

ESTUDO COMPARATIVO
ENTRE PICHES DE ORIGEM VEGETAL E MINERAL

José Dilcio Rocha*
Aparecido dos Reis Coutinho*
Carlos Alberto Luengo*

*Laboratório de Combustíveis Alternativos (LCA)
Instituto de Física "Gleb Wataghin" (IFGW)
UNICAMP C.P. 6165
13081 Campinas, SP

RESUMO

Propriedades físico-químicas do piche derivado de biomassa e do piche de origem mineral foram medidas e apropriadamente comparadas.

O piche vegetal foi obtido a partir do alcatrão, oriundo da pirólise da madeira de EUCALIPTUS saligna e o piche mineral, derivado do alcatrão de carvão mineral (hulha).

Foram observadas diferenças significativas nas propriedades dos materiais. As propriedades medidas foram: ponto de amolecimento, análise imediata, insolubilidade em quinolina, poder calorífico superior, densidade e viscosidade.

ABSTRACT

Several samples of biomass and coal derived pitches have been characterized.

The biomass pitch was obtained by distillation of tar resulting from the pyrolysis of EUCALIPTUS saligna wood samples.

Pitch samples were characterized by immediate analysis, quinoline insolubles, softening points, high heating values, specific gravity and viscosities. Comparative results are presented here.

INTRODUÇÃO

O piche é o resíduo final obtido na destilação do alcatrão de carvão, de petróleo ou de biomassa (madeira, bagaço de cana) após todos os óleos leves, frações intermediárias e óleos pesados terem sido destilados.

O piche de origem mineral, tanto de hulha como de petróleo é largamente usado pela indústria, na fabricação de materiais graffíticos, tais como: eletrodos, cadinhos, blocos, tubos, varetas, fibras e outros produtos usados pela indústria de materiais elétricos, metalúrgica, extrativa de minerais e química. O piche é empregado como ligante aglutinando as partículas de coque de petróleo ou coque de carvão. A mistura entre piche e o coque forma uma pasta, a qual depois prensada ou extrudada é submetida a tratamento térmico apropriado, visando sua grafitização.⁽¹⁾

A pirólise da madeira, também conhecida como carbonização, destilação destrutiva ou seca, é uma técnica conhecida há muito tempo. Quando a madeira é pirolizada, são obtidos produtos sólidos, líquidos e gasosos. Geralmente a carbonização é realizada visando aproveitar os resíduos sólidos, o carvão. O melhor aproveitamento da madeira pode ser conseguido quando se usa equipamento adequado, o qual proporciona a condensação de boa parte dos gases liberados durante a pirólise.

A fração dos gases que não condensam, são denominados gases não-condensáveis. A fração condensável é o liquor pirolenhoso, constituído por uma grande quantidade de compostos orgânicos de baixo e alto peso molecular e água. É uma mistura heterogênea, a

qual, quando submetida à decantação se divide em duas fases. A fase superior, chamada de ácido pirolenhoso, é aquosa e a fase inferior, mais densa, recebe o nome de alcatrão. A composição do alcatrão é ainda muito variada, apesar de ser apenas parte do material condensado. O alcatrão obtido nesta decantação dará origem após a sua destilação, ao piche.^{(2) (3) (4)}

Este trabalho constitui numa primeira etapa, realizada no sentido de se obter e caracterizar o piche de biomassa; visando futuramente, seu emprego, como material alternativo ao piche de origem mineral, na elaboração da pasta eletrolítica. Portanto, o objetivo é apresentar alguns dados experimntais e compará-los aos do piche de origem mineral, em uso atualmente.

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O piche de origem mineral nos foi cedido pela USIMINAS (IPATINGA-M.G.). Foi obtido através da destilação do alcatrão de hulha, com uma temperatura final de destilação de 360 °C e taxa de aquecimento 10 à 30 minutos até primeira gota e 1 à 2 gotas de destilado por segundo. As frações de destilado foram as seguintes: 0% até 270 °C e 2,79% até 360 °C.

O piche da madeira foi obtido no L.C.A.-UNICAMP, a partir de EUCALYPTUS saligna provenientes da ESALQ/USP-Piracicaba.

Inicialmente a madeira cortada em blocos foi seca à 105 °C até peso constante, com perda de 11% de unidade. A madeira seca foi pirolizada em vinte e sete bateladas de 1700 g cada.

As pirólises foram realizadas em mufla elétrica com controladores de temperatura e de taxa de aquecimento, dentro de uma câmara com saída para o condensador. A temperatura final da pirólise foi de 600 °C com taxa de 3 °C por minuto.

A aparelhagem de destilação do alcatrão é composta de condensador, balão volumétrico de vidro pirex e manta aquecedora elétrica. O resíduo final da destilação constituiu-se no "piche". Na obtenção do piche de madeira foram utilizadas três temperaturas finais de destilação: 250 °C, 260 °C, 270 °C, com taxa de aquecimento igual a do piche mineral, segundo norma ASTM (D 2569-70) (figura 1).

Em seguida os piches foram caracterizados. Foram medidas as seguintes propriedades físico-químicas: análise imediata, ponto de amolecimento, insolubilidade em quinolina, poder calorífico superior, densidade e viscosidade.

A análise imediata consiste na medida das porcentagens de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo. Os testes foram realizados em mufla elétrica. A temperatura para o teor de voláteis foi de 950 °C e para cinzas 750 °C por cinco horas. O teor de carbono fixo foi obtido por diferença (D 271-68).

A medida da densidade foi realizada pelo método de deslocamento de água (ASTM D71-72a). Para os piches que permitiram moagem e peneiração, também foi utilizado o picnômetro (ASTM D 2320-66).

A viscosidade dos piches foi medida com um viscosímetro de rotação, em temperatura de 100 °C, mantida por banho de óleo.

Para o ponto de amolecimento foi utilizado o método do cubo em água (ASTM D 61-70). Um cubo de piche foi colocado em um béquer com água, à 25 mm do fundo. A temperatura na qual o piche escoar e toca o fundo do béquer, é o seu ponto de amolecimento.

O valor da porcentagem de insolúveis em quinolina foi calculado a partir de um artigo que sugere modificações na norma

da ASTM (D 2318-66). O método sugere fazer a digestão do piche em quinolina quente e filtrado sob pressão de gás inerte (Nitrogênio) em cadinho de porcelana (7 microns).

O poder calorífico (Kcal/Kg) foi medido por método calorimétrico.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Na tabela abaixo apresentamos os rendimentos médios de materiais sólidos, líquidos e gasosos para a carbonização das vinte e sete bateladas. Os cálculos foram realizados em relação a massa de madeira seca.

CARVÃO (%)	LIQUOR PIROLENHOSO (%)	GASES NÃO CONSENSAVEIS (%)
30,6 +/- 2,1 %	44,6 +/- 3,0 %	25,4 +/- 3,8 %

Tabela 1 - Rendimentos médios dos produtos da pirólise da madeira de Eucalyptos Saligna.

A partir do alcatrão, que é uma fração do liquor pirolenhoso, obtivemos o piche. Os rendimentos são listados de acordo com a temperatura final de destilação.

TEMPERATURA DE DESTILAÇÃO (%)	RENDIMENTOS DO PICHE (%)
250	13,0
260	13,2
270	11,2

Tabela 2 - Rendimentos em função de temperaturas de destilação, para o piche.

Em temperaturas acima de 270 °C não foi possível obter piche, pois ocorreu sua degradação térmica.

A tabela a seguir mostra as propriedades físico-químicas medidas para os três tipos de piche e, também, para o piche de hulha.

PROPRIEDADES	PICHE MINERAL USIMINAS	PICHE VEGETAL Eucalyptus saligna			
TEMP. FINAL DE DESTILAÇÃO (°C)	360	270	260	250	
PONTO DE AMOLE- CIMENTO (°C)	111,8	85	75	65	
PESO ESPECIFICO (g/cm ³)	1,325 *	1,249 1,251*	1,266	1,259	
INSOLUVEIS EM QUI- NOLINA (%)	10,64	0,07	0,03	--	
PODER CALORIFICO SUPERIOR (Kcal/Kg)	8970	6.400	5.950	6.385	
VISC. A 100 °C (Poise)	--	500	100	21	
ANALISE IMEDIATA (%)	Voláteis	51,5	74,3	79,5	78
	Cinzas	0,3	0,04	0,0	0,0
	C. Fixo	48,2	25,7	20,5	22

Tabela 3 - Propriedades Físico-químicas do piche.

* Pesos específicos encontrados com picnômetro.

A partir desses dados, podemos fazer algumas comparações entre o piche de origem mineral e o piche de origem vegetal.

A temperatura de destilação do piche mineral é muito

superior à do piche de origem vegetal, em consequência, o ponto de amolecimento do piche mineral, também é superior. O mesmo ocorre com a viscosidade, a qual é maior para piches obtidos a temperatura mais elevadas (a viscosidade do piche mineral não foi possível medir a 100 °C). A insolubilidade em quinolina do piche mineral também é significantivamente superior, além disso, sua análise imediata apresentou, praticamente o dobro do carbono fixo do piche vegetal.

CONCLUSÕES:

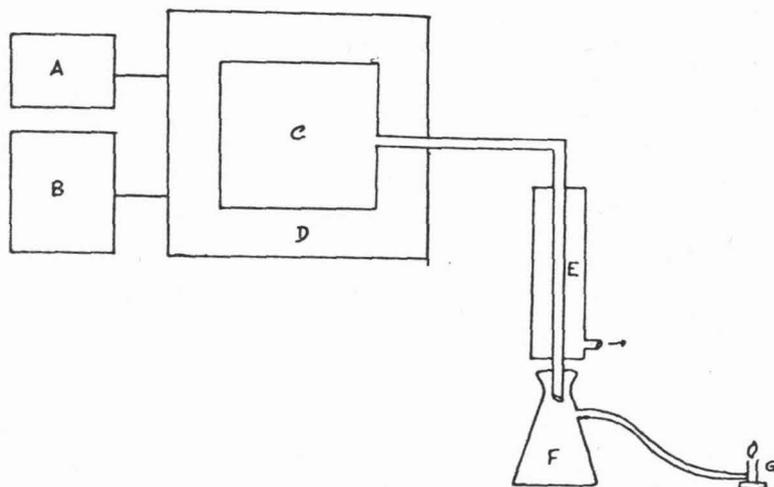
A obtenção e caracterização do piche de origem vegetal é parte de um projeto que está sendo desenvolvido no L.C.A. Este projeto consiste em se obter eletrodos de grafite, a partir de materiais de biomassa e minerais, a serem empregados como elementos alternativos aos eletrodos em uso atualmente. Neste caso, o piche constitui em material ligante entre a partícula eletricamente ativa (carvão ou coque). Os primeiros protótipos de eletrodos fabricados mostram, inicialmente, a viabilidade de utilizar este piche como ligante.

Em relação aos dados experimentais, as determinações de algumas propriedades do piche derivado de biomassa são de fundamental importância, pois, até então, eram praticamente desconhecidas na literatura. Salientamos que existem muitos trabalhos estudando as propriedades do alcatrão e seus derivados (biomassa), mas não em relação ao piche vegetal. No que se refere as propriedades do piche de origem mineral, estas são bastante conhecidas na literatura.

REFERENCIAS

1. MANTELL, C.L., Carbon and graphite handbook . John Willey & Sons., New York, 1968.
2. HAWLWY, L.F., Wood distillation. Chemical industrial catalog Co, New York, 1923.
3. LACORTE, C.G., Química Industrial. El ateneu, Buenos Ayres, 1973.
4. REZENDE, M.E.A., ALMEIDA, M.R. 7 DUARTE, V.M.N. Desenvolvimento da tecnologia dde fabricação do carvão vegetal, Anais do IV Congresso Brasileiro de Energia, Vol. 113, Rio de Janeiro, 1987.
5. ROMOVACEK, G.R., The determination of the Quinoline - Insolubles(QI) content of tar and pitch. Carbon, Vol. 23, Number 6, p. 609-611, 1985.
6. Normas ASTM.
 - D 2569-70, - Standart method of test for distillation of pitch.
 - D 271-68, - Standart definitious of terms relating to coal and coke.
 - D 71-72a, - Specific gravity of solid pitch and asphalt (displacemete method).
 - D 2320-66,- Specific gravity of solid pitch (picnometer method).
 - D 61-70, - Softening point of pitches (WBE -in water method).
 - D 2318-66 - Quinoline - insoluble (Q.I.) content of tar and pitch.

Fig.1 - Desenho Esquemático da Aparelhagem de Pirólise.



- A - Controlador da Temperatura Final de Pirólise.
- B - Controlador da Taxa de Aquecimento.
- C - Câmara de Pirólise.
- D - Mufla Elétrica.
- E - Condensador Metálico Espiral (gelo fundente).
- F - Kitassato para Coleta do Liquor Pirolenhoso.
- G - Bico de Bunsen para Queima dos Gases não Condensáveis.

