

# Influência dos Parâmetros de Controle na Estabilização de Fibras de Piche Mesofásico

## Influence of Control Parameters on the Stabilization of Mesophase Pitch Fibers

Caroline Jovine Bouças Guimarães,<sup>a</sup> Alcino Palermo de Aguiar,<sup>a,\*</sup> Alexandre Taschetto de Castro<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instituto Militar de Engenharia, Seção de Engenharia Química, Praça General Tibúrcio 80, CEP 22290-270, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

<sup>b</sup> Centro Tecnológico do Exército, Seção de Tecnologia de Materiais de Carbono, CEP: 23020-470, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

\*E-mail: [alcino@ime.eb.br](mailto:alcino@ime.eb.br)

Recebido em: 21 de Outubro de 2020

Aceito em: 2 de Dezembro de 2021

Publicado online: 14 de Fevereiro de 2022

Pitch-based carbon fibers production usually involves three thermal treatments after spinning: stabilization, carbonization, and graphitization. Stabilization is the slowest and most costly step in which several phenomena co-occur, such as oxidation, dehydration, condensation, and diffusion. This article reports a review of the main results of the physical-chemical processes involved in mesophase pitch-based carbon fiber stabilization and the control parameters' influence on the carbon fiber's final properties.

**Keywords:** Stabilization; mesophase pitch; carbon fiber.

## 1. Introdução

Fibras de carbono contêm pelo menos 90% de carbono, geralmente com diâmetros entre 10-50  $\mu\text{m}$ .<sup>1</sup> Estes filamentos possuem excelentes propriedades mecânicas associadas a uma baixa densidade, alta estabilidade química, alta resistência à fluência e baixo coeficiente de expansão térmica.<sup>2-4</sup> Este material tem aplicações principalmente como reforços de matrizes na fabricação de compósitos.<sup>5</sup> Desde do seu desenvolvimento, na década de 60,<sup>6</sup> os compósitos reforçados com fibra de carbono vêm substituindo ligas metálicas em aplicações de alto desempenho,<sup>7</sup> atendendo às demandas de diferentes indústrias (Figura 1), como a aeroespacial,<sup>8</sup> automotiva,<sup>9</sup> bélica,<sup>4</sup> esportiva,<sup>10</sup> petroquímica,<sup>11</sup> dentre outras.



Figura 1. Aplicações de fibras de carbono em diferentes setores industriais

Apesar da combinação singular de propriedades das fibras de carbono, seu uso ainda é relativamente limitado devido ao alto custo de produção, restringindo sua comercialização em larga escala.<sup>4</sup> Há ainda uma competição entre os diferentes setores industriais pela aquisição dessas fibras,<sup>12</sup> não somente porque a produção mundial é restrita aos países desenvolvidos,<sup>13</sup> mas também por se tratar de um material estratégico submetido a um processo de licenciamento de exportação rigoroso.<sup>14</sup>

Nas últimas décadas tem sido observado um número crescente de pesquisas dedicadas a redução do custo das fibras de carbono,<sup>15-18</sup> tanto através do desenvolvimento de materiais precursores mais baratos,<sup>19-21</sup> quanto por meio da otimização das etapas de produção.<sup>2,4</sup> Com isso, espera-se alcançar um aumento da disponibilidade destas fibras de modo a atender a

diversificação industrial, inclusive a automotiva,<sup>22</sup> tendo prioridade entre as pesquisas financiadas pelo governo dos países desenvolvidos.<sup>9,23</sup>

Este artigo tem como foco principal propiciar uma visão geral da influência dos principais parâmetros de controle da estabilização, uma das etapas de produção de fibras de carbono. Adicionalmente, serão abordados os principais fenômenos físico-químicos envolvidos nesse processo. Embora a produção de fibras de carbono possa empregar diferentes precursores, este trabalho focou no piche mesofásico de petróleo.

## 2. Precursor

As fibras de carbono comerciais são oriundas majoritariamente da poliacrilonitrila (PAN), a qual corresponde a mais de 95% da produção mundial.<sup>14</sup> Porém, existem diversas matérias-primas alternativas, como rayon, piches isotrópico e mesofásico (sintéticos ou oriundos do alcatrão e petróleo), lignina, polietileno e outros polímeros sintéticos. Dentre estes, o piche mesofásico de petróleo é um candidato promissor na produção de fibra de carbono com custo reduzido,<sup>19</sup> por vir de uma fonte relativamente barata e com alto teor de carbono, sem a necessidade de tratamento dispendioso na produção de um precursor com propriedades físicas ideais.<sup>24</sup> Apesar das fibras de carbono de piche mesofásico apresentarem uma resistência à tração menor (0,50-3,5 GPa),<sup>25</sup> comparadas às fibras a base de PAN (3,5-7,0 GPa),<sup>26</sup> as primeiras podem ser empregadas em aplicações cujos requisitos sejam menos rigorosos, como no caso da indústria automotiva.<sup>1,27</sup> Além disso, as fibras oriundas do piche mesofásico podem suprir aplicações que necessitem de um material rígido, com elevadas condutividades térmica e elétrica, como por exemplo, radiadores de alta condutividade,<sup>28</sup> dispositivos eletrônicos,<sup>29</sup> blindagem eletromagnética,<sup>30</sup> armazenamento de calor,<sup>31</sup> e absorção de ondas eletromagnéticas.<sup>32</sup>

### 2.1. Piche mesofásico de petróleo

Os piches, de modo geral, consistem em uma mistura de moléculas poliaromáticas e compostos heterocíclicos, constituídos por sistemas de três a oito anéis fundidos, com valor de massa molecular média de pelo menos 300-500 g/mol.<sup>33</sup> Este material pode conter mais de 80% de carbono, com composição variada em função da origem e das condições de processamento.<sup>25</sup> Especificamente o piche de petróleo pode ser obtido do óleo pesado, um subproduto do craqueamento do vapor da nafta e gasóleo, ou de quaisquer resíduos de destilação e refino de petróleo bruto.<sup>34</sup> Essa matéria-prima é composta por centenas de moléculas com diferentes estruturas, tamanhos, polaridades, funcionalidades, reatividades química e estabilidade térmica.<sup>35</sup> Geralmente, esses compostos pertencem às classes distintas de hidrocarbonetos: poliaromáticos,

compostos alquilados, naftênicos e heterocíclicos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre.<sup>36</sup>

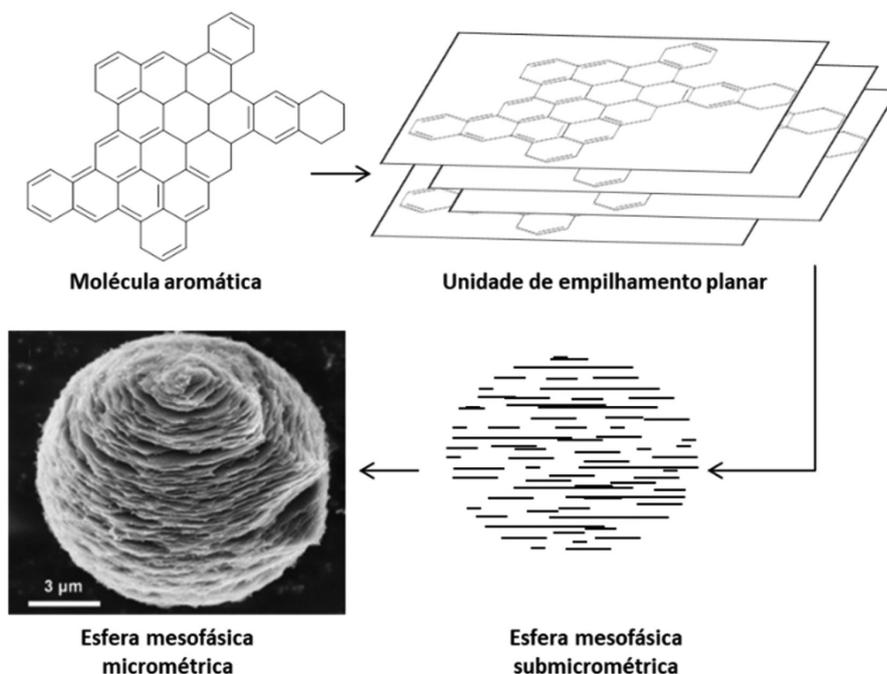
A conversão do óleo pesado em um precursor capaz de gerar fibras de carbono de alto desempenho envolve a formação de uma fase intermediária, denominada como mesofase,<sup>37,38</sup> um material anisotrópico, descrito como tendo uma natureza oligomérica.<sup>35</sup> A mesofase possui formato esférico sendo constituída de unidades de empilhamento planares, estas por sua vez são compostas por moléculas de alto peso molecular dispostas paralelamente (Figura 2).<sup>39</sup>

Durante a transformação do óleo decantado em piche mesofásico, por meio de aquecimento, ocorre a remoção das moléculas mais leves,<sup>34</sup> originando um piche com moléculas de baixo peso molecular, denominado piche isotrópico, o qual apresenta uma massa molecular média entre 550 e 1020 g/mol.<sup>43</sup> O aquecimento contínuo paralelamente à inserção de um gás inerte a baixa vazão favorece a formação da mesofase (Figura 3a).<sup>36</sup> A mesofase se separa do líquido isotrópico, de densidade mais baixa, formando gotículas esféricas com alto grau de ordenamento molecular (Figura 3b). Com o avanço do tratamento térmico os núcleos esféricos crescem e coalescem (Figura 3c) formando regiões anisotrópicas que se assentam lentamente (Figura 3d). Posteriormente, à medida que as reações químicas continuam, todo o piche é transformado em um estado mesofásico fusível: um piche com massa molecular média entre 400 e 2000 g/mol,<sup>44</sup> rico em moléculas com peso molecular acima de 1000 g/mol (Figura 4),<sup>45</sup> contendo largas regiões anisotrópicas.<sup>46</sup>

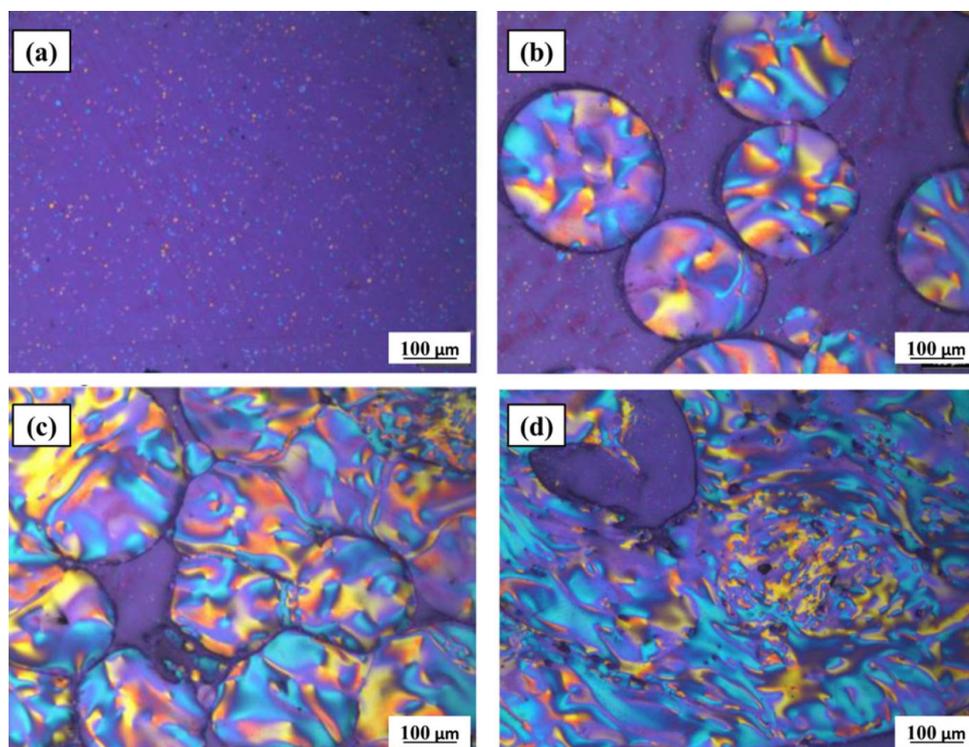
## 3. Estabilização

Dentre os processos que envolvem a produção das fibras de carbono (Figura 5), a estabilização é a etapa mais lenta com cerca de 80% do tempo total de produção e a mais custosa, equivalente a mais de 30% do custo total.<sup>18</sup> Ademais, esta etapa é responsável por manter inalterável a estrutura alinhada obtida durante a fiação,<sup>48</sup> garantindo o elevado módulo de elasticidade e boas condutividades térmica e elétrica das fibras de carbono.<sup>49</sup> Consequentemente, encontrar métodos promissores e condições otimizadas desse processo é de grande importância para diminuir o custo de produção e melhorar as propriedades físicas das fibras de carbono.<sup>50</sup>

O processo de estabilização tem como objetivo tornar a fibra de piche em um material infusível, através de reações de oxidação, para assegurar que o filamento não altere sua forma filamentar e configuração microestrutural durante a etapa subsequente de carbonização.<sup>50,52</sup> Há a necessidade de determinar a condição ótima para o processo de estabilização, dado que, um grau de oxidação insuficiente permite a deformação e a redução do alinhamento das moléculas durante a carbonização, comprometendo as propriedades mecânicas.<sup>15</sup> Por outro lado, a estabilização excessiva acelera a decomposição oxidativa, induzindo



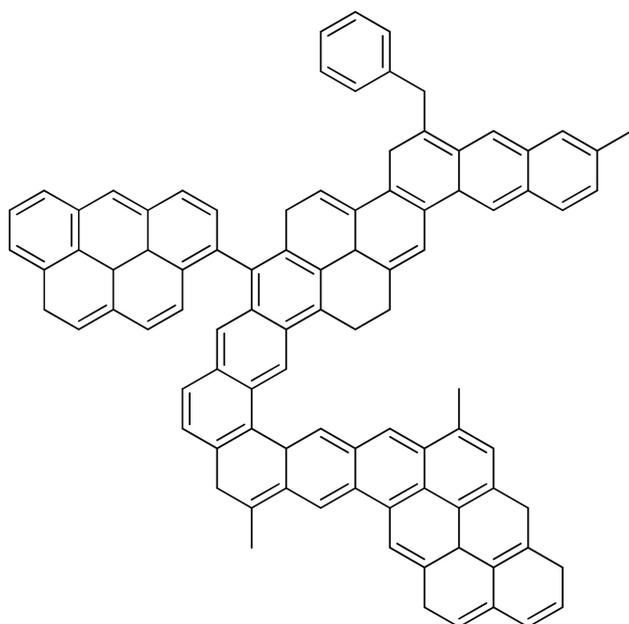
**Figura 2.** Formação da esfera mesofásica a partir do empilhamento de moléculas aromáticas. Adaptado de Chen *et al.*,<sup>40</sup> Mochida *et al.*<sup>41</sup> e Bagheri *et al.*<sup>42</sup>



**Figura 3.** Microscópias óticas de luz polarizada de diferentes fases da formação do piche mesofásico: pequenos núcleos de mesofase (a); crescimento dos núcleos esféricos (b); coalescência das esferas de mesofase (c); e regiões anisotrópicas formadas (d)

defeitos, principalmente na superfície das fibras de carbono, afetando suas propriedades físicas.<sup>53</sup> Existem registros de diversos autores focados em elucidar o processo de estabilização.<sup>49,52-73</sup> Porém, até o momento, não existe um modelo empírico ou teórico capaz de correlacionar simultaneamente os parâmetros de controle da estabilização

com as propriedades físicas das fibras de carbono. Nesses trabalhos, existem resultados relevantes descrevendo as reações químicas envolvidas,<sup>53-65</sup> e algumas correlações entre as propriedades das fibras de carbono e os diferentes parâmetros de controle,<sup>59-73</sup> as quais serão reportadas a seguir.



**Figura 4.** Exemplo de molécula aromática presente na mesofase de um piche de petróleo. Adaptado de Fitzer *et al.*<sup>47</sup>

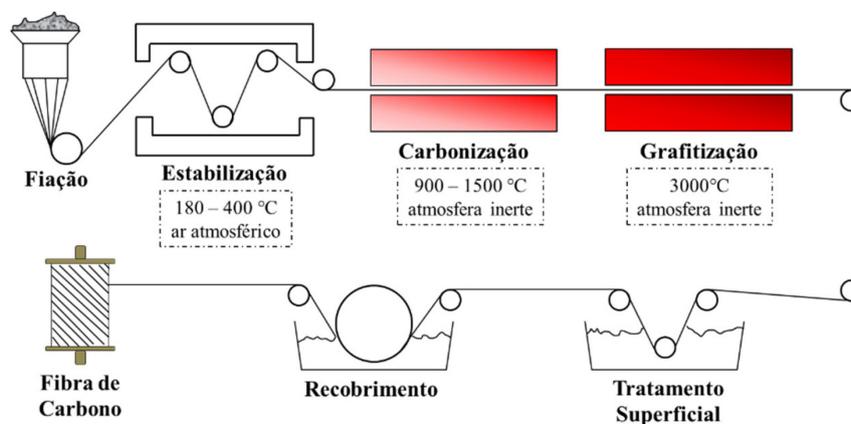
### 3.1. Reações de oxidação do piche

A oxidação das fibras de piche mesofásico envolve dois processos antagônicos: a absorção de oxigênio e a gaseificação.<sup>54</sup> O primeiro está associado ao ganho de massa devido a inserção de oxigênio nas moléculas do piche e à fixação da estrutura da fibra, enquanto a

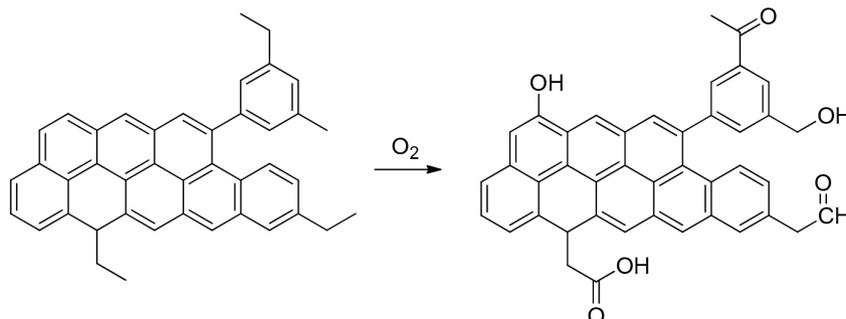
gaseificação se refere à perda de massa devido à combustão da superfície e a inserção de defeitos.<sup>55</sup> A absorção de oxigênio engloba a oxidação das moléculas de piche produzindo grupos oxigenados como aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e fenóis, onde alguns podem originar reticulações formando diferentes grupos funcionais (éter, éster e anidridos).<sup>56</sup> Em contrapartida, a gaseificação envolve a decomposição oxidativa destes grupos e, eventualmente em condições drásticas de tratamento, dos anéis aromáticos.<sup>53</sup> Alguns autores apresentam modelos de reações que podem ocorrer no processo de oxidação.<sup>55-58</sup> Inicialmente, os sítios ativos das moléculas de piche são oxidados (Esquema 1),<sup>55,56</sup> e posteriormente essas moléculas reagem entre si (Esquema 2),<sup>56,57</sup> aumentando drasticamente o peso molecular médio da fibra. Neste processo, moléculas de água são liberadas a partir das reações de reticulação entre os grupos oxigenados.<sup>55,58</sup> Por outro lado, durante a decomposição de grupos oxigenados, ocorrem à liberação de CO<sub>2</sub>, CO e hidrocarbonetos leves (Esquema 3).<sup>58</sup>

### 3.2. Difusão do oxigênio

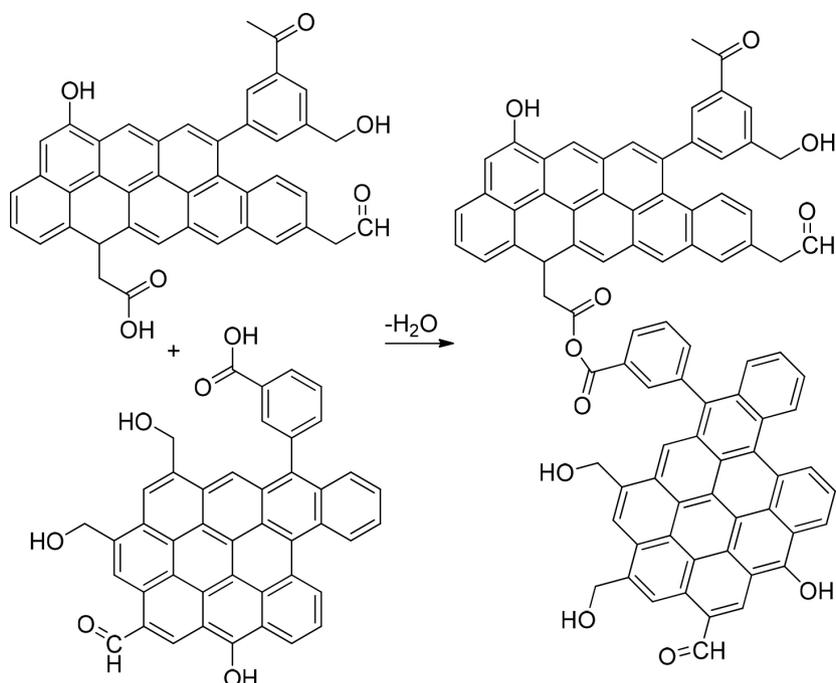
O processo de estabilização das fibras de piche pode ser classificado como uma reação heterogênea, uma vez que um substrato sólido (fibra) interage com um reagente gasoso (O<sub>2</sub>). Neste processo, parte do oxigênio é incorporado à matriz sólida e o restante é associado na formação de diferentes produtos gasosos (H<sub>2</sub>O, CO e



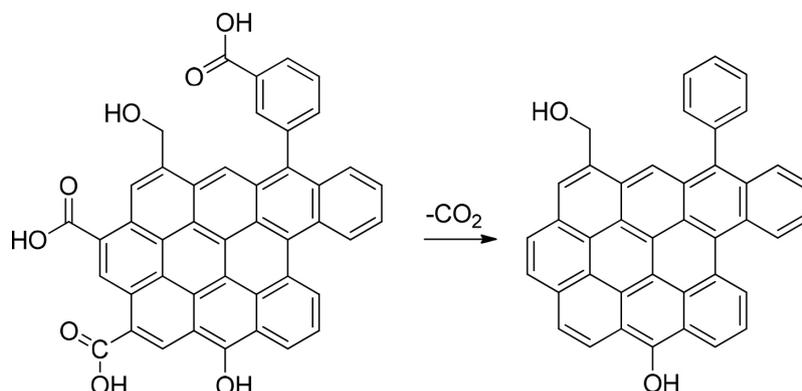
**Figura 5.** Esquema geral dos diferentes processos da produção de fibras de carbono. Adaptado de White<sup>51</sup>



**Esquema 1.** Exemplos de grupos funcionais obtidos na oxidação do piche



Esquema 2. Reticulação entre diferentes unidades durante a oxidação do piche

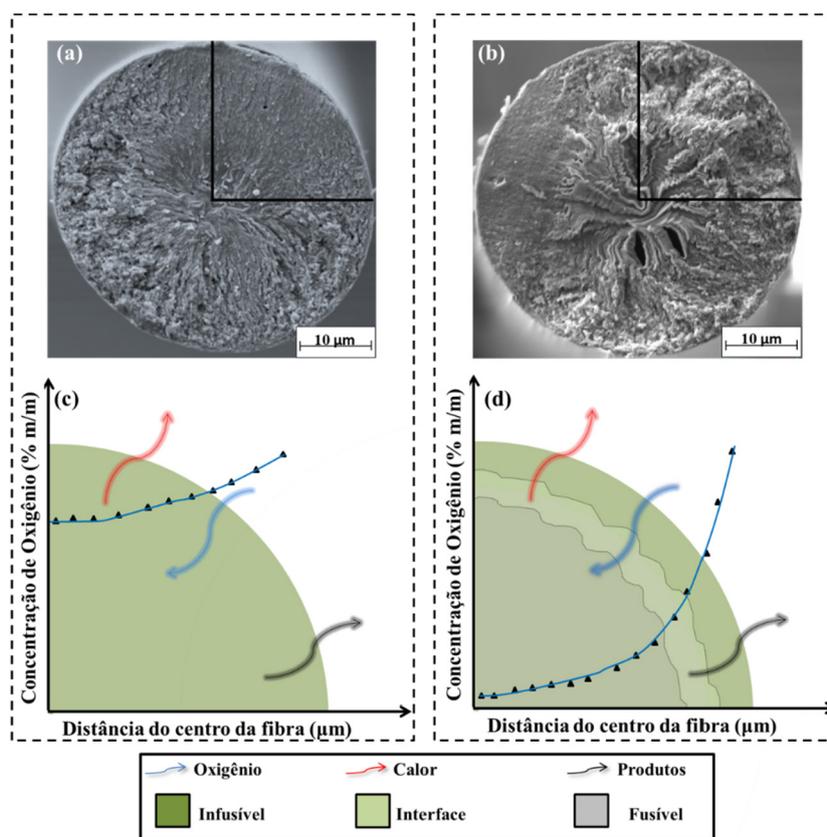


Esquema 3. Possível decomposição dos grupos oxigenados durante o processo de estabilização

$CO_2$ ). Uma forma indireta de estudar a difusão é através da comparação entre a microestrutura após a carbonização (Figura 6a e Figura 6b) e o perfil de concentração de oxigênio ao longo da seção transversal (Figura 6c e Figura 6d).<sup>52,59-62</sup> Os resultados da literatura reportam que um perfil com gradiente de concentração acentuado (Figura 6d), gera uma fibra de carbono com microestrutura heterogênea (Figura 6b),<sup>54,60</sup> denominada “casca-núcleo”.<sup>59</sup> Isto ocorre porque há a formação de uma camada externamente oxidada (infusível), a qual envolve um núcleo insuficientemente oxidado (fusível), e este centro sofre rearranjo durante o tratamento térmico posterior de carbonização.<sup>60</sup>

O aparecimento do desenvolvimento da microestrutura “casca-núcleo” foi correlacionado com a formação de uma barreira impermeável oxidada (região infusível) que impediria a difusão do oxigênio para a região central da fibra de piche.<sup>60</sup> Com o intuito de caracterizar essa barreira, Singer e Mitchell<sup>62</sup> determinaram a taxa de difusão

de oxigênio molecular em fibras de piche mesofásico sem tratamento térmico, parcialmente e totalmente estabilizadas. Em temperatura ambiente, os autores afirmaram que não existiam diferenças significativas entre as taxas de difusão do oxigênio nas diferentes fibras. Concluíam então que não há evidências da existência da formação dessa camada impermeável ao oxigênio.<sup>62</sup> Os autores sugeriram que a formação da microestrutura “casca-núcleo” é devida principalmente pelo fluxo dos produtos de reação no sentido do centro para a superfície, inibindo o ingresso do oxigênio.<sup>62</sup> Estes gases poderiam ocupar as microporosidades das fibras, bloqueando o acesso do oxigênio. Entretanto, existem trabalhos mais modernos que ainda se referem à formação de uma camada rígida oxidada como justificativa da dificuldade de difusão do oxigênio através da seção transversal das fibras parcialmente estabilizada.<sup>63-65</sup> Independentemente das interpretações divergentes, é notório que o equilíbrio entre a taxa de difusão do oxigênio e a velocidade de oxidação



**Figura 6.** Microscopias eletrônicas de varredura de fibras de carbono contendo estrutura (a) homogênea, e (b) heterogênea; (c) e (d) perfis de concentração de oxigênio durante a estabilização, e o esquema dos fluxos de calor e dos gases

governa o estado de oxidação da fibra estabilizada.<sup>52</sup> A Figura 7 apresenta um esquema para o processo de estabilização, determinando o estado de oxidação final em função da velocidade de oxidação e da taxa de difusão, de forma que:

- quando a velocidade de oxidação for baixa, independente da taxa de difusão, o estado de oxidação final será insuficiente (Figura 7a), ocasionando a perda do formato filamentar durante o processo de carbonização;
- quando uma velocidade elevada de oxidação estiver associada a uma taxa de difusão baixa (Figura 7b), será formada uma superfície adequadamente oxidada cercado um núcleo fusível, ocasionando a formação da estrutura “casca-núcleo” após a carbonização; e
- quando ocorrer um equilíbrio entre a velocidade de oxidação e a taxa de difusão, decorrerá, simultaneamente, a difusão do oxigênio para o interior da fibra e a inserção de oxigênio na microestrutura do piche (Figura 7c) ocasionando um estado adequado de oxidação ao longo da seção transversal da fibra piche e, posteriormente, na formação de uma fibra de carbono com estrutura homogênea.

Portanto, compreender a influência dos parâmetros de controle de estabilização na distribuição de oxigênio ao longo da seção transversal da fibra é fundamental para obter um material homogêneamente estabilizado e de boa qualidade.

## 4. Parâmetros de Controle

O processo de estabilização possui os seguintes parâmetros de controle: atmosfera oxidativa, diâmetro da fibra, reatividade do piche precursor, temperatura de tratamento, taxa de aquecimento e tempo de residência.<sup>52,66</sup> Os três últimos estão relacionados com a curva de tratamento térmico normalmente utilizada (Figura 8), enquanto os outros estão associados com a matéria-prima (diâmetro e reatividade) e com o meio reacional (atmosfera oxidativa).<sup>63</sup> As influências dessas seis variáveis foram investigadas por diversos autores,<sup>59-73</sup> e serão detalhadas a seguir.

### 4.1. Diâmetro da fibra

Os estudos da influência do diâmetro mostram que o processo de estabilização em fibras finas (diâmetro < 10 μm) é controlado pela velocidade de oxidação em detrimento da taxa de difusão,<sup>62</sup> como é o caso nas fibras com maiores diâmetros (diâmetro > 50 μm).<sup>63</sup> Adicionalmente, foi constatado que fibras de piche com diâmetro maior do que 30 μm são mais suscetíveis a uma distribuição heterogênea de oxigênio ao longo da seção transversal comparado com as fibras com menores diâmetros.<sup>52,60</sup> Foi desenvolvido um modelo simplificado para prever o efeito do diâmetro, relacionando o

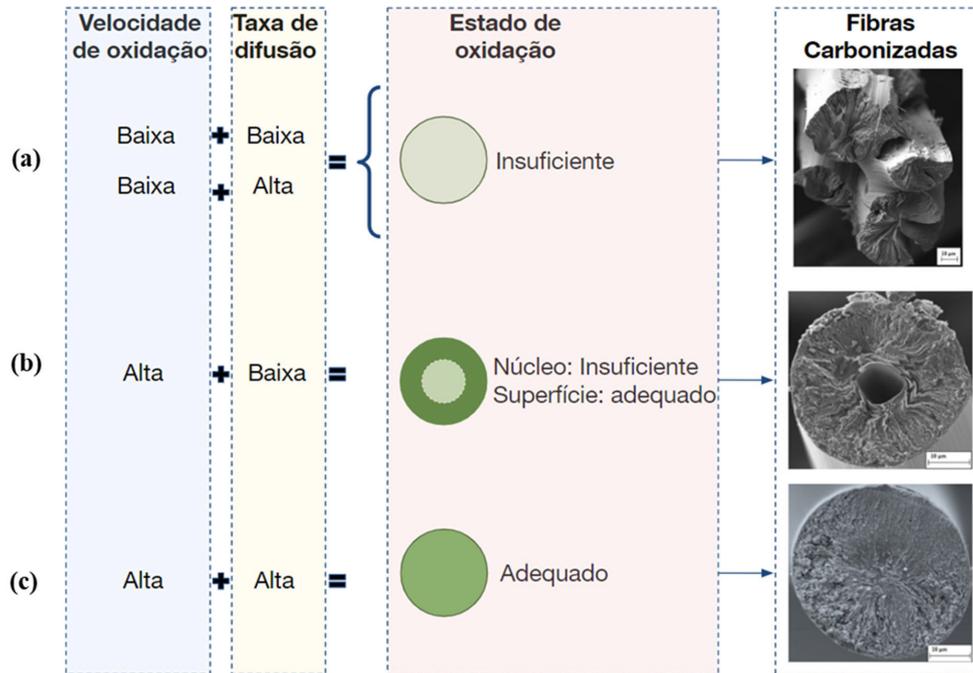


Figura 7. Esquema da influência da velocidade de oxidação e da taxa de difusão no estado de oxidação da fibra de piche

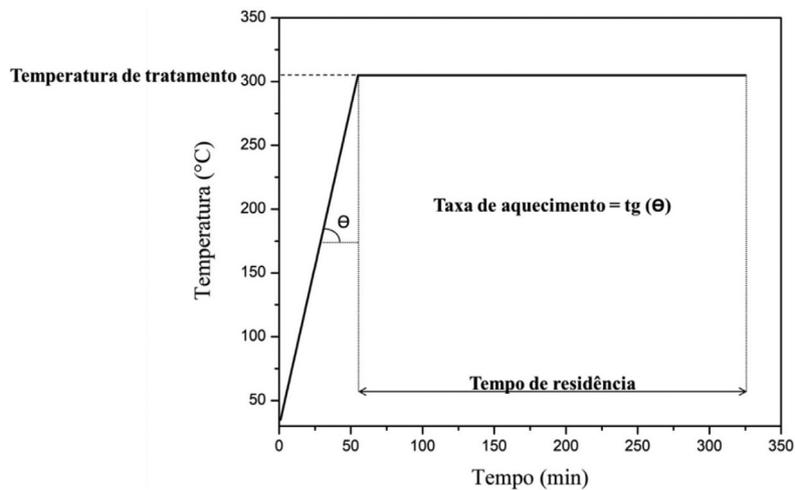


Figura 8. Curva típica do processo de estabilização de fibras de piche mesofásico

teor de oxigênio normalizado ao longo da seção transversal ( $w$ ) a uma dada distância do centro ( $r$ ) de uma fibra com diâmetro ( $r_0$ ), descrito pela Equação 1, com a constante de velocidade de reação ( $k$ ), o coeficiente de difusão do oxigênio ( $D_{eff}$ ) e a reatividade do piche ( $\rho_s$ ).<sup>59</sup> Os autores constataram que o aumento do diâmetro torna o gradiente de distribuição de oxigênio mais significativo (Figura 9). Nesse modelo, dobrar o valor do diâmetro provoca ampliação da diferença do teor de oxigênio entre o centro e a superfície em mais de duas vezes. Isto explica porque fibras espessas são propensas a exibir uma estrutura heterogênea.

$$\bar{w} = \frac{1 + \frac{k \cdot \rho_s}{D_{eff}} \cdot \frac{r^2}{4}}{1 + \frac{k \cdot \rho_s}{D_{eff}} \cdot \frac{r_0^2}{4}} \quad (1)$$

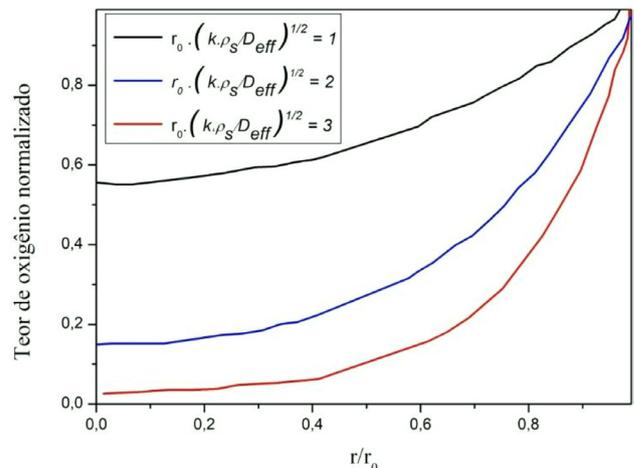


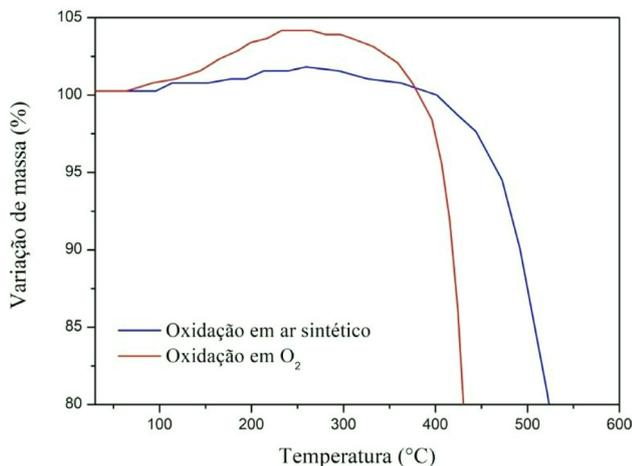
Figura 9. Distribuição de oxigênio ao longo da seção transversal da fibra de piche estabilizada. Adaptado de Lü *et al.*<sup>59</sup>

Apesar do afinamento das fibras de piche ser favorável para uma estabilização mais eficiente, a obtenção de filamentos menores do que  $30\ \mu\text{m}$  constitui um desafio,<sup>43</sup> uma vez que a fiação apresenta algumas dificuldades inerentes ao piche mesofásico, por se tratar de uma matéria-prima com viscosidade e heterogeneidade estrutural elevadas, e principalmente, por formar filamentos extremamente frágeis (10-50 MPa).<sup>25,43</sup>

#### 4.2. Atmosfera oxidativa

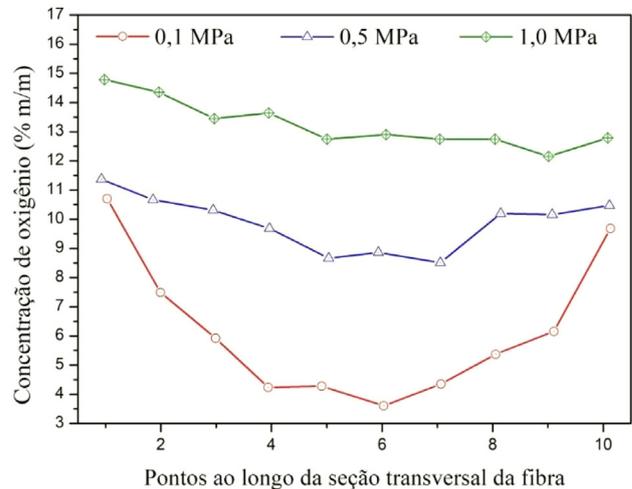
A etapa de oxidação pode ocorrer empregando reagentes gasosos (oxigênio, ar, ou misturas de oxigênio e nitrogênio) ou líquidos ( $\text{HNO}_3$  e outros ácidos),<sup>59,67-69</sup> sendo a primeira mais comumente empregada por ser mais eficiente.<sup>43</sup> Alguns autores investigaram a influência da concentração do oxigênio e da pressão total durante o processo de estabilização e concluíram que o aumento de ambos parâmetros favorecem a obtenção de propriedades mecânicas adequadas e uma microestrutura homogênea em menor tempo, uma vez que eles aceleram a taxa de difusão do oxigênio.<sup>53,59,70</sup>

O aumento da concentração permite uma captação mais eficiente de oxigênio em temperaturas mais baixas, onde nenhuma reação de decomposição ocorre e desta forma propicia um maior ganho de massa (Figura 10). Neste contexto, o aumento da pressão possibilita uma distribuição mais homogênea de oxigênio ao longo da seção transversal da fibra de piche (Figura 11), permitindo a formação de uma fibra de carbono com microestrutura homogênea.<sup>15</sup>



**Figura 10.** Variação de massa em fibras de piche durante a oxidação em ar e oxigênio puro, a uma taxa de aquecimento constante de  $1\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ . Adaptado de Yuan *et al.*<sup>71</sup>

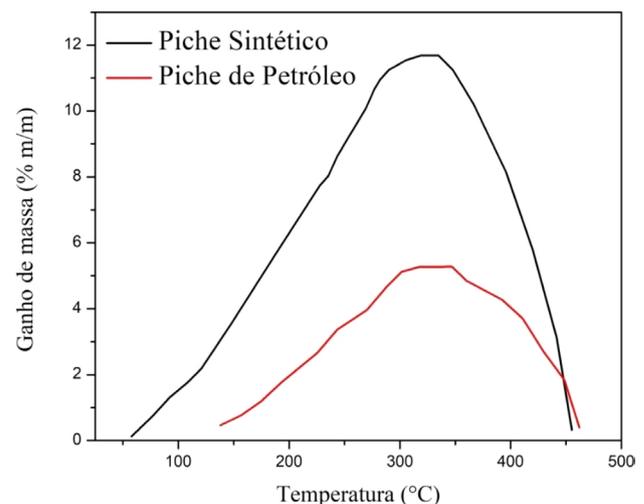
Contudo, a adição de pressão e o aumento da concentração de oxigênio são procedimentos impraticáveis em um ambiente de produção em larga escala, por motivos econômicos.<sup>24</sup> Desta forma, a oxidação térmica com ar, em pressão atmosférica é o método adotado pela indústria.<sup>24</sup>



**Figura 11.** Variação da concentração de oxigênio ao longo da seção transversal de fibras de piche estabilizadas nas mesmas condições empregando diferentes pressões. Adaptado de Shimano *et al.*<sup>15</sup>

#### 4.3. Reatividade do Piche

Há indícios de que a reatividade do piche mesofásico influencia no ganho máximo de massa, conforme apresentado na Figura 12. De um modo geral, um piche de maior reatividade (piche oriundo de um material sintético) é capaz de captar o oxigênio em temperaturas mais baixas, onde nenhuma reação de decomposição ocorre, conseguindo assim, ganhar mais massa do que um piche menos reativo (piche oriundo do petróleo).<sup>53</sup> Por outro lado, o modelo teórico apresentado por Lü *et al.*<sup>59</sup> demonstra que fibras de piche mais reativas são mais propensas a exibir uma estrutura heterogênea (Figura 9). Neste caso, é necessário quadruplicar o valor da reatividade do piche ( $\rho_s$ ) para provocar ampliação da diferença do teor de oxigênio entre o centro e a superfície em mais de duas vezes, indicando que o diâmetro da fibra tem um impacto maior do que a reatividade na distribuição de oxigênio ao longo da seção transversal da fibra de piche.

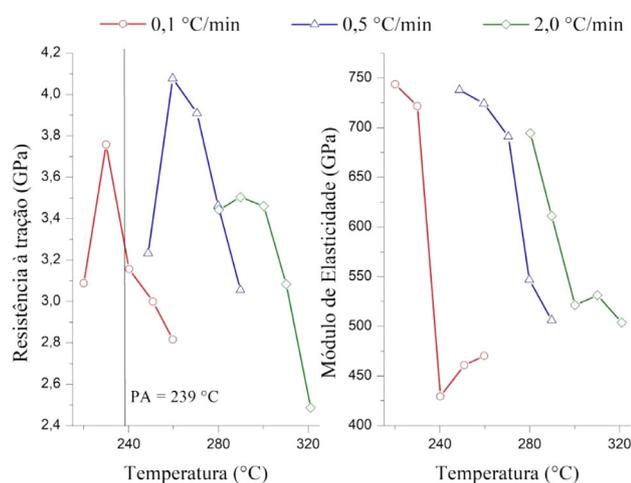


**Figura 12.** Ganho de massa de diferentes piche durante a oxidação em ar a uma taxa de aquecimento constante de  $0,1\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ . Adaptado de Yoon *et al.*<sup>53</sup>

Existem diversos fatores que podem influenciar a reatividade do piche, como o teor de cadeias laterais alifáticas presentes e como estas se encontram posicionadas nos compostos poliaromáticos.<sup>56</sup> Além disso, o valor atribuído a reatividade dependerá também do teor de mesofase e da distribuição do peso molecular do piche. Porém, o aumento desses últimos fatores tende a aumentar o ponto de amolecimento do piche, permitindo uma maior temperatura de tratamento e conseqüentemente menores tempos de residência,<sup>66</sup> indicando que a influência da composição do piche não se limita ao fator atribuído a reatividade.

#### 4.4. Temperatura de tratamento

A literatura reporta que o aumento da temperatura de tratamento pode acelerar as reações de oxidação favorecendo o processo de estabilização.<sup>24</sup> Porém, a partir de um momento, tende a reduzir a resistência à tração das fibras de carbono ao introduzir defeitos na superfície da fibra devido às reações de gaseificação (Figura 13).<sup>52</sup> Portanto, para esta propriedade física existe uma temperatura ótima para cada combinação de parâmetros de controle de estabilização (Figura 13).<sup>72</sup> Por outro lado, verifica-se que o módulo de elasticidade tende a diminuir com o aumento da temperatura de estabilização (Figura 13).<sup>73</sup> Este resultado é esperado uma vez que o aumento da temperatura tende a permitir o relaxamento da estrutura, diminuindo o alinhamento fornecido durante a fiação.<sup>72</sup>



**Figura 13.** Efeito combinado da temperatura e da taxa de aquecimento na resistência à tração e no módulo de elasticidade de fibras de carbono a partir de piche mesofásico com ponto de amolecimento de 239 °C. Adaptado de Mochida *et al.*<sup>73</sup>

Há uma divergência quanto a faixa ideal de temperatura de estabilização. Alguns autores afirmam que a oxidação térmica não deve ultrapassar o ponto de amolecimento (PA) do piche mesofásico de modo a evitar alteração da forma e configuração estrutural do filamento durante o processo de estabilização.<sup>24</sup> No entanto, as temperaturas que fornecem máxima resistência à tração, em certos casos,

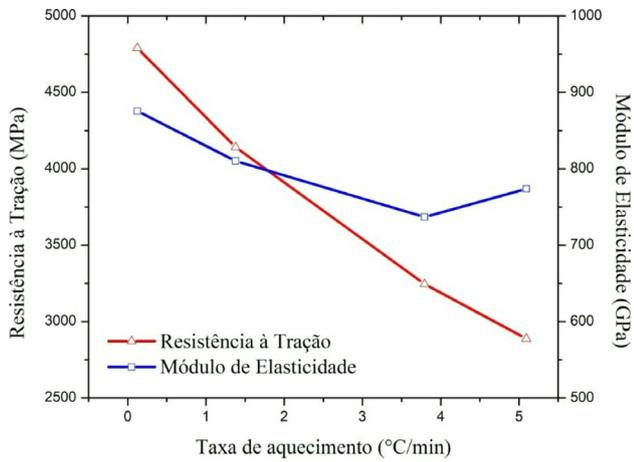
estão acima do PA.<sup>72</sup> Os dados apresentados na Figura 13 podem colaborar na elucidação desta controvérsia, para a taxa mais lenta (0,1 °C/min) a temperatura de tratamento ideal está abaixo do PA. Enquanto no caso das taxas mais altas (0,5 e 2,0 °C/min), as temperaturas necessárias para maximizar a resistência à tração estão acima do PA. Esses resultados indicam que a temperatura capaz de fornecer o valor máximo desta propriedade depende da taxa de aquecimento selecionada, sendo mais alta a medida que a taxa de aquecimento aumenta. Isto ressalta a necessidade do estudo combinado da influência dos parâmetros de controle de estabilização sob as propriedades físicas das fibras de carbono.

#### 4.5. Taxa de aquecimento

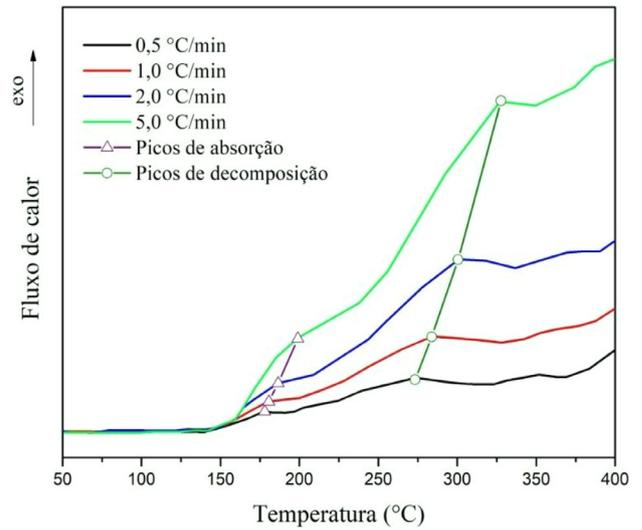
Foi constatado que a taxa de aquecimento tem elevada influência na distribuição de oxigênio ao longo da seção transversal da fibra interferindo diretamente nas propriedades mecânicas das fibras de carbono.<sup>52,53</sup> O aquecimento rápido (> 5 °C/min) permite o rearranjo microestrutural durante a estabilização,<sup>72</sup> gera um gradiente de composição de oxigênio ao longo da seção transversal,<sup>60</sup> e favorece a oxidação excessiva na superfície da fibra.<sup>53</sup> Em contrapartida, o aquecimento mais lento (< 1 °C/min) tende a fornecer fibras com resistências à tração superiores (Figura 14), indicando que a oxidação homogênea proporciona uma maior resistência à tração.<sup>72</sup> No entanto, quando um aquecimento mais lento é aplicado, o tempo total de estabilização aumenta, acarretando em maiores custos no processo, o que por vezes pode inviabilizar o tratamento. Assim, a escolha da taxa de aquecimento deve considerar a relação entre as propriedades da fibra de carbono e o custo.

Nesta circunstância, existe uma divergência, os dados apresentados na Figura 13 indicam que existe um valor ideal de taxa de aquecimento, contrastando com o gráfico exposto na Figura 14, no qual indica que quanto menor a taxa de aquecimento maior será a resistência à tração da fibra de carbono. Esta questão fica esclarecida quando se leva em conta o efeito combinado entre a taxa de aquecimento e a temperatura de tratamento. Mochida *et al.*<sup>73</sup> (Figura 13) encontraram o máximo valor de resistência à tração variando ambos parâmetros, enquanto o trabalho realizado por Yoon *et al.*<sup>53</sup> (Figura 14) variou apenas a temperatura. Isto evidencia que a obtenção do máximo global desta propriedade física requer a consideração do efeito combinado entre taxa de aquecimento e temperatura de tratamento e possivelmente dos outros parâmetros de controle.

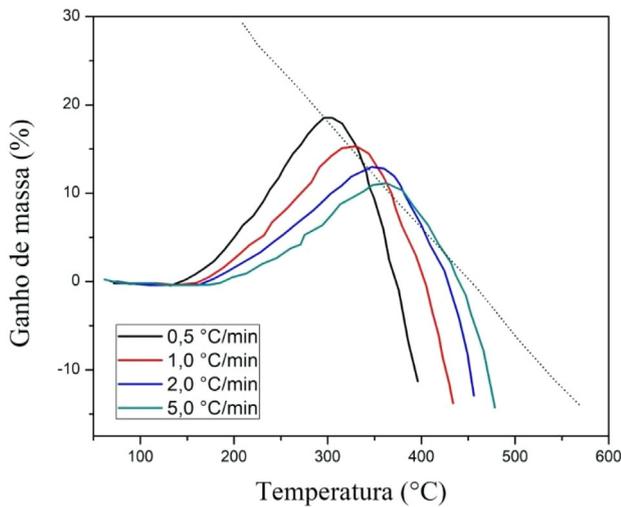
Estudos de análise térmica feitos por Yoon *et al.*<sup>53</sup> indicaram que o aquecimento mais rápido desloca o ganho máximo de massa (Figura 15) e os picos exotérmicos (Figura 16) para as temperaturas mais altas, intensificando a simultaneidade dos processos de absorção e gaseificação. Isso ocorre porque, durante o aquecimento mais rápido, o tempo de permanência em uma temperatura específica é reduzido.



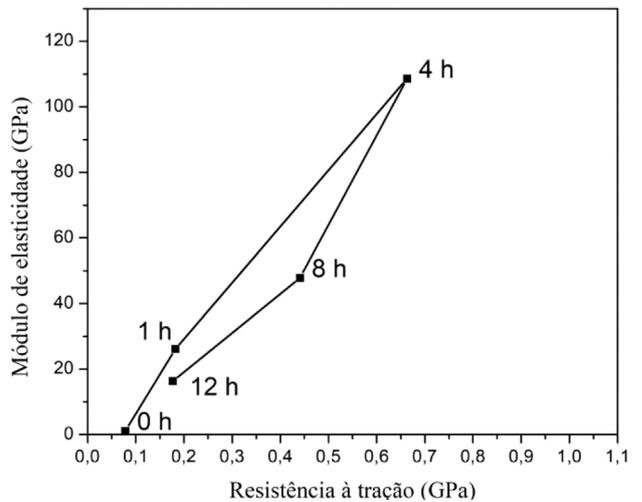
**Figura 14.** Variação da resistência à tração e do módulo de elasticidade de fibras de carbono com diferentes taxas de aquecimento. Adaptado de Yoon *et al.*<sup>53</sup>



**Figura 16.** Deslocamento dos picos exotérmicos nas curvas de DSC de uma fibra de piche mesofásico com a variação da taxa de aquecimento. Adaptado de Yoon *et al.*<sup>53</sup>



**Figura 15.** Deslocamento do ganho máximo de massa nas curvas de TGA de uma fibra de piche mesofásico com a variação da taxa de aquecimento. Adaptado de Yoon *et al.*<sup>53</sup>



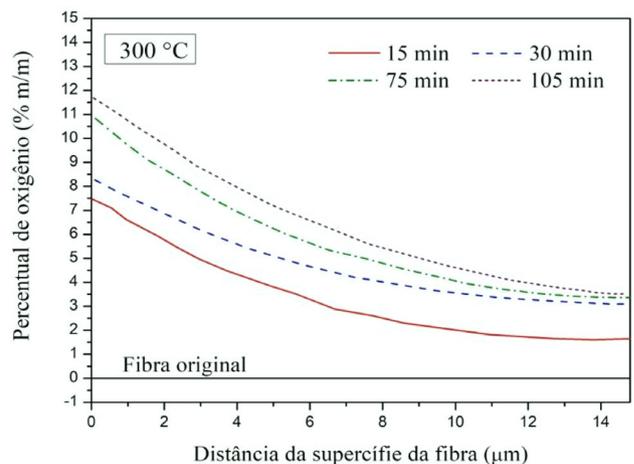
**Figura 17.** Variação do módulo de elasticidade de fibras de carbono de piche mesofásico ao longo do tempo de residência. Adaptado de Lin e Yeo<sup>64</sup>

Como consequência, menores taxas de reação são obtidas, o que força as reações a ocorrerem em temperaturas mais altas (Figura 16). Naturalmente, essa simultaneidade reduz o ganho máximo de massa (Figura 15), uma vez que a disputa entre a gaseificação e a absorção de oxigênio é acentuada.

#### 4.6. Tempo de residência

Para uma dada fibra de piche mesofásico estabilizada com determinada combinação de temperatura e taxa de aquecimento poderá existir um tempo de residência ideal, no qual abaixo dele, as fibras não foram inteiramente estabilizadas e acima dele as fibras começam a se decompor. Esse efeito pode ser demonstrado pela Figura 17, as fibras tratadas com tempos abaixo e acima de quatro horas apresentam resistência à tração e módulo de elasticidade reduzidos.

Contudo, nem toda combinação de taxa e temperatura será capaz de gerar uma distribuição uniforme de oxigênio (Figura 18). Quando são associadas taxas de aquecimento



**Figura 18.** Distribuição de oxigênio ao longo da seção transversal de fibras de piche mesofásico de petróleo aquecidas a 300 °C a uma taxa de 5 °C/min. Adaptado de Mochida *et al.*<sup>60</sup>

acima de 5 °C/min e temperaturas de tratamento maiores do que 300 °C, o aumento do tempo de estabilização tende a intensificar o gradiente de concentração. Desta forma, não será possível obter uma fibra de carbono com propriedades físicas adequadas.

## 5. Considerações Finais

Apesar dos estudos acumulados nas últimas décadas, os processos físico-químicos envolvidos na estabilização ainda não foram completamente compreendidos. Do mesmo modo, não foi detectado na literatura nenhum modelo empírico ou teórico que correlacione mais de dois dos parâmetros de controle da estabilização com as propriedades físicas das fibras de carbono. Com isso, foram encontradas diversas divergências entre as informações apresentadas na literatura, as quais possivelmente poderiam ser esclarecidas se os efeitos combinados dos parâmetros de controle fossem conhecidos.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## Referências Bibliográficas

- Huang, X.; Fabrication and properties of carbon fibers. *Materials* **2009**, *2*, 2369. [Crossref]
- Kil, H. S.; Jang, S. Y.; Ko, S.; Jeon, Y. P.; Kim, H. C.; Joh, H. I.; Lee, S.; Effects of stabilization variables on mechanical properties of isotropic pitch based carbon fibers. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2018**, *58*, 349. [Crossref]
- Farsani, R. E.; Fazaeli, R.; Applications of carbon fibers produced from polyacrylonitrile fibers. *World academy of science, engineering and technology* **2012**, *6*, 836. [Crossref]
- Liu, Y.; Kumar, S.; Recent progress in fabrication, structure, and properties of carbon fibers. *Polymer Reviews* **2012**, *52*, 234. [Crossref]
- Koumoulos, E. P.; Trompeta, A. F.; Santos, R. M.; Martins, M.; Santos, C. M. dos; Iglesias, V.; Böhm, R.; Gong, G.; Chiminelli, A.; Verpoest, I.; Kiekens, P.; Charitidis, C. A.; Research and development in carbon fibers and advanced high-performance composites supply chain in europe: a roadmap for challenges and the industrial uptake. *Journal of Composites Science* **2019**, *3*, 1. [Crossref]
- Bacon, R.; US 2,957,756 **1960**.
- Park, S. J.; Em *Carbon Fibers*; 1a. ed, Springer: Singapore, 2018.
- Sudhin, A.; Remanan, M.; Ajeesh, G.; Jayanarayanan, K.; Comparison of properties of carbon fiber reinforced thermoplastic and thermosetting composites for aerospace applications. *Materials Today: Proceedings* **2020**, *24*, 453. [Crossref]
- Sullivan, R. A.; Automotive carbon fiber: opportunities and challenges. *The Journal of the Minerals* **2006**, *58*, 77. [Crossref]
- Holmes, M.; Global carbon fibre market remains on upward trend. *Reinforced Plastics* **2014**, *58*, 38. [Crossref]
- Alexander, C.; Cercone, L.; Lockwood, J.; Em *Volume 5: Materials Technology; CFD and VIV* ASMEDC: Estoril, Portugal, 2008.
- Composites World. Disponível em: < <https://www.compositesworld.com/articles/supply-and-demand-advanced-fibers> >. Acessado em: 01 setembro 2020.
- Sloan, J.; Carbon fiber suppliers gear up for next-gen growth. *Composites World* **2020**. [Link]
- Das, S.; Warren, J.; West, D.; *Global Carbon Fiber Composites Supply Chain Competitiveness Analysis* Oak Ridge National Laboratory: The University of Tennessee, Knoxville, 2016. [Link]
- Shimano, H.; Ko, S.; Jeon, Y.; Nakabayashi, K.; Miyawaki, J.; Yoon, S.; Shortening stabilization time using pressurized air flow in manufacturing mesophase pitch-based. *Carbon Fiber. Polymers* **2019**, *11*, 1911. [Crossref]
- Xu, Y.; Liu, Y.; Chen, S.; Ni, Y.; Current overview of carbon fiber: toward green sustainable raw materials. *BioResources* **2020**, *15*, 7234. [Link]
- Liu, J.; Chen, X.; Liang, D.; Xie, Q.; Development of pitch-based carbon fibers: a review. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* **2020**, *1*. [Crossref]
- Paulauskas, F. L.; White, T. L.; Sherman, D. M. US 7,534,854 **2009**.
- Ko, S.; Choi, J.; Lee, C.; Jeon, Y. P.; Preparation of petroleum-based mesophase pitch toward cost-competitive high-performance carbon fibers. *Carbon Letters* **2020**, *30*, 35. [Crossref]
- Wang, R.; Zobeiri, H.; Lin, H.; Qu, W.; Bai, X.; Deng, C.; Wang, X.; Anisotropic thermal conductivities and structure in lignin-based microscale carbon fibers. *Carbon* **2019**, *147*, 58. [Crossref]
- Ishida, S.; Watanabe, F.; Kato, I.; Nakamura, T.; Sakai, Y.; Komatsu, M.; Preparation of carbon fiber from isotropic pitch containing mesophase spheres. *Carbon* **1997**, *35*, 1733. [Crossref]
- Kim, J.; Im, U. S.; Lee, B.; Peck, D. H.; Yoon, S. H.; Jung, D. H.; Pitch-based carbon fibers from coal tar or petroleum residue under the same processing condition. *Carbon Letters* **2016**, *19*, 72. [Crossref]
- Ishikawa, T.; Amaoka, K.; Masubuchi, Y.; Yamamoto, T.; Yamanaka, A.; Arai, M.; Takahashi, J.; Overview of automotive structural composites technology developments in Japan. *Composites Science and Technology* **2018**, *155*, 221. [Crossref]
- Edie, D. D.; *Pitch and Mesophase Fibers, Carbon Fibers Filaments and Composites*, 1a. ed., Springer Netherlands: Dordrecht, 1989.
- Yuan, G.; Li, X.; Xiong, X.; Dong, Z.; Westwood, A.; Li, B.; Ye, C.; Ma, G.; Cui, Z.; Cong, Y.; Zhang, J.; Li, Y.; A comprehensive study on the oxidative stabilization of mesophase pitch-based tape-shaped thick fibers with oxygen. *Carbon* **2017**, *115*, 59. [Crossref]
- Chung, D. D. L.; *Carbon Fiber Composites*, 1a. ed., Butterworth-Heinemann: Boston, 1994.

27. Ladani, R. B.; Wu, S.; Kinloch, A. J.; Ghorbani, K.; Zhang, J.; Mouritz, A. P.; Wang, C. H.; Improving the toughness and electrical conductivity of epoxy nanocomposites by using aligned carbon nanofibres. *Composites Science and Technology* **2015**, *117*, 146. [[Crossref](#)]
28. Goncharov, K.; Panin, Y.; Balykin, M.; Khmel'nitsky, A.; *46th International Conference on Environmental Systems*, Vienna, Austria, 2016. [[Link](#)]
29. Zweben, C.; Advances in composite materials for thermal management in electronic packaging. *The Journal of The Minerals* **1998**, *50*, 47. [[Crossref](#)]
30. Lee, J.; Liu, Y.; Liu, Y.; Park, S.-J.; Park, M.; Kim, H. Y.; Ultrahigh electromagnetic interference shielding performance of lightweight, flexible, and highly conductive copper-clad carbon fiber nonwoven fabrics. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5*, 7853. [[Crossref](#)]
31. Yamada, K.; Nagano, H.; Kobayashi, Y.; Totani, T.; *44th International Conference on Environmental Systems*, Tucson, EUA 2014. [[Link](#)]
32. Neo, C. P.; Varadan, V. K.; Optimization of Carbon Fiber Composite for Microwave Absorber. *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility* **2004**, *46*, 102. [[Crossref](#)]
33. Matsumoto, T.; Mesophase pitch and its carbon fibers. *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 1553. [[Crossref](#)]
34. de Castro, L. D.; Dutra, C. H. M. de C.; de Castro, A. T.; Pereira, F. F.; Pereira, M. H. G.; de Souza, W. F.; WO 2016/019443 A1 **2016**.
35. Pereira, M. H. G.; de Castro, L.; Michel, R.; Investigating Molecular Masses Formed during the Heat Treatment of Petroleum Pitches by Mass Spectrometry. *Chemistry & Chemical Technology* **2013**, *7*, 131. [[Crossref](#)]
36. Castro, L. D. de; Anisotropy and mesophase formation towards carbon fibre production from coal tar and petroleum pitches: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, *17*, 1096. [[Crossref](#)]
37. Dance, I. G.; Fisher, K. J.; Willett, G. D.; Wilson, M. A.; Buckminsterfullerene and liquid-crystal mesophase. *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 8425. [[Crossref](#)].
38. Torregrosa-Rodríguez, P.; Martínez-Escandell, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Marsh, H.; de Salazar, C. G.; Palazon, E. R.; Pyrolysis of petroleum residues II. Chemistry of pyrolysis. *Carbon* **2000**, *38*, 535. [[Crossref](#)]
39. Brooks, J. D.; Taylor, G. H.; The formation of graphitizing carbons from the liquid phase. *Carbon* **1965**, *3*, 185. [[Crossref](#)]
40. Chen, L.; Fei, Y.; Fan, X.; Jiang, Z.; Coalescence of mesophase spheres and microstructure of graphitic carbon revealed by scanning electron microscopy. *Journal of Materials Science* **2017**, *52*, 12663. [[Crossref](#)]
41. Mochida, I.; Korai, Y.; Ku, C.-H.; Watanabe, F.; Sakai, Y.; Chemistry of synthesis, structure, preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch. *Carbon* **2000**, *38*, 305. [[Crossref](#)]
42. Bagheri, S. R.; Gray, M. R.; Shaw, J. M.; McCaffrey, W. C.; In situ observation of mesophase formation and coalescence in catalytic hydroconversion of vacuum residue using a stirred hotstage reactor. *Energy Fuels* **2012**, *26*, 3167. [[Crossref](#)]
43. Donnet, J. B.; Reboouillat, S.; Wang, T. K.; Peng, J. C. M.; *Carbon Fibers* New York, Basel, Hong Kong, 1998.
44. Greinke, A.; Singer, L. S.; Constitution of coexisting phases in mesophase pitch during heat treatment: mechanism of mesophase formation. *Carbon* **1988**, *26*, 665. [[Crossref](#)]
45. Greinke, A.; *Em Chemistry and physics of carbon*; 1a. ed, Marcel Dekker: New York, Basel, Hong Kong, 1994.
46. tani, S.; Mechanism of the carbonization of MP carbon fiber at the low temperature range. *Carbon* **1967**, *5*, 219. [[Crossref](#)]
47. Fitzer, E.; Frohs, W.; Heine, M.; Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibres and structural characterization of the resulting carbon fibres. *Carbon* **1986**, *24*, 387. [[Crossref](#)]
48. Lu, S.; Blanco, C.; Rand, B.; Large diameter carbon fibres from mesophase pitch. *Carbon* **2002**, *40*, 2109. [[Crossref](#)]
49. Edie, D. D.; The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers. *Carbon* **1998**, *36*, 345. [[Crossref](#)]
50. Naskar, A. K.; Hunt, M. A.; Saito, T.; US 0084455A1 **2015**.
51. White, J. R.; *Fibre Reinforcements for Composite Materials*, 1a. ed., Wiley: Amsterdam 1990.
52. Matsumoto, T.; Mochida, I.; Oxygen distribution in oxidatively stabilized mesophase pitch fiber. *Carbon* **1993**, *31*, 143. [[Crossref](#)]
53. Yoon, S. H.; Korai, Y.; Mochida, I.; Assessment and optimization of the stabilization process of mesophase pitch fibers by thermal analyses. *Carbon* **1994**, *32*, 281. [[Crossref](#)]
54. Kowbel, W.; Wapner, P. G.; Wright, M. A.; A study of the oxidation of mesophase. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1988**, *49*, 1279. [[Crossref](#)]
55. Lavin, J. G.; Chemical reactions in the stabilization of mesophase pitch-based carbon fiber. *Carbon* **1992**, *30*, 351. [[Crossref](#)]
56. Senda, T.; Yamada, Y.; Morimoto, M.; Nono, N.; Sogabe, T.; Kubo, S.; Sato, S.; Analyses of oxidation process for isotropic pitch-based carbon fibers using model compounds. *Carbon* **2019**, *142*, 311. [[Crossref](#)]
57. Yue, Z.; Liu, C.; Vakili, A.; Solvated mesophase pitch-based carbon fibers: thermal-oxidative stabilization of the spun fiber. *Journal of Materials Science* **2017**, *52*, 8176. [[Crossref](#)]
58. Miura, K.; Nakagawa, H.; Hashimoto, K.; Examination of the oxidative stabilization reaction of the pitch-based carbon fiber through continuous measurement of oxygen chemisorption and gas formation rate. *Carbon* **1995**, *33*, 275. [[Crossref](#)]
59. Lü, Y. G.; Wu, D.; Zha, Q. F.; Liü, L.; Yang, C. L.; Skin-core structure in mesophase pitch-based carbon fibers: causes and prevention. *Carbon* **1998**, *36*, 1719. [[Crossref](#)]
60. Mochida, I.; Toshima, H.; Korai, Y.; Hino, T.; Oxygen distribution in the mesophase pitch fibre after oxidative stabilization. *Journal of Materials Science* **1989**, *24*, 389. [[Crossref](#)]
61. Mochida, I.; Zeng, S. M.; Korai, Y.; Toshima, H.; The introduction of a skin-core structure in mesophase pitch fibers by oxidative stabilization. *Carbon* **1990**, *28*, 193. [[Crossref](#)]
62. Singers, L. S.; Mitchell, S.; Diffusion of oxygen into pitch. *Carbon* **1996**, *35*, 599. [[Crossref](#)]
63. Blanco, C.; Lu, S.; Appleyard, S. P.; Rand, B.; The stabilization of carbon fibers studied by micro-thermal analysis. *Carbon* **2003**, *41*, 165. [[Crossref](#)]

64. Lim, T. H.; Yeo, S. Y.; Investigation of the degradation of pitch-based carbon fibers properties upon insufficient or excess thermal treatment. *Scientific Reports* **2017**, *7*, 4733. [[Crossref](#)]
65. Liu, C.; *Dissertação de Mestrado*, University of Tennessee, 2010. [[Link](#)]
66. Lewis, I. C.; McHenry, E. R.; Singer, S.; BP Corp North America Inc US4032430A **1976**.
67. Park, Y. D.; Mochida, I.; Matsumoto, T.; Extractive stabilization of mesophase pitch fiber. *Carbon* **1988**, *26*, 375. [[Crossref](#)]
68. Yonemoto, T.; Murakawa, J.; Masanori, W.; Tadaki, T.; Effect of NO<sub>x</sub> addition on oxidative stabilization process of pitch-based carbon fiber. *Carbon* **1996**, *34*, 1163. [[Crossref](#)]
69. Yonemoto, T.; Nitta, H.; Tadaki, T.; Modelling and simulation of the oxidative stabilization process of pitch-based carbon fiber. *TANSO* **1992**, *1992*, 365. [[Crossref](#)]
70. Tzeng, S. S.; Pan, J. H.; Oxidative stabilization of petroleum pitch at high pressure and its effects on the microstructure and carbon yield after carbonization/graphitization. *Materials Chemistry and Physics* **2002**, *74*, 214. [[Crossref](#)]
71. Yuan, G.; Xuanke, L.; Westwood, A.; Dong, Z.; Rand, B.; Cui, Z.; Cong, Y.; Zhang, J.; Li, Y.; Zhang, Z.; Wang, J.; The structure and properties of ribbon-shaped carbon fibers with high orientation. *Carbon* **2014**, *68*, 426. [[Crossref](#)]
72. Matsumoto, T.; Mochida, I.; A structural study on oxidative stabilization of mesophase pitch fibers derived from coaltar. *Carbon* **1992**, *30*, 1041. [[Crossref](#)]
73. Mochida, I.; Ling, L.; Korai, Y.; Some factors for the high performances of mesophase pitch based carbon fibre. *Journal of Materials Science* 1994, *29*, 3050. [[Crossref](#)]