

CARACTERIZAÇÃO DO ALCATRÃO E PICHE DA USIMINAS⁽¹⁾**Fábio S. da Silva Araújo⁽²⁾****Rubén Antonio Solé⁽²⁾****Paulo Avelino Rangel⁽³⁾****RESUMO**

Objetivando a melhoria de qualidade do piche produzido pela USIMINAS, foi feito um estudo de caracterização do alcatrão através de diversos métodos de análises, dentre os quais podem-se destacar a cromatografia e termogravimetria. Para o piche são descritas suas propriedades principais, e como elas influenciam na utilização industrial deste produto.

-
- (1) - Contribuição Técnica a ser Apresentada no I Encontro de Carboquímica; ABM-COQUIM, 15-17 Agosto/88 - Vitória - ES.
 - (2) - Membro da ABM. Engenheiro Químico da Unidade de Pesquisa do Gusa do Centro de Pesquisas da USIMINAS; Ipatinga - MG.
 - (3) - Membro da ABM. Técnico Químico da Unidade de Pesquisa do Gusa do Centro de Pesquisas da USIMINAS; Ipatinga - MG.

1. INTRODUÇÃO

O piche, indiscutivelmente, é o principal produto obtido pelo processamento do alcatrão, representando, na USIMINAS, cerca de 45% da tonelagem de produtos carboquímicos.

Visto a grande importância dessa matéria-prima no mercado destes produtos e o lugar de destaque que a USIMINAS ocupa entre os produtores no cenário nacional, os esforços no sentido do aprimoramento do controle de qualidade e de obtenção de um produto que atenda às especificações mais exigentes, têm sido uma constante na empresa, envolvendo todos os setores ligados à área carboquímica.

Imbuído desse espírito, o Centro de Pesquisas da USIMINAS vem desenvolvendo vários estudos de melhoria de processos e produção, buscando-se para isto, nos ensaios de caracterização do alcatrão e do piche realizados em seus laboratórios.

A importância destes ensaios, que determinam as propriedades físico-químicas destas substâncias, é o objeto de discussão do presente trabalho.

2. PROPRIEDADES DO ALCATRÃO

O alcatrão da USIMINAS é obtido pela conversão a alta temperatura dos produtos primários da pirólise do carvão, durante o processo de coqueificação. Estes produtos primários são relativamente ricos em hidrogênio e compreendem compostos naftênicos e alifáticos com teores substanciais de nitrogênio, oxigênio e compostos de enxofre. A conversão é basicamente um processo de eliminação, onde CO_2 , H_2O , H_2S , CH_4 e H_2 são liberados em processos de fechamento de anel.

Para a avaliação do alcatrão são realizados, entre outras, as seguintes determinações:

Viscosidade

A viscosidade está relacionada com a composição do alcatrão, já que este pode ser considerado como uma solução de piche em óleos de alcatrão, podendo-se dizer ser a viscosidade uma medida da sua variabilidade.

Teor de H_2O

A água é prejudicial ao processamento do alcatrão porque pro-

voca variações de pressão no sistema quando ele é aquecido nos fornos, pela sua vaporização nas tubulações.

Teor de Cloro

Faz-se a análise do teor de cloro para se determinar a quantidade de barrilha (Na_2CO_3) necessária para neutralizá-lo, visto ele ser corrosivo.

Acidez e teor de Naftaleno

A acidez do naftaleno deve ser a mais baixa possível afim de garantir a pureza do naftaleno. Uma acidez muito alta impede que as metas de pureza do produto sejam atingidas.

Faixa de Destilação

O ensaio de destilação serve para verificar qual a distribuição das diversas frações no alcatrão. Como o processo de obtenção dos derivados do alcatrão se faz principalmente por destilação, este ensaio dá o panorama geral dos rendimentos dos diversos produtos. Além destes são determinados o material insolúvel em tolueno, (MIT), material insolúvel em quinolina (MIQ) e o teor de cinza que serão abordados quando da descrição das propriedades do piche.

3. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

O ensaio cromatográfico realizado com o alcatrão é a análise cromatográfica gasosa. Para a aplicação desta técnica foi necessária a remoção dos compostos mais pesados, que poderiam comprometer a coluna. Por isto, pretende-se no futuro aplicar a cromatografia líquida, que não possui este tipo de restrição.

Inicialmente precipitou-se os asfaltenos do alcatrão com n-hexano, sendo feito paralelamente um padrão com 10% de naftaleno, 0,5% de fenol e 89,5% de n-hexano. Utilizou-se uma coluna capilar de 25m de comprimento e 0,22mm de diâmetro.

Com o objetivo deste primeiro ensaio era o domínio da técnica, os dados obtidos (figura 1) foram apenas qualitativos, sendo detectada a presença de fenóis, indeno, cumarona, naftaleno e 1 - metilnaftaleno e 2 - metilnaftaleno.

4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A termogravimetria é uma técnica de análise baseada na curva de mudança de peso da amostra em função da temperatura. A amostra é continuamente pesada e aquecida a uma taxa constante e tem-se a opção de se controlar a atmosfera a que ela está submetida. Dentre as várias aplicações da termogravimetria pode-se destacar:

- . determinação de misturas complexas;
- . determinação de pureza de reagentes;
- . estudo do comportamento de materiais e várias temperaturas e atmosferas;
- . estudo de reações.

A análise termogravimétrica preliminar do alcatrão (figura 2) teve como objetivo estudar as suas frações pela comparação da perda de massa a várias temperaturas, simulando a destilação. A temperatura foi variada de 75°C a 800°C a uma taxa de 2°C/min, (tabela I).

TABELA I - Análise termogravimétrica do alcatrão da USIMINAS

TEMPERATURA (°C)	% PERDA DO ALCATRÃO	% VARIAÇÃO
75	0,6	0,6
100	2,3	1,7
125	5,9	3,6
150	10,6	4,7
200	20,9	10,3
250	32,7	11,8
300	47,3	14,6
350	60,3	13,0
400	68,8	8,5
450	74,2	5,4
500	76,8	2,6
525	77,2	0,4
550	77,3	0,1
Resíduo 800°C	13,9	-

5. PROPRIEDADES DO PICHE

O piche é uma mistura complexa de várias substâncias, de caráter altamente aromático e obtido como resíduo da destilação do alcatrão. Dada a sua complexidade costuma-se estudá-lo por meio de ensaios que permitem avaliar o seu comportamento durante sua utilização. Para a avaliação do piche, utilizado na fabricação de eletro -

dos, estes ensaios consistem basicamente na determinação de:

- . ponto de amolecimento;
- Teor de insolúveis
 - . material insolúvel em quinolina;
 - . material insolúvel em benzeno;
 - . material insolúvel em éter de petróleo;
 - . carbono fixo;
 - . teor de cinza;
 - . densidade;
 - . umidade;
 - . destilação.

A principal utilização do piche é como ligante na fabricação de eletrodos para a indústria de alumínio. Para este uso, o piche deve ter alta estabilidade térmica, alto valor de coqueamento e propriedades ligantes adequadas. Cada um dos ensaios citados está relacionado com as propriedades desejadas.

Ponto de Amolecimento

O ponto de amolecimento é uma propriedade de fácil medição, e reflete o grau de tratamento sofrido pelo piche. Quanto mais severo for o tratamento, mais elevado será o ponto de amolecimento. Além disso, com maior ponto de amolecimento haverá menor consumo de eletrodo e maior valor de coqueamento.

Teor de Insolúveis

A maneira clássica de se estudar o piche consiste em dividi-lo em várias frações de acordo com sua solubilidade em vários tipos de solventes. São utilizados principalmente benzeno, tolueno, quinolina e éter de petróleo. Utilizando estes solventes, o piche pode ser dividido em:

- . Resina α - material insolúvel em quinolina
- . Resina β - material insolúvel em benzeno menos material insolúvel em quinolina
- . Resina γ - material insolúvel em éter menos material insolúvel em benzeno.

Material Insolúvel em quinolina (MIQ)

O material insolúvel em quinolina pode ser dividido em 3 tipos:

- . resina α primária
- . resina α secundária
- . material carregado.

A resina α primária é constituída por esferas de 0,2 a 1,0um de diâmetro, que se fundem formando aglomerados. A estrutura carbônica deste material é grafitica e forma camadas concêntricas paralelas à superfície. Análises de difração de raios X mostram que o material é formado principalmente por carbono (92,91%), hidrogênio (1,96%), nitrogênio (0,98) e 2,13% de cinza, devido provavelmente a contaminação. A razão C/H é de 3,98 e este tipo de MIQ possui um peso molecular em torno de 5000 com um valor de coqueamento da ordem de 95%.

A resina α primária é formada durante o processo de coqueificação devido ao craqueamento dos vapores de alcatrão, ao passagem através da camada de coque quente, ao longo das paredes de aquecimento e pela zona livre dos fornos. A resina α primária é independente do tratamento sofrido pelo alcatrão durante o processo de fabricação de piche.

A resina α secundária, também conhecida como mesofase, se origina durante o tratamento sofrido pelo piche, quando este é submetido por longos períodos de tempo a temperaturas superiores a 350°C. Estas partículas possuem razão C/H em torno de 2 e aparecem como corpos anisotrópicos quando observados sob luz polarizada ao microscópio. O seu tamanho varia de menos de 1um a mais de 30um.

O material carregado se origina principalmente durante as operações de enforamento, podendo também aparecer durante o processo de coqueificação. Durante o carregamento, os finos de carvão podem ser arrastados pelo gás e se incorporarem ao alcatrão. Este tipo de material também é insolúvel em quinolina e é o principal responsável pelo teor de cinzas no piche.

Acredita-se que a principal função da resina α primária seja a de agir como ligante além de se comportar parcialmente como recheio, penetrando entre os poros de coque de petróleo no processo de fabricação do eletrodo, sendo por isso responsável pela resistência mecânica do recheio.

A mesofase não possui um caráter aromático tão forte quanto a resina α primária, não sendo tão estável quanto esta. Assim, a mesofase afeta negativamente as propriedades de resistência do eletro

do.

Material Insolúvel em Benzeno

O material insolúvel em benzeno juntamente com o material insolúvel em quinolina determina a resina β , que é definida como a diferença entre os dois.

É responsável pela baixa resistência elétrica do anodo, além de influenciar outras propriedades.

Material Insolúvel em Éter de Petróleo

O material insolúvel em éter de petróleo menos o material insolúvel em benzeno determina a resina γ . É dividida em 3 subfrações, de acordo com seus padrões cromatográficos.

- 1 - Subfrações de mais baixo volume de retenção (até pireno)
- 2 - Subfração cujo volume de retenção está entre o pireno e o coroneno
- 3 - Subfração de mais alto volume de retenção (acima do coroneno).

A resina γ é responsável pela fluidez do piche.

Carbono Fixo

O carbono fixo é o resíduo do piche após o cozimento. Um alto teor de carbono fixo leva a uma alta densidade do eletrodo, alta resistência mecânica e baixa resistência elétrica, além de menor porosidade e a conseqüente redução de consumo de anodo. A característica ligante do piche repousa no seu carbono fixo.

Teor de Cinza

Como toda impureza, a cinza deve ser a menor possível. O controle do teor de cinza pode ser feito através da retirada das partículas sólidas carregadas no alcatrão, ou do impedimento que estas partículas se juntem ao alcatrão.

Densidade

A densidade é um espelho do grau de aromaticidade do piche. Quanto maior a densidade, mais aromático é o piche. Deste modo é desejável a maior densidade possível.

Teor de Umidade

A umidade causa problemas operacionais na fabricação do eletrodo, seu controle sendo mais importante no caso do piche floclula-

do, já que durante a sua conformação ele entra em contato direto com a água para resfriamento.

Destilação

Além de servir como parâmetro de controle no processo de fabricação do piche, a faixa de destilação é um fator importante na manufatura de eletrodos. Neste caso, o destilado abaixo de 360°C deve ser o menor possível, afim de garantir uma boa qualidade dos eletrodos.

6. CARACTERIZAÇÃO DO PICHE DA USIMINAS

Para a caracterização do piche da USIMINAS são feitas análises dos resultados fornecidos pelos seguintes ensaios:

- . destilação do alcatrão;
- . polimerização do piche;
- . ensaios de caracterização do piche;
- . análise cromatográfica do alcatrão e piche;
- . análise termogravimétrica do alcatrão e piche;
- . teor de mesofase;
- . diâmetro médio das esferas de mesofase;
- . distribuição do tamanho da mesofase.

Para estudos de melhoria de processo e produto está prevista a realização de ensaios de destilação em escala de laboratório para a obtenção do piche mole. A partir deste piche serão feitos testes de polimerização em laboratório, onde serão avaliadas a influência tanto das condições operacionais quanto da matéria-prima no piche final obtido. A realização dos ensaios de destilação e polimerização em laboratório permite controlar melhor as variáveis, o que não se pode fazer facilmente na área operacional, permitindo que se chegue a conclusões mais rápidas e mais seguras.

Paralelamente, estão sendo desenvolvidos pela equipe de petrografia, métodos de caracterização da mesofase, tendo como requisito uma resposta rápida. Estes métodos são baseados nos padronizados pela Bitamac Limited, da Inglaterra.

7. CONCLUSÕES

Para manter a competitividade do piche da USIMINAS no mercado, é necessário um profundo conhecimento das suas propriedades e da matéria-prima da qual se origina: o alcatrão. Este conhecimento é fundamental para a melhoria do seu processo de fabricação e da qualidade final do produto, já que os parâmetros operacionais têm influência direta sobre a sua performance durante o seu uso, principalmente no caso da fabricação de eletrodos. Além disso, poderão ser diminuídos os custos de produção, com a otimização de vários estágios do processo, o que vem sendo objeto de estudos em desenvolvimento no Centro de Pesquisas da USIMINAS.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - THE BRITISH CARBONIZATION RESEARCH ASSOCIATION - Quinoline Insoluble in Coke Oven Tar, and the Effect of Carbonization Conditions. August 1982.
- 2 - GEMMEKE, W. et COLLING - The Characteristics of Binder Pitches, Recent Results About the Behavior of the Insoluble Matter. February 1974.
- 3 - REMOVACER, GEORGE, R. - The Influence of Solid Particles in Pitch on the Preparation and Baking of the Carbon Blockes.
- 4 - MOTTA, José Landes - Apresentação do Método de Destilação Fracionada do Piche. Setembro, 85.
- 5 - MATUSIAR, N. I. et KRYSIN, V.P. - Group Constitution of Hard Pitches and its Influence on the Yield of Coke Residue and the Carbonizing Behaviour of The Piche. Coke and Chemistry, USSR No. 6, 1971.
- 6 - LOWRY, H.H. - Chemistry of Coal Utilization. John Wiley & Sons, 1963.





