

USO DO PICHE COMO BASE PARA TINTA⁽¹⁾

Rubén Antonio Solé⁽²⁾
Yelvo Irai A. Silva⁽²⁾
Paulo Avelino Rangel⁽³⁾

R E S U M O

As características impermeabilizantes do piche possibilitam sua utilização como revestimento básico para prevenção de corrosão, ficando seu emprego limitado às suas propriedades plásticas.

Objetivando viabilizar a obtenção de produtos para revestimento a base de piche, e com características semelhantes às tintas, foi desenvolvido, no Centro de Pesquisas, processo de tratamento desta matéria-prima com produto carboquímico.

A metodologia desenvolvida e os resultados alcançados mostram do ser possível a obtenção de produto de grande aplicação são objeto de descrição do presente trabalho.

-
- (1) - Contribuição Técnica a ser Apresentada no I Encontro de Carboquímica, ABM-COQUIM, 15 a 17 de agosto de 1988; 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 da Unidade de Pesquisa do Gusa do Centro de Pesquisas da USIMINAS; Ipatinga-MG.

1. INTRODUÇÃO

A instabilidade ocasional apresentada pelo mercado do piche conduz à dificuldades operacionais na planta carboquímica no que se refere à destinação do piche produzido e não colocado no mercado.

Responsável por cerca de um terço do mercado produtor do país, a USIMINAS tem procurado minimizar essas dificuldades não só através de esforços no sentido de produzir um piche de alta qualidade, como também pelo estudo de soluções alternativas para seu emprego em aplicações dentro da própria Usina.

Como uma das possibilidades foi estudado o desenvolvimento de tinta betuminosa, aproveitando as características impermeabilizantes do piche, para ser usada como revestimento básico de tubulações, na prevenção de corrosão.

Os testes foram conduzidos nos laboratórios do Centro de Pesquisas da USIMINAS, conseguindo-se obter um polímero com propriedades compatíveis ao seu uso como revestimento para estruturas metálicas e tubulações subterrâneas.

2. CONCEITOS BÁSICOS SOBRE TINTAS

A uma composição líquida ou pastosa que, aplicada sobre uma superfície, forma uma película sólida, aderente e elástica após um determinado espaço de tempo, dá-se o nome de tinta. Ela é composta basicamente de uma parte volátil, os solventes, e de uma parte sólida, constituída dos componentes residuais após a perda ou evaporação dos solventes⁽¹⁾.

Assim, quanto à sua composição ela basicamente tem os seguintes componentes:

- veículo (ou aglutinante) que é o principal responsável pela formação da película;
- solventes, que fornecem às tintas condições de aplicabilidade, alterando suas propriedades físico-químicas;
- pigmentos, que, além de fornecerem cores às películas, conferem-lhes propriedades anticorrosivas, impermeabilizantes, etc;
- aditivos, ou cargas, de cujo uso criterioso e correto dependem os detalhes da boa ou má qualidade de uma tinta.

As tintas possuem mais de uma classificação podendo ser agrupadas segundo sua aplicação, quanto à formação da película, quanto às matérias-primas que lhe deram origem etc.

3. CARACTERÍSTICAS DA TINTA DESENVOLVIDA

- Tipo

Como a tinta foi desenvolvida para ser aplicada como revestimento básico de tubulações e estruturas o produto obtido a base de piche apresenta características semelhantes às tintas primárias.

- Veículo

O fato do piche não possuir características necessárias às tintas faz com que a ele tenha que ser adicionado um veículo a fim de que seja formada a película.

Entre os veículos possíveis, encontrados na Usina, aqueles à base de resinas fenólicas conferem-lhe características tais como:

- plasticidade,
- aderência,
- resistência térmica e química,
- secagem rápida, após aplicação etc,

motivo pelo qual foram usados.

- Solventes

Os piches derivados do alcatrão originam películas mais resistentes às atmosferas industriais que os similares derivados do petróleo, porém com o inconveniente de só serem solúveis nos hidrocarbonetos aromáticos. Como existe disponibilidade de xilol na Usina ele foi empregado para regular a viscosidade da tinta.

- Pigmentos e Aditivos

Não foi estudada a modificação da pigmentação do piche (cor preta ou marrom) nem a adição de aditivos.

4. EQUIPAMENTO UTILIZADO

O equipamento utilizado para realização dos ensaios foi um reator descontínuo fabricado pela Unidade de Instrumentação do Centro de Pesquisas com 10 litros de capacidade. Este reator (figura 1) é aquecido através de banho de óleo e resistência elétrica, controlada por reostato, podendo atingir, internamente, temperaturas da ordem de 200°C.

Provido de agitador de paletas acoplado a motor de torque variável; possui sistema de liberação de gases na parte superior e termopares indicadores de temperatura nas partes superior e inferior.

5. MATERIA-PRIMA

Piche de Alcatrão de Carvão

Na destilação fracionada do alcatrão, obtido do carvão mineral, são retiradas cinco frações básicas restando na retorta o piche, cuja viscosidade varia em função das condições de destilação das frações finais.

Nesse processo, como aspecto importante relacionado à qualidade do produto, tem-se que os diversos compostos polinucleares, presentes no piche, variam amplamente seu grau de aromaticidade e, como consequência, sua estabilidade química, o que ocasiona variações na sua reatividade. Estas estruturas são responsáveis pelo aumento da viscosidade e do ponto de amolecimento do piche.

Por destilação fracionada o piche apresenta três frações⁽²⁾ α , β e γ (fig. 2), com características próprias, sendo que as frações β e γ podem ser refracionadas.

A fração α , que é insolúvel em quinolina, pode ser a primária, formada durante o processo de coqueificação e independente do tratamento sofrido pelo alcatrão para fabricação do piche, e a secundária, também conhecida como mesofase, que se origina durante o tratamento sofrido pelo alcatrão.

A fração β é definida como sendo a diferença entre o material insolúvel em benzeno e aquele insolúvel em quinolina, enquanto que a fração γ é obtida pela diferença entre o material insolúvel em é-

ter de petróleo e insolúvel em benzeno.

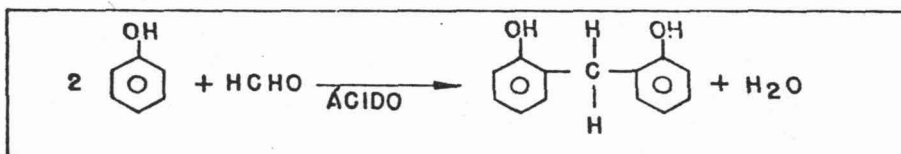
Essas características do piche são importantes para a escolha do solvente a ser usado na fabricação de tinta, o qual deve ter uma característica fortemente aromática.

Por disponibilidade quando da execução dos ensaios o piche usado foi o de ponto de amolecimento 95°C, (tabela I).

Resina Fenólica

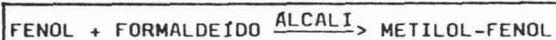
Dentro da designação "resinas fenólicas" estão os polímeros sintéticos termofixos, isto é, cuja plasticidade não aumenta com a temperatura e que sob o efeito do calor tornam-se pastosos solidificando-se, num processo irreversível. São obtidos pela condensação do fenol ou, quando ocorre a substituição de grupos fenólicos por aldeídos como o formaldeído, do acetaldeído.

Da reação entre o fenol e o aldeído podem-se obter dois tipos de compostos, dependendo dessa reação ocorrer em presença de catalizador ácido ou alcalino. Com catalizador ácido obtém-se primeiramente uma resina termoplástica, solúvel em álcool e insolúvel em óleos. A reação que se processa é:



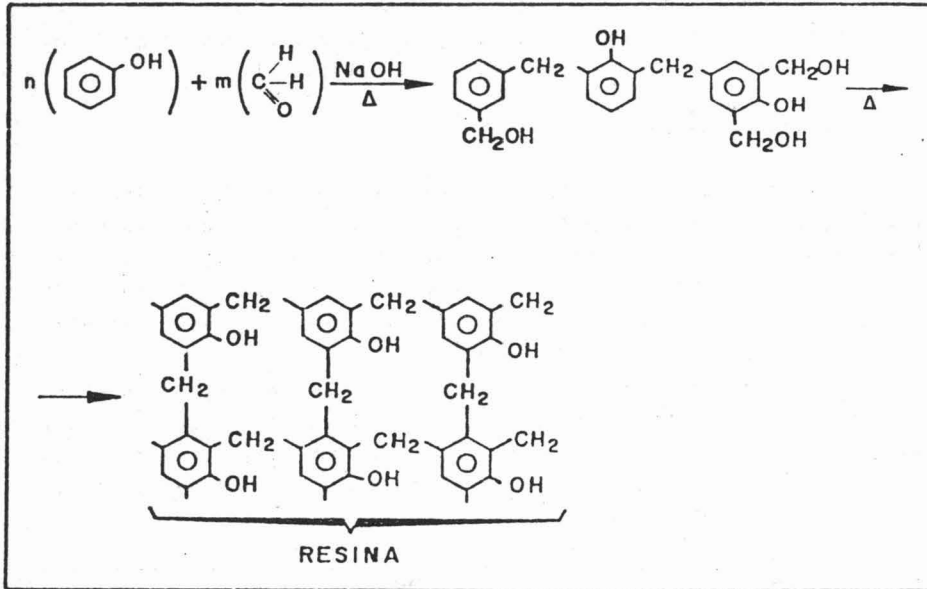
Os catalizadores ácidos podem ser: o ácido oxálico, sulfúrico ou clorídrico.

Quando o fenol e o aldeído são aquecidos em presença de catalizadores alcalinos como o hidróxido de sódio, óxido de zinco ou amônia resulta uma macromolécula termoendurecida denominada resina de estágio simples:



Em seguida por condensação. formam-se longas cadeias químicas ligadas por pontes de metileno.

O processo global é representado pela equação:



Durante os dois tipos de reação é observada a relação F/A, ou seja, a relação molecular, entre fenol e aldeído menor e maior que 1, respectivamente para o primeiro e segundo tipo de condensação.

Alguns dos Principais Tipos de Resinas Fenólicas

Resinas fenólicas solúveis em óleo - São as chamadas resinas fenólicas puras, onde os principais tipos de compostos fenólicos usados na sua fabricação são o p-fenil-fenol e o p-cidoexil fenol.

Resinas fenólicas por dispersão - São aquelas preparadas pelo aquecimento de polímeros fenólicos e óleos secativos na presença de um agente dispersante.

6. FABRICAÇÃO DA TINTA

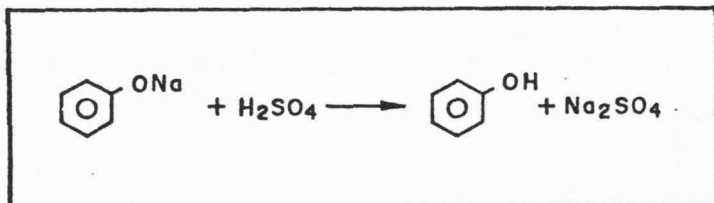
Para a obtenção da resina fenólica que foi usada nos ensaios, no presente caso a resina fenólica de estágio simples, foi necessária a obtenção do fenol a partir do fenolato de sódio, na época, disponível na Usina.

- Decomposição do Fenolato de Sódio

A decomposição do fenolato de sódio foi conseguida através de dois processos efetuados em escala de bancada.

Decomposição com Ácido Sulfúrico

Obtida através da reação do fenolato de sódio com ácido sulfúrico 98% , figura 3, baseada na reação:



apresentou rendimento de 80% com perdas na purificação da ordem de 4%.

Na destilação do fenol bruto obteve-se uma fração com 11% de fenol, tendo o meta cresol ficado em 24% e o orto cresol em 7%.

Tratamento com Gás de Alto-Forno (BFG)

Processo já usado industrialmente em país como o Japão a decomposição do fenolato de sódio com BFG é efetuada em três etapas:

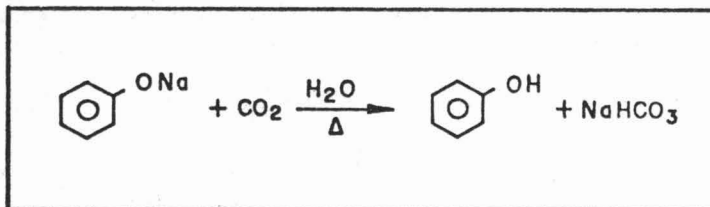
a) refino com benzol cru (CB), que consiste em se borbulhar ar na mistura fenolato e benzol cru para a retirada dos óleos neutros e do naftaleno;

b) tratamento com BFG, que consiste na passagem do gás de alto-forno pelo fenolato refinado obtido na etapa anterior com a final

lidade de obtenção do carbonato de sódio;

c) tratamento com ácido sulfúrico 96%, para complementar a retirada do sódio via obtenção do sulfato de sódio.

A reação que se processa é:



O fenol obtido apresentou a composição indicada na tabela II, com rendimento em 82% e perdas da ordem de 3%.

TABELA II - Composição do fenol obtido por tratamento com BFG

ETAPA DO PROCESSO	FENOL (%)	ORTO CRESOL (%)	PARA + META CRESOL (%)	NAFTALENO (%)
Tratamento c/ CB	0,4	0,4	1,2	0,3
Tratamento c/ BFG	10,5	4,3	35,8	8,3
Tratamento c/ ácido sulfúrico	11,9	4,9	41,1	8,8

- Metodologia de Obtenção da Tinta

O processo de preparação da tinta pode ser descrito basicamente como a mistura de fenol, formaldeído, catalizador (NaOH) e piche sob condições de aquecimento controlado (fig.4). Dessa forma a resina fenólica usada como veículo foi obtida dentro do reator juntamente com o piche, com a consequente economia de tempo.

Visto não haver mais produção normal de fenolato de sódio, es-tudou-se a utilização do óleo desinfetante como fonte de fenol, (tabela III).

O óleo desinfetante foi submetido a teste de destilação para verificação de existência de diferença de composição entre as frações. Como não se constatasse diferença significativa entre as duas frações obtidas decidiu-se pela utilização do óleo desinfetante bruto

to para fabricação da tinta.

TABELA III - Composição média do óleo desinfetante

FENOL (%)	ORTO CRESOL (%)	PARA + META CRESOL (%)	NAFTELENO (%)
7,4	3,3	6,5	15,5

A resina obtida é do tipo resol ou primeiro estágio, fusível, termoplástica e solúvel. Por aquecimento passa a resitol ou segundo estágio, fusível, mas insolúvel. Um reaquecimento mais intenso transforma-a em resit ou terceiro estágio, infusível e insolúvel.

Esta resina foi adicionada ao piche a temperatura de cerca de 130°C, sob agitação e com adição de xileno para regular a viscosidade. Após o tempo necessário à reação (~10 minutos) e resfriada naturalmente, adicionou-se novamente xileno até obter-se a viscosidade desejada (tabela IV).

TABELA IV - Composição das misturas estudadas

PICHE		RESINA FENOLICA (20%)			TEMPO DE AQUECIMENTO (min)	TEMPERATURA (°C)	XILOL (%)
PONTO AMOLECIMEN TO (°C)	(%)	FENOL (%)	FORMALDEIDO (%)	NaOH (%)			
95	80	56	40	4	65	130	35

Foram realizados 10 ensaios sendo 4 com fenol originado da de composição do fenolato, 3 com óleo desinfetante bruto, 2 com fenol obtido da destilação do óleo desinfetante até 181°C e um com óleo desinfetante destilado a 200°C. As amostras foram enviadas ao Cen - tro de Pesquisas de Energia Elétrica da ELETROBRÁS, CEPEL, para aná lises.

As amostras 1 e 2 foram guardadas por 15 meses antes de serem analisadas, enquanto que as outras oito foram enviadas logo após se rem fabricadas.

7. RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados obtidos (tabela V) mostraram não haver influência significativa nas características apresentadas pelas tintas pelo fato de diferença de tempo decorrido desde a fabricação até a análise.

A não ser pela questão da aparência, que pode ser melhorada com controle mais apurado da moagem do piche, e cuja importância é relativa, visto ser uma tinta destinada a ser usada em tubulações subterrâneas, as outras características da tinta apresentaram-se de satisfatórias a excelentes.

Assim, o poder de cobertura e a flexibilidade estão excelentes, porém o tempo de secagem, comparado ao das tintas betuminosas, pode ser considerado rápido não chegando, entretanto, a se constituir problema para aplicação da tinta. Este tempo pode ser aumentado pela utilização de solventes de maior ponto de ebulição, ou seja de menor taxa de evaporação.

Deve-se ressaltar que para trabalhar na atmosfera este tipo de tinta vai exigir pinturas frequentes visto ser sua resistência aos raios ultra violeta relativamente baixa, o que pode, com o tempo, ocasionar trincas quando exposta à radiação solar.

Outra característica importante foi o nível de aderência apresentada de grau OA o que indica bom comportamento da tinta quanto à sua fixação às superfícies aplicadas. Comparadas às tintas betuminosas similares (tabela VI) apresentam como diferenças, a cor, a viscosidade ligeiramente inferior, as outras propriedades sendo equivalentes ou até mesmo superiores, como o caso do tempo de estocagem e o ponto de fulgor.

8. CONCLUSÕES

As experiências efetuadas conduziram a resultados que permitiam concluir que:

- a) É viável a obtenção de resina fenólica, veículo para tinta betuminosa, através do emprego de produtos gerados na usina.
- b) O óleo desinfetante pode ser usado com sucesso para se obter essa resina fenólica.
- c) O piche tratado com essa resina fenólica conduz a um produto com características e propriedades semelhantes às das tintas betumi-

nosas, podendo ser usado em substituição à estas, em tubulações subterrâneas.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - FAZANO, C.A.T.V. - Tintas, Métodos de Controle de Pinturas e Superfícies, Hemus Editora Ltda.
- 2 - MOTA, José de Lourdes - "Destilação Fracionada do Piche" - II Encontro de Piche - Setembro/85 - São Paulo.
- 3 - LOBOS, S.M.A.V. - A Pintura na Manutenção Industrial - Separata do Boletim Especial do IBP 1º/2º Trimestre de 1965-95p.
- 4 - LOWRY, H.H. - Chemistry of Coal Utilization - New York, John Wiley & Sons, Inc., 1969, 1142 p.
- 5 - HUTTABLE, H.W. - Tar and Tar Products - Rep. Progr. Appl. chem., 52, 167-189, 1969.
- 6 - THOMPSON, J. - Prestige Coatings from Coal-Tar Pitch - Anti-corrosion - 11-17, September, 1969.
- 7 - SHIRSALKAR, M.M. and SIVASAMBAM, M.A. - Corrosion Protection in Special Environment.
- 8 - LADINA, N.A. et al. - Thermochemical and Structural Changes in Coal-Tar Pitch During Carbonization.

TABELA I - Característica do piche usado nos ensaios

TIPO	PESO ESPECÍFICO	PONTO DE AMOLLECIMENTO °C	CINZA %	CARBONO FIXO %	MATERIAL INSOLÚVEL EM TOLUOL %	MATERIAL INSOLÚVEL EM QUINOLINA %	ENXOFRE %	DESTILAÇÃO		
								PRIMEIRA GOTA °C	270°C %	360°C %
95	1,309	101,3	0,17	55,01	31,66	5,98	0,42	332	0	5,82

TABELA V - Características da tinta fenólica betuminosa

Nº DO TESTE	ORIGEM DO FENOL	VISCOSIDADE (UK) A 25°C	DESCAIMENTO ESPESSURA SECA MÁXIMA (µm)	TEMPO DE SECAGEM		ADE-REN-CIA	ABRASÃO UMIDA DES-GASTE APÓS 500 CICLOS (µm)	POROSI-DADE	MASSA ESPECÍFICA (g/cm³)	PONTO DE FULGOR (°C)
				AO TOQUE (min)	LIVRE DE PE-GAJOSIDADE (min)					
1		55	150	5	10	Gr 1A	30	muitos poros	1,097	43
2	Decompo-sição do fenolato de sódio	53	90	10	15	Gr 1A	23	muitos poros	1,082	42
3		53	>180	10	15	Gr 4A	38	Ausente	1,099	43
4		62	>220	5	10	Gr 1A	28	Ausente	1,063	45
5		Destilação óleo de-sinfe-tante até 181°C	60	120	10	15	Gr 0A	30	Ausente	1,152
6	Destilação óleo de-sinfe-tante até 200°C	70	120	10	15	Gr 0A	20	presen-ça de poros	1,113	59
7	Destilação óleo de-sinfe-tante até 200°C	65	140	10	15	Gr 0A	25	muitos poros	1,117	60
8	Óleo de sinfe-tante bruto	63	120	10	15	Gr 0A	25	muitos poros	1,118	60
9		65	120	10	15	Gr 0A	20	muitos poros	1,122	60
10		83	160	10	25	Gr 0A	23		1,134	60

TABELA VI - Comparação entre tintas betuminosas e o produto obtido

CARACTERÍSTICA DA TINTA	TINTAS A PARTIR DE PRODUTOS BETUMINOSOS	TINTA FENÓLICA-BETUMINOSA OBTIDA NA USIMINAS
Aspecto da película	Semi-brilhante ou brilhante	Semi-brilhante ou brilhante
Cor	Marron ou preta	Preta
Tipo de veículo	Resina - piche	Resina fenólica - piche 95°C PA
Viscosidade	70 - 95 UK	60 - 83 UK
Tempo de secagem	Ao toque: 4 - 6 horas Livre de pegajosidade: 15 horas Completa: 24 horas	Ao toque: 10 min. Livre de pegajosidade: 15-25 min. Completa: 40 min.
Espessura seca	100 - 120 µm	120 - 160 µm
Ponto de fulgor	30 - 60 °C	42 - 60 °C
Massa específica	1,25 g/cm ³	1,06 a 1,15 g/cm ³
Poder de cobertura	-	3 mm
Porosidade	Ausente	Ausente - muitos poros
Característica da película	Aderência: boa - ótima Flexibilidade: boa - ótima Abrasão: boa - ótima	Aderência: Ótima - boa Flexibilidade: boa - ótima Abrasão: boa - regular
Resistências diversas	Água: boa - ótima Alcalis: boa - ótima Névoa salina: ótima - 500 horas Intempéries: a 800 horas Solventes: ótima Gases: ótima	Estão sendo feitos no CEPEL (Centro de Pesquisas de Energia Elétrica)
Solventes	Toluol - Xilol até 35%	Xilol 35%
Aplicação	Trincha: sim Rolo: sim, mas não recomendável Pistola convencional: sim, mas não recomendável Air less: sim, bico alta pressão	Trincha: sim Rolo: sim Pistola convencional: sim
Tempo máximo de estocagem	12 meses	15 meses

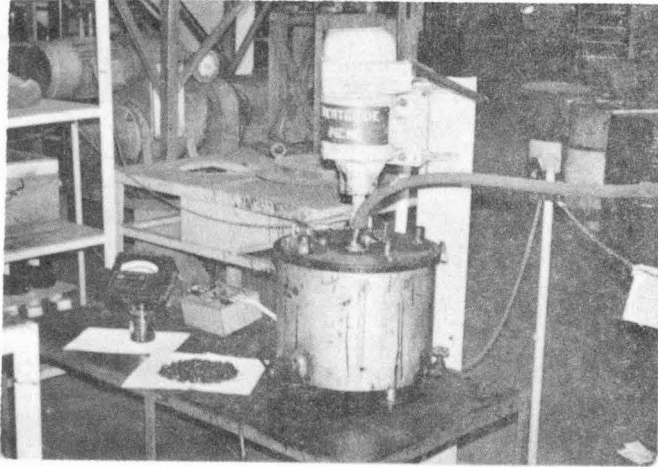


Figura 1 - Reator empregado nos ensaios

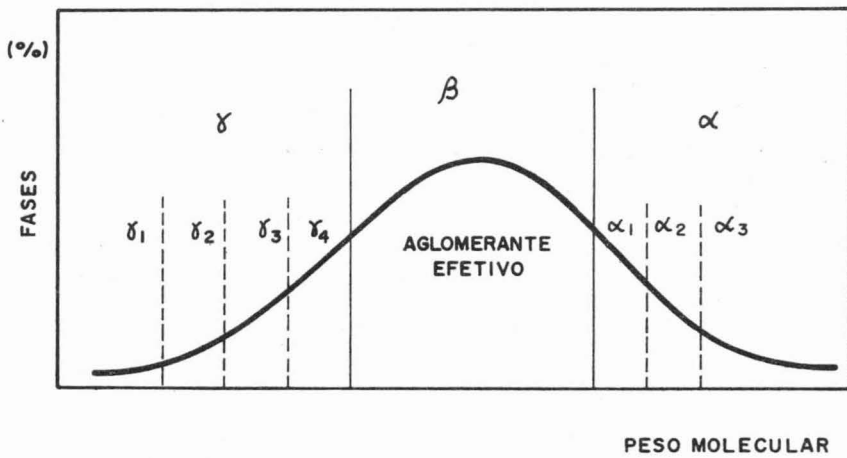


Figura 2- Componentes do piche

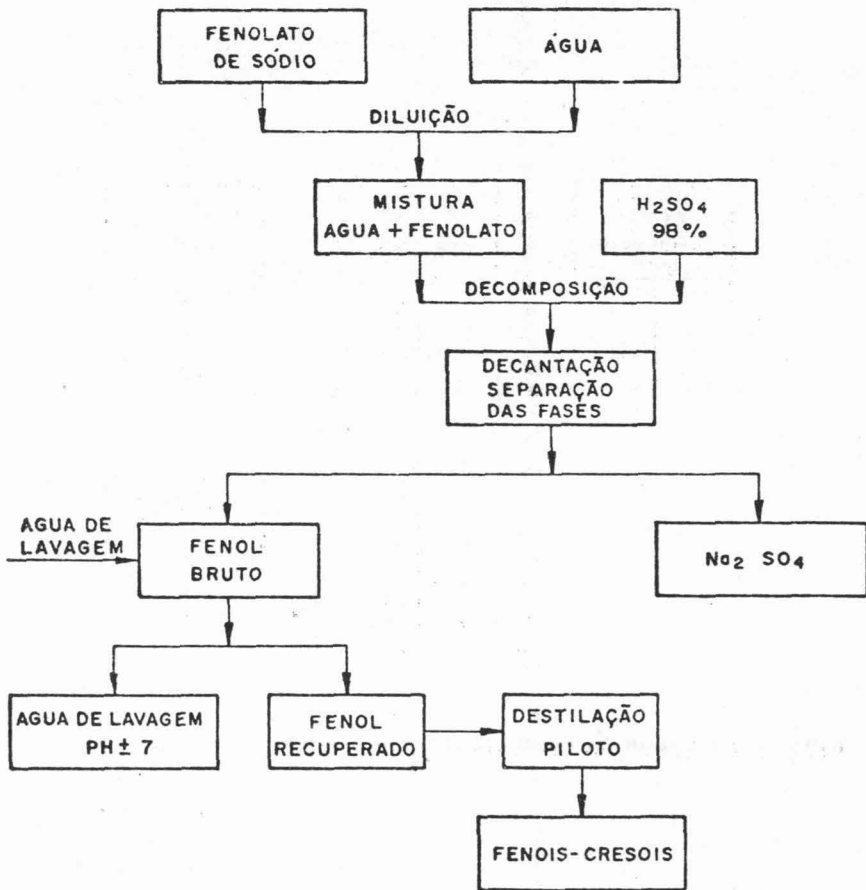


Figura 3 - Fluxograma do processo de obtenção do fenol com ácido sulfúrico.

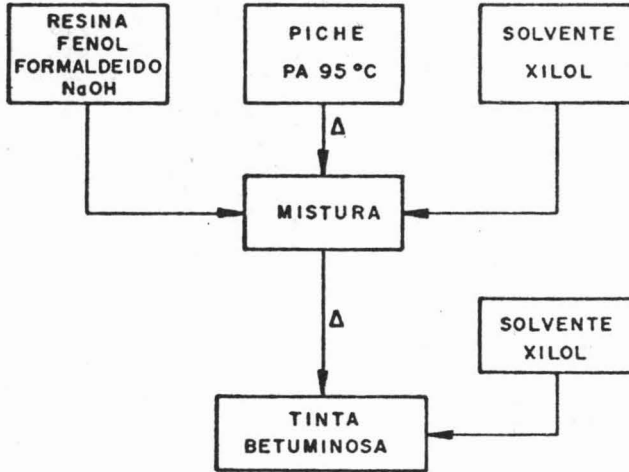


Figura 4 - Esquema de preparação da tinta