sem tratamento térmico.....	56

Figura 23 - Parte superior: Espectro teórico com linhas discretas de RMN ¹³ C para uma molécula de pireno comparado com o espectro obtido experimentalmente. Parte inferior: esquema da numeração utilizada para associar os picos mostrados no espectro teórico com cada átomo de carbono na estrutura molecular do pireno.....	57
Figura 24 - Evolução do rendimento em massa das amostras tratadas a 400 °C.....	59
Figura 25 - Evolução do rendimento em massa das amostras tratadas a 450 °C	59
Figura 26 - Evolução do rendimento em massa das amostras tratadas a 500°C.....	60
Figura 27 - Seqüência de imagens do tratamento térmico a 400 °C	61
Figura 28 - Seqüência de imagens do tratamento térmico a 450 °C	63
Figura 29 - Imagens do tratamento térmico a 500 °C.....	65
Figura 30 - Propostas de um modelo de estrutura molecular das amostras 500-8hB e 500-16hB.....	69
Figura 31 - Comparação entre as curvas de TG em nitrogênio das amostras tratadas a 400 °C (superior) e 450 °C (inferior).....	70
Figura 32 - Comparação entre as curvas termogravimétricas em nitrogênio para as amostras tratadas a 500°C.....	71
Figura 33 - Curva de TG em nitrogênio para a amostra 500-8hB e um piche comercial.....	72
Figura 34 - Curva termogravimétrica de piches e suas frações	73
Figura 35 - Curvas de TG, em oxigênio, para as amostras tratadas a 500 °C	74
Figura 36 - Comparação entre as curvas de TG em oxigênio para as amostras 500-8hB e piche comercial	75
Figura 37 - Curvas de DSC em atmosfera de nitrogênio.....	76
Figura 38 - Imagem de MEV para uma amostra de pireno	78
Figura 39 - Imagem de MEV para a amostra 500-1h	79
Figura 40 - Imagem de MEV para a amostra 500-4h	80
Figura 41 - Imagens de MEV com detalhes de uma região para a amostra 500-4h..	81
Figura 42 - Imagem de MEV para a amostra 500-8hA.....	82
Figura 43 - Imagem de MEV para a amostra 500-16hA.....	83
Figura 44 - Imagem de MEV para a amostra 500-8hB.....	84
Figura 45 - Detalhe da imagem de MEV para a amostra 500-8hB.....	85
Figura 46 - Imagem de MEV para a amostra 500-16hB.....	86
Figura 47 - Detalhe da imagem de MEV para a amostra 500-16hB.....	87

Figura 48 - Imagem de MEV para a amostra 500-16hB.....	88
Figura 49 - Difractogramas de raios-X para a amostra de pireno sem tratamento térmico e a amostra tratada a 400 e 450 °C.....	89
Figura 50 - Difractogramas de raios-X para a amostra de pireno sem tratamento térmico e as amostras tratadas a 500 °C.	90
Figura 51 - Difractogramas de raios-X para as amostras de pireno puro e as tratadas a 500 °C com tempos de permanência de 8 e 16 horas (amostras de cor preta).....	91
Figura 52 - Espectros de RMN ¹³ C (CP/MAS) no estado sólido para o pireno sem tratamento térmico e para as amostras tratadas a 500°C nos tempos de 0 a 16 horas..	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Precursores para materiais carbonosos com aplicações tecnológicas e industriais	30
Tabela 2 - Características aparentes das amostras após o tratamento térmico de 400 °C.	62
Tabela 3 - Características aparentes das amostras após o tratamento térmico de 450 °C.	64
Tabela 4 - Características aparentes das amostras após o tratamento térmico de 500 °C.	66
Tabela 5 - Composição elementar (% em peso) das amostras tratadas a 400 °C.	67
Tabela 6 - Composição elementar (% em peso) das amostras tratadas a 450 °C.	68
Tabela 7 - Composição elementar (% em peso) das amostras tratadas a 500 °C.	68

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	18
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
1.1 O elemento químico carbono e suas ligações.....	20
1.2 Formas alotrópicas do carbono	22
1.3 Modelos estruturais para o carbono.....	25
1.3.1 Estrutura turbostrática	25
1.3.2 Modelo de Franklin	26
1.4 Materiais carbonosos e o processo de carbonização	29
1.4.1 Piches.....	30
1.5 Objetivos do trabalho	34
2 MATERIAL E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	35
2.1 Material.....	35
2.2 Construção de um sistema de tratamento térmico sob pressão.....	37
2.2.1 Esquema do sistema de tratamento térmico	38
2.2.2 Forno tubular e reator construído	40
2.2.3 Sistema de controle de temperatura	40
2.2.4 Aferição da temperatura do forno.....	42
2.2.5 Taxa de aquecimento	45
2.3 Preparação das amostras por tratamento térmico sob pressão	47
2.4 Técnicas experimentais de caracterização.....	48
2.4.1 Termogravimetria (TG)	48
2.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	49
2.4.2 Análise elementar.....	50
2.4.3 Difração de raios X (DRX)	50
2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
2.4.5 Ressonância magnética nuclear (RMN)	52

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
3.1 Caracterização do pireno puro (sem tratamento térmico)	54
3.2 Rendimento em massa das amostras tratadas termicamente.....	58
3.3 Características das amostras tratadas termicamente	60
3.4 Análise elementar.....	67
3.5 Análises térmicas	70
3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	76
3.7 Evolução estrutural do pireno com o tratamento térmico	89
3.8 Ressonância magnética nuclear (RMN).....	92
4 CONCLUSÕES	95
4.1 Sugestões para trabalhos futuros.....	96
REFERÊNCIAS	98

INTRODUÇÃO

Os materiais carbonosos são constituídos majoritariamente do elemento carbono e variadas proporções de outros elementos como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, além de componentes minerais. Usualmente o termo é empregado para designar os materiais que possuem arranjo atômico localmente semelhante a grafita, embora com grau de cristalinidade variável [1].

Os materiais carbonosos estão em posição peculiar em relação a outros materiais, pois o carbono é um elemento químico com a característica especial de se ligar infinitamente entre si, inclusive de formas diferentes, podendo dar origem a uma enorme quantidade de combinações, com estruturas que podem ser alteradas mediante certas condições durante seu processo. Isso dá origem a uma ampla gama de materiais de grande interesse científico e tecnológico [2,3].

Os materiais carbonosos podem ser insumos energéticos, químicos, físicos e estruturais. Eles podem ser aplicados em diversos setores como siderurgia, eletroquímica, indústria nuclear, aeronáutica, naval e automobilística.

Entre a grande variedade de materiais carbonosos estão os piches que possuem uma aplicabilidade industrial bastante ampla, sendo utilizados notadamente como ligantes ou impregnantes na preparação de artefatos sólidos com alto teor de carbono e com propriedades gráficas. Apesar da larga e antiga utilização dos diversos tipos de piches, ainda existem muitas questões a respeito da estrutura dos piches e ao desenvolvimento de processos de preparação específicos que tornem as propriedades do produto final adequadas a certos tipos de aplicação [4].

A dificuldade de caracterização do piche é muito grande devido a sua complexidade, que consistem de centenas a milhares de componentes diferentes [4,5]. Nesse sentido é relevante efetuar a preparação de piches a partir de compostos homogêneos como: naftaleno, fenantreno, pireno, dimetilnaftaleno, antraceno e outros. O estudo desses compostos tende a permitir uma melhor compreensão dos processos de formação do piche, mesofase e de coque, dentre outros [6-10].

Neste trabalho escolhemos o pireno (hidrocarboneto aromático policíclico com 4 anéis benzênicos [3]), como material precursor do estudo. Para realização deste estudo foi construído um sistema de tratamento térmico que permite a aplicação de pressões moderadas ao material. O pireno foi submetido a condições de temperatura e pressão controladas em atmosfera inerte de nitrogênio.

Este trabalho está organizado da seguinte forma:

No capítulo 1 apresentamos uma breve revisão bibliográfica sobre materiais carbonosos, enfocando os piches e coques preparados a partir de compostos homogêneos; e apresentamos no final os objetivos deste trabalho.

No capítulo 2 é feita a descrição do material precursor; da montagem e calibração do sistema de tratamento térmico sob pressão; e as técnicas de caracterização empregadas.

No capítulo 3 apresentamos a discussão dos resultados obtidos, descrevendo características físicas e químicas. Estes resultados são comparados com piches e coques descritos na literatura.

No capítulo 4 apresentamos as conclusões e algumas sugestões para futuros trabalhos.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 O elemento químico carbono e suas ligações

O carbono (nome dado por Lavoisier em 1789, do latim *carbo*, carvão) é um elemento químico, indicado pelo símbolo **C**, com número atômico seis (seis prótons e seis elétrons), massa atômica 12,0107 u, não metálico e sólido à temperatura ambiente. Pertence ao grupo (ou família) 14 (anteriormente chamada de 4ª na Tabela Periódica) [11].

O carbono em seu estado fundamental e isolado apresenta seus seis elétrons na configuração $(1s^2)(2s^2 2p_x 2p_y)$. No entanto, na natureza, tal configuração não é encontrada; através da hibridização os quatro elétrons dos orbitais 2s e 2p formam outras configurações diferentes da do estado fundamental ao tomarem parte das ligações químicas envolvendo os átomos de carbono, tanto entre si como com átomos de outros elementos químicos. Os orbitais decorrentes da hibridização no átomo de carbono normalmente podem ser de três tipos: i) hibridização sp : dois orbitais mistos sp e dois orbitais puros p ; ii) hibridização sp^2 : três orbitais mistos sp^2 e um orbital puro p ; iii) hibridização sp^3 : quatro orbitais mistos sp^3 [2,3,12]. Dessa forma, uma grande variedade de substâncias pode ser formada a partir de diferentes tipos de hibridização do átomo de carbono, como é exemplificado na Figura 1.

Atualmente são conhecidas mais de 10 milhões de substâncias estáveis formadas por átomos do elemento carbono. Essas substâncias possuem uma grande variedade de propriedades, principalmente pelo compartilhamento de elétrons. Sua estrutura está diretamente ligada ao tipo de ligação ou hibridização com que o carbono combina-se [3].

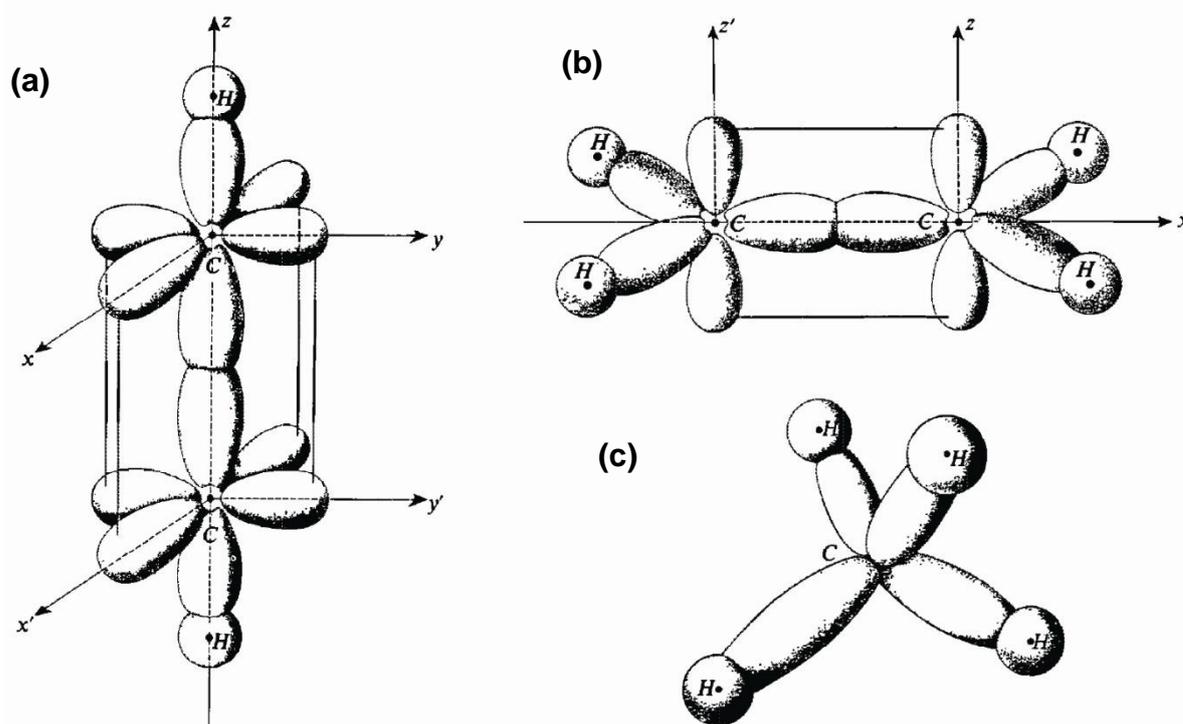


Figura 1 - Estruturas esquemáticas de algumas hibridizações. (a) Acetileno (C_2H_2): apresenta hibridização sp , ligação linear (1D); (b) etileno (C_2H_4): apresenta hibridização sp^2 , ligação planar (2D); (c) metano (CH_4): apresenta hibridização sp^3 , ligação espacial (3D). (Ilustrações obtidas da referência [13]).

Uma consideração importante é a ligação carbono-carbono aromático exemplificada pela molécula de benzeno, C_6H_6 , que é representada por um hexágono regular. Cada um dos seis átomos de carbonos é hibridizado em sp^2 . Cada um dos carbonos do benzeno usa dois orbitais sp^2 para se ligar aos dois outros carbonos; o terceiro orbital sp^2 se sobrepõe ao orbital s de um hidrogênio, conforme Figura 2a, e também tem um orbital p em ângulos retos aos orbitais sp^2 . O benzeno é uma molécula planar e os seis orbitais p são paralelos e estão próximos o suficiente para uma sobreposição lado a lado, ou seja, cada orbital p se sobrepõe aos orbitais p de ambos os carbonos adjacentes, como mostrado na Figura 2b. Cada um dos seis elétrons π não estão localizados em um único carbono, nem em uma ligação entre dois carbonos; ao contrário, cada elétron π é compartilhado por todos os seis carbonos, como apresentado na Figura 2c. Os seis elétrons π estão deslocalizados ao longo do anel benzênico, o que proporciona aos compostos aromáticos uma notável estabilidade [3,12].

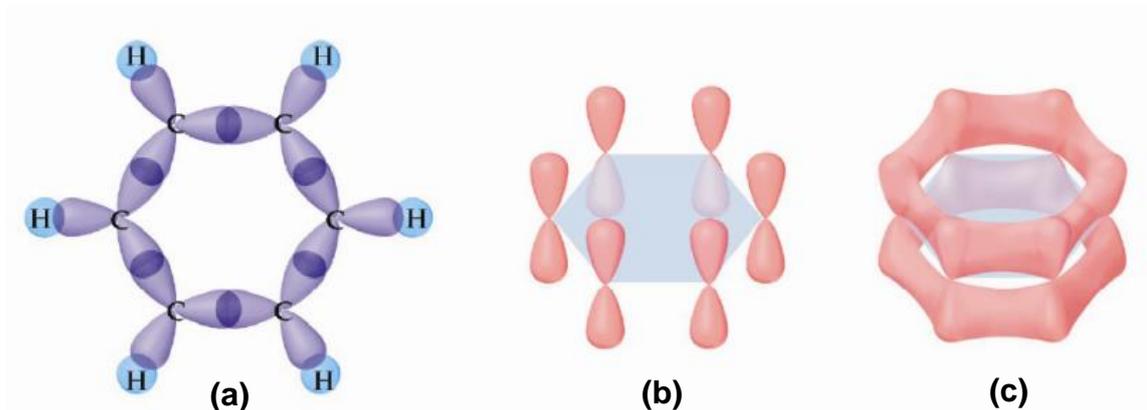


Figura 2 - Representação esquemática do benzeno. (a) Ligação carbono-carbono e carbono-hidrogênio; (b) o orbital p em cada carbono pode se sobrepor com dois orbitais p adjacentes; (c) ligações π deslocalizadas, os seis elétrons π se movem livremente dentro das nuvens eletrônicas que existem acima e abaixo do anel de átomos de carbono [3,14].

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são formados por anéis benzênicos conjugados, onde os elétrons π deslocalizados estendem-se ao longo de toda molécula planar. Com o aumento do número de anéis conjugados, a relação C/H entre o número de átomos de carbono e hidrogênio na molécula aumenta, como mostrado na Figura 3 [12].

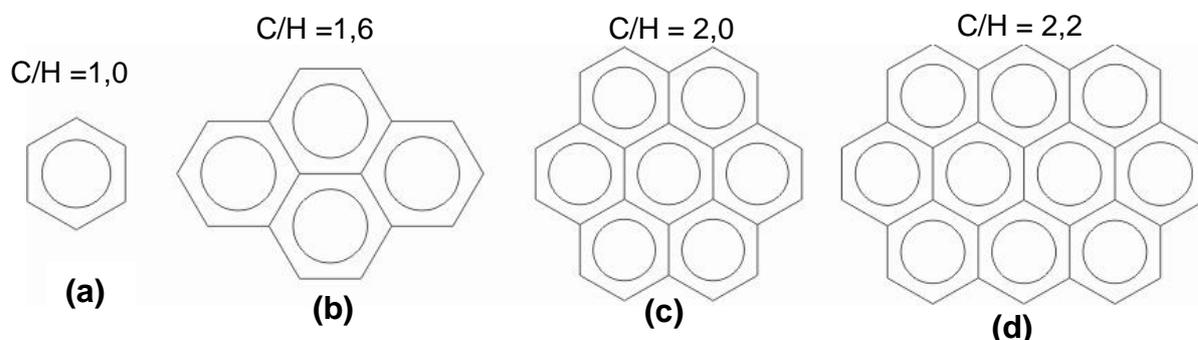


Figura 3 - Alguns exemplos de hidrocarbonetos aromáticos formados por anéis benzênicos conjugados: (a) benzeno (C_6H_6), (b) pireno ($C_{16}H_{10}$), (c) coroneno ($C_{24}H_{12}$), (d) ovaleno ($C_{31}H_{14}$) [15,16]. A relação C/H atômica aumenta com o número de anéis conjugados [12].

1.2 Formas alotrópicas do carbono

O elemento carbono pode ser encontrado na natureza em diversas formas alotrópicas, como: diamante, grafite, carbinos, fulerenos e nanotubos.

O diamante é freqüentemente encontrado na forma cúbica, na qual cada átomo de carbono é ligado a quatro outros átomos de carbono por ligações σ do tipo sp^3 em um arranjo tetraédrico, como mostrado na Figura 4, o que dá origem a uma estrutura extremamente rígida e compacta. O átomo vizinho mais próximo fica a uma distância de 1,54 Å e a distância entre os átomos da extremidade do cubo é de 3,56 Å. O diamante também existe na forma hexagonal (lonsdaleíta) encontrada nos meteoritos. O diamante pode ser obtido a partir do grafite em temperatura ambiente e pressões acima de 6 GPa. Em baixas pressões o diamante converte-se para grafite em temperaturas acima de 1900 K, sob atmosfera inerte [1,12].

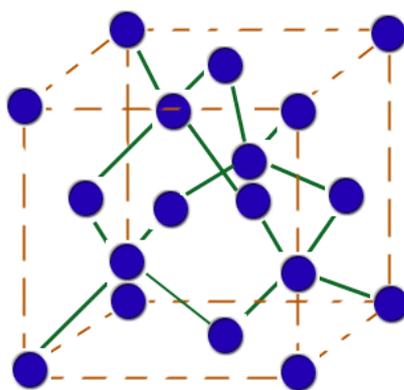


Figura 4 - Estrutura cristalina do diamante do tipo cúbica de face centrada [17].

O grafite é a forma alotrópica mais estável do elemento carbono a temperatura e pressão ambientes. O grafite é formado por planos de grafeno, extensões de carbonos dispostos em hexágonos com ligações σ do tipo sp^2 e ligações π deslocalizadas, sendo os planos ligados entre si por fracas forças de Van der Waals. Em geral a forma cristalina do grafite é hexagonal e consiste no empilhamento dos planos na seqüência ABABAB..., conforme mostra a Figura 5. O átomo vizinho mais próximo num plano fica a uma distância de 1,42 Å e a distância entre dois planos adjacentes é de 3,35 Å [12].

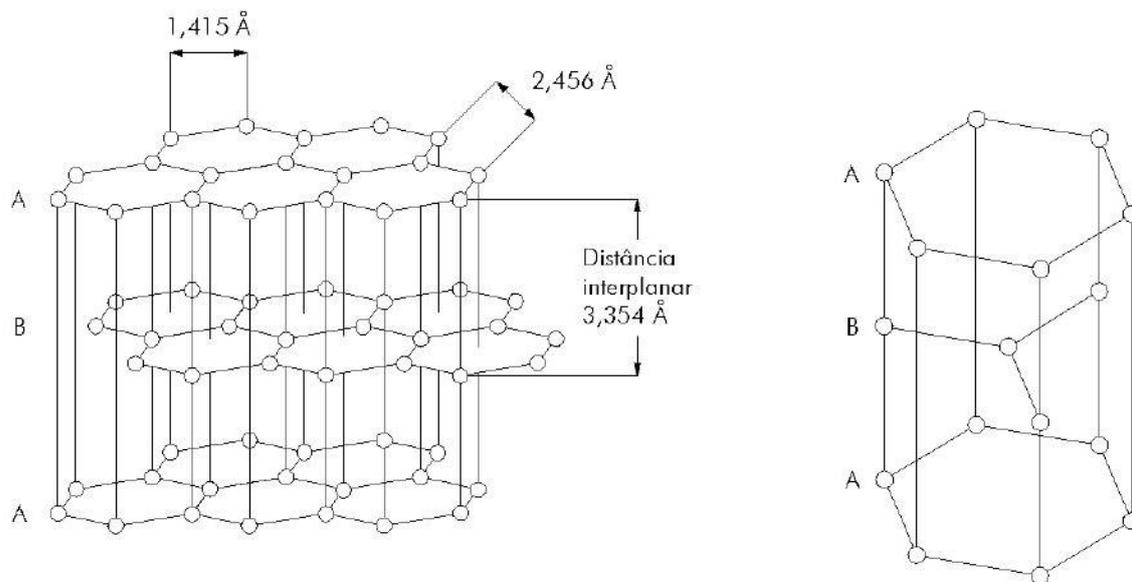


Figura 5 - Estrutura cristalina hexagonal do grafite [18].

A forma romboédrica do grafite com a seqüência de empilhamento ABCABC... , como mostrado na Figura 6, é um componente minoritário em grafites com alto grau de cristalinidade. A proporção de grafite romboédrico pode crescer substancialmente (até $\cong 20\%$) por processos de deformação, como moagem. Por outro lado, a proporção de grafite romboédrico pode diminuir com tratamentos térmicos em altas temperaturas, mostrando que a forma hexagonal é de fato a mais estável [12].

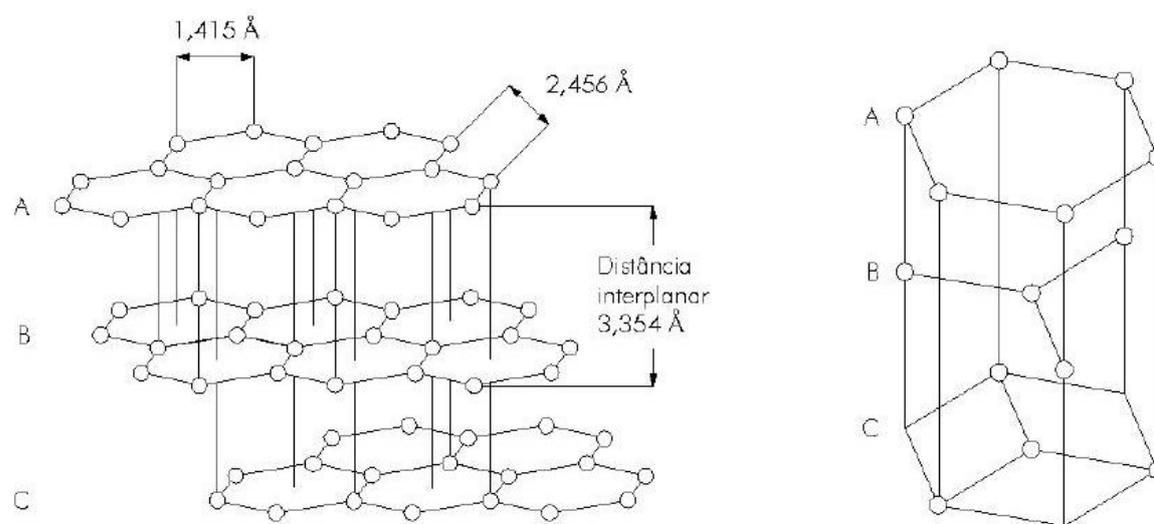


Figura 6 - Estrutura cristalina romboédrica do grafite [18]

Os carbinos (também conhecidos como carbono acetilênico linear) são formados por cadeias de átomos de carbono com ligações conjugadas do tipo $C(sp)=C(sp)$ ou $C(sp^2) = C(sp^2)$. Podem assumir diversas fases cristalinas como romboédricas e hexagonais [12].

Os fulerenos são constituídos por moléculas contendo um elevado número de átomos de carbono (C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} , entre outros), organizados em estruturas globulares, conforme mostrado na Figura 7. Os átomos de carbono aparecem conectados através de ligações com caráter intermediário entre as ligações sp^3 e sp^2 . Um exemplo de fulereno é a molécula C_{60} , com 60 átomos de carbono, correspondente a um icosaedro truncado com 12 pentágonos e 20 hexágonos constituindo suas faces, similar a uma bola de futebol [12].

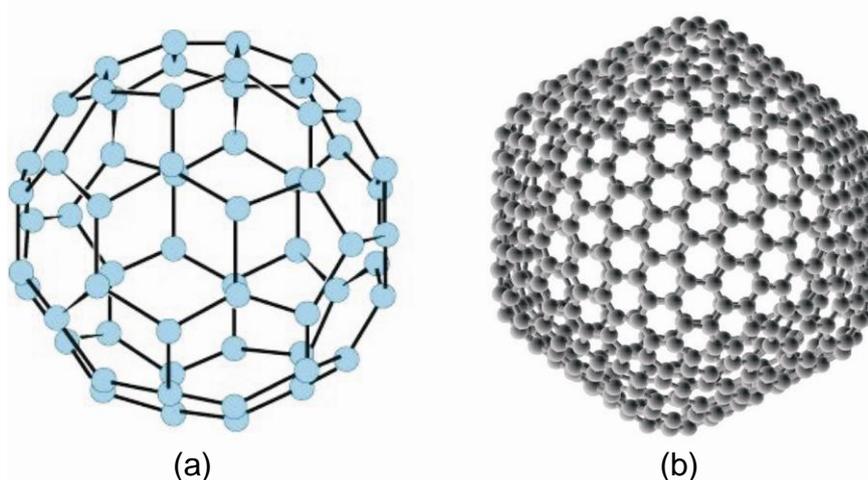


Figura 7 - Configuração estrutural do fulereno (a) C_{60} e (b) C_{540} [19].

1.3 Modelos estruturais para o carbono

1.3.1 Estrutura turbostrática

Nas décadas de 1930 e 1940 observou-se em experimentos de difração de raios-X (DRX) que os materiais carbonosos como os carvões, antracitos e outros apresentaram difratogramas de raios X com linhas largas, centradas em posições angulares próximas às correspondentes ao grafite, sendo verificadas reflexões

tridimensionais do tipo (linhas 00ℓ , com ℓ par) e bidimensionais (hk). Não foram observadas reflexões tridimensionais do tipo (hkl) com os três índices diferentes de zero [20].

Em 1941, uma análise bem detalhada foi apresentada por Warren que considerou o material carbonoso composto por planos do tipo grafite numa estrutura de camadas aleatórias, obtendo equações para a forma e intensidade das linhas (hk). Este tipo de estrutura foi posteriormente denominado de “estrutura turbostrática” e as partículas existentes no material designadas por “microcristalito turbostráticos” [21]. Na Figura 8 é mostrada a estrutura cristalina do grafite comparado à estrutura turbostrática.

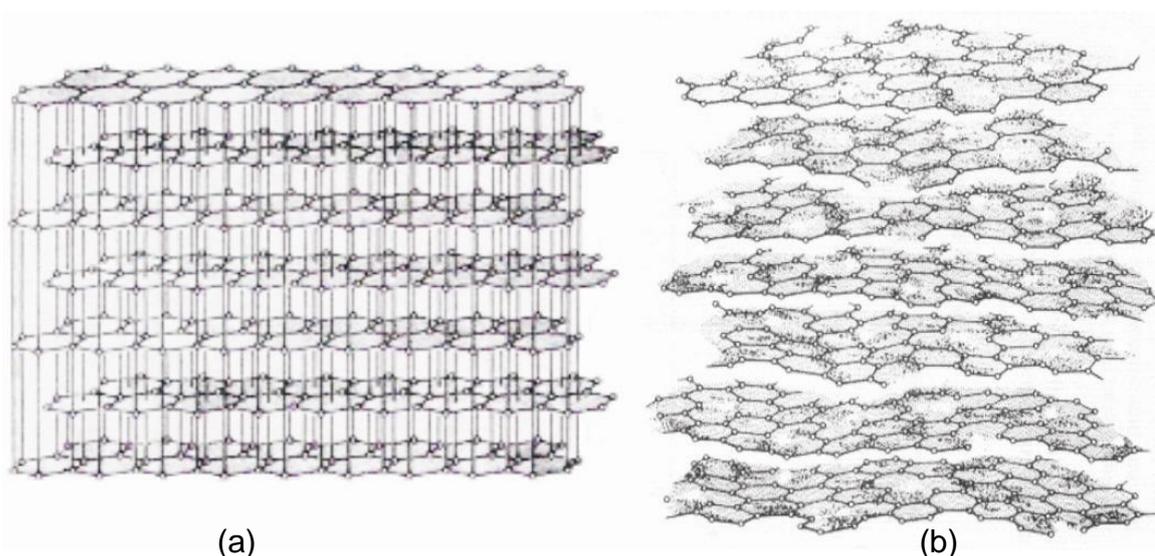


Figura 8 - Diagrama esquemático comparativo entre (a) rede tridimensional do grafite e (b) estrutura turbostrática [22].

1.3.2 Modelo de Franklin

O mais importante e ainda clássico estudo de mudanças estruturais dos materiais carbonosos submetidos a tratamentos térmicos foi feito por Rosalind Franklin no início dos anos 50 [20,23].

Franklin descobriu que a estrutura do carbono obtido pela pirólise de materiais orgânicos depende não somente da temperatura usada, mas também depende em grande escala da natureza do material inicial. Ela identificou duas classes de

materiais com naturezas distintas e bem definidas. Uma delas correspondendo a materiais que tratados em temperaturas de 1700 a 3000 °C formam materiais carbonosos grafíticos, ou seja, além das linhas usuais da estrutura turbostrática, foi observado o desenvolvimento de linhas difusas nos difratogramas de raios-X (hkl com $l \neq 0$), indicando a formação parcial da estrutura do grafite. Esses materiais foram chamados de “grafitizáveis”. A outra classe corresponde àqueles materiais que não foram observados estrutura gráfica tridimensional, mesmo sendo tratados a 3000 °C ou mais, sendo assim chamados de materiais “não-grafitizáveis” [20,23,24]. A Figura 9 apresenta um diagrama esquemático para distinção entre materiais grafitizáveis e não-grafitizáveis de acordo com o modelo de Franklin.

Nos materiais não-grafitizáveis (Figura 9a) existe a formação de um forte sistema de ligações cruzadas, que imobiliza a estrutura e une os microcristalitos numa massa rígida. Os materiais carbonosos resultantes são duros, mostram uma grande porosidade e apresentam os microcristalitos orientados aleatoriamente [23,24].

Nos materiais grafitizáveis (Figura 9b) as ligações-cruzadas são mais fracas, a estrutura é mais compacta e os microcristalitos vizinhos apresentam uma grande tendência de alinhamento em orientação paralela. O processo de grafitização começa em torno de 1700 °C e aumenta rapidamente com a temperatura [23,24].

A princípio, os antracitos de temperatura de carbonização moderada (Figura 9c) formam uma terceira classe, que é intermediária entre as duas, pois eles apresentam um forte sistema de ligações-cruzadas semelhante aos materiais não-grafitizáveis, mas diferem na grande orientação preferencial dos microcristalitos. Os antracitos tratados termicamente a temperaturas entre 1000 e 2000 °C comportam-se como não-grafitizáveis, mas acima de 2500 °C ficam grafitizáveis. Isso ocorre devido à quebra de ligações cruzadas e à orientação preferencial dos microcristalitos, que resulta num rápido crescimento cristalino, ocorrendo então à formação de materiais carbonosos altamente grafíticos [20,23]. Por isso podemos dizer que os antracitos são essencialmente grafitizáveis.

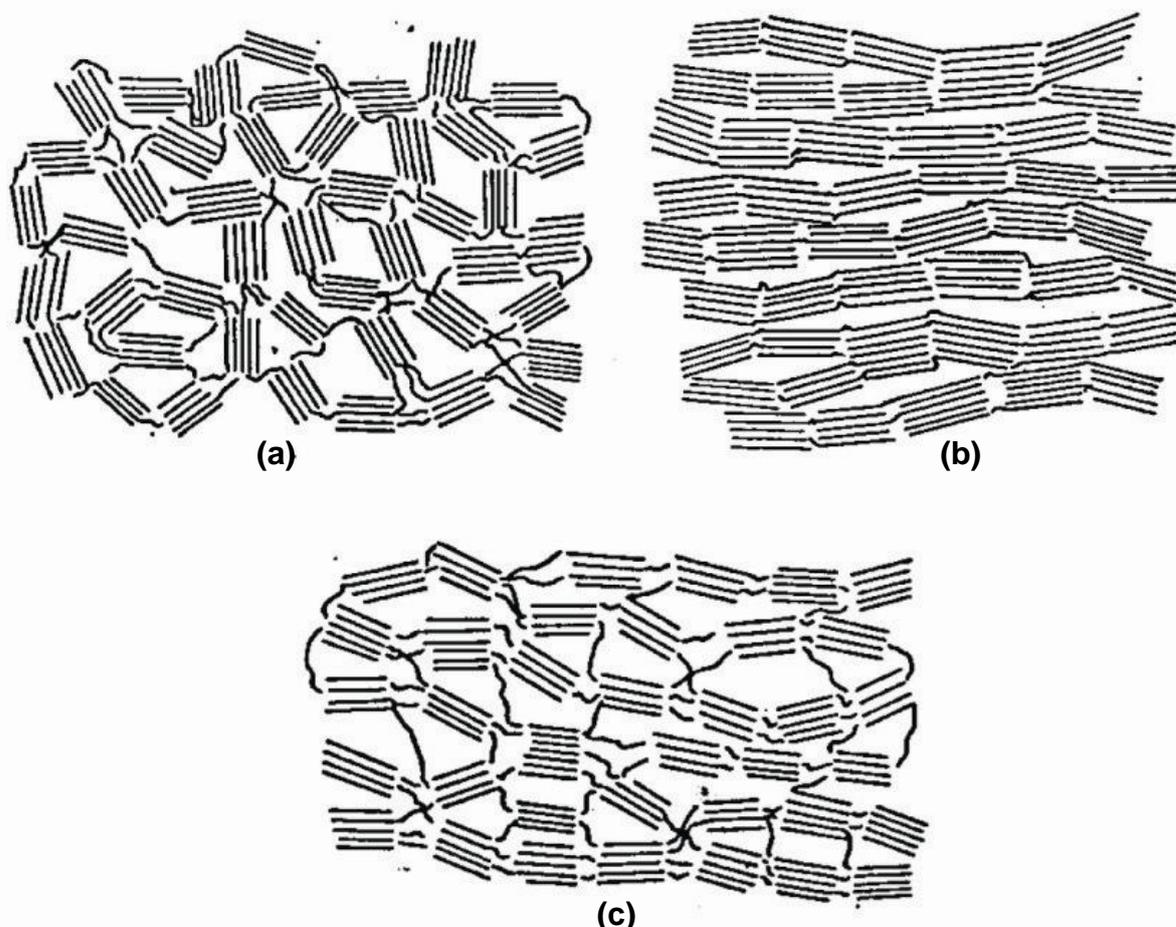


Figura 9 - Diagramas esquemáticos para o Modelo de Franklin para materiais carbonosos: (a) não-grafitizáveis, (b) grafítizáveis, (c) antracito com temperatura de carbonização moderada [23].

Dentre as substâncias que dão origem a materiais grafítizáveis, encontram-se os piches de petróleo e de alcatrão de hulha, polímeros como o cloreto de polivinila (PVC) e compostos polinucleares aromáticos como naftaceno e dibenzantrona [25].

De uma forma simplificada o processo de grafitação pode ser dividido em duas etapas: conversão da matéria orgânica em material carbonoso e compostos voláteis por pirólise (reações de degradação) e conversão desse material em grafite (reações de síntese). Durante as reações de degradação, ocorre a quebra (cracking) dos hidrocarbonetos não aromáticos em espécies menores, enquanto que as reações de síntese são marcadas pela ciclização das cadeias de hidrocarbonetos para a formação de aromáticos e pela conseqüente condensação dos mesmos a fim de formar compostos aromáticos policíclicos [26].

Os processos químicos decorrentes da pirólise de hidrocarbonetos são em geral complexos e evidente durante a pirólise. Neste trabalho estaremos nos restringindo ao estudo dos materiais grafitizáveis. Diferentemente dos materiais não-grafitizáveis, uma característica importante dos materiais grafitizáveis é que quando submetidos à pirólise, eles apresentam um estado fluido usualmente na faixa de temperatura entre 400 e 500 °C.

1.4 Materiais carbonosos e o processo de carbonização

A carbonização é um processo através do qual um material orgânico tem sua estrutura modificada, por meio de tratamentos térmicos em atmosfera inerte, dando origem a resíduos sólidos com acentuado aumento no teor de carbono [27].

Durante a carbonização, o precursor orgânico é degradado por tratamento térmico em temperaturas acima de 250 °C para formar produtos que sofrem reações de condensação e/ou volatilização. A competição entre esses dois processos determina o teor de carbono residual. Alguns produtos volatilizados durante a carbonização são reutilizados na produção de precursores secundários. Por exemplo, os pitches de petróleo e de alcatrão de hulha são precursores secundários produzidos durante a pirólise ou temperatura de tratamento térmico de resíduos do petróleo e do carvão mineral respectivamente. Materiais formados com tratamento térmico até 1000 °C (carbonização primária) são designados carbonos de baixa temperatura. Esse tipo de material apresenta microcristalitos com pequenas camadas formando planos defeituosos do tipo grafite, que são usualmente desordenados e não apresentam evidência de ordem tridimensional de longo alcance. Além disso, os materiais tratados até 1000 °C podem apresentar concentrações significativas de heteroelementos, especialmente O, N e S, além de matéria de origem mineral. Sob tratamento térmico acima de 1000 °C, esses elementos são progressivamente eliminados, com exceção daqueles constituintes da parte mineral, num processo denominado de carbonização secundária. Na carbonização secundária o material passa a sofrer um processo de organização estrutural cuja extensão depende muito dos processos ocorridos durante a carbonização primária, que definem a natureza grafitizável ou não do material [12].

Grande parte dos materiais carbonosos usados na indústria e tecnologia é derivada de precursores orgânicos submetidos a tratamentos térmicos em atmosfera inerte (carbonização). Na Tabela 1 é apresentada uma seleção de materiais carbonosos obtidos a partir de diversos precursores orgânicos [12].

1.4.1 Piches

O piche foi um importante material da civilização por séculos, sendo utilizado principalmente na conservação de artefatos. No século XVII ele foi um importante artigo de comércio e permanece até os dias atuais [4].

Tabela 1 - Precursores para materiais carbonosos com aplicações tecnológicas e industriais [12].

Precursor primário	Precursor secundário	Produtos
Hidrocarbonetos Gasosos ^a		Carbonos pirolíticos, negros de fumo, fibras de carbonos produzidas por decomposição pirolítica de vapor de hidrocarbonetos, matrizes carbonosas ^b .
Petróleo	Piche de petróleo	Coque verde, coque calcinado. Coque agulha, fibras de carbono, ligantes e matrizes carbonosas ^b .
	Piche mesofásico	Microesferas de mesocarbono, fibras de carbono.
Carvões minerais	Piche de alcatrão de hulha	Semi-coques, coques calcinados. Coques de alto grau de grafitação, fibras de carbono, ligantes e matrizes carbonosas ^b .
	Piche mesofásico	Microesferas de mesocarbono, fibras de carbono.
Polímeros	Poliacrilonitrila	Fibras de carbono.
	Resinas fenólicas e furânicos	Carbonos vítreos, ligantes e matrizes carbonosas ^b .
	Poliimidas	Filmes de grafite e monólitos.
Biomassa ^c	Piches de biomassa	Carvões ativados.

^a exemplos: metano, etano, acetileno, etileno, propano e outros [22] (22);

^b precursor para ligantes em carbonos poligranulares e grafites, precursor para matrizes em compósitos carbono-carbono;

^c especialmente madeira e endocarpo de coco.

O piche é um resíduo da pirólise de um material orgânico ou da destilação do alcatrão. É formado por uma mistura complexa de numerosos compostos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e compostos heterocíclicos. O piche é sólido à temperatura ambiente e não possui um ponto de fusão bem definido. Quando esfriado, após a fusão, os piches se solidificam sem cristalização [1].

Estudos relacionados a piches e seus derivados geraram diversas patentes. A primeira é uma patente Britânica publicada 1681 pelo químico alemão Johann Becher e pelo químico inglês Henry Serle [4].

Os precursores do piche podem ser alcatrão de hulha, madeira (vegetal), petróleo e outros materiais orgânicos. As pesquisas atuais estão centradas principalmente no piche de alcatrão de hulha e o piche de petróleo.

O piche de alcatrão de hulha é o resíduo da destilação do alcatrão de hulha, e sua composição química e propriedades físicas dependem fortemente do processo de obtenção e das características do alcatrão [28]. O piche de alcatrão tem sido usado intensivamente como ligante de anodos, na indústria de alumínio, ou de eletrodos na indústria de grafite. Entretanto, as restrições ambientais relativas à emissão de gases tóxicos e o fechamento de inúmeras plantas de produção de coque, principalmente nos Estados Unidos da América, tem aumentado a procura por novos piches capazes de substituir, pelo menos em parte, os piches de alcatrão [29].

O piche de petróleo é obtido a partir do resíduo pesado da destilação do petróleo por vários processos como tratamento térmico, oxidação, arraste por vapor ou vácuo, ou ainda por meio da combinação desses diferentes processos [28]. Os piches de petróleo surgem como uma boa alternativa para substituir o piche de alcatrão, particularmente agora que o desenvolvimento tecnológico na indústria de petróleo tem produzido piches com baixos níveis de metais, heteroátomos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos [29].

A composição química dos piches é determinada pela natureza do precursor e pelos tratamentos térmicos e químicos os quais o material é submetido durante a sua geração. Os métodos de caracterização mostram que os piches podem ser extremamente complexos e que consistem de centenas a milhares de componentes diferentes. Podem ser identificados em torno de 30% dos componentes do piche;

com relação aos outros 70%, pode-se fazer apenas uma caracterização geral através de técnicas como cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), espectrometria de massas e outros. Essas técnicas podem ser utilizadas para estimar a distribuição de peso molecular do piche [4,30].

A conversão de materiais orgânicos em materiais carbonosos é um processo complexo, que abrange uma variedade de reações químicas, envolvendo um vasto número de reações intermediárias. Considerando essas dificuldades, o uso de compostos aromáticos individuais como precursores tem sido relevante. Descrições sobre trabalhos iniciais importantes sobre a pirólise de hidrocarbonetos puros podem ser examinado no trabalho de revisão de Fitzer *et al.* em *Chemistry and Physics of Carbon* [26].

Entre os trabalhos citados por Fitzer estão o de Madison e Roberts [31] e o de Sharkey *et al.* [32] que investigaram a pirólise de alguns aromáticos policíclicos na fase líquida em temperaturas entre 400 e 500 °C, usando a técnica do tubo selado. Os autores comparam a quantidade de resíduos não voláteis com a quantidade de gases formados no processo, utilizando espectrometria de massas. Uma conclusão importante é que o principal composto encontrado no gás termicamente estável foi o hidrogênio; enquanto o gás termicamente reativo foi predominantemente metano e hidrocarbonetos mais complexos.

Uma etapa fundamental do estudo de compostos aromáticos puros é a polimerização térmica, onde o material aromático inicial ou imediatamente reestruturado é convertido para oligômeros e componentes poliméricos. Essa polimerização envolve a perda de hidrogênio e outros grupos substituintes no anel aromático. Greinke e Lewis [7] estudaram um modelo de carbonização para o composto naftaleno, envolvendo a formação de piche, mesofase e coque. O piche foi obtido por um tratamento térmico a 500°C, durante 50 horas e pressão de 9,6 MPa. Após a extração, obteve-se um rendimento de 50% de piche. Em seguida, um tratamento térmico no piche de naftaleno a 420 °C por 3 h, em atmosfera inerte, resultando na formação de piche mesofásico, com rendimento de 60%, sendo que se coletou cerca de 15% de matérias voláteis durante a formação da mesofase. O tratamento de piche de naftaleno a 500 °C por 2 h, em atmosfera inerte, produziu um

coque sólido infusível com rendimento de 79%. As etapas do processo, incluindo os voláteis condensados, foram estudadas utilizando diversas técnicas de caracterização, dentre elas cromatografia gasosa, análise elementar e cromatografia de permeação em gel.

De acordo com os dados obtidos por Greinke e Lewis, foi possível observar claramente que a formação controlada de piche isotrópico, mesofase e coque envolvem polimerização, que no caso do naftaleno ocorre principalmente pela perda de hidrogênio. Os resultados também mostraram que mesmo utilizando um composto puro como material inicial, os resíduos derivados da pirólise são misturas altamente complexas, porém com a possibilidade de um estudo mais detalhado.

Mochida e colaboradores [10] sintetizaram piches com o auxílio de catalisadores (HF/BF_3). Os hidrocarbonetos aromáticos utilizados foram naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno, acenafteno e acenaftaleno. Os piches foram sintetizados utilizando autoclave, com temperatura entre 40 e 90 °C, pressão de 0,25 a 0,5 MPa, com tempo de duração de 7 horas para naftaleno e 3 horas para os demais componentes. Após as reações, os produtos foram dissolvidos (solvente) para retirada do catalisador e em seguida extraídos utilizando etanol.

Após a extração os piches foram carbonizados por 2 processos, obtendo-se um coque. O primeiro à pressão atmosférica, com temperatura de tratamento térmico de 550 °C por 2 horas com fluxo de nitrogênio, e com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O segundo sob pressão de 1,1 e 3,1 MPa utilizando nitrogênio com temperatura de tratamento térmico de 550 °C por 2 horas.

As principais conclusões de Mochida *et al.* foram que o piche de antraceno produziu um coque de boa textura, com rendimento de 64% sob pressão atmosférica e 85% sob pressão de 3,1 MPa; para o piche de pireno foi obtido um rendimento de 37% sob pressão atmosférica e 85% sob 3,1 MPa. Segundo esse estudo, tais piches podem ser bons precursores para fibras de carbono e piche matriz-ligante. Os catalisadores (HF/BF_3) podem polimerizar hidrocarbonetos aromáticos nas temperaturas entre 40 e 80 °C, e produzir piches com baixo ponto de amolecimento e com alto conteúdo naftênico.

1.5 Objetivos do trabalho

O objetivo principal deste trabalho é a realização de estudos fundamentais em piches, partindo de um composto puro (pireno), para compreender melhor os processos de formação do piche, de formação de mesofase, e de outros efeitos.

Para alcançar esse objetivo, foram desenvolvidas as seguintes atividades:

- i) Construção de um sistema de tratamento térmico sob pressão.
- ii) Investigação da formação de materiais obtidos a partir de tratamentos térmicos do pireno em temperaturas e pressões moderadas.
- iii) Comparação dos materiais obtidos com piches e coques diversos.

2 MATERIAL E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1 Material

Foi utilizado pireno com 98% de pureza adquirido da Sigma-Aldrich Brasil Ltda, produto de número 185515 [33].

Optou-se pelo pireno com pureza de 98% pois seu custo (R\$ 230,00 por 100 g) é muito menor que o pireno com pureza de 99% (R\$1400,00 por 100 g) [16]. Além do custo de laboratório ser bem menor, esta opção também é vantajosa tendo em vista possíveis futuras aplicações industriais envolvendo um precursor de menor custo.

O pireno é um hidrocarboneto policíclico aromático (HPA) com fórmula molecular $C_{16}H_{10}$ contendo quatro anéis benzênicos conjugados em um plano, conforme é mostrado na Figura 10.

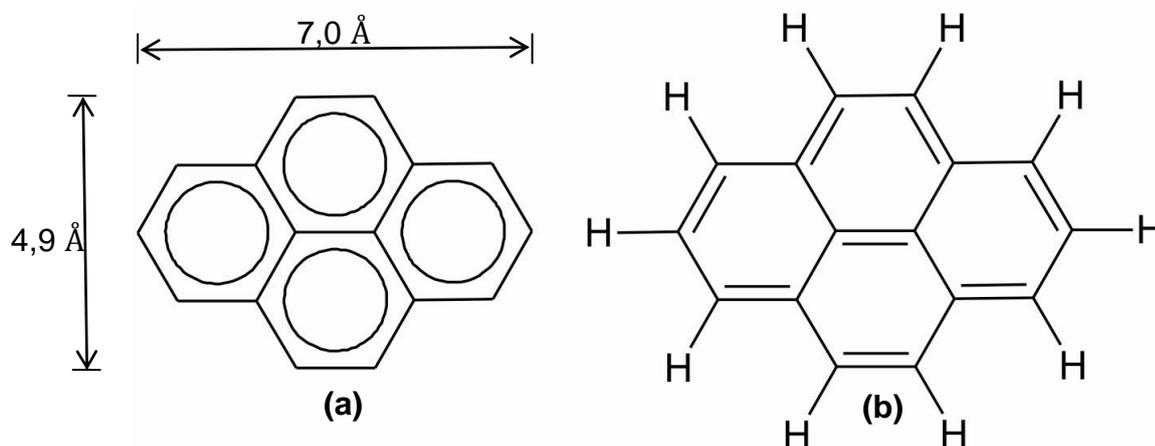


Figura 10 - O pireno em sua forma molecular, $C_{16}H_{10}$, com quatro anéis benzênicos planares [33]. (a) Representação ressonante. (b) Uma das representações de Kekulé.

Em altas temperaturas, o alcatrão de hulha contém em média 2% de pireno. O pireno é recuperado de uma fração que cristaliza em torno de 110 °C, que é obtido por redistilação da alta ebulição do óleo antracênico II ou piche destilado. O pireno puro é produzido por processos de recristalização [34].

O pireno é um cristal com sistema de cristalização monoclinico, pertencente ao grupo espacial $P2_1/a(14)$, com $\beta = 100,37^\circ$ e com parâmetros de rede $a = 13,654 \text{ \AA}$, $b = 9,264 \text{ \AA}$ e $c = 8,455 \text{ \AA}$. [35]. O pireno existe em três formas cristalinas: a forma estável (pireno I, utilizada neste trabalho), a forma metaestável (pireno II) e a forma polimorfa de alta-pressão (pireno III). As formas pireno II e pireno III são produzidas a partir da forma pireno I por transição de fase em baixas temperaturas e altas pressões, respectivamente [36,37].

O pireno puro é um sólido cristalino incolor, porém em contato com a impureza tetraceno (também com quatro anéis, porém lineares), possui o aspecto amarelo, conforme mostra a Figura 11.



Figura 11 - Fotografia do pireno adquirido da Aldrich. Podemos observar que são cristais de cor amarelo.

O pireno, $C_{16}H_{10}$, possui peso molecular de 202,25 g/mol, ponto de fusão entre 145-148 °C, ponto de ignição de 200 °C, ponto de ebulição de 404 °C e densidade em temperatura ambiente de 1,271 g/ml. O pireno é insolúvel em água e pouco solúvel em etanol; tem rápida solubilidade em benzeno, dissulfeto de carbono e éter etílico [33,34,38].

O pireno é utilizado comercialmente para fazer tinturas, produtos farmacêuticos, praguicidas, antioxidantes para lubrificantes, plásticos e outros compostos [34].

Dentre as várias aplicações do pireno, destacamos a sua importância como sonda molecular para espectroscopia de fluorescência, pois possui alto rendimento quântico de fluorescência quando excitado com radiação ultravioleta. Sua sensibilidade às propriedades do meio em que o rodeia é manifestada em seu espectro de fluorescência, que consiste de um conjunto complexo de bandas vibrônicas. Entre essas bandas, as bem definidas são numeradas de I a V em ordem decrescente de energia. Os valores da relação entre as intensidades das bandas I e III, I_I/I_{III} , formam a escala de polaridade do pireno. Para uma variedade de solventes, esses valores são tabelados. O valor dessa relação aumenta quando a polaridade do meio é maior. Além disso, o tempo de vida do estado eletrônico excitado diminui com o aumento da polaridade do meio do qual o pireno estiver inserido, podendo ser solvente, um sólido inorgânico, polímero ou um copolímero [39,40].

Devemos tomar precauções de segurança na utilização/manuseio do pireno, pois o mesmo é um HPA. Os HPAs são compostos orgânicos de interesse ambiental e toxicológico. Muitos HPAs geram efeitos carcinogênicos e/ou mutagênicos em animais. Estudos em laboratórios mostraram que ratos expostos a HPAs por comida, por ar contaminado e por aplicação à pele apresentaram tumores. Alguns animais expostos ao pireno apresentam problemas renais e aumento do fígado [41-43].

Neste trabalho tomamos precauções de SMS (segurança, meio ambiente e saúde). Usamos equipamentos de segurança individual como: luvas de látex nitrílico, máscara facial com filtro para vapores orgânicos e jaleco. Todo o resíduo da limpeza do reator e dos cadinhos foram reservados para descarte em local apropriado.

2.2 Construção de um sistema de tratamento térmico sob pressão

Alguns compostos aromáticos possuem baixo ponto de ebulição, como por exemplo, o naftaleno com 218 °C, o antraceno e fenantreno com 340 °C e o pireno com 404 °C. Com o ponto de ebulição baixo, surge a dificuldade de obter bons rendimentos na conversão desses compostos em materiais com alto teor de carbono utilizando tratamentos térmicos à pressão ambiente, pois o composto após a fusão, vaporiza. Devido a essa dificuldade, uma das opções para resolver este problema foi

à construção de sistemas de tratamentos térmicos sob pressão, como são reportados em diversos trabalhos [6-9,44,45]. Existem também outros métodos, como por exemplo, o choque induzido [44] (46) e o emprego de catalisadores [10].

Assim, construímos um sistema de tratamento térmico sob pressão para a realização deste trabalho. Todo o sistema foi elaborado, construído e testado no Laboratório de Materiais Carbonosos do Departamento de Física da UFES. Os principais elementos desse sistema são: um forno tubular resistivo, um reator de aço inox e um sistema que permite fechar o reator para realização do tratamento térmico submetido à pressão desejada.

2.2.1 Esquema do sistema de tratamento térmico

O sistema de tratamento térmico sob pressão é isolado e pode funcionar com atmosfera de nitrogênio, argônio, ou outro gás inerte ou vácuo. A taxa de aquecimento, a temperatura final, e tempo de permanência são controlados. Na Figura 12, mostramos um esquema completo do sistema de tratamento térmico sob pressão para temperaturas moderadas.

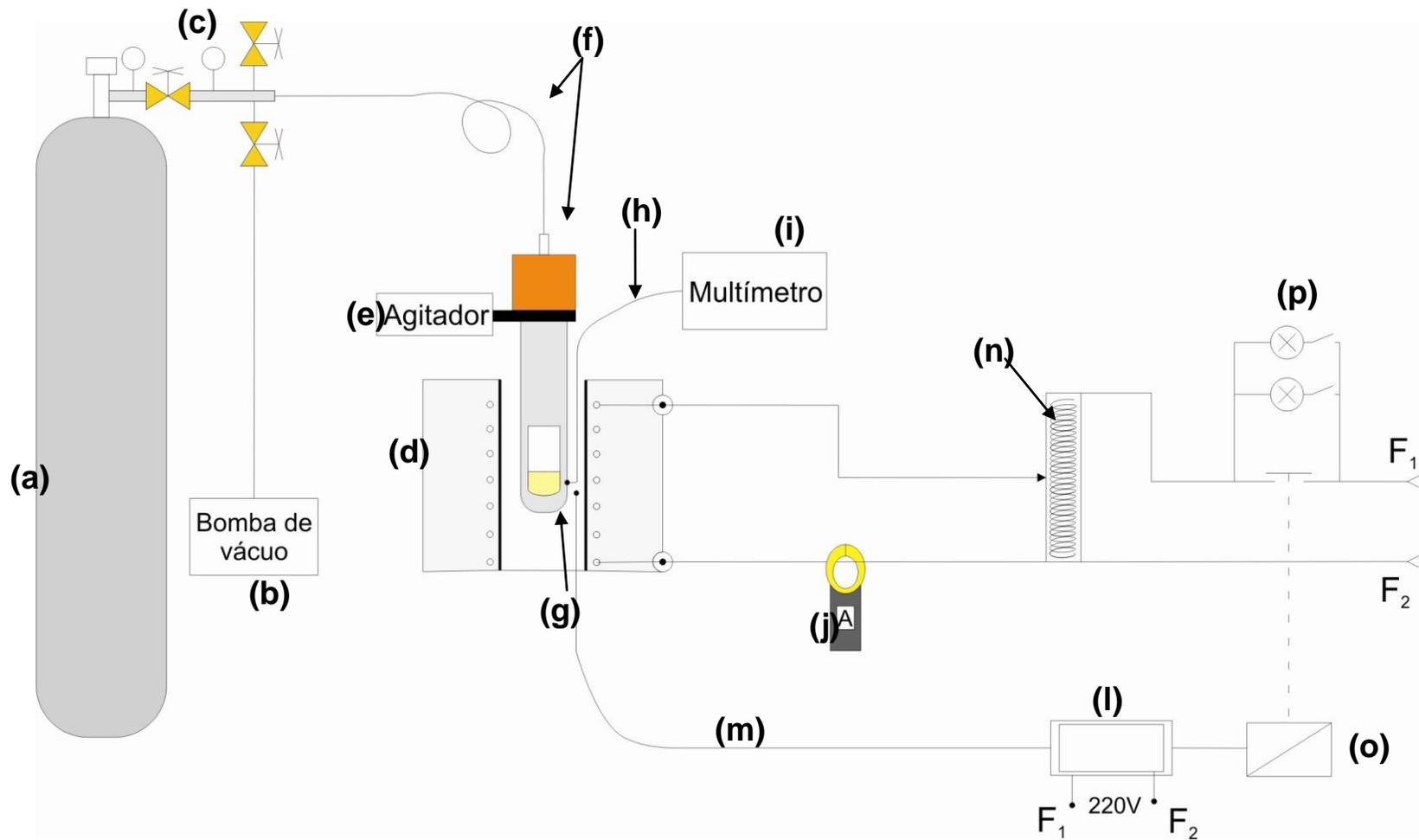


Figura 12 - Esquema do sistema de tratamento térmico: (a) cilindro de gás inerte (nitrogênio), (b) bomba de vácuo, (c) dois manômetros e três válvulas esfera para controlar a pressão no reator, acesso à bomba de vácuo e purga do sistema, (d) forno, (e) agitador - sistema para homogeneizar a amostra, composto de um motor CC e uma fonte CC, (f) tubo capilar de cobre por onde passa o gás e conexão de latão que fecha o reator, (g) reator de aço inox e dentro o cadinho de quartzo com pireno, (h) termopar tipo K (Cromel-Alumel) para verificação da temperatura da amostra, (i) multímetro digital, (j) alicate amperímetro, (l) controlador de temperatura, (m) termopar tipo K (Cromel-Alumel) para controle do forno, (n) variac, (o) contator (chave magnética), (p) resistores para manter a temperatura de patamar (lâmpadas).

2.2.2 Forno tubular e reator construído

Construímos um forno tubular de aquecimento elétrico resistivo, com uma potência de 1,2 kW. Embora a resistência suporte temperaturas da ordem de 1100 °C, o sistema de controle foi dimensionado para operar até 800 °C. O interior do forno é constituído de um tubo de quartzo com 400 mm de comprimento e 40 mm de diâmetro. O tubo de quartzo foi envolto externamente por um resistor de Kanthal®, espiralado e isolado com manta de fibra cerâmica refratária.

A parte externa do forno foi montada utilizando um tubo de aço inox com 350 mm de diâmetro e 400 mm de comprimento. Dois discos de alumínio circulares (formas para pizza) com 350 mm de diâmetro foram utilizados para fechar a base inferior e superior do forno. O espaço entre o tubo de quartzo e o corpo externo foi preenchido com manta de cerâmica refratária.

O forno foi fixado em um trilho vertical, para facilitar seu deslocamento durante o processo de resfriamento rápido do reator.

O reator é um tubo, com uma extremidade fechada, em aço inox tipo 304, com 12,2 mm de diâmetro interno, 21,1 mm de diâmetro externo e comprimento interno de 450 mm. Na extremidade aberta do reator foi feita uma rosca que permite colocar uma conexão em latão, que a fecha, ligada a um tubo capilar de cobre que está ligado ao sistema de gás; a vedação entre o tubo e a conexão é feita por uma junta de teflon. Um termopar externo, tipo K (Cromel-Alumel), foi fixado ao reator, sendo que sua ponta está localizada na mesma região em que é colocada a amostra no interior do reator.

2.2.3 Sistema de controle de temperatura

Na Figura 13, é mostrado o esquema do controle de temperatura do sistema de tratamento térmico.

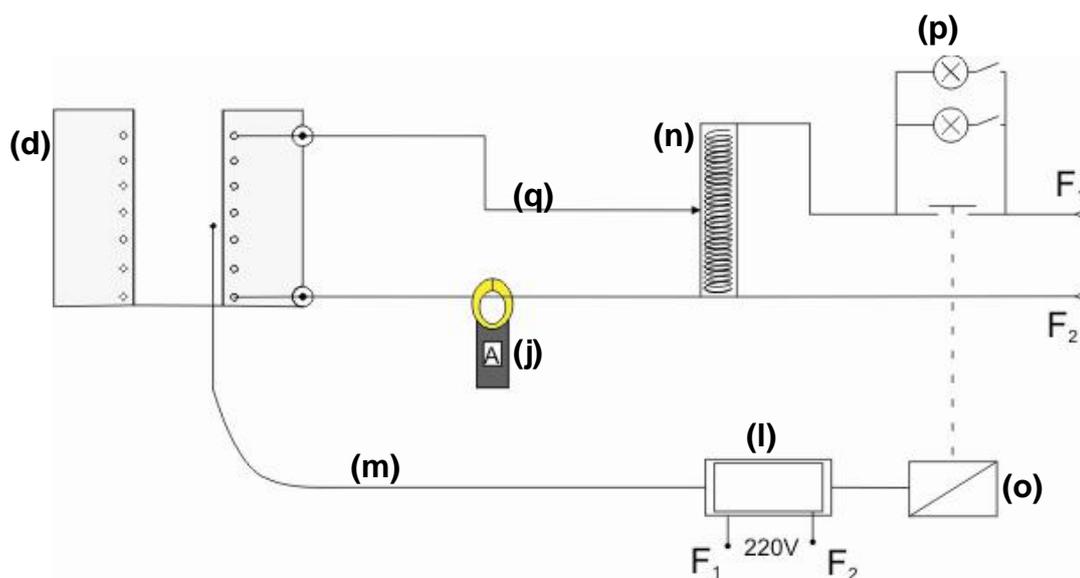


Figura 13 - Sistema de controle de temperatura: (d) forno; (j) alicate amperímetro; (l) controlador de temperatura; (m) termopar do controlador de temperatura do forno (sensor de temperatura); (n) variac, (o) contator (chave magnética); (p) resistores para manter a temperatura de patamar (lâmpadas) e (q) saída do variac.

O sensor de temperatura (m), ligado ao controlador de temperatura (l), atua na chave magnética (o), que alimenta o variac (n). A saída do variac (q) é ligada ao elemento resistivo do forno, sendo que a corrente elétrica no resistor é ajustada pela saída variável do variac e monitorada pelo alicate amperímetro (j). Como o controlador de temperatura só liga e desliga o forno, o sistema só teria dois estados: ligado e desligado; isto aliado à inércia térmica do forno provoca muitas oscilações na temperatura de patamar. Para evitar essas flutuações, foram colocadas duas lâmpadas (p) em paralelo com a chave magnética, assim o forno passa a usar dois níveis de potência. O menor nível, ajustado pela potência das lâmpadas, não permite que o forno esfrie rapidamente quando é desligada a chave magnética, fazendo com que a taxa de resfriamento seja muito lenta. O maior nível, quando a chave magnética é novamente ligada, permite iniciar rapidamente o aquecimento do forno; isto só é permitido porque as lâmpadas instaladas em paralelo com a chave magnética evitam que a temperatura do forno varie muito antes do religamento. O tempo entre o desligamento e o religamento da chave magnética pode chegar até 1 hora e a oscilação no valor da temperatura no controlador ficou em $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.2.4 Aferição da temperatura do forno

Para fazer aferição do controle da taxa de aquecimento e da temperatura final foram utilizados: dois termopares tipo K (Cromel-Alumel), um medindo a temperatura do forno (termopar principal) e outro medindo a temperatura da água (termopar de referência); bureta com água termômetro de mercúrio e multímetro digital, conforme esquema da Figura 14.

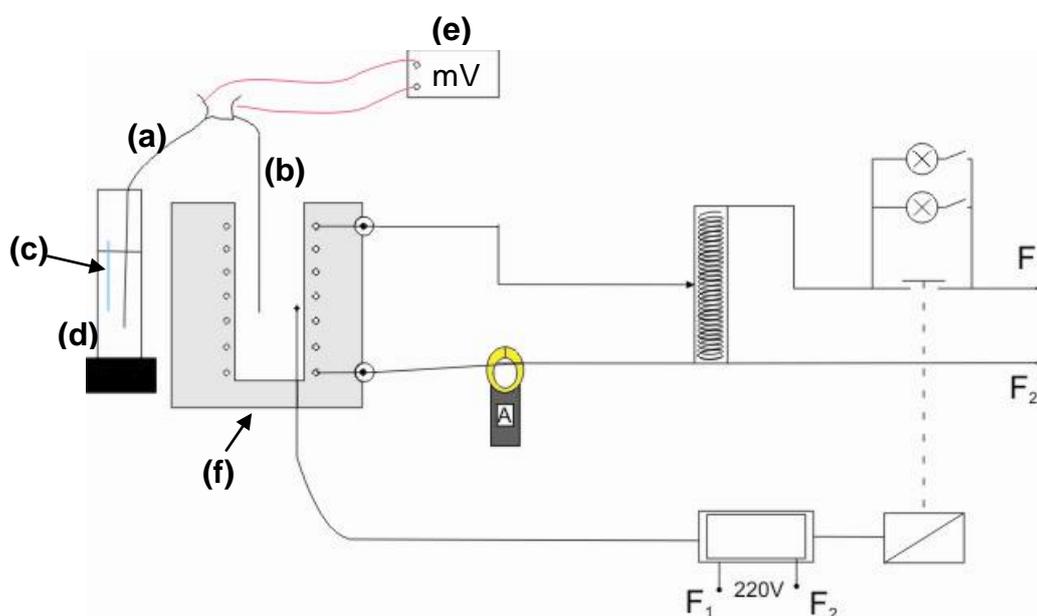


Figura 14 - Esquema do sistema utilizado para verificar o perfil de temperatura do forno: (a) termopar de referência; (b) termopar principal; (c) termômetro; (d) bureta com água; (e) multímetro digital; (f) forno com o sistema de controle de temperatura.

O termopar principal foi colocado no centro do tubo de quartzo do forno (Figura 14). O termopar de referência foi colocado na água e sua temperatura medida pelo termômetro (Figura 14). Foi escolhida a temperatura de 500 °C para fazer o levantamento do perfil de temperatura do forno. Após atingir 500 °C o termopar principal foi movimentado na direção vertical do forno, ponto a ponto, sendo a distância entre cada ponto de 5 mm. Os valores, lidos em milivolts, foram convertidos para as temperaturas correspondentes utilizando uma tabela apropriada. As leituras de temperatura em cada ponto foram obtidas com intervalo de 30 segundos. Na Figura 15 apresentamos um gráfico com o perfil de temperatura do

forno em função da posição em que foi colocado o termopar. A região de temperatura constante dentro do forno situou-se em torno de (200 ± 50) mm.

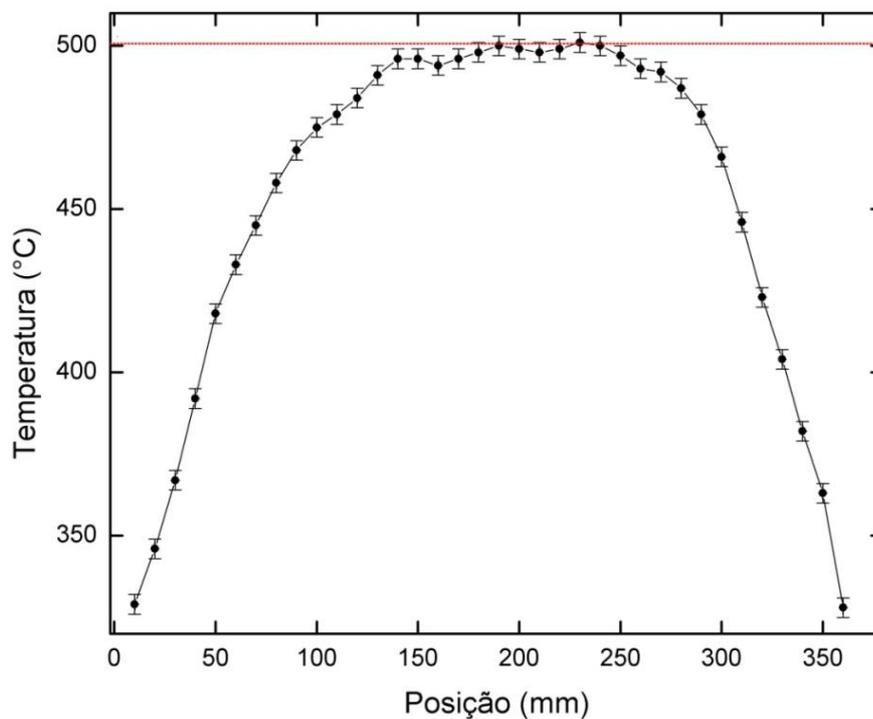


Figura 15 - Comportamento da temperatura dentro do forno, sem o reator.

A extremidade fechada do reator foi colocada dentro do forno na região em que a temperatura é constante, conforme mostrado na Figura 16.

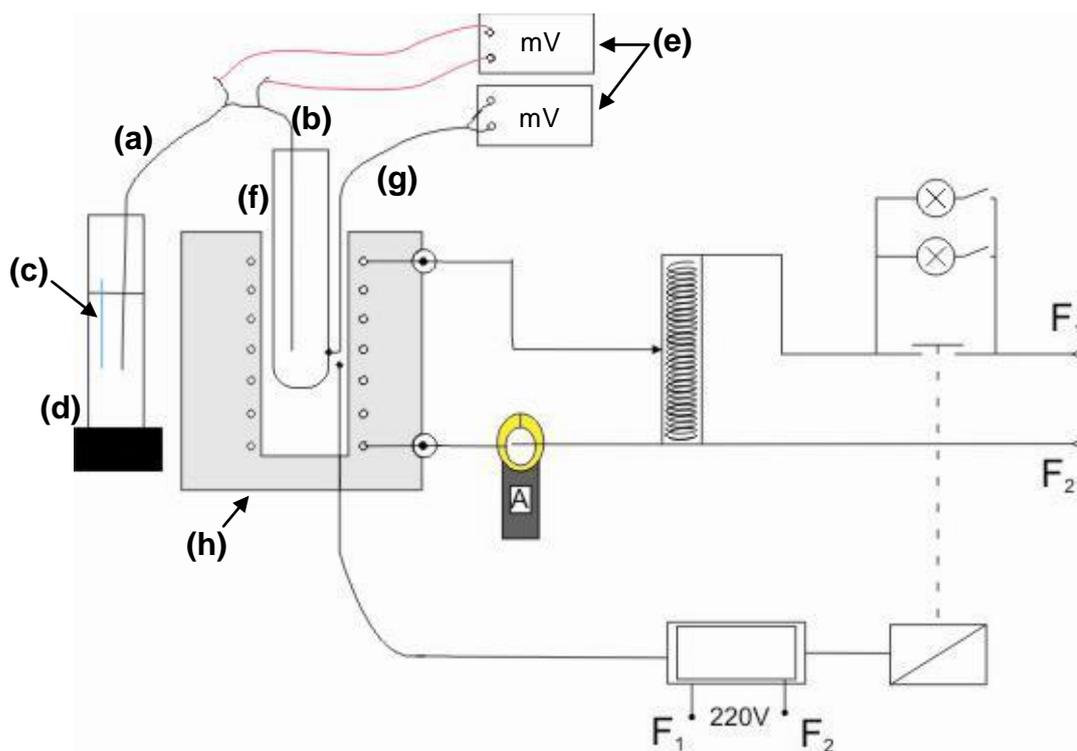


Figura 16 - Esquema do sistema utilizado para levantar o perfil de temperatura do reator: (a) termopar de referência; (b) termopar principal; (c) termômetro; (d) bureta com água; (e) multímetros digitais; (f) reator; (g) termopar fixo ao reator; (h) forno com o sistema de controle de temperatura.

Ao alcançar o equilíbrio térmico, foi verificado que o perfil de temperatura do forno com reator é um pouco diferente do perfil de temperatura do forno sem o reator. Então, foram realizados alguns testes para localizar a maior região possível dentro do reator em que a temperatura fosse constante. Essa região de 50 mm de comprimento situou-se entre 140 e 190 mm e dentro de uma amplitude de incerteza de temperatura de 3 °C, conforme é mostrado na Figura 17.

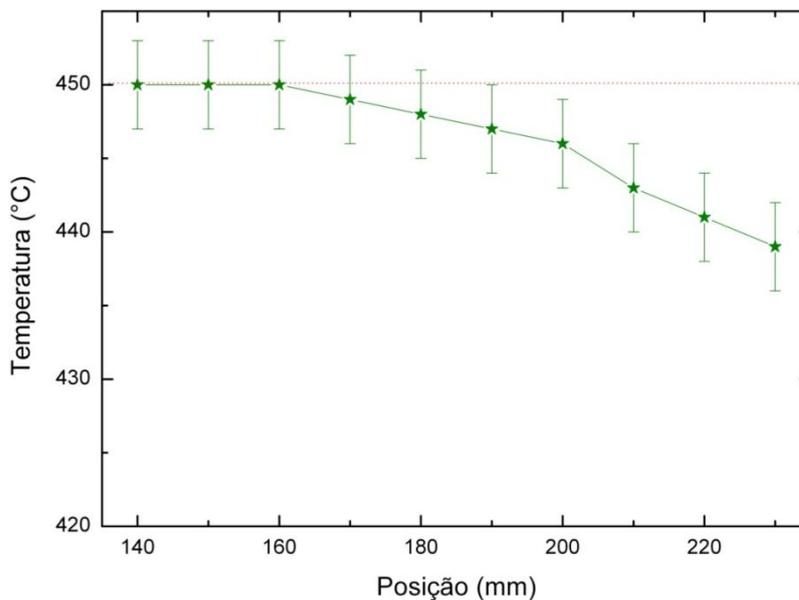


Figura 17 - Região de temperatura constante dentro do reator na qual foram colocadas as amostras durante o tratamento térmico. O eixo das posições no gráfico é referente à base do forno.

2.2.5 Taxa de aquecimento

A taxa de aquecimento foi encontrada através de uma seqüência de testes, onde variou-se a saída do variac para vários valores de corrente elétrica. Para cada corrente foi feito um gráfico de temperatura versus tempo, que permitiu determinar o intervalo de temperatura em que a taxa de aquecimento de 10 °C/min. Assim, a rampa de aquecimento foi definida pelo ajuste de corrente com valores pré-determinados para cada faixa de temperatura em que se tinha a mesma taxa de aquecimento.

Como não foi possível colocar um termopar dentro do reator durante o tratamento térmico, foi fixado um termopar externo ao reator como descrito em 2.2.2, para verificação da temperatura da amostra. Foi verificada simultaneamente a temperatura entre o termopar interno e o termopar externo ao reator, utilizando as mesmas condições dos tratamentos térmicos. Foi encontrado uma diferença em torno de 2 a 3 °C para tratamentos realizados até 500°C, com a taxa de aquecimento de 10 °C/min. Na Figura 18, é mostrada uma curva de temperatura em

função do tempo utilizando um termopar dentro do porta-amostra (cadinho) colocado no interior do reator e outro fixo externamente ao reator.

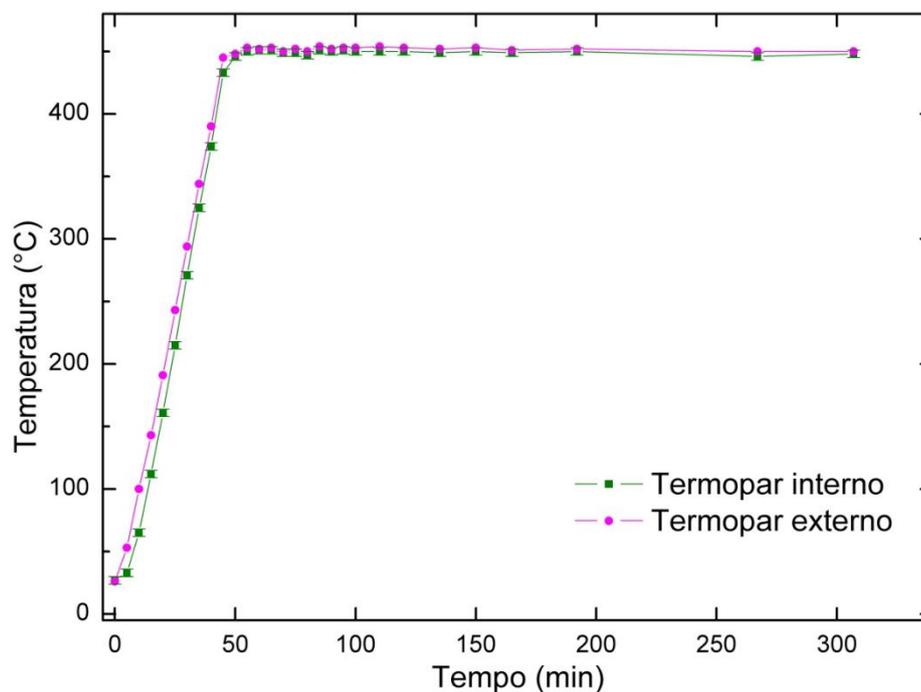


Figura 18 - Variação da temperatura em função do tempo para o ensaio realizado no forno com tratamento até 450 °C, com tempo de permanência em torno de 250 minutos.

A utilização de dois termopares para a aferição da temperatura do sistema mostra uma diferença entre o termopar de calibração e o indicador de temperatura do controlador de temperatura do forno. Enquanto o sistema de calibração indicava 500 °C, o controlador indicava 374 °C. Este fato pode estar associado ao gradiente de temperatura do forno, pois a posição central do termopar do controlador fica abaixo da posição da amostra.

Ainda referente à temperatura interna, fez-se testes com a amostra a pressão atmosférica e o resultado foi similar, mas havendo um lapso de temperatura um pouco maior para se atingir o equilíbrio térmico, cerca de 2 a 3 minutos.

Convém observar que, neste estudo, não foram realizados testes de calibração à pressão de trabalho. Como os testes de calibração sem amostra e com amostra a pressão atmosférica foram similares, estamos assumindo que os resultados sobre pressão similares, entretanto em trabalhos futuros sugerimos verificação dessa hipótese.

2.3 Preparação das amostras por tratamento térmico sob pressão

Os tratamentos foram feitos em atmosfera inerte de nitrogênio e uma pressão final de tratamento em torno de 6,9 MPa.

As temperaturas de tratamento térmico foram de 400, 450 e 500 °C, com taxa de aquecimento constante de 10 °C/min, com tempos de permanências de 0, 1, 2, 4 e 8 horas. Para o tratamento de 500 °C foi acrescentado o tempo de permanência de 16 horas.

O pireno utilizado neste trabalho vem na forma de cristais de fácil fragmentação, que foram transformados em pó peneirados em peneira de 70 mesh (212 µm). Em cada tratamento térmico, as amostras (numa quantidade próxima de 1,0 g) foram colocadas em um cadinho tubular de quartzo, conforme mostra a Figura 19.



Figura 19 - Cadinhos de quartzo que foram utilizados nos tratamentos térmicos e uma amostra de pireno antes de ir ao tratamento térmico.

O cadinho com a amostra foi colocado dentro do reator e o sistema fechado. O sistema foi pressurizado com atmosfera inerte de nitrogênio. Após a verificação de vazamento de gás fez-se vácuo (0,07 MPa) para diminuir a presença de oxigênio dentro do reator. O procedimento de vácuo foi repetido por cinco vezes. Foram feitos

testes e observou-se que para obter uma mesma pressão final de 6,9 MPa para as amostras, foi necessária uma pressão inicial de 5,4 MPa para as amostras tratadas a 400 °C e de 4,9 MPa para as amostras tratadas a 450 e 500 °C.

Durante o tratamento térmico o reator foi agitado para melhorar a homogeneização da amostra [8]. A frequência do agitador ficou entre 100 e 200 ciclos por minuto. Convém observar que como o tubo interno do forno é de quartzo, uma agitação com frequência maior ou de maior amplitude poderia danificar o quartzo. Scaroni *et al.* [8] verificaram, para o antraceno, que na ausência de agitação o rendimento do tratamento era reduzido, porém alcançaram valores constantes quando providenciaram o agitador. Também, concluíram que a frequência de 60 ou 120 ciclos por minuto não alterava o resultado.

Após o tempo de tratamento, o forno foi desligado e realizado um resfriamento rápido [8] com um recipiente contendo uma solução de água e gelo na região do reator onde estava a amostra. Quando o reator atingiu a temperatura ambiente, a válvula de segurança foi aberta para diminuir a pressão interna do sistema.

Depois, o cadinho foi retirado do reator e pesado para o cálculo do rendimento. As amostras foram retiradas do cadinho e as de maior quantidade foram transformadas em pó peneiradas.

2.4 Técnicas experimentais de caracterização

2.4.1 Termogravimetria (TG)

Uma definição geralmente aceita para análise térmica é: “Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma variação de temperatura controlada e programada” [39]. Em uma análise de termogravimetria, TG, a massa da amostra é monitorada continuamente em função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma

atmosfera específica, é controlada. O gráfico gerado desta análise, geralmente vem em termos de percentual de massa em função da temperatura ou do tempo. Comumente utilizada é a curva de termogravimetria derivada (DTG), que é obtida através da primeira derivada da curva da TG, a qual pode revelar informações que não são facilmente observadas no gráfico termogravimétrico normal. O instrumento principal de medição consiste em uma balança de precisão, que mede variações de massa da ordem de 10^{-6} g, acoplada a um forno programável e monitorada por um programa de microcomputador. Uma análise por TG é limitada a processos que envolvem variações de massa, como oxidação, vaporização, decomposição e desidratação. Logo, partes das curvas da TG, como os platôs horizontais, indicam que não ocorrem mudanças na massa para aquela determinada faixa de temperatura, enquanto inclinações indicam uma variação desta massa [47].

As curvas de termogravimetria foram registradas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50H, em atmosfera de nitrogênio (fluxo constante de 50 ml/min) ou de oxigênio (fluxo constante de 30 ml/min), com 5 a 15 mg de amostra em um cadinho de platina suspenso ao braço da balança, sob taxa constante de aquecimento de 10 °C/min de 25 até 900 °C. A temperatura da amostra foi monitorada com uso de um termopar do tipo S (Pt/Pt 10% Rh) e as curvas registradas automaticamente foram analisadas com uso de um programa computacional fornecido pelo fabricante do equipamento.

2.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês “Differential Scanning Calorimetry”) permite o acompanhamento de eventos que envolvam trocas de energia (reações endotérmicas ou exotérmicas) ou alterações de capacidade térmica. A técnica de DSC pode ser usada para investigar propriedades térmicas de uma variedade de materiais, tais como materiais orgânicos, inorgânicos, biológicos e poliméricos. Dentre as aplicações podemos citar: determinação qualitativa e quantitativa de transições de fase, por exemplo, transição vítrea, fusão, cristalização, estudo da cinética de polimerização, de decomposição, e de cura [48]. Dentre as informações úteis extraídas das curvas de DSC, a caracterização da transição vítrea

em polímeros e piches, com a conseqüente determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) é uma das aplicações mais difundidas. Apesar de algumas dificuldades experimentais, a determinação de T_g por DSC tem sido largamente empregada no estudo de piches. A transição vítrea é indicada por uma mudança abrupta em forma de um degrau na curva de fluxo de calor, sendo a temperatura associada a essa transição dependente do programa de aquecimento/resfriamento empregado na medida [49].

As curvas de DSC foram registradas em um equipamento TA Instruments modelo DSC-Q200, pertencente ao Laboratório de Petróleo (Labpetro) do Departamento de Química da UFES. As medidas foram realizadas numa taxa constante de aquecimento de 10 °C/min, com temperatura máxima alcançada de 500 °C. Foi utilizado um fluxo de 50 ml/min de nitrogênio e amostras com massas de 5 a 10 mg.

2.4.2 Análise elementar

A análise elementar é uma técnica que permite a quantificação dos elementos comumente encontrados em compostos orgânicos, incluindo carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio. Esta técnica está baseada na oxidação em alta temperatura dos compostos orgânicos, que converte os elementos de interesse em moléculas gasosas [39].

A composição química (C, H, N e S) das amostras foi obtida em um equipamento da marca Leco modelo CHNS-932, utilizando amostras com cerca de 0,5 mg. A incerteza das medidas foi tomada como o desvio padrão de quadruplicatas.

2.4.3 Difração de raios X (DRX)

As medidas de DRX foram realizadas à temperatura ambiente com amostras na forma de pó. Foi utilizado um difratômetro da marca Rigaku, modelo Geigerflex. O ângulo de difração (2θ) foi variado de 4 a 50° em intervalos de 0,05°, com radiação

Cu- K_{α} ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Foi utilizado um monocromador (LiF) no feixe difratado e um discriminador eletrônico para separar a radiação desejada. Uma amostra de Si (silício) foi utilizada como referência externa.

A partir dos difratogramas das amostras, foi possível separar os picos de maior intensidade para comparação com as fichas do banco de dados *Powder Diffraction File* (JCPDS,1996) [35].

2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição [50].

Antes da realização dos experimentos foi feita uma metalização das amostras, através de uma cobertura ultrafina de material eletricamente condutivo (ouro) depositado por evaporação a vácuo. Isto é feito para prevenir a acumulação de campos elétricos estáticos na amostra devido à irradiação elétrica durante a produção da imagem [50].

As imagens das amostras sólidas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550. O sistema de aquisição de imagem é digital, sendo as imagens arquivadas em um microcomputador, que executa um programa fornecido pelo fabricante.

2.4.5 Ressonância magnética nuclear (RMN)

A espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) é reconhecidamente uma das técnicas mais importantes para a investigação em nível molecular de materiais carbonosos. A técnica de RMN permite a obtenção de informações locais sobre o ambiente químico no qual determinado núcleo atômico está localizado, conforme as características dos sinais adquiridos depois de tratados com técnicas de alta resolução. Parâmetros como tempos de relaxação, intensidades relativas e valores dos deslocamentos químicos de diversos picos são relevantes nas análises de espectroscopia por RMN [39].

Os experimentos de RMN de ^{13}C no estado sólido foram realizados em um espectrômetro Varian modelo INOVA 400, no Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN, no Instituto de Física de São Carlos (SP), da USP. Os espectros foram registrados à temperatura ambiente em um espectrômetro operando com um campo magnético de magnitude 9,4 T, correspondendo a uma frequência de ressonância de 100,572 MHz para ^{13}C . Foi utilizada uma seqüência de polarização cruzada (CP, do inglês “cross polarization”) entre os núcleos ^1H e ^{13}C , sendo aplicada uma variação linear na amplitude do campo de radiofrequência (RF) associado ao canal de ^1H durante o tempo de contato (método CP-rampa) [49]. (51) Durante os experimentos, foram também aplicados os métodos de supressão total de bandas laterais (TOSS, do inglês “total suppression of sidebands”), desacoplamento heteronuclear de prótons (DEC, do inglês “decoupling”) com campo de 60 kHz e rotação em torno do ângulo mágico (MAS, do inglês “magic angle spinning”) com frequência de rotação de 5,0 kHz. A rotação da amostra foi conseguida com o uso de um rotor sustentado por mancal aerostático e equipado com aletas, impulsionadas por ar comprimido injetado sob alta pressão. Foi utilizado um rotor de nitreto de silício com tampas (onde ficam as aletas) de polimetilmetacrilato ou torlon. O tempo de repetição (t_{rep}) foi de 60 segundos; o tempo de contato (t_{ct}) foi de 1 ms e os tempos de duração dos pulsos $\pi/2$ de RF foram de 3,4 μs , tanto para ^1H quanto para ^{13}C . Os espectros foram obtidos por transformada de Fourier dos sinais registrados no domínio do tempo (FID's, do inglês “free induction decays”), sendo registrados 480 transientes para cada FID. Os deslocamentos químicos do ^{13}C em todos os espectros que serão apresentados

estão sempre referenciados ao composto TMS (tetrametilsilano), tendo sido utilizada como referência secundária a glicina (com linhas de ressonância de 173,5 e 42,5 ppm em relação ao TMS) [3,52].

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização do pireno puro (sem tratamento térmico)

A curva de TG do pireno em atmosfera de nitrogênio é mostrada na Figura 20. Observamos uma perda de massa em uma única etapa, na faixa de 150 a 290 °C e não restando massa residual após 290 °C.

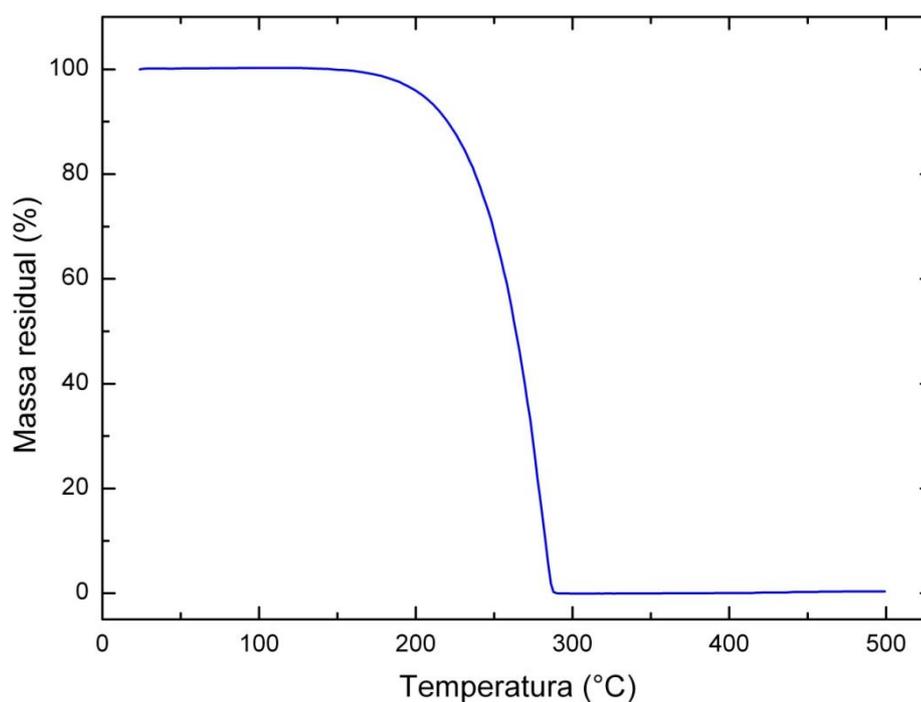


Figura 20 - Variação da massa residual em função da temperatura para o pireno sem tratamento térmico.

A respectiva curva de DSC do pireno puro é fornecida na Figura 21. Observamos claramente uma transição endotérmica com pico em torno de 150 °C que corresponde ao ponto de fusão do pireno [33].

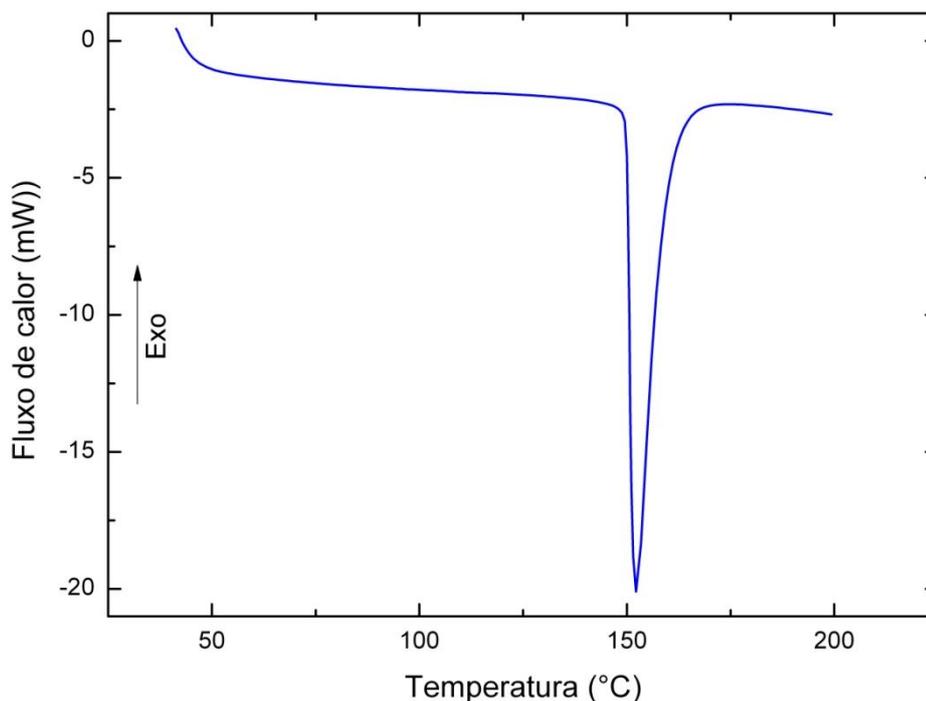


Figura 21 - Curva de DSC para o pireno puro.

O espectro de RMN de ^{13}C (CP/MAS) obtido para o pireno puro está mostrado na Figura 22. Os picos de ressonância são observados com deslocamentos químicos em torno de 125,4 e 130,7 ppm (partes por milhão), o que corresponde à faixa de deslocamentos químicos típicos de estruturas aromáticas, entre 110-160 ppm [2,3,39]. Nessa faixa estão incluídos os grupos $\text{H}-\text{C}_{\text{aromático}}$ e $\text{C}-\text{C}_{\text{aromático}}$ ($\text{C}_{\text{aromático}}$ indica um átomo de carbono participante de anéis aromáticos). Na figura os asteriscos indicam a presença de bandas laterais, típicas de sinais devidos a estruturas aromáticas, que aparecem de forma residual mesmo com o uso do método TOSS.

Na Figura 23, apresentamos uma comparação entre o espectro obtido experimentalmente para o pireno sem tratamento térmico e um espectro teórico com linhas discretas de RMN de ^{13}C para o pireno (incluindo um esquema da numeração para cada átomo de carbono na estrutura molecular do pireno). O espectro teórico do pireno foi obtido através de um programa que possui um banco de dados, no qual escolhemos o composto e o espectro é simulado [53]. Verificamos no espectro experimental um alargamento dos picos e uma diminuição na quantidade de picos em relação à previsão teórica.

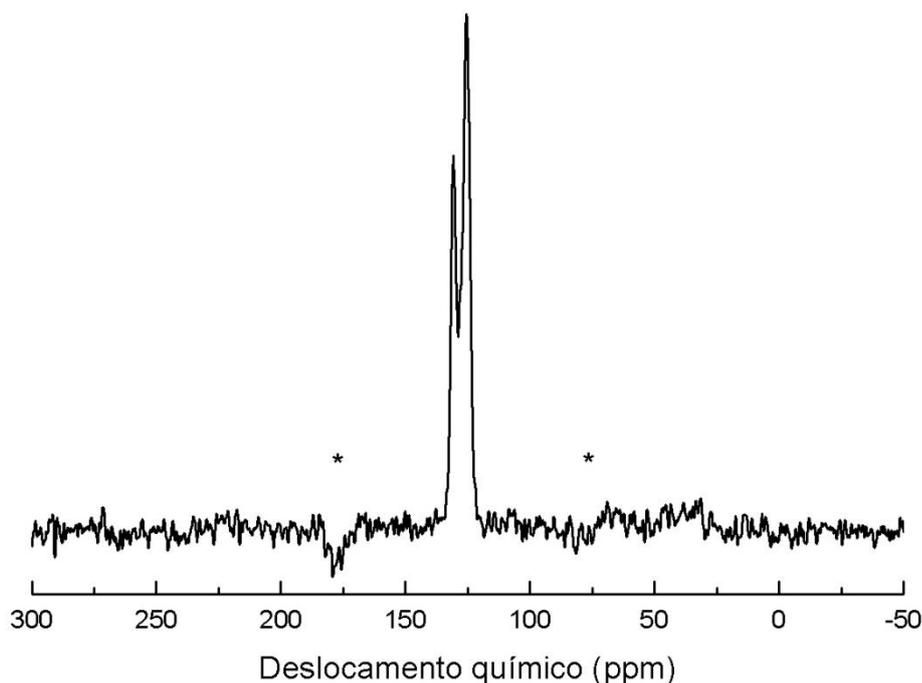


Figura 22 - Espectro de RMN de ^{13}C (CP/MAS) no estado sólido para a amostra de pireno sem tratamento térmico. Os asteriscos indicam a ocorrência de bandas laterais.

Usualmente, o número de linhas em um espectro de RMN de ^{13}C nos informa quantos tipos de átomos de carbono quimicamente diferentes uma substância possui. No caso de amostras sólidas, existe um elevado alargamento das linhas de ressonância devido à natureza anisotrópica das diversas interações que envolvem o núcleo atômico, o que leva à queda na resolução espectral e à sobreposição entre picos com deslocamentos químicos próximos [54]. No caso dos núcleos ^{13}C em compostos orgânicos, esse alargamento é devido essencialmente a duas causas: i) Interações dipolares magnéticas estáticas entre os núcleos ^{13}C e ^1H , as quais causam desdobramentos característicos das linhas de ressonância dependentes do ângulo entre as ligações C–H e o campo magnético externo; essas interações podem em princípio serem removidas utilizando desacoplamento heteronuclear (DEC), o que corresponde a irradiar a amostra na frequência de ressonância dos prótons enquanto o espectro de RMN de ^{13}C está sendo obtido. ii) Anisotropia dos tensores de blindagem química dos núcleos ^{13}C , sendo o alargamento neste caso resultante das variações do deslocamento químico com a orientação da molécula ou parte da mesma com relação ao campo magnético externo; esse alargamento pode em princípio ser experimentalmente eliminado pela rotação em torno do ângulo

mágico (MAS) [39]. Entretanto, mesmo com uso das técnicas de alta resolução DEC e MAS, os espectros de RMN em amostras sólidas apresentam elevado alargamento residual e resolução bastante reduzida em comparação com espectros obtidos em substâncias líquidas ou gasosas (que correspondem aos espectros teóricos como o mostrado pelo gráfico de linhas discretas na Figura 23).

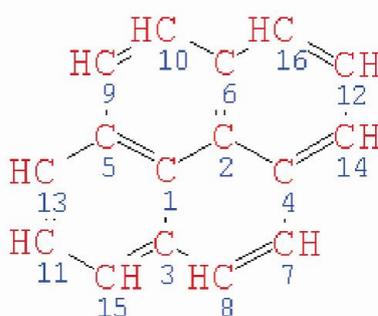
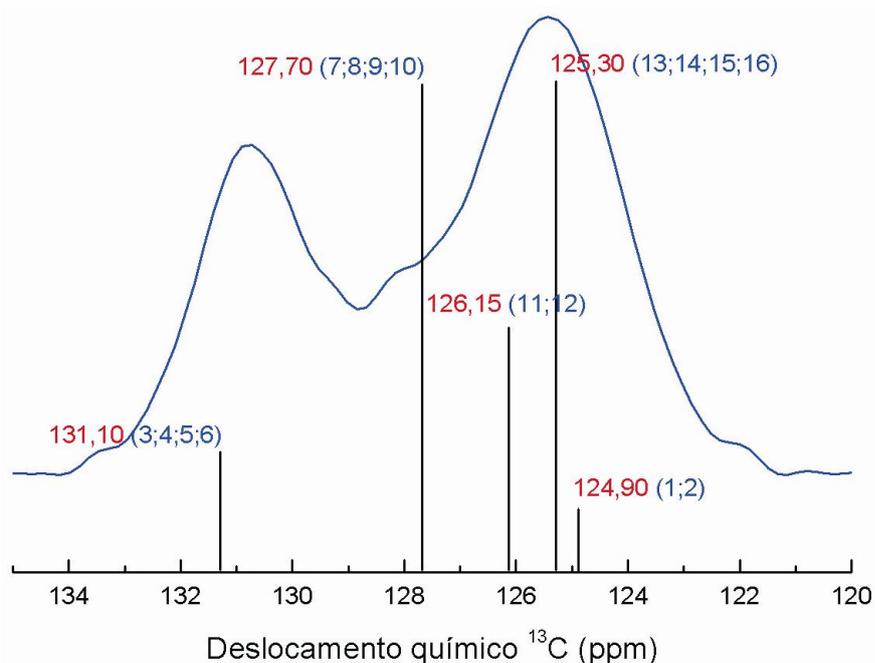


Figura 23 - Parte superior: Espectro teórico com linhas discretas de RMN ^{13}C para uma molécula de pireno [53] comparado com o espectro obtido experimentalmente. Parte inferior: esquema da numeração utilizada para associar os picos mostrados no espectro teórico com cada átomo de carbono na estrutura molecular do pireno.

3.2 Rendimento em massa das amostras tratadas termicamente

Nas Figuras 24, 25 e 26 são fornecidos a evolução do rendimento em massa das amostras tratadas a 400, 450 e 500 °C, em função do tempo de tratamento térmico. A tendência geral observada é uma redução contínua da massa sólida residual com o aumento no tempo de permanência.

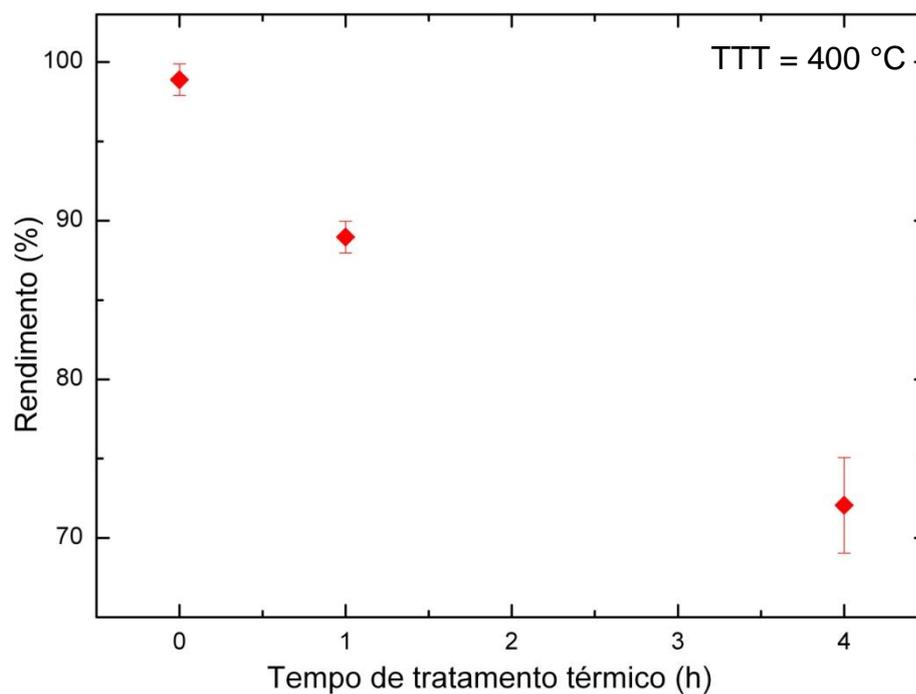


Figura 24 - Evolução do rendimento em massa das amostras tratadas a 400 °C em função do tempo de tratamento térmico.

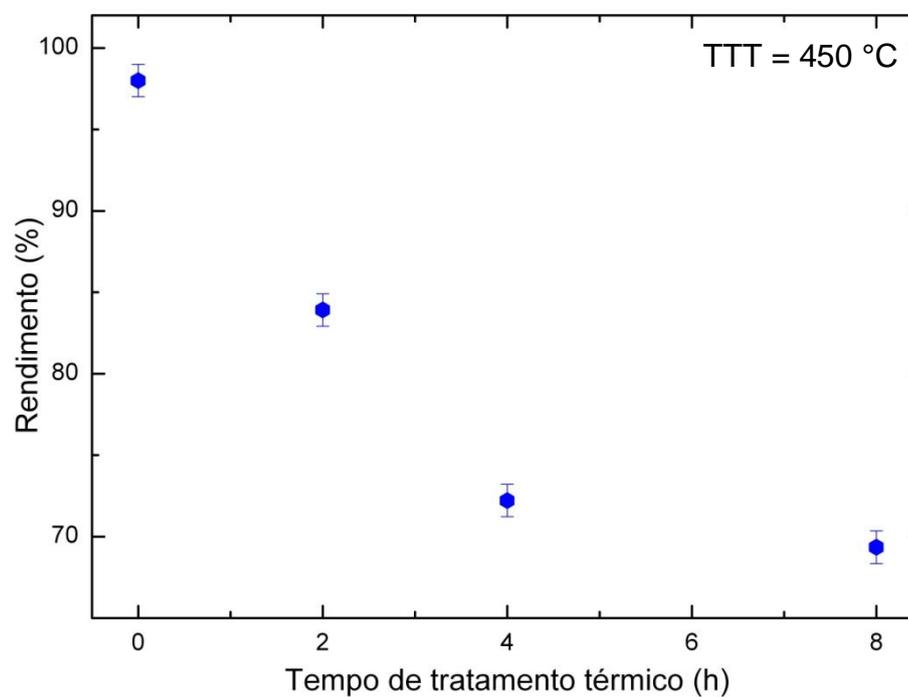


Figura 25 - Evolução do rendimento em massa das amostras tratadas a 450 °C em função do tempo de tratamento térmico.

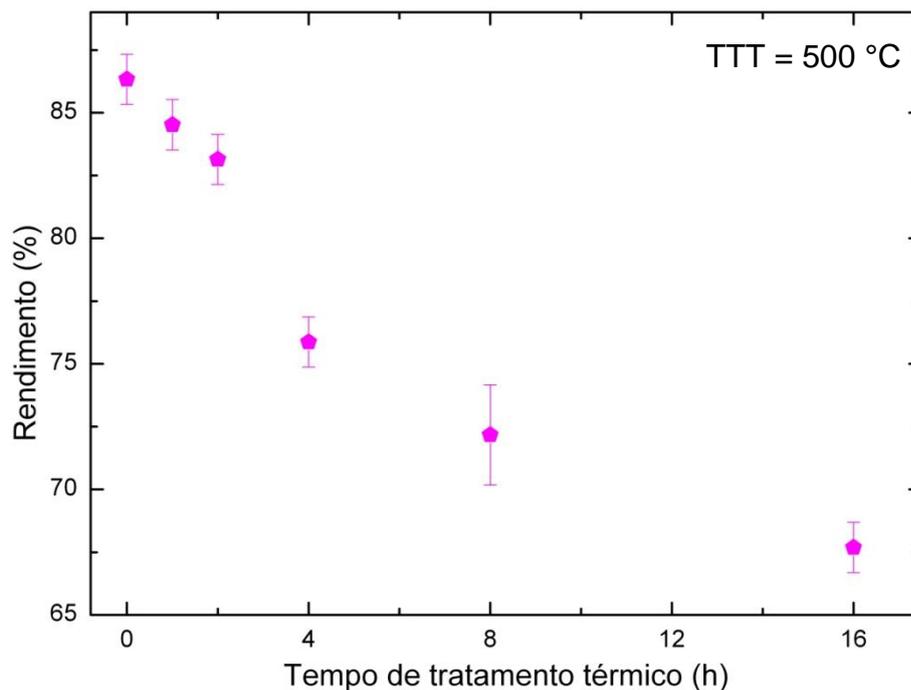


Figura 26 - Evolução do rendimento em massa das amostras tratadas a 500°C em função do tempo de tratamento térmico.

3.3 Características das amostras tratadas termicamente

Nas Figura 27, 28 e 29 é fornecida uma seqüência de imagens de cada amostra do pireno tratado a 400, 450 e 500 °C. Nas Tabela 2, 3 e 4 é apresentada uma descrição destas amostras após serem retiradas do reator com o grau de dificuldade da manipulação para ser retirada do cadinho.

Verifica-se que nos tratamentos a 400 °C, a partir de 1 h de permanência, inicia-se uma segregação de amostra que vai aumentando progressivamente com o aumento do tempo de tratamento térmico. O mesmo efeito pode ser observado nos tratamentos a 450 °C. Para o tratamento a 500 °C a segregação inicia-se a partir de 2 horas de permanência. Pode-se também visualizar o aumento do volume das amostras, por causa da segregação, conforme mostrado na régua milimetrada das imagens das Figuras 27, 28 e 29.

Nas amostras da Figura 27 foi observada uma pequena alteração na cor em relação à amostra de pireno sem tratar; porém esta mudança na cor é principalmente superficial, pois após a amostra ser retirada do cadinho e homogeneizada, a sua cor permanece aproximadamente igual à amostra original.

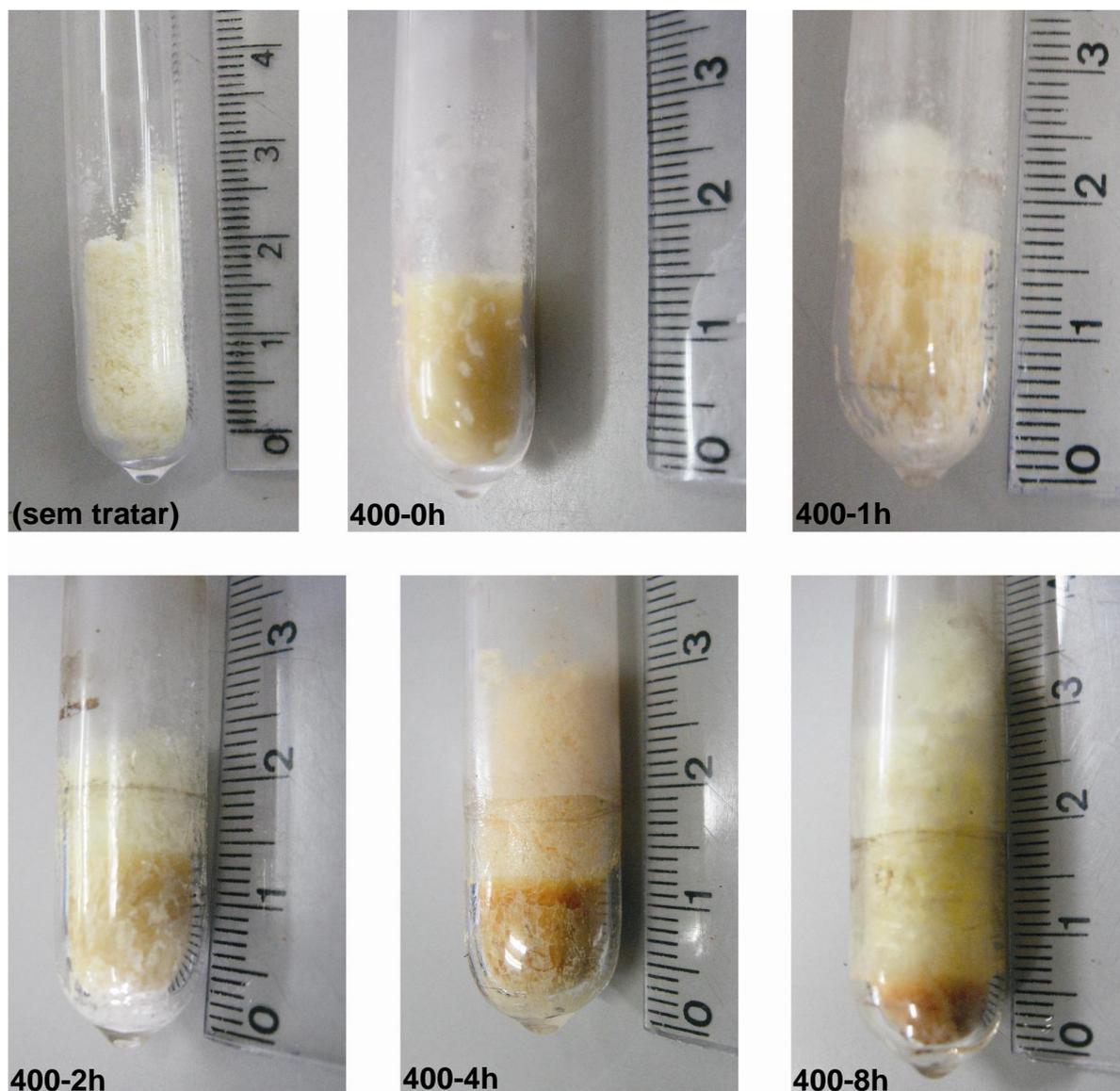


Figura 27 - Seqüência de imagens do tratamento térmico a 400 °C.

Tabela 2 - Características aparentes das amostras após o tratamento térmico de 400 °C.

Tempo de permanência (h)	Descrição da amostra ao ser retirada do cadinho
0	A amostra estava toda compacta; a manipulação com a espátula foi fácil.
1 e 2	A amostra não estava toda compacta; a manipulação com a espátula foi difícil.
4	Apenas parte da amostra estava compacta; a manipulação dessa parte foi muito difícil.
8	Grande parte da amostra estava segregada (não houve uma separação completa entre uma parte segregada e a compactada) e a parte compacta fragmentou-se com facilidade durante a retirada do cadinho.

Nas amostras da Figura 28 foi observada uma alteração na cor em relação à amostra original, variando da cor amarelo claro até a cor laranja acentuado. A cor torna-se laranja claro após a amostra ser retirada do cadinho e homogeneizada.

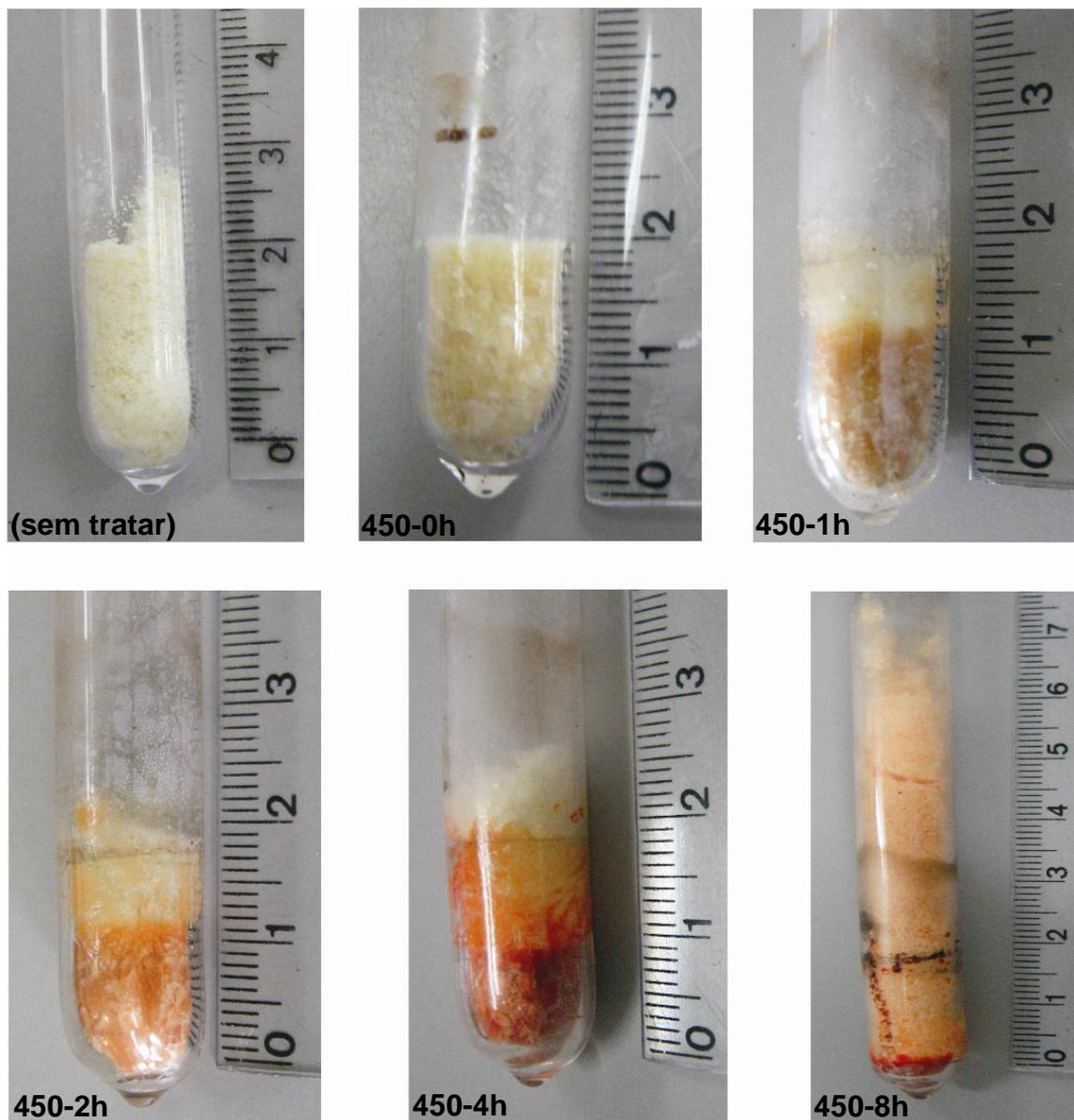


Figura 28 - Seqüência de imagens do tratamento térmico a 450 °C.

Tabela 3 - Características aparentes das amostras após o tratamento térmico de 450 °C.

Tempo de permanência (h)	Descrição da amostra ao ser retirada do cadinho
0	A amostra estava toda compacta; a manipulação com a espátula foi fácil.
1 e 2	A amostra não estava toda compacta; a manipulação com a espátula foi difícil.
4	Apenas parte da amostra estava compacta; a manipulação dessa parte foi muito difícil.
8	Grande parte da amostra estava segregada (não houve uma separação completa entre uma parte segregada e a compactada) e a parte compacta fragmentou-se com facilidade para ser retirada do cadinho; o volume de amostra segregada aumentou bastante em relação à amostra tratada 4 horas.

Na Figura 29 observa-se uma alteração significativa na cor do pireno após o tratamento térmico, variando da cor amarelo claro até a cor preta.

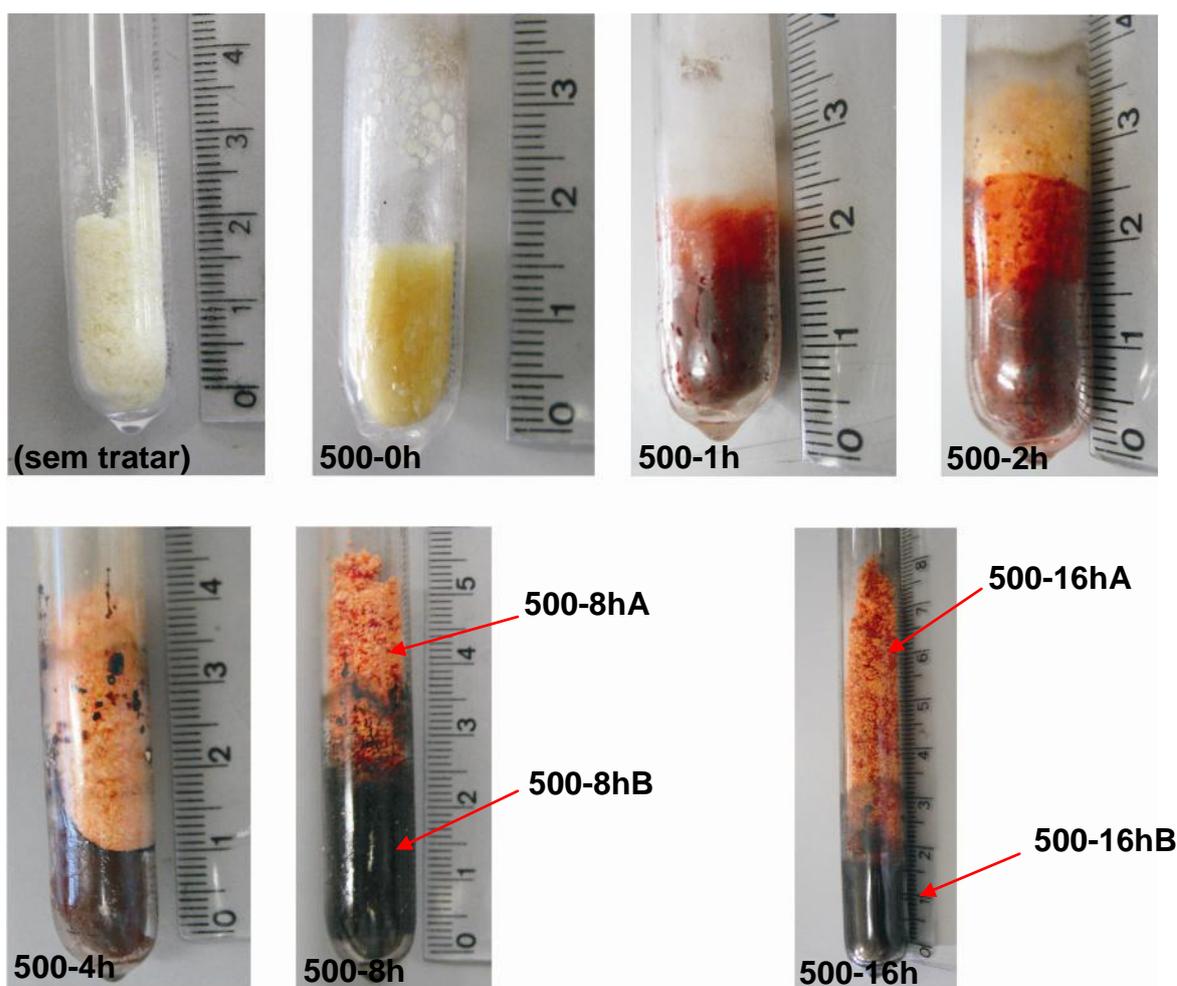


Figura 29 - Imagens do tratamento térmico a 500 °C.

Tabela 4 - Características aparentes das amostras após o tratamento térmico de 500 °C.

Tempo de permanência (h)	Descrição da amostra ao ser retirada do cadinho
0	A amostra estava toda compacta; a manipulação com a espátula foi fácil e a cor ficou inalterada.
1	A amostra estava toda compacta; a manipulação com a espátula foi difícil. A cor da amostra fica alaranjada.
2	A amostra não estava toda compacta e a manipulação com a espátula foi mais difícil. A cor laranja da amostra ficou mais acentuada.
4	A amostra não estava toda compacta e a manipulação com a espátula foi muito difícil; demorou muito para a amostra ser toda coletada do cadinho. A cor da amostra ficou marrom.
8	Parte da amostra (~8%) estava compacta (chamada de 500-8hB) e a outra completamente segregada (chamada de 500-8hA). A amostra compacta (500-8hB) estava muito difícil de ser retirada do cadinho. A amostra segregada (500-8hA) estava fácil de ser manipulada. O volume de amostra segregada aumentou em relação à amostra tratada durante 4 horas. A amostra 500-8hB é preta e a 500-8hA laranja.
16	Parte da amostra (~11%) estava compacta (chamada de 500-16hB) e a outra completamente segregada (chamada de 500-16hA). As amostras 500-16hA e 500-16hB estavam fácil de serem retiradas do cadinho. O volume de amostra segregada aumentou bastante em relação à amostra tratada 8 horas. A amostra 500-16hB é preta e a 500-16hA laranja.

Ao se abrir o reator após cada tratamento térmico, encontrou-se uma pequena quantidade de amostra na borda do reator com as mesmas características da amostra dentro do cadinho, exceto para o tratamento de 0 hora de permanência para 400 e 450 °C e de 0 a 2 horas para 500 °C. Estimamos que essa pequena quantidade de amostra (por não estarem compactas) foi sugada do cadinho durante a abertura da válvula para diminuir a pressão interna do reator antes da abertura. Convém informar que durante a abertura dessa válvula, os gases que saíram tinham

um cheiro característico de composto aromático, principalmente nos tratamentos com 8 e 16 horas de permanência.

3.4 Análise elementar

Nas Tabela 5, 6 e 7 apresentamos a composição elementar das amostras tratadas a 400, 450 e 500 °C. O teor de nitrogênio (menor que 0,1%) manteve-se na linha base das curvas de detecção do equipamento, sendo portanto insignificante e não apresentado na tabela. Para o pireno puro o valor medido no equipamento foi de 95,2(6)% para carbono e de 4,8(1)% para hidrogênio (razão atômica C/H = 1,65(5)) [OBS: os números entre parênteses correspondem à incerteza no último algarismo significativo da medida].

De acordo com a Tabela 5, observamos que não houve alteração no teor de carbono e hidrogênio para as amostras tratadas a 400 °C, comparado com o valor de carbono e hidrogênio obtido para a amostra sem tratamento térmico.

Tabela 5 - Composição elementar (% em peso) das amostras tratadas a 400 °C.

Amostra	C (% em peso)	H (%em peso)	C/H (atômica)
400-0h	95 (1)	4,8 (1)	1,65 (4)
400-1h	95 (1)	4,8 (1)	1,66 (3)
400-2h	95 (1)	4,9 (1)	1,62 (7)
400-4h	95,2 (9)	4,8 (1)	1,67 (4)
400-8h	95 (1)	4,8 (1)	1,65 (3)

Da mesma forma como o ocorrido nas amostras tratadas a 400 °C, observa-se na Tabela 6 que não há alteração no teor de carbono e hidrogênio para as amostras tratadas na temperatura de 450 °C nos diversos tempos de permanência utilizados.

Tabela 6 - Composição elementar (% em peso) das amostras tratadas a 450 °C.

Amostra	C (% em peso)	H (% em peso)	C/H (atômica)
450-0h	95 (1)	4,8 (1)	1,64 (4)
450-1h	95,2 (5)	4,8 (1)	1,65 (3)
450-2h	95 (1)	4,9 (1)	1,61 (2)
450-4h	95 (1)	4,9 (1)	1,64 (4)
450-8h	95 (1)	4,9 (1)	1,66 (1)

Na Tabela 7 observamos que não houve alteração significativa na composição elementar das amostras 500-0h a 500-4h, 500-8hA e 500-16hA em relação a amostra original. Nas amostras 500-8hB e 500-16hB (de cor preta) o teor de carbono aumenta e o de hidrogênio diminui com o aumento no tempo de tratamento térmico. Assim, ocorre um aumento significativo da razão atômica C/H.

Tabela 7 - Composição elementar (% em peso) das amostras tratadas a 500 °C.

Amostra	C (% em peso)	H (% em peso)	C/H (atômica)
500-0h	95 (1)	4,9 (1)	1,62 (5)
500-1h	95,1 (9)	4,9 (1)	1,64 (4)
500-2h	95,1 (5)	4,9 (1)	1,62 (3)
500-4h	95,3 (1)	4,7 (1)	1,68 (1)
500-8hA	94,9 (9)	5,1 (1)	1,57 (4)
500-16hA	95 (1)	5,1(1)	1,57 (6)
500-8hB	96,1 (8)	3,9 (1)	2,05 (4)
500-16hB	96,9 (6)	3,1 (1)	2,58 (6)

A razão atômica C/H da amostra 500-8hB (2,05) é comparável com o piche mesofásico de alcatrão de hulha (C/H = 2,08) [55] e maior que os piches

mesofásicos de naftaleno (C/H =1,92) e dimetilnaftaleno (C/H =1,86) [7]. Estudos adicionais são necessários para verificar se o material carbonoso anisotrópico (500-8hB) é realmente um tipo de piche.

A razão atômica C/H para a amostra 500-16hB (2,58) é maior se compararmos com o coque de naftaleno (C/H = 2,21) [7] e coque de dimetilnaftaleno (C/H = 2,23) [7] .

Na Figura 30 apresentamos modelos de possíveis estruturas de compostos formados para as amostras 500-8hB e 500-16hB. O modelo proposto foi baseado nos valores apresentados na Tabela 7, e nos espectros de RMN de ^{13}C que podem ser observados na seção 3.8. Convém informar que propomos apenas alguns modelos, pois as possibilidades de estruturas baseadas nesses valores é vasta.

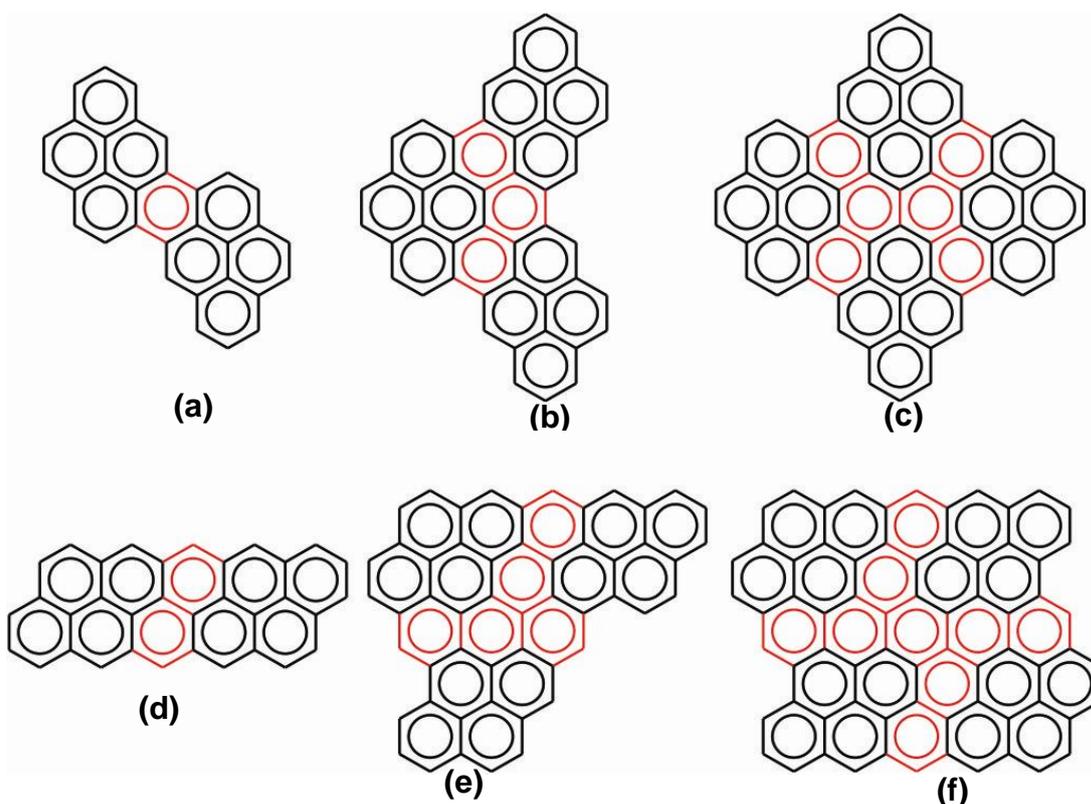


Figura 30 - Propostas de um modelo de estrutura molecular das amostras 500-8hB e 500-16hB. Moléculas (a) $\text{C}_{32}\text{H}_{16}$ com C = 95,97% e H = 4,03%; (b) $\text{C}_{48}\text{H}_{20}$ com C = 96,62% e H = 3,38%; (c) $\text{C}_{64}\text{H}_{22}$ com C = 97,20% e H = 2,80%; (d) $\text{C}_{34}\text{H}_{16}$ com C = 96,20% e H = 3,80%; (e) $\text{C}_{52}\text{H}_{20}$ com C = 96,87% e H = 3,13%; (f) $\text{C}_{70}\text{H}_{22}$ com C = 97,73% e H = 2,57%. Os anéis em destaque corresponde as novas ligações.

3.5 Análises térmicas

Na Figura 31 apresentamos as curvas de TG em atmosfera de nitrogênio das amostras tratadas a 400 e 450 °C. Observamos que não existem mudanças significativas no perfil das curvas em relação à amostra original, corroborando os resultados de análise elementar.

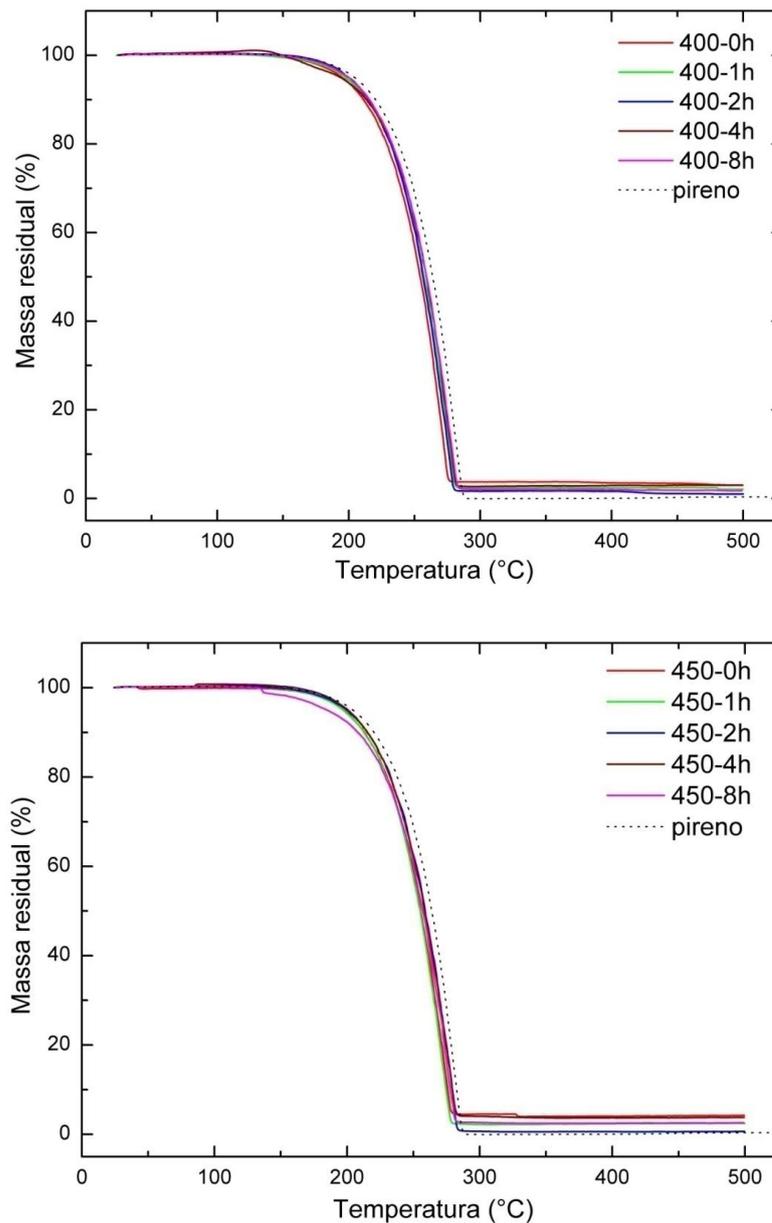


Figura 31 - Comparação entre as curvas de TG em nitrogênio das amostras tratadas a 400 °C (superior) e 450 °C (inferior).

Na Figura 32 apresentamos as curvas de TG em atmosfera de nitrogênio das amostras tratadas a 500 °C. Para as amostras 500-1h, 500-2h e 500-4h foram observados a formação de um patamar em torno de 300 °C relacionado a compostos mais pesados que o pireno, formados durante o tratamento térmico, sendo que esta contribuição aumenta de acordo com o aumento do tempo de tratamento térmico (principalmente 8 e 16 h). A curva da amostra 500-16hA é quase igual para os tratamentos de 1 e 2h, devido as suas características bem próximas a amostra original. Para tratamentos a partir de 4 h de permanência, observamos maiores mudanças químicas e físicas do material produzido, com maior estabilidade térmica em relação à amostra original. As amostras 500-8hB e 500-16hB possuem um perfil bem diferente das anteriores. A amostra 500-8hB apresentou pequena perda de massa em torno de 150 °C referentes a compostos mais leves; acompanhado de perda de massa mais significativa em torno de 370 °C, com massa residual sólida na ordem de 53%. Para a amostra 500-16hB a perda de massa ocorre na faixa de 450 a 600 °C com massa residual bem alta, na ordem de 95%. Pode-se concluir que o tempo de tratamento térmico associado à temperatura e pressão aumentou muito a estabilidade térmica do material.

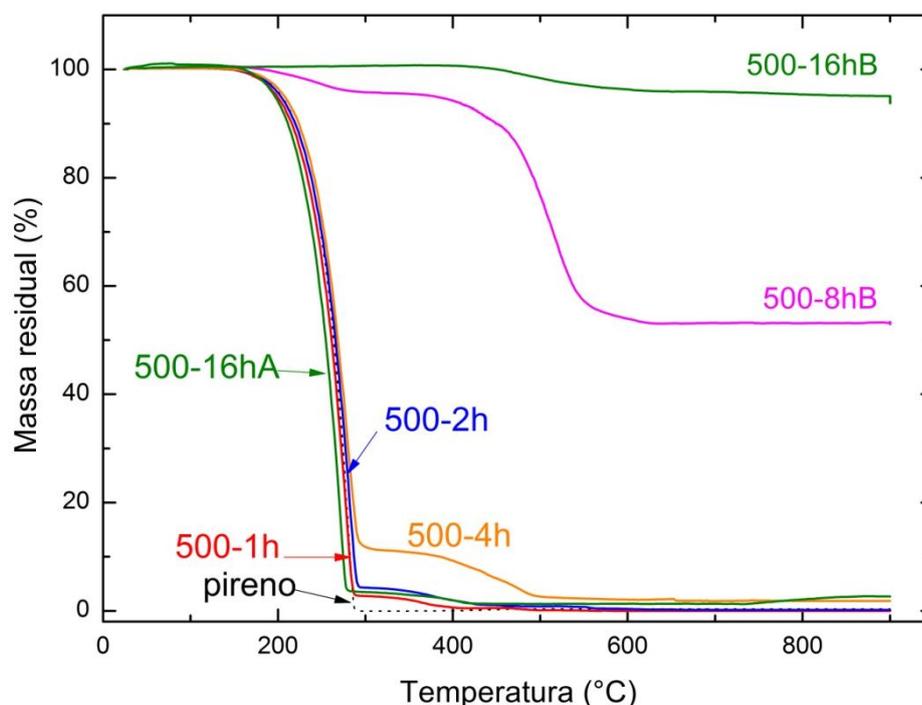


Figura 32 - Comparação entre as curvas termogravimétricas em nitrogênio para as amostras tratadas a 500°C. A omissão das curvas referentes às amostras 500-0h e 500-8hA se deve ao fato de não existirem diferenças perceptíveis com relação à curva da amostra original.

Na Figura 33 apresentamos a curva de TG em nitrogênio da amostra 500-8hB comparada a um piche comercial isotrópico de alcatrão de hulha. Para o piche isotrópico, a perda de massa ocorre em uma única etapa, entre 150 e 580 °C; enquanto a amostra 500-8hB possui perda de massa em duas etapas, a primeira entre 150 e 280 °C e a segunda entre 370 e 580 °C. Comparando a amostra 500-8hB e a de piche observamos que a temperatura de perda de massa inicial e a temperatura de estabilização são idênticas; a massa residual do piche está em torno de 43% enquanto a da amostra 500-8hB está em torno de 53%. A amostra 500-8hB pode ser comparável com um piche, pois para piches quanto mais alto é o ponto de amolecimento, maior é o resíduo da carbonização observado nas curvas de TG, e se este material carbonoso anisotrópico for um piche terá ponto de amolecimento maior [56].

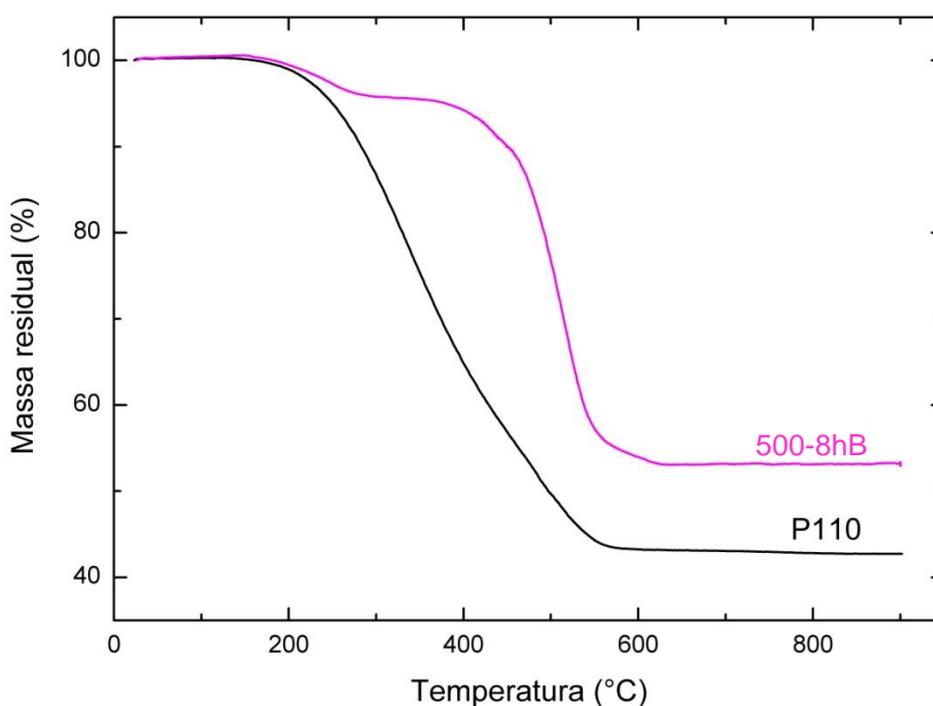


Figura 33 - Curva de TG em nitrogênio para a amostra 500-8hB e um piche comercial. A amostra de piche é chamada de P110 porque possui ponto de amolecimento de 110 °C.

Na Figura 34 apresentamos um exemplo de curvas de TG de piches e frações de mesofase encontradas na literatura [57-59]. A curva M1 é comparável com a curva da amostra 500-8hB, indicando uma possibilidade dessa amostra conter um teor de mesofase.

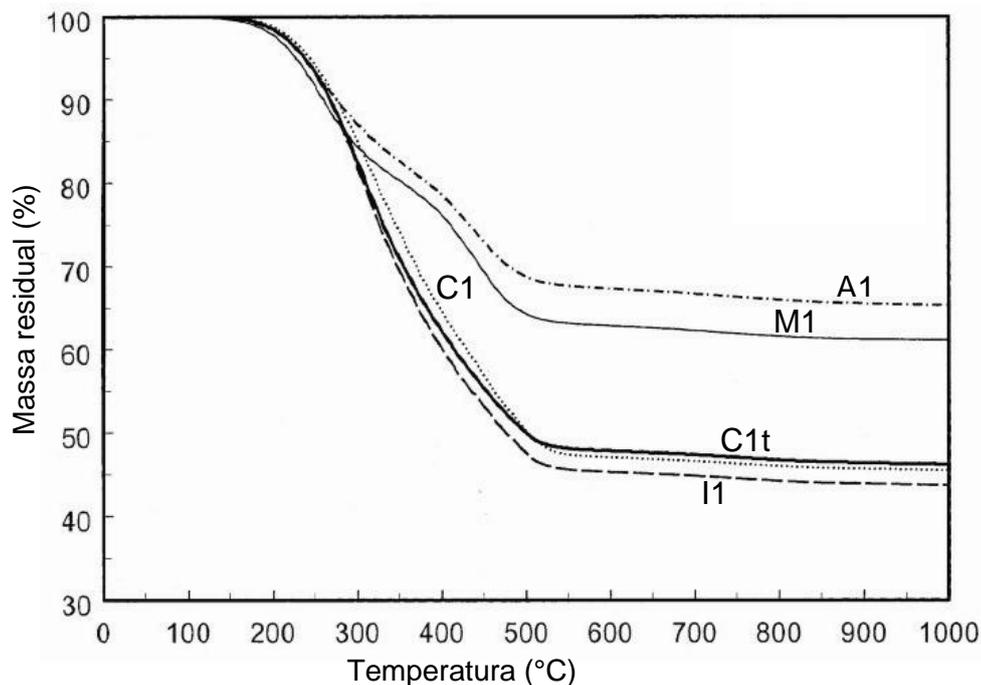


Figura 34 - Curva termogravimétrica de piches e suas frações. A curva M1 é uma fração de mesofase pura. As outras curvas possuem frações distintas de mesofase [57].

Na Figura 35 apresentamos as curvas de TG em atmosfera oxidante. A amostra 500-4h apresenta uma diferença bastante significativa no seu perfil quando comparada às amostras com tratamento em tempos menores. O patamar observado entre 290 e 500 °C é mais acentuado do que para as curvas em nitrogênio. Nessa faixa de temperatura normalmente ocorre uma competição entre o ganho de massa por reações com o oxigênio e perda de massa por decomposição. O mesmo patamar foi observado na amostra 500-8hB, no entanto a fração que contribui para as reações de oxidação é muito maior, correspondendo a cerca de 98% da massa da amostra. A amostra 500-16hB apresenta alta resistência a perda de massa, obtendo um aumento significativo de massa (4,2%) entre 250 e 460 °C.

O aumento de massa observado na amostra 500-16hB demonstra a incorporação de oxigênio por reações de oxidação. Os processos de oxidação controlada constituem um método eficaz e de ampla aplicação visando obter estabilização térmica em precursores de fibras de carbono, piches e outros materiais relacionados [56,60].

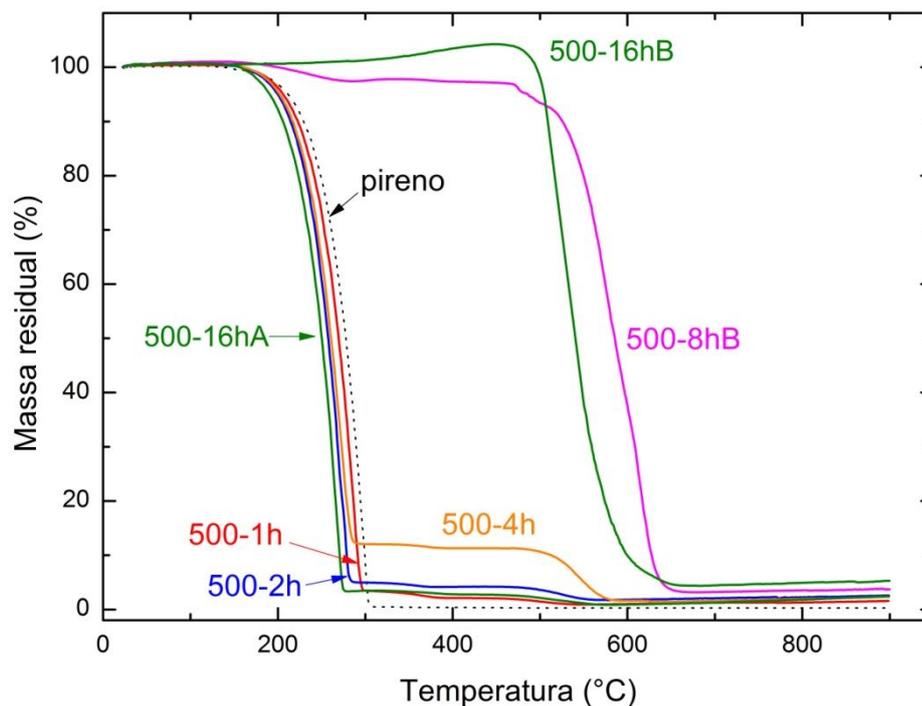


Figura 35 - Curvas de TG, em oxigênio, para as amostras tratadas a 500 °C. A omissão das curvas referentes às amostras 500-0h e 500-8hA se deve ao fato de não existirem diferenças perceptíveis com relação à curva da amostra original.

Na Figura 36 apresentamos as curvas de TG das amostras 500-8hB e piche comercial isotrópico de alcatrão de hulha em atmosfera oxidante. Observamos que a amostra 500-8hB e o piche apresentam o patamar de temperaturas de decomposição em oxigênio idênticas, entre 290 e 500 °C.

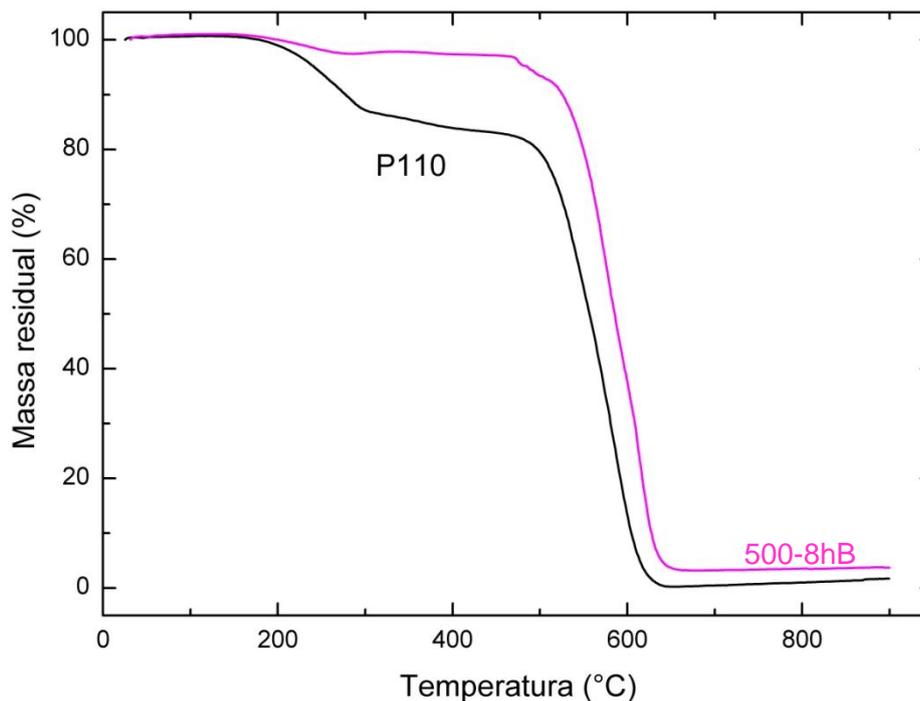


Figura 36 - Comparação entre as curvas de TG em oxigênio para as amostras 500-8hB e piche comercial. A amostra de piche é chamada de P110 porque possui ponto de amolecimento de 110 °C.

Na Figura 37 apresentamos as curvas de DSC em atmosfera de nitrogênio para as amostras 500-4h, 500-8hB, 500-16hB e piche comercial. A amostra 500-4h mostram dois picos endotérmicos: o primeiro pico, agudo, na faixa de temperatura de 113 a 155 °C, com ponto máximo de 148 °C, é atribuído à fusão do composto e o segundo pico, mais largo, na faixa de temperatura de 155 a 290 °C, com ponto máximo de 260 °C, é atribuído a decomposição térmica do composto; estes dois picos estão em concordância com a curva de TG (Figura 32) da amostra. A amostra 500-16hB não apresentaram alterações físicas e químicas significativas nessa faixa de temperatura, característico de coques. A amostra 500-8hB apresenta um pico endotérmico de pequena intensidade em torno de 350 °C e não foi possível identificar a T_g nessa curva [61]. A amostra de piche, P110, apresenta mudanças na sua linha de base sem picos bem definidos; também não foi possível identificar na curva apresentada a T_g , mas na literatura é reportado que a temperatura de transição vítrea para piches de alcatrão de hulha está em torno de 35 °C [49].

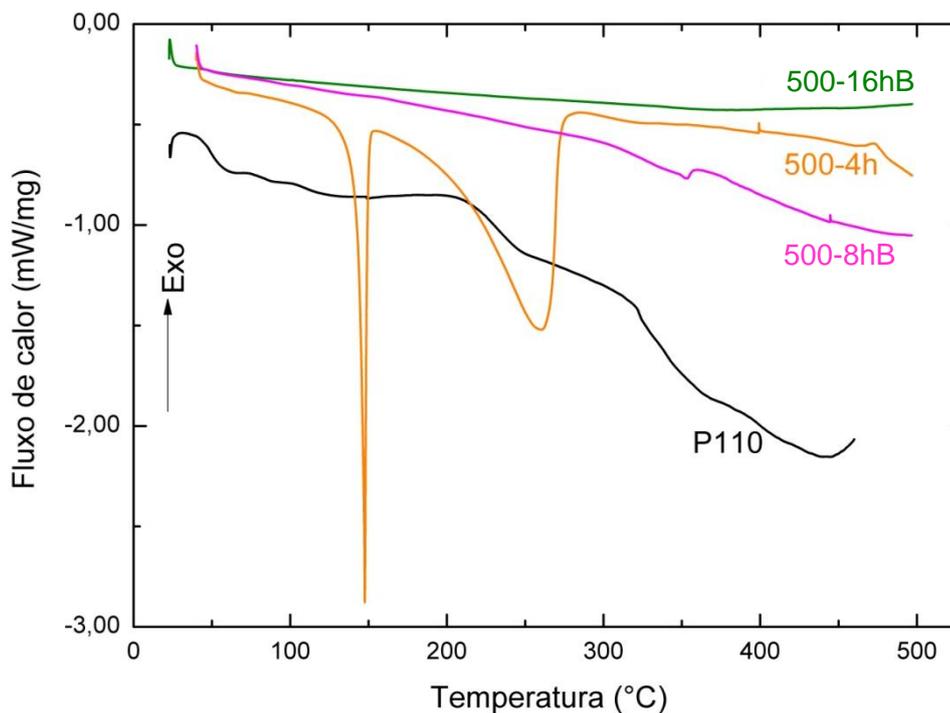


Figura 37 - Curvas de DSC em atmosfera de nitrogênio para as amostras 500-4h, 500-8hB, 500-16hB e piche de alcatrão de hulha comercial (P110).

3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Encontramos muitas dificuldades na obtenção das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em geral as amostras tratadas em 400 e 450 °C, em todos os tempos de permanência e algumas amostras tratadas a 500 °C apresentaram pouca estabilidade à baixa pressão dentro do microscópio. Visivelmente, várias dessas amostras iam se decompondo durante a aquisição das imagens. Deste modo, estamos fornecendo os resultados apenas da amostra de pireno puro e de algumas tratadas a 500 °C. Todas as medidas para essas amostras foram realizadas com baixa corrente e tensão.

Na Figura 38 apresenta-se uma imagem de MEV para uma amostra de pireno puro. Na imagem observamos uma espessura de 30 μm , que apresenta uma face com contornos arredondados e regiões rugosas.

Nas Figuras 39 a 43 são fornecidas as imagens das amostras 500-1h, 500-4h, 500-8hA e 500-16hA, respectivamente. Na ampliação da amostra 500-1h, observamos

uma textura escamosa, que com o tratamento térmico evolui formando partículas esferoidais que podem ser observadas na amostra 500-4h, particularmente no detalhe mostrado na Figura 41. Nas amostras 500-8hA e 500-16hA observa-se aglomerados longitudinais de esferas formando pequenos fios.

Conforme mostrado na Figura 44, na amostra 500-8hB é observada uma superfície não homogênea e áspera com a presença de algumas partículas esferoidais e formas cilíndricas, como melhor visualizados no detalhe da Figura 45.

Nas Figuras 46 a 58, são fornecidas as imagens das amostras 500-16hB. Essa amostra é comparável com coque [62]. A Figura 46a foi dividida em duas regiões de observação, que são detalhadas nas Figuras 46b, 47 e 48. Na Figura 46b, observa-se uma superfície lisa e com alguns relevos. Na Figura 48 observamos detalhes da região I, que apresenta deformações que estão orientadas paralelamente. Na Figura 48 observamos a região II, que estava em contato com o cadinho onde foi realizado o tratamento térmico. Essa região apresenta rachaduras e a presenças de algumas partículas claras, idênticas à da amostra 500-8hB.

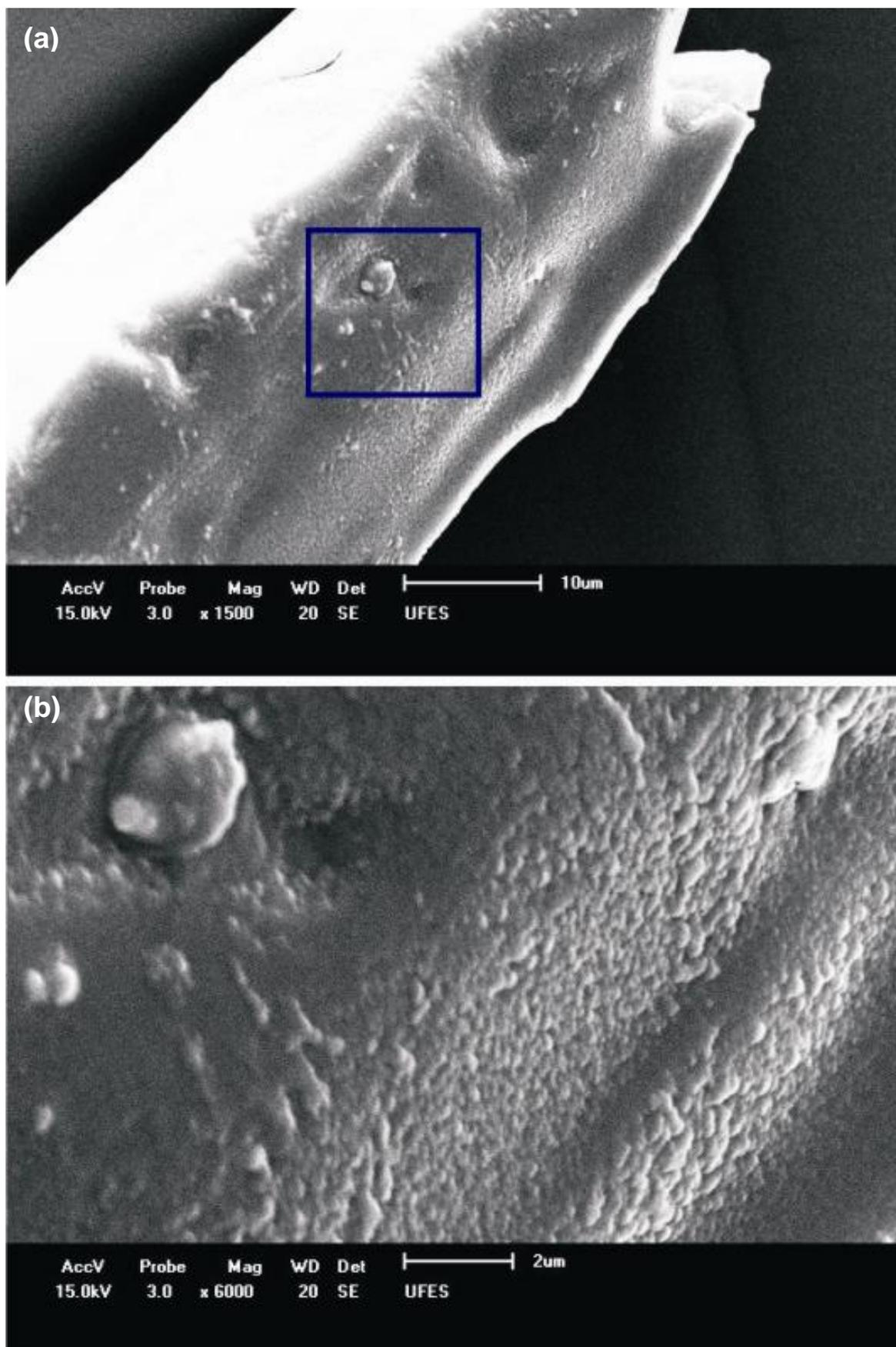


Figura 38 - Imagem de MEV para uma amostra de pireno (sem tratamento térmico), em (b) ampliação do retângulo destacado em (a).

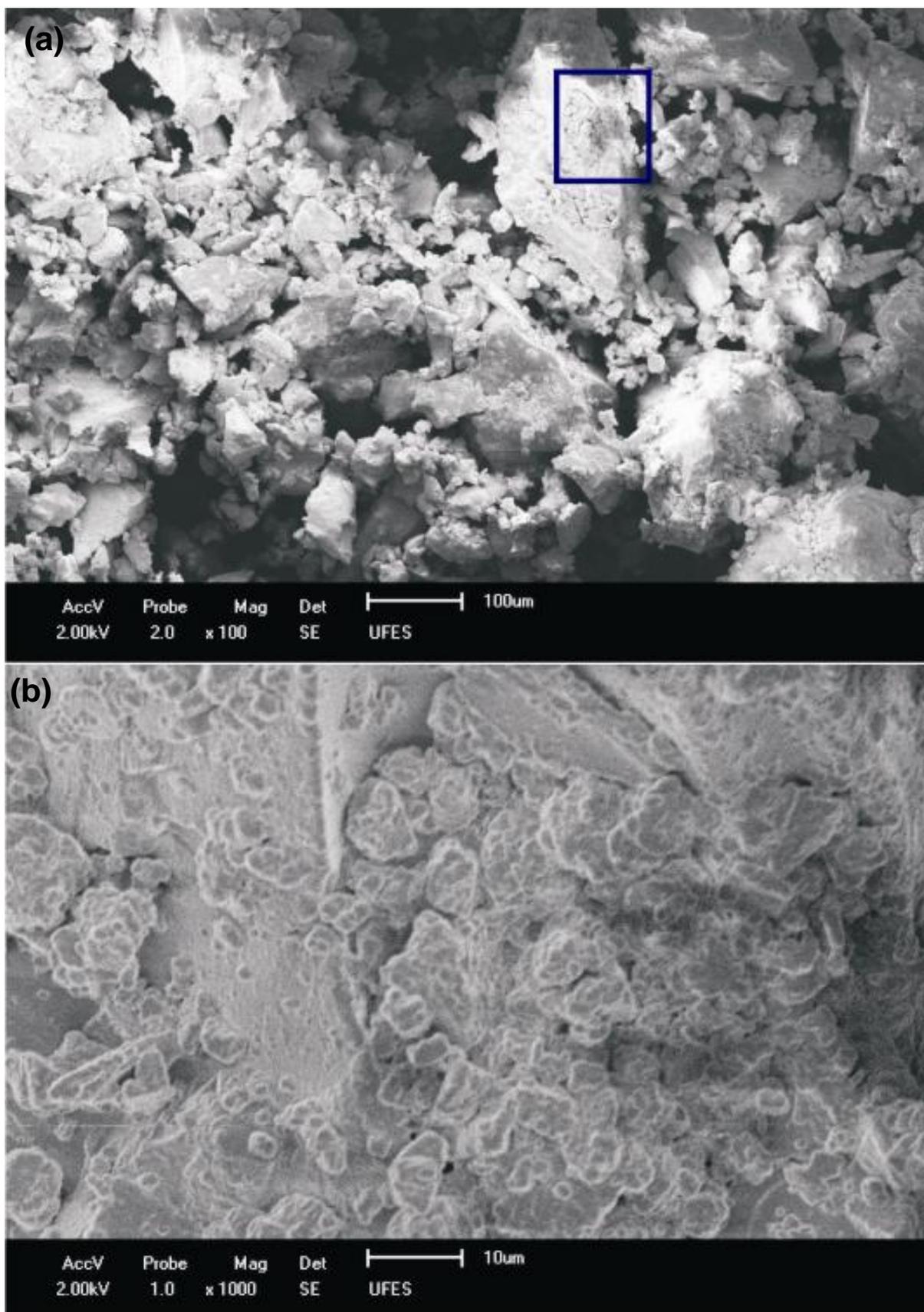


Figura 39 - Imagem de MEV para a amostra 500-1h. Em (b) ampliação do retângulo destacado em (a).

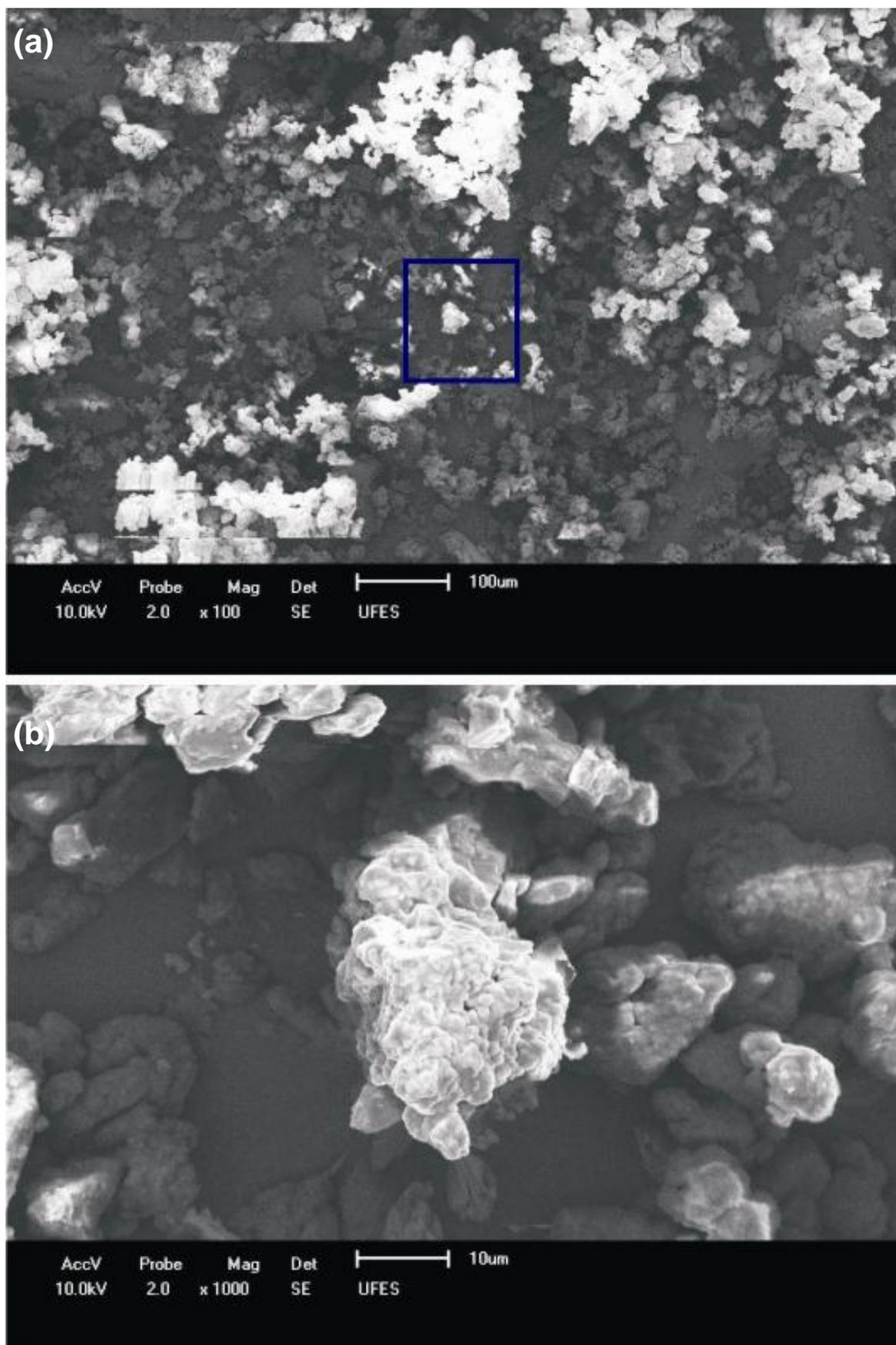


Figura 40 - Imagem de MEV para a amostra 500-4h. Em (b) ampliação do retângulo destacado em (a).

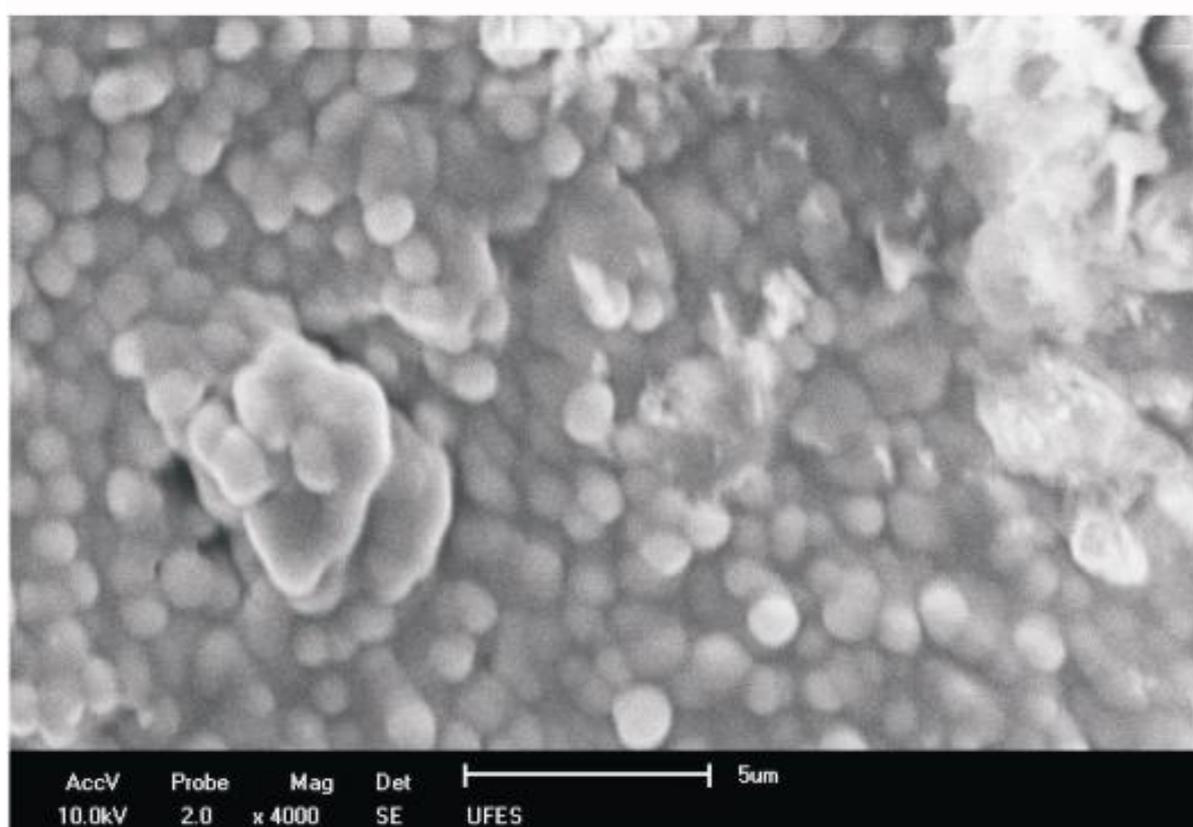
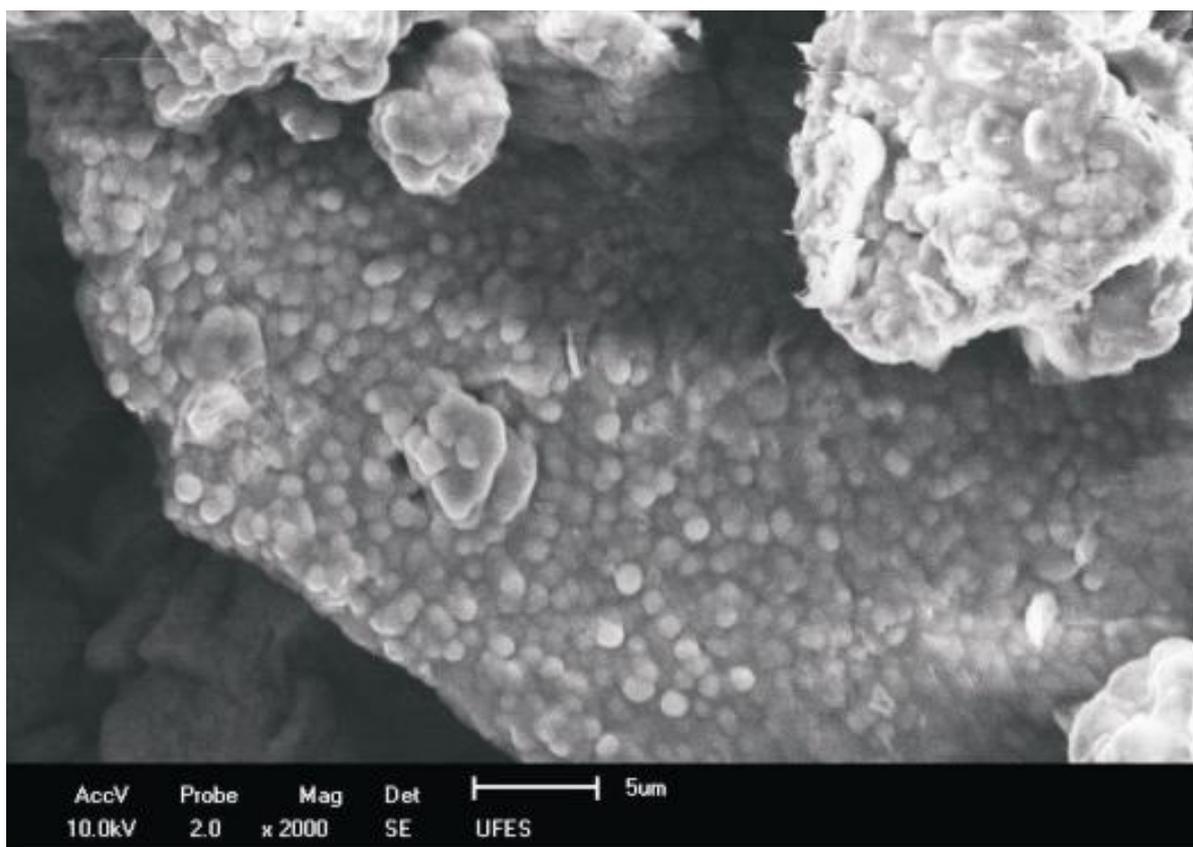


Figura 41 - Imagens de MEV com detalhes de uma região para a amostra 500-4h, em que podem ser observados um aglomerado de esferas.

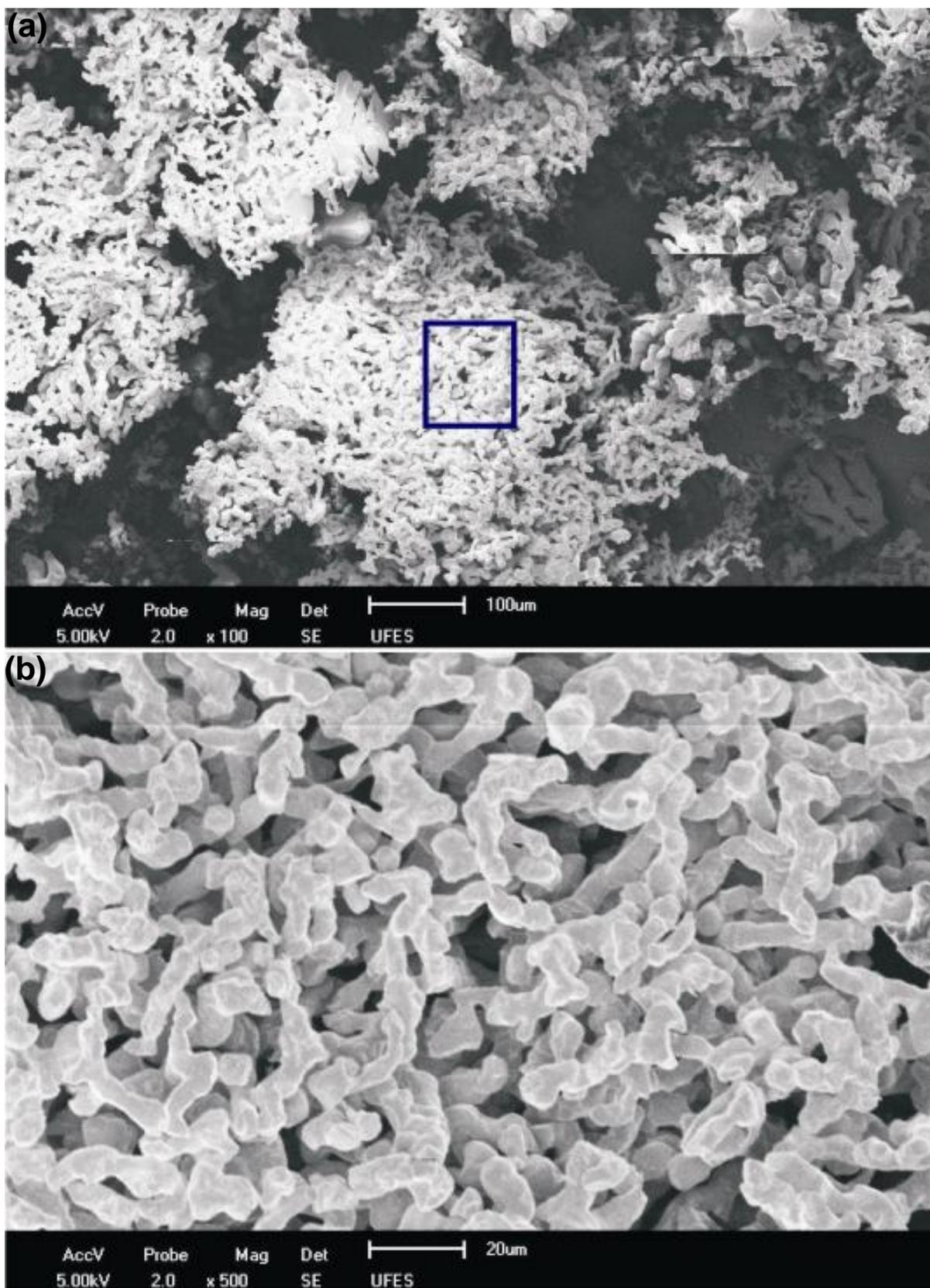


Figura 42 - Imagem de MEV para a amostra 500-8hA. Em (b) ampliação do retângulo destacado em (a).

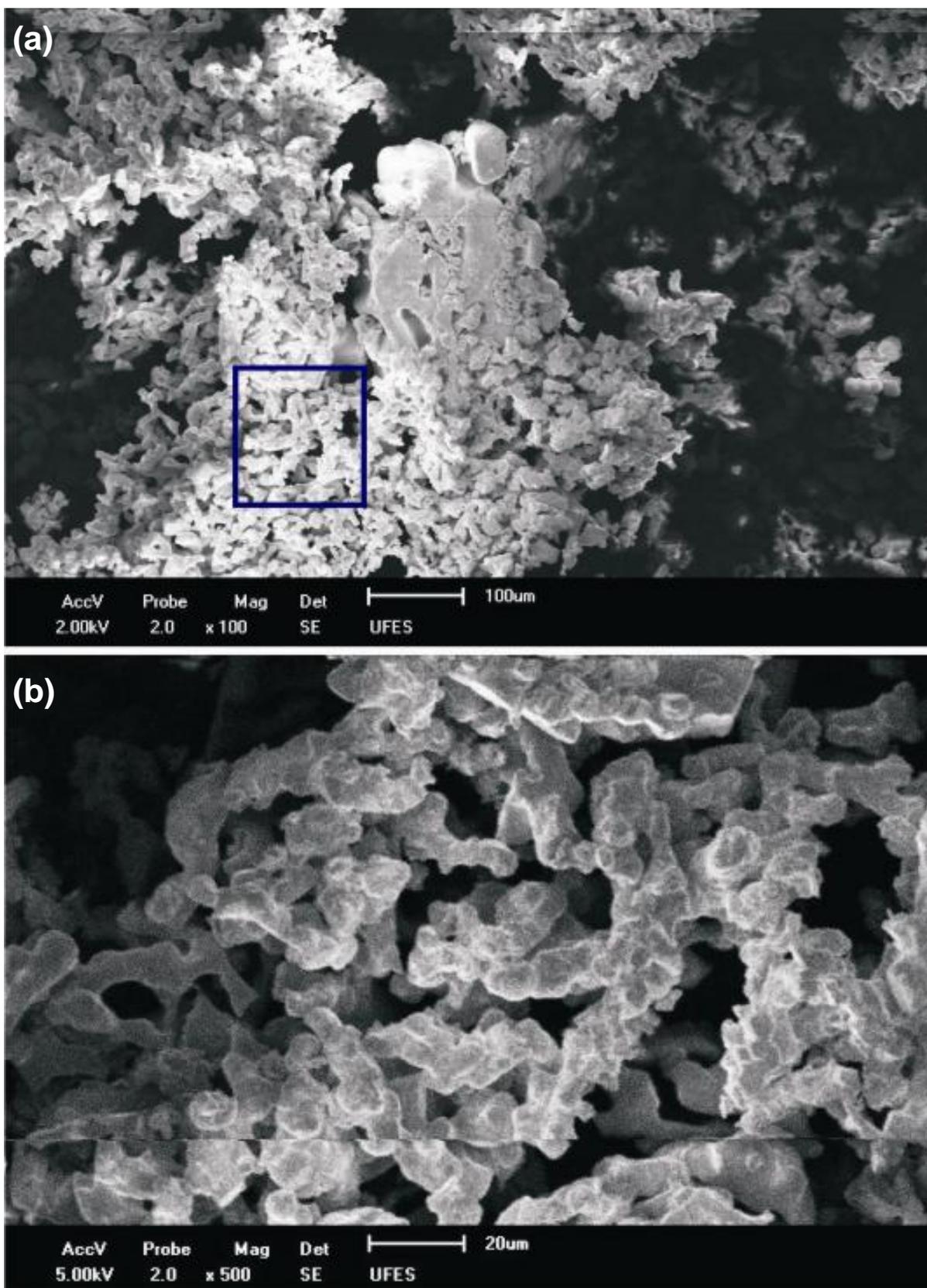


Figura 43 - Imagem de MEV para a amostra 500-16hA. Em (b) ampliação do retângulo destacado em (a).

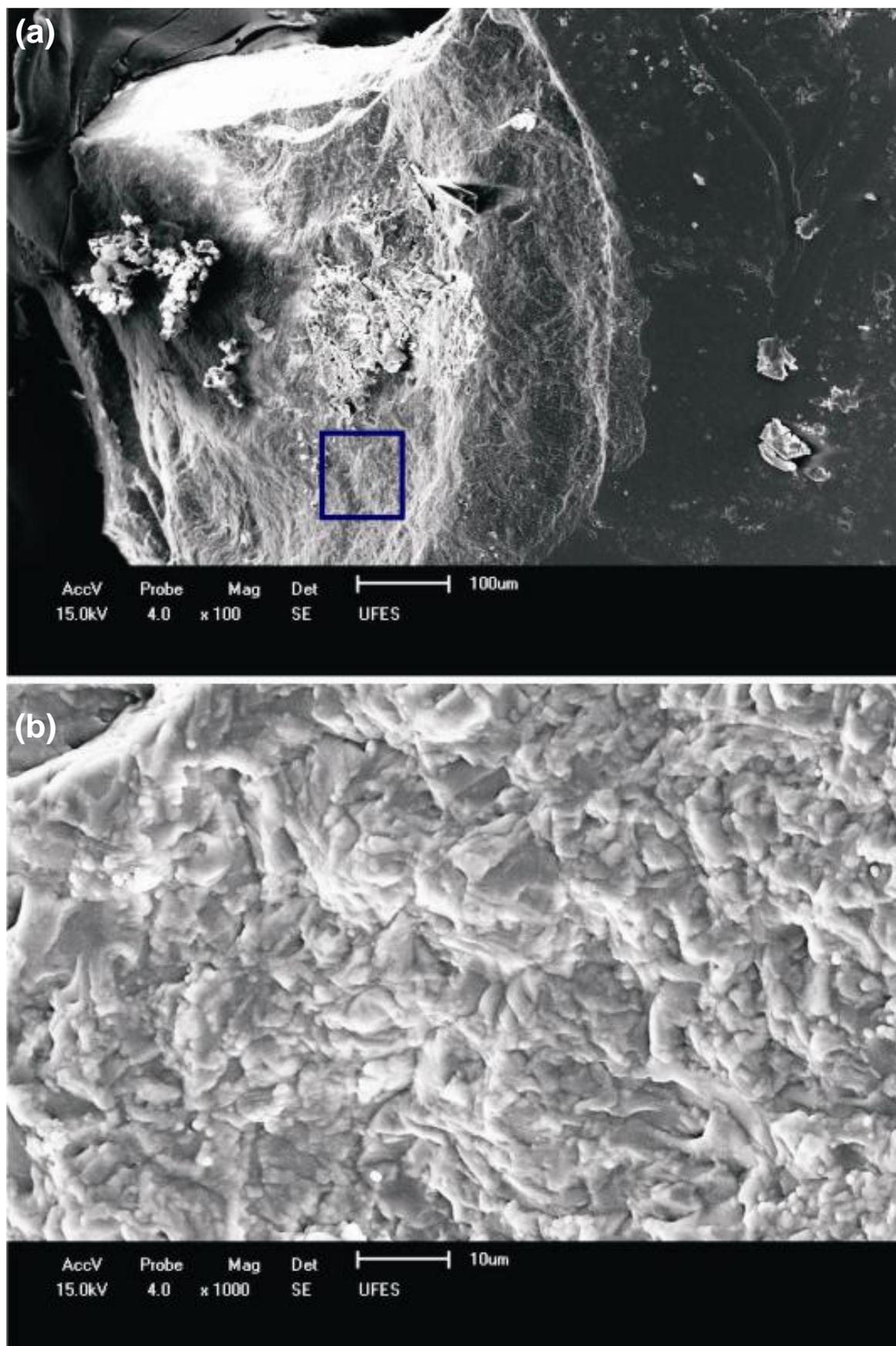


Figura 44 - Imagem de MEV para a amostra 500-8hB. Em (b) ampliação do retângulo destacado em (a).

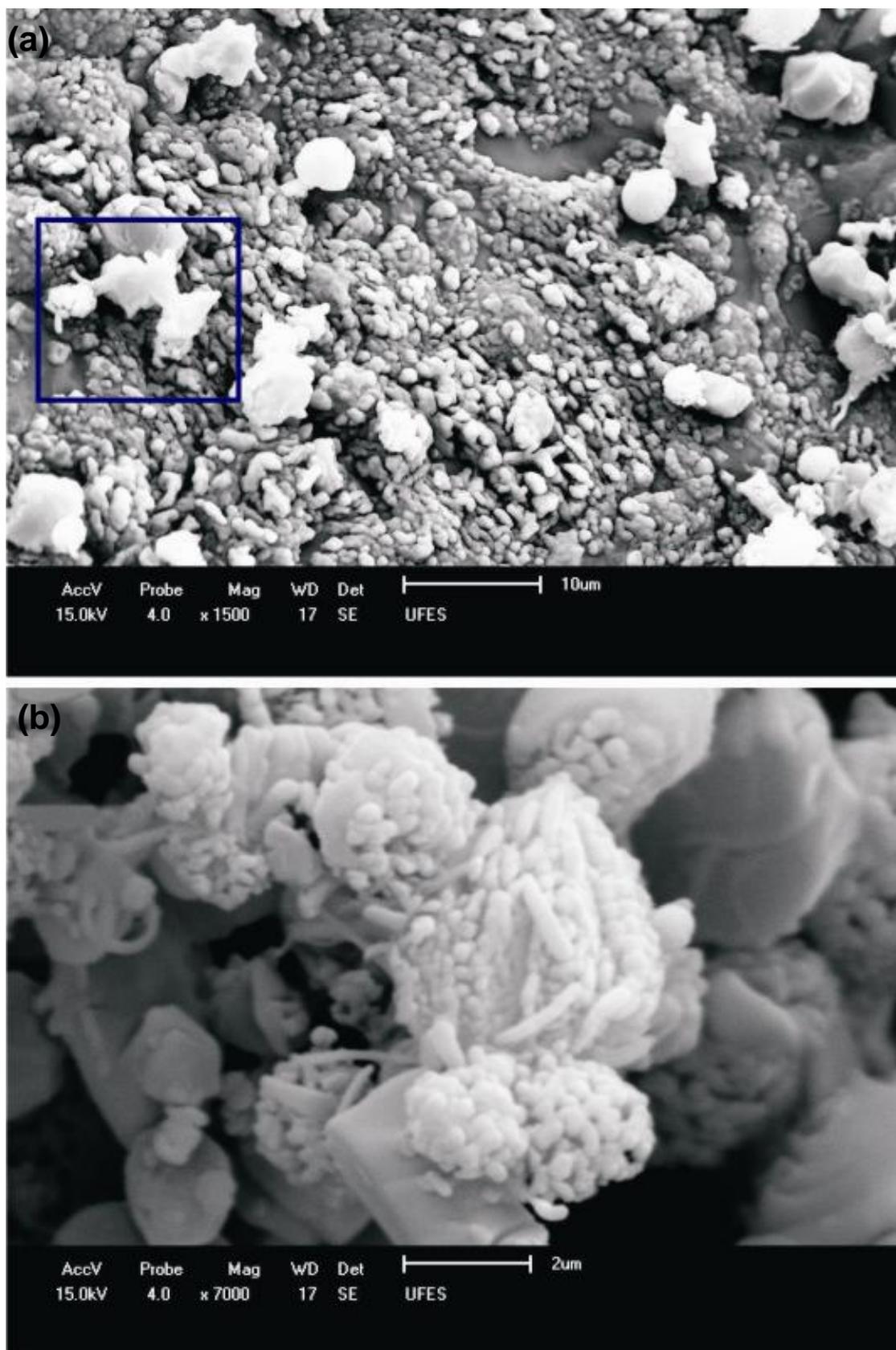


Figura 45 - Detalhe da imagem de MEV para a amostra 500-8hB. Em (b) ampliação do retângulo destacado em (a).

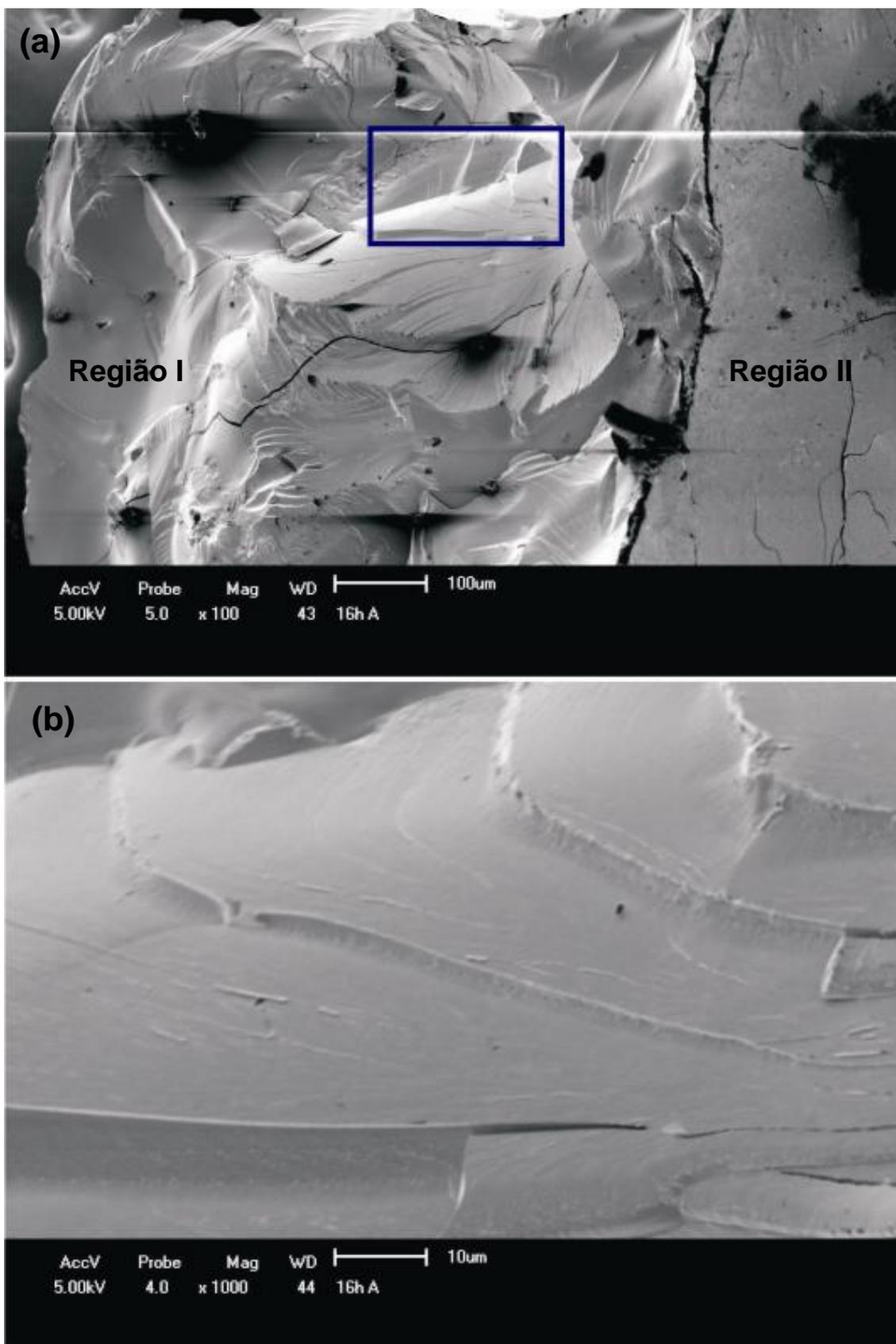


Figura 46 - Imagem de MEV para a amostra 500-16hB. Em (a) temos duas regiões, referentes ao fragmento, uma que estava em contato com o cadinho e a outra que foi onde foi quebrada. Em (b) ampliação do retângulo destacado em (a).

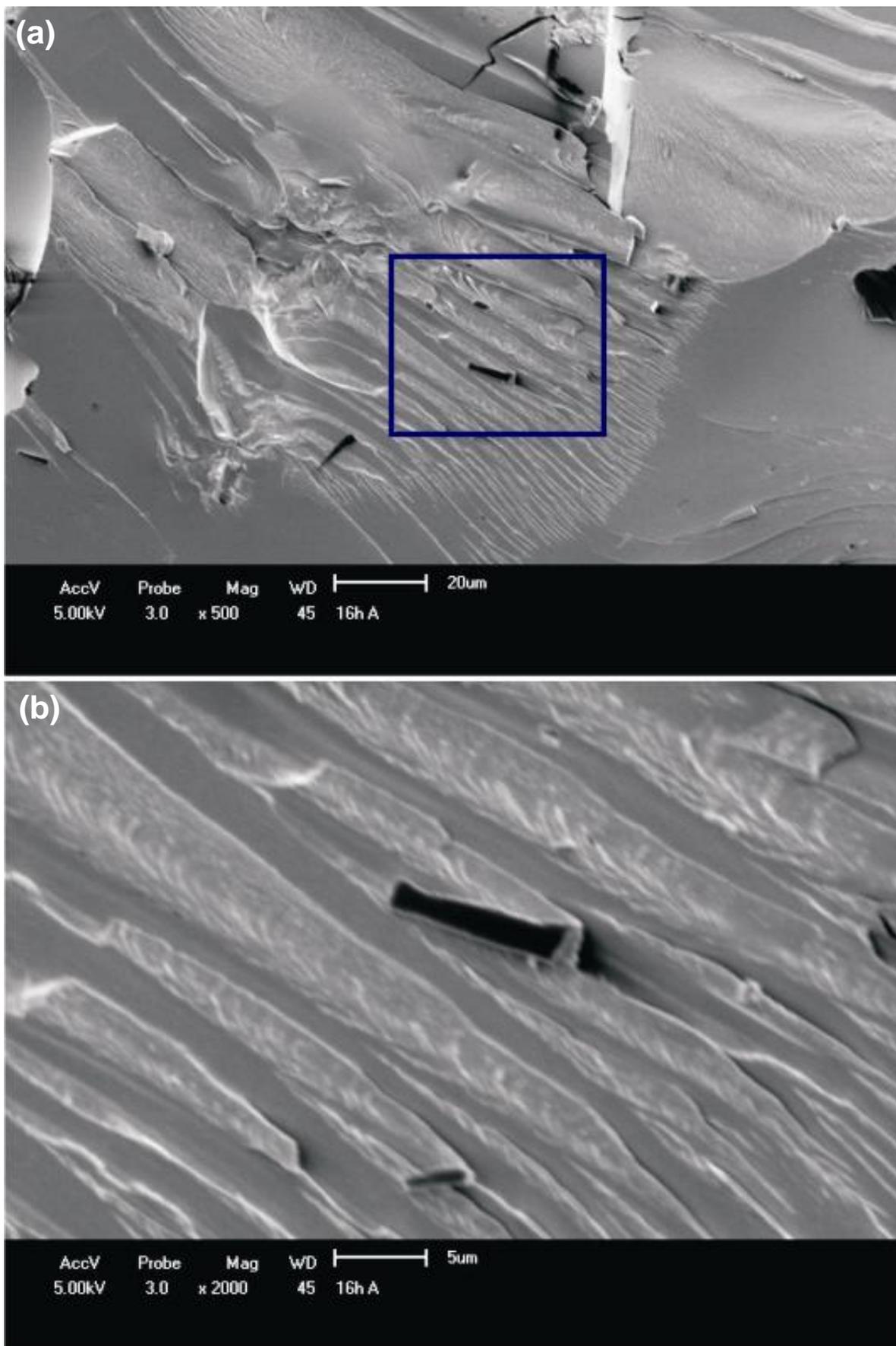


Figura 47 - Detalhe da imagem de MEV para a amostra 500-16hB, região I da Figura 48a. Em (b) ampliação do retângulo destacado em (a).

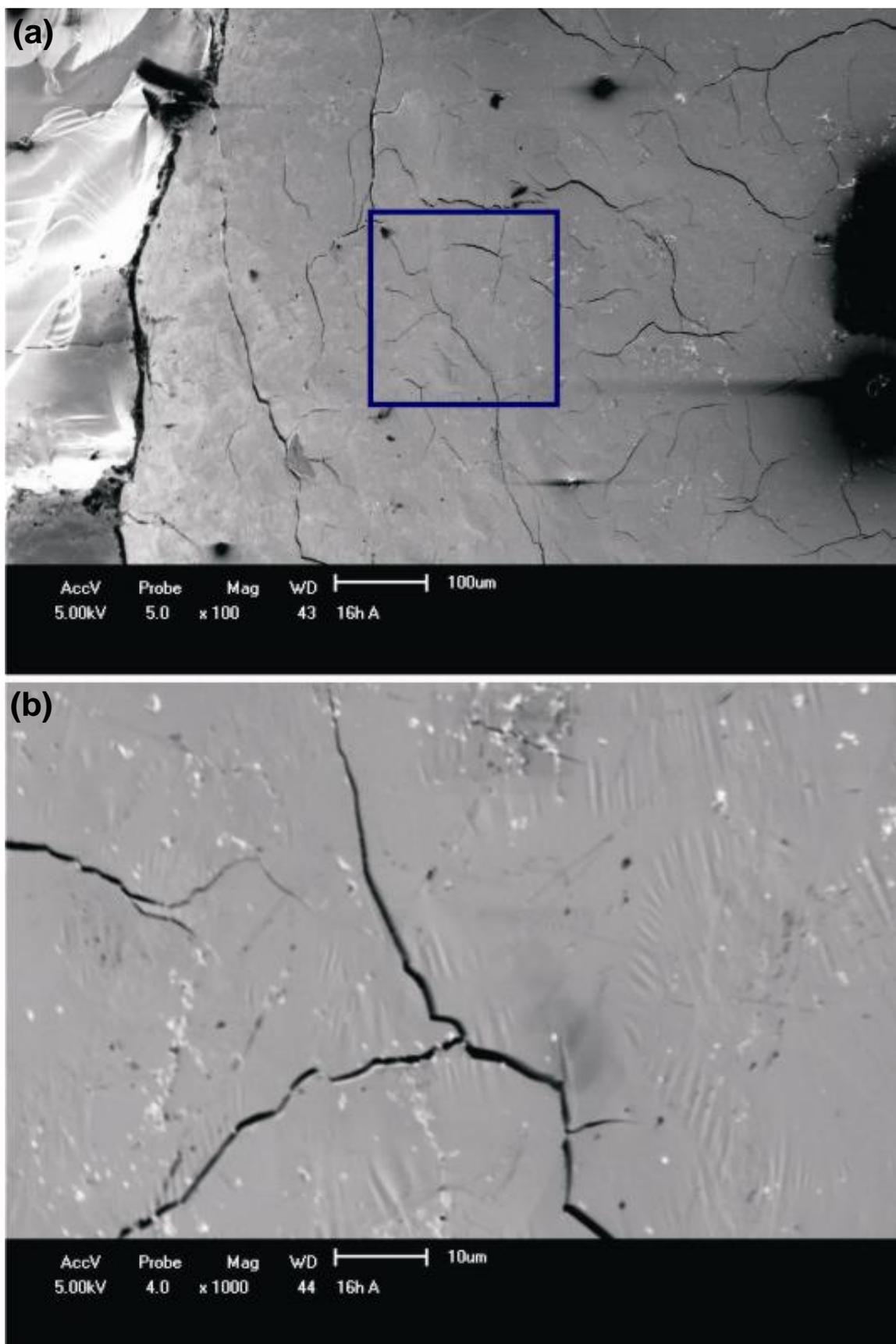


Figura 48 - Imagem de MEV para a amostra 500-16hB, referente a região II da Figura 48a. Em (b) ampliação do retângulo destacado em (a).

3.7 Evolução estrutural do pireno com o tratamento térmico

Na Figura 49 são fornecidos os difratogramas de raios-x do pireno puro e da amostra tratada a 400 e 450 °C com tempo de permanência de 8 horas. Observa-se que após o tratamento térmico com 8 horas o composto apresenta características similares à amostra original. A região em que ocorrem os picos permanece a mesma, porém a intensidade de alguns picos aumenta e a de outros diminui, preservando sua orientação preferencial.

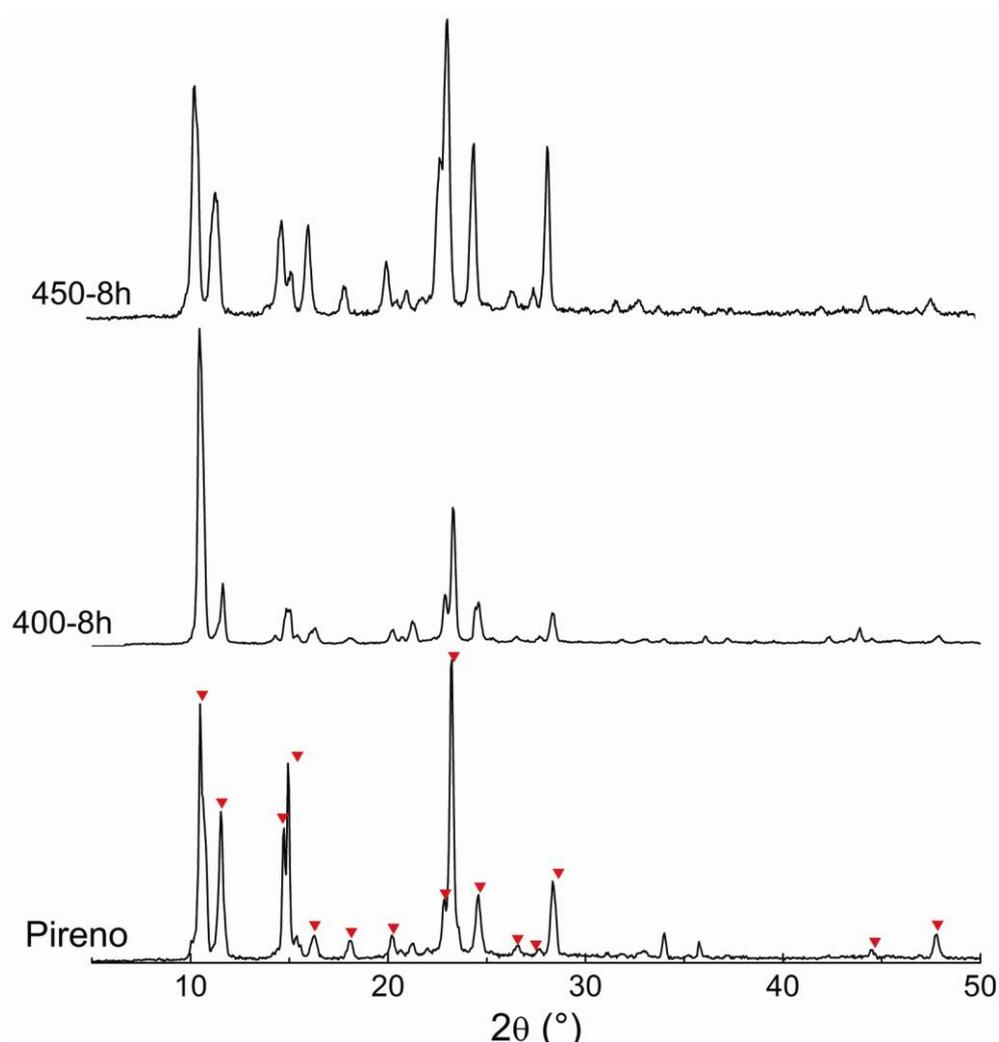


Figura 49 - Difratogramas de raios-X para a amostra de pireno sem tratamento térmico e a amostra tratada a 400 e 450 °C com 8 horas de permanência. Os símbolos no difratograma do pireno indicam os picos de maior intensidade na ficha do banco de dados "Powder Diffraction File" (JCPDS,1996) [35].

Na Figura 50 são mostrados os difratogramas de raios-X do pireno puro e das amostras tratadas a 500 °C com tempo de permanência de 0 a 16 horas. Para os

tempos de permanência de 0 a 2 horas a intensidade do pico principal do pireno diminui, voltando a aumentar a partir de 4 horas. Também, a partir de 4 horas observa-se um aumento de largura na base dos picos em relação à amostra original. Os difratogramas das amostras 500-8hA e 500-16hA são idênticos. Essas duas amostras são as partes segregadas (laranja) mostradas na Figura 29, para os tempos de 8 e 16 horas tratadas a 500 °C. Na amostra 500-8hB, pode-se verificar uma deformação na base do difratograma, com picos largos, devido à destruição da rede cristalográfica original. Os picos se deslocam para formar um pico mais definido, como observado na amostra 500-16hB. Observa-se que os microcristalitos evoluem em direção à estrutura gráfica.

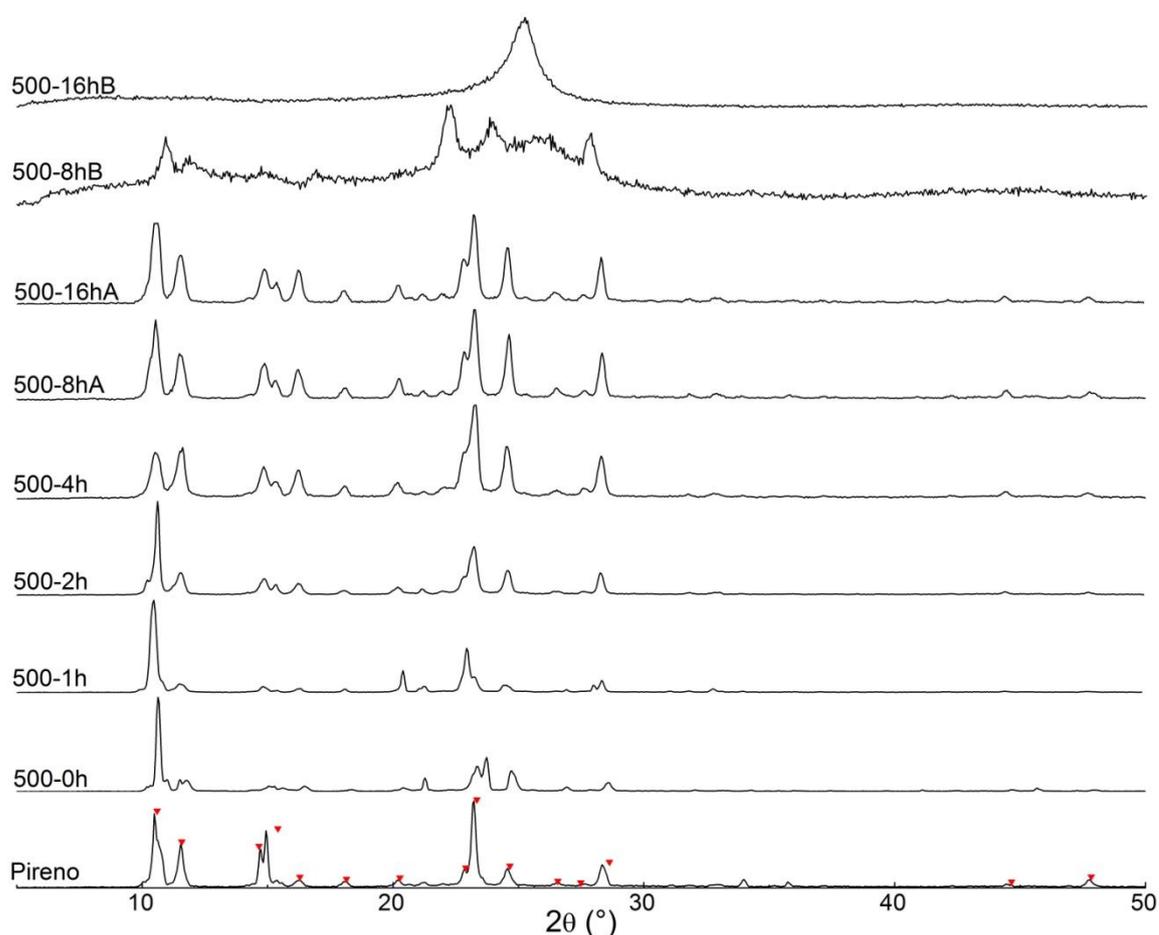


Figura 50 - Difratogramas de raios-X para a amostra de pireno sem tratamento térmico e as amostras tratadas a 500 °C. Os símbolos no difratograma do pireno indicam os picos de maior intensidade na ficha do banco de dados "Powder Diffraction File" (JCPDS, 1996) [35].

Na Figura 51 são destacados os difratogramas de raios-X das amostras 500-8hB e 500-16hB. No difratograma da amostra 500-8hB observamos que ainda existem

alguns picos referentes ao pireno. No difratograma da amostra 500-16hB observam-se a presença das linhas características da estrutura turbostrática dos microcristalitos tipo grafite, destacando-se a linha (002), comum em materiais carbonosos obtidos a partir da carbonização de precursores orgânicos [63]. Com esse difratograma determinamos a espessura média dos microcristalitos na direção perpendicular aos planos aromáticos (L_c) e a distância interplanar média $d_{(002)}$.

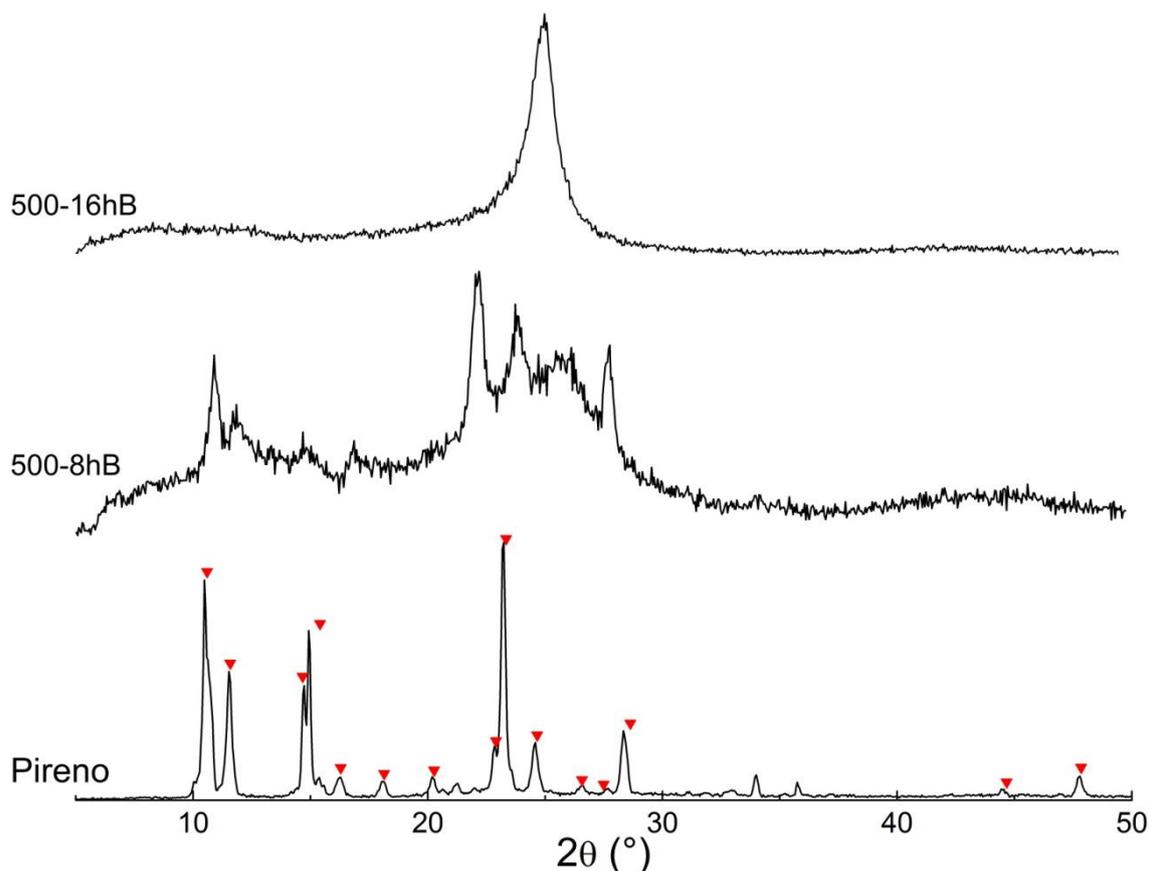


Figura 51 - Difratogramas de raios-X para as amostras de pireno puro e as tratadas a 500 °C com tempos de permanência de 8 e 16 horas (amostras de cor preta).

Os valores de $d_{(002)}$ foram obtidos diretamente a partir da lei de Bragg e a espessura L_c pôde ser determinada pela largura $B_{(002)}$ das reflexões tridimensionais (002) através da equação de Scherrer, onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, $\theta_{(002)}$ é o ângulo de Bragg e $B_{(002)}$ é a largura à meia altura (medida em radianos) da banda correspondente à reflexão (002) observada nos DRX das amostras com estrutura turbostrática (20) (39) (22).

$$d_{(002)} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{(002)}} \quad (1)$$

$$L_c = \frac{0,89\lambda}{B_{(002)} \cos \theta_{(002)}} \quad (2)$$

Utilizando-se estas equações para a amostra 500-16hB obtém-se: $d_{(002)} = 3,53(5) \text{ \AA}$ e $L_c = 58(1) \text{ \AA}$, que são valores próximos ao de materiais grafitizáveis [24].

Podemos, em princípio, determinar o diâmetro médio L_a dos planos dos planos basais em termos da largura $B_{(hk)}$ da reflexão bidimensional (hk) . Porém, como observado no difratograma da amostra 500-16hB da Figura 50, não foi possível observar a reflexão bidimensional (hk) . Para ilustrar, correlacionamos a estrutura proposta de um modelo para a molécula da amostra 500-16hB, $C_{70}H_{22}$, da Figura 30 com um valor estimado de L_a . Considerando a distância entre os primeiros vizinhos dos átomos de carbono de $1,415 \text{ \AA}$, temos que $L_a = 12,254 \text{ \AA}$.

3.8 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Na Figura 52 são mostrados os espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido para a amostra de pireno sem tratamento térmico e para aquelas tratadas a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ nos tempos de permanência de 0, 1, 2, 4, 8 e 16 h. Os picos de ressonância são observados com deslocamentos químicos em torno de 125,4 e 130,7 ppm, que correspondem a grupos químicos dos tipos $\text{H-C}_{\text{aromático}}$ e $\text{C-C}_{\text{aromático}}$, como discutido anteriormente. Os espectros correspondentes às amostras 500-0h, 500-1h, 500-2h, 500-4h, 500-8hA e 500-16hA não trazem diferenças significativas em relação à amostra original, exceto pela detecção de fracos sinais na região em torno de 30 ppm a partir de 2 h de tratamento (ver indicação na Figura 52). Esses sinais são possivelmente associados a grupos alifáticos [3,52] formados no material em decorrência da carbonização sob pressão. Entretanto, a ocorrência de bandas laterais de segunda ordem aproximadamente coincidentes com esses picos torna difícil a atribuição inequívoca de tais ressonâncias.

As amostras 500-8hB e 500-16hB apresentam um espectro que se distingue dos outros, com o desenvolvimento de uma única linha de ressonância bem definida e

bastante alargada, centrada próximo a 126 ppm. Tal linha encontra-se na região associada a espécies aromáticas, mas a ausência do desdobramento típico da molécula do pireno (observado nos espectros correspondentes às outras amostras) evidencia que a partir de 8 h de tratamento térmico a 500 °C ocorreu, pelo menos em uma parte do material, a destruição da organização molecular inicial, com a formação de lamelas aromáticas típicas da estrutura turbostrática de materiais carbonosos desordenados, o que está de acordo com os difratogramas de raios-X para estas amostras, principalmente com a amostra 500-16hB. A forte intensidade observada nesses espectros (registrados com CP) indica que mesmo nessas duas amostras uma grande parte dos átomos de carbono estão sendo polarizados através da interação dipolar $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$, o que mostra a presença ainda de um razoável número de átomos de hidrogênio nas fronteiras dos planos aromáticos [2,63]. Como discutido anteriormente, a observação das bandas laterais (que aparecem de forma residual mesmo com o uso do método TOSS) deve-se à grande anisotropia de deslocamento químico associada às estruturas aromáticas [51,54].

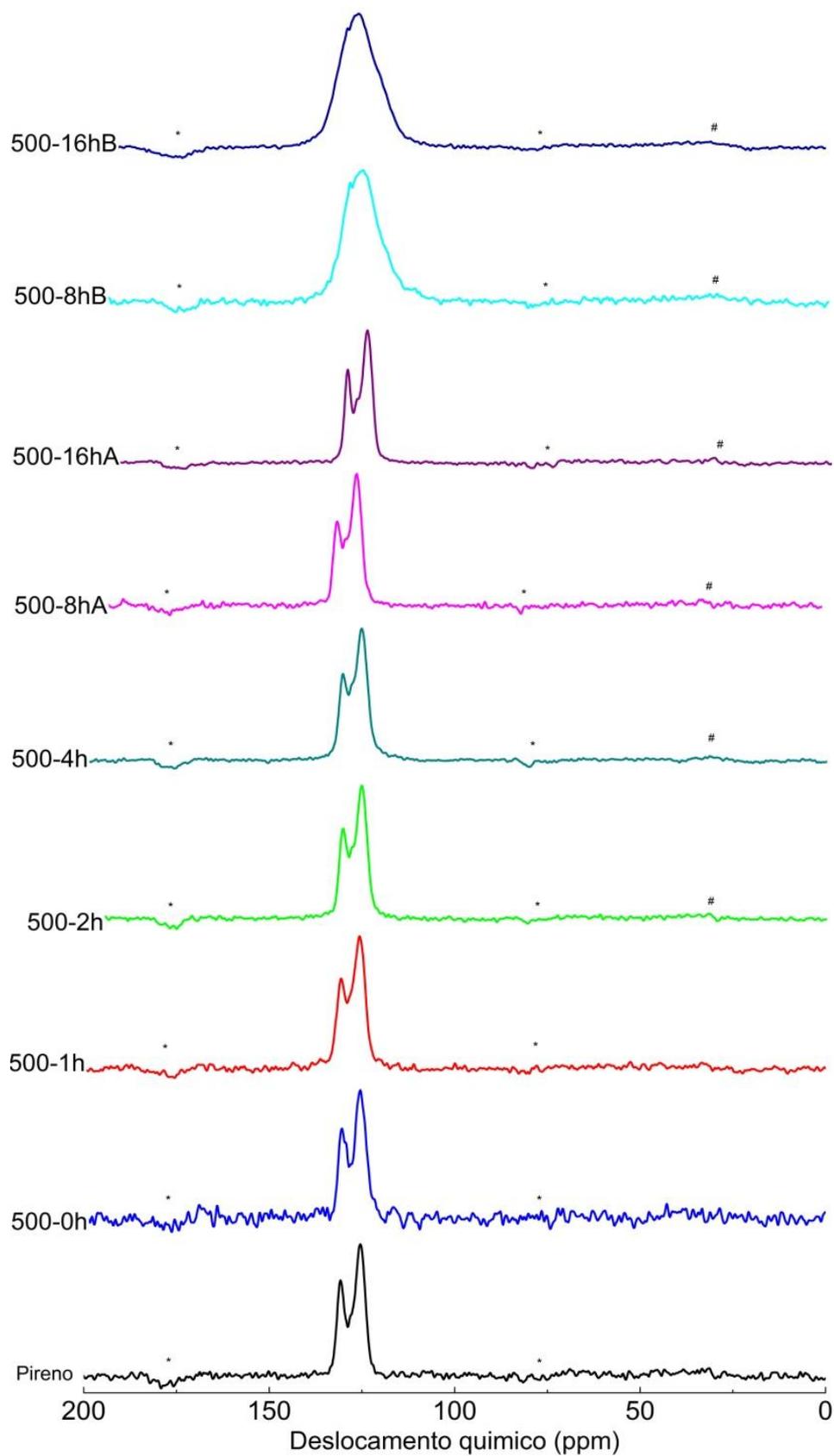


Figura 52 - Espectros de RMN ^{13}C (CP/MAS) no estado sólido para o pireno sem tratamento térmico e para as amostras tratadas a 500°C nos tempos de 0 a 16 horas. Os asteriscos indicam a ocorrência de bandas laterais e as cerquilhas a ocorrência de grupos alifáticos.

4 CONCLUSÕES

O sistema de tratamento térmico sob pressão desenvolvido funcionou plenamente para a preparação do pireno tratado termicamente sob pressão até 500 °C em atmosfera de nitrogênio. A taxa de aquecimento de 10 °C/min foi implementada com precisão de 2% e a temperatura de permanência teve uma incerteza de apenas 1,5 °C. O sistema de vedação de gases desenvolvido suportou plenamente a pressão implementada durante o tempo de tratamento térmico.

As amostras de pireno tratadas termicamente a 400 e 450 °C, em todos os tempos analisados, não sofreram modificações químicas, físicas e estruturais em relação ao precursor original, conforme verificado na análise elementar, na termogravimetria e na difração de raios-X.

Os resultados de análise elementar e de RMN indicam que não houve incorporação de nitrogênio da atmosfera do tratamento térmico sob pressão em todas as amostras produzidas a 400, 450 e 500 °C.

As amostras tratadas a 500 °C apresentaram mudanças químicas, físicas e estruturais significativas a partir de 4 horas de permanência. Os tratamentos de 8 e 16 horas apresentaram segregação, com o material dividindo-se em duas regiões bem definidas (região A e região B). As amostras 500-8hB e 500-16hB (de cor preta) sofreram maiores modificações em relação ao precursor original. As amostras 500-8hA e 500-16hA (de cor laranja) não apresentaram alterações significativas em relação ao precursor original.

Os resultados de análise elementar e termogravimetria em atmosfera inerte indicam que a amostra 500-8hB apresenta características de um material carbonoso anisotrópico com relação C/H de 2,04 intermediária entre a do precursor (C/H de 1,65) e a de um coque (usualmente $C/H_{\text{coque}} > 2,5$). Embora a análise de TG e a relação C/H da amostra 500-8hB seja similar à de piches, estudos adicionais serão necessários para verificar se o material carbonoso anisotrópico é realmente um piche. Observamos também que, em atmosfera oxidante, a temperatura de decomposição da amostra 500-8hB é idêntica a um piche isotrópico comercial de alcatrão de hulha.

Os resultados de análise elementar, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura indicam que a amostra 500-16hB apresenta características de um coque. A curva de TG em atmosfera oxidante apresentou alta resistência à decomposição, com acréscimo de massa de 4,2%.

Resultados de espectros de RMN de ^{13}C as amostras 500-8hB e 500-16hB apresentaram uma única linha de ressonância bem definida e bastante alargada, centrada próximo a 126 ppm. Tal linha encontra-se na região associada a espécies aromáticas, mas a ausência do desdobramento típico da molécula do pireno evidencia que a partir de 8 horas de tratamento térmico a 500 °C ocorreu, para as amostras da região B, a destruição da organização molecular inicial com perda de parte do hidrogênio, com a formação de lamelas aromáticas típicas da estrutura turbostrática de materiais carbonosos grafitizáveis, o que está de acordo com o resultado encontrado por difração de raios-X, principalmente na amostra 500-16hB, com um valor relativamente alto de L_c obtido com uma baixa temperatura de tratamento térmico.

4.1 Sugestões para trabalhos futuros

Como perspectivas para trabalhos futuros, vale destacar:

- i) Exploração da região entre 4 e 16 horas de permanência para o tratamento à temperatura de 500 °C.
- ii) Investigação da influência de outros parâmetros experimentais como pressão e quantidade de amostras nos tratamentos térmicos.
- iii) Estudo cinético do processo de oxidação para a amostra 500-16hA.
- iv) Investigar o processo de segregação das amostras de 8 e 16 horas nos tratamentos à temperatura de 500 °C.
- v) Coleta de gases, após os tratamentos térmicos, para realização de análises em cromatografia gasosa e espectrometria de massa (CG-MS).

vi) Extensão das idéias utilizadas neste trabalho para outros compostos sintéticos, candidatos a precursores de piches.

REFERÊNCIAS

- [1] FITZER, E.; KOCHLING, K.H.; BOEHM H.P. and MARSH, H. Recommended Terminology for the Description of Carbonas a Solid. **Pure and Applied Chemistry**, v. 3, n. 67, p. 473-506, 1995. International Union of Pure Applied Chemistry.
- [2] FREITAS, Jair Carlos Checon de. **Estudo de Materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais**. 2000. 173 f. Tese (Doutorado em Física) – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2000.
- [3] BRUICE, Paula Yurkanis. **Química Orgânica v. 1**, 4^a ed. São Paulo: Prentice-Hall, 2006.
- [4] MARSH, H.; HEINTZ, E. A.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F., **Introduction to Carbon Technologies**. Alicante : Universidade de Alicante, 1997.
- [5] ZANDER, M.; COLLIN, G. A review of the significance of polycyclic aromatic chemistry for pitch science. **Fuel**, v. 72, n. 9, p 1281-1285, 1993.
- [6] WHANG, P. W.; DACHILE, F.; WALKER JR, P. L. Pressure effects on the initial carbonization reactions of anthracene. **High Temperatures - High Pressures**, v. 6, p. 127-136,1974.
- [7] GREINKE, R. A.; LEWIS, I. C. Carbonization of dimethylnaphthalene and naphthalene. **Carbon**, v.22, n. 3, p. 305-314, 1984.
- [8] SCARONI, A. W.; JENKINS, R. G. and WALKER JR, P.L. Carbonization of anthracene in a batch reactor. **Carbon**, v. 29, n. 7, p. 969-980, 1991.
- [9] SASAKI, T.; JENKINS, R. G.; ESER, S. and SCHOBERRT H. H. Carbonization of Anthracene and phenanthrene. 1. Kinetics and mesofhase development. **Energy & Fuels**, v. 7, n. 76, p. 1039-1046, 1993.

- [10] MOCHIDA, I.; SHIMIZU, K.; KORAI, Y.; OTSUKA, H. and KORAI, S. Structure and carbonization properties of pitches produced catalytically from aromatic hydrocarbons with HF/BF₃. **Carbon**, v. 26, n. 6, p. 843-852, 1988.
- [11] PEIXOTO, E. M. A. Elemento Químico Carbono. **Química Nova na Escola**, v. 5, p. 34, maio 1997. Sociedade Brasileira de Química.
- [12] MCENANEY, Brian. **Carbon Materials for advanced technologies**.1^a ed. In: BURCHELL, T. D. EUA: Pergamon, p. 1-33, 1999.
- [13] COHEN-TANNOUDJ, C.; DIU, Bernard; LALOE, Franck. **Quantum Mechanics**. New York: John Wiley & Sons, 1977.
- [14] Universidade Estadual Paulista. **Geometria molecular e teorias de ligação**. Disponível em: <http://www.fqm.feis.unesp.br/docentes/NewtonII/Geometria_molecular_e_teorias_de_ligacao2.pdf>. Acessado em: 28 de abril de 2008.
- [15] Chemical Forums. **The Chemical Structures for Common Named Molecules** Disponível em: <<http://www.chemicalforums.com/index.php?page=molecules>> Acessado em: 30 de abril de 2008.
- [16] Sigma Aldrich do Brasil. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/Area_of_Interest/The_Americas/Brazil.html>. Acessado em: 23 de maio de 2007.
- [17] Interactive nano-visualization in science & engineering education. **The Allotropes of Carbon**. Disponível em: <<http://invsee.asu.edu/nmodules/Carbonmod/crystalline.html>>. Acessado em: 17 de julho de 2008.
- [18] OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; SILVA JÚNIOR, F. A.; PANDOLFELLI, V. C. Estabilização de suspensões aquosas contendo grafite. **Revista Cerâmica**, v. 46, n. 300, p. 186-195, 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v46n300/4087.pdf>> . Acessado em: 16 de junho de 2008.
- [19] Answers.com. **Sci-Tech Encyclopedia: Fullerene**. Disponível em: <<http://www.answers.com/topic/fullerene?cat=technology>>. Acessado em: 18 de junho de 2008.

- [20] EMMERICH, Francisco Guilherme. **Modelo Granular, percolação-resistividade, RSE e módulo de elasticidade de materiais carbonosos: aplicação ao endocarpo de babaçu tratado termicamente até 2200°C**. 181 f. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 1987.
- [21] WARREN, B. E. X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices. **The Physical Review**, v. 59, n. 9, maio 1941.
- [22] BOKROS, J. C. Deposition, structure and properties of pyrolytic carbons. Editor: Philip L. Walker Jr. **Chemistry and physics of carbon**. New York: Marcel Dekker inc, v. 5, p. 1-110, 1969.
- [23] KREVELEN, Dirk W. Van. **Coal : typology, physics, chemistry, constitution**. 3ª ed. Amsterdam: Elsevier, 1993.
- [24] Emmerich, F. G. Evolution with heat treatment of crystallinity in carbons. **Carbon**, v. 12, n. 33, p. 1709-1715, 1995.
- [25] TAYLOR, J. D.; BROOKS, G.H. The formation of some grafitizing carbons. In: WALKER JR, P. L. **Chemistry and Physics of Carbon**. New York: Marcel Dekker inc, v. 4, p. 243-285, 1968.
- [26] FITZER, E.; MULLER, K.; SCHAFER W. The Chemistry of the pyrolytic conversion of organic compounds to carbon. In: WALKER JR, P. L. **Chemistry and Physics of Carbon**. New York: Marcel Dekker inc, v. 7, p. 237- 383, 1971.
- [27] IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**. Disponível em: < <http://old.iupac.org/publications/compendium/C.html>>. Acessado em: 5 de junho de 2008.
- [28] BENTO, Marcelo dos Santos. **Estudo Cinético da Pirólise de Precursores de Materiais Carbonosos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos, 2004.
- [29] BRAGA, C. P.; DUTRA, C. H. M. C., DEPINE, L. C.; ANDRADE, C. T. Estudo Reológico de piches de petróleo durante a pirólise. **IV Congresso Brasileiro de Carbono**. Rio de Janeiro, 2007.

- [30] LEWIS, I.C. Chemistry of pitch carbonization. **Fuel**, v. 66, n. 11, p. 1527-1531, nov. 1987.
- [31] MADISON, J. J.; ROBERTS, R. M. Pyrolysis of Aromatics and Related Heterocyclics. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 50, n. 2, p. 237-249, fev. 1958.
- [32] SHARKEY JR, A. G.; SHULTZ, J. L.; FRIEDEL, R. A. Mass spectra of pyrolyzates of several aromatic structures identified in coal extracts. **Carbon**, v. 4, p. 365-374, 1966.
- [33] Sigma Aldrich do Brasil. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/185515>>. Acessado em: 24 de maio de 2007.
- [34] COLLER, G. **Ullmann's** - Encyclopedia of Industrial Chemistry. In: HAWKINS, S.; RAVENSCROFT, M.; Schulz, G.; Elvers, B. 5^a ed. New York: Verlagsgesellschaft, v. A13, p. 227 – 281, 1989.
- [35] PCPDFWIN. **Internacional Centre For Difraction Data**, Version 1.20 JCPDS, set 1996.
- [36] FRAMPTON, C. S.; KINIGHT, K. S.; SHANKLAND, N.; SHANKLAND, K. Single-crystal X-ray diffraction analysis of pyrene II at 93 K. **Journal of Molecular Structure**, v. 500, p. 29-32, 2000.
- [37] FABBIANI, F. P. A.; ALLAN, D. R.; PARSONS, S.; PULHAM, C. R. Exploration of the high-pressure behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons: naphthalene, phenanthrene and pyrene. **Acta Crystallographica Section B**, v. B62, p. 826-842, jul. 2006.
- [38] BUDAVARI, S.; et. al. **The Merck Index**. Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologics. 11^a ed. New Jersey: Merck, p. 1266, 1989.
- [39] SKOOG, D. A.; HOLLER, J. M. F.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2002.

- [40] BALDI, L. D. C.; ATVARIS, T. D. Z. Avaliação da Polaridade Superficial de Nailons por Espectroscopia de Fluorescência. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 33-38, 2005.
- [41] Environmental Protection Agency. Disponível em: <<http://www.epa.gov/minimize/factsheets/pyrene.pdf>>. Acessado em: 11 de dezembro de 2007.
- [42] Risk Assessment Information System. Disponível em: <http://rais.ornl.gov/tox/profiles/pyrene_f_V1.shtml>. Acessado em: 4 de maio de 2008.
- [43] SISINNO, C. L. S.; NETTO, A. D. P.; REGO E. C. P.; LIMA, G. S. V. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos. **Caderno de Saúde Pública**, v. 19, n. 2, mar/ab 2003, Rio de Janeiro.
- [44] VERNON, L. W. Free radical chemistry of coal liquefaction: role of molecular hydrogen. **Fuel**, v. 59, p. 102-106, fev. 1980.
- [45] PETERS, T. J.; JENKINS, R. G.; SCARONI, A. W.; WALKER JR, P.L. The importance of carbonization conditions on the character of phenanthrene coke and its grahfitizability. **Carbon**, v. 29, p. 981-990, 1991.
- [46] MIMURA, K.; MADONO, T.; TOYOMA, S.; SUGATANI, K.; SUGISAKI, R.; IWAMATSU, S.; MURATA, S. Shock-induced pyrolysis of naphthalene and related polycyclic aromatic hydrocarbons (anthracene, pyrene and fluoranthene) at pressures of 12-33,7 GPa. **Journal Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, p. 273-278, 2004.
- [47] CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.
- [48] Rodrigues, G. V.; Marchetto, O. **Análises Térmicas**. Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em: <<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>>. Acessado em: 5 de junho de 2008.

- [49] BARR, J. B.; LEWIS, I. C. Characterization of pitches by differential scanning calorimetry and thermomechanical analysis. **Thermochimica Acta**, v. 52, p. 297-304, 1982.
- [50] Universidade Federal de São Carlos. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Disponível em: < http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm>. Acessado em: 26 de junho de 2008.
- [51] DUER, Melinda J. **Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy**. Oxford, UK: Blackwell Publishing, 2004.
- [52] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- [53] ACD/CNMR. **Advanced Chemistry Development Inc**. Versão 1.1, 1995.
- [54] GIL, V. M. S.; GERALDES C. F. G. C. **Ressonância magnética nuclear - fundamentos, métodos e aplicações**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [55] ANDRÉSEN, J. M.; ZHANG, Yi.; BURGESS, C. E.; SHOBERT, H. H. Synthesis of pitch materials from hydrogenation of anthracite. **Fuel Processing Technology**, v.85, pp. 1361-1372, 2004.
- [56] BLANCO, C.; PRADA, V.; SANTAMARÍA, R.; BERMEJO, J.; MENÉNDEZ R. Pyrolysis behaviour of mesophase and isotropic phases isolated from the same pitch. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 63, p. 251-265, 2002.
- [57] FÉRNANDEZ, J. J.; FIGUEIRAS, A.; GRANDA, M.; BERMEJO, J.; MENÉNDEZ R., Modification of coal-tar pitch by air-blowing- I. Variation of pitch composition and properties. **Carbon**, v. 33, n. 3, p. 295-307, 1995.
- [58] BERMEJO, J.; MENÉNDEZ, R.; FIGUEIRAS, A.; GRANDA, M. The role of low-molecular-weight components in the pyrolysis of pitches. **Fuel**, v. 74, n. 12, p. 1792-1799, 1995.

- [59] BERMEJO, J.; GRANDA, M.; MENÉNDEZ, R.; GARCÍA, R.; TASCÓN, J. M. D. Thermal behaviour of extragraphic fractions of coal tar and petroleum pitches. **Fuel**, v. 76, n. 02, p. 179-187, 1997.
- [60] FANJULO, F.; GRANDA, M.; SANTAMARÍA, R.; BERMEJO, J.; MENÉNDEZ, R. Assessment of the oxidative stabilisation of carbonaceous mesophase by thermal analysis techniques. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58-59, p. 911-926, 2001.
- [61] KHANDARE, P. M.; ZONDLO, J. W.; PAVLOVIC, A. S. The measurement of the glass transition temperature of mesophase pitches using a thermomechanical device. **Carbon**, v 34, n. 5, p. 663-669, 1996.
- [62] KREBS, V.; ELALAOUI, M.; MARECHE, J.F.; FURDI, G. Carbonization of coal-tar pitch under controlled atmosphere - Part I: effect of temperature and pressure on the structural evolution of the green coke. **Carbon**, v. 33, n. 5, p. 645-651, 1995.
- [63] KELLY, B. T. **Physics of graphite**. London: Applied Science Publishers LTD, 1981.
- [64] FREITAS, J. C. C.; BONAGAMBA, T. J. and EMMERICH, F. G. Investigation of biomass- and polymer- based carbon materials using ^{13}C high-resolution solid-state NMR. **Carbon**, v. 39, p. 535-545, 2001.