

FORMAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE MESOFASE EM  
PICHE DE ALCATRÃO DE CARVÃO<sup>(1)</sup>

Murilo Botelho Ulhôa<sup>(2)</sup>  
Selma da Costa Lopes Nora<sup>(2)</sup>  
Maria Ester Silveira Duarte<sup>(3)</sup>

RESUMO

Neste trabalho é apresentado o procedimento da USIMINAS para determinação quantitativa de mesofase em piche, procurando-se ainda relacionar o seu desenvolvimento e/ou de diferentes texturas formadas durante carbonização a baixa temperatura, com outros parâmetros de caracterização.

1. INTRODUÇÃO

Mesofase é uma fase intermediária formada durante a pirólise de piche, como resultado de sua desidrogenação parcial. As exigências para a qualidade do piche aglomerante, originaram a necessidade de desenvolvimento de análises para sua melhor caracterização, destacando-se as de estimativas de quantidade e tamanho de mesofase.

O objetivo deste trabalho é apresentar o procedimento usado na USIMINAS, para evidenciar a formação, crescimento e quantificação de mesofase em piche de alcatrão de carvão, através de carbonização a baixa temperatura e microscopia de luz refletida, em associação com a técnica de contagem de pontos e de outros parâmetros de caracterização.

- 
- (1) - Contribuição Técnica ao I Encontro de Carboquímica - Vitória/ES. 15 a 17 de agosto de 1988 - COQUIM/ABM;  
(2) - Membro da ABM, Engenheiro Metalúrgico, Pesquisador da Unidade de Pesquisa do Gusa do Centro de Pesquisas da USIMINAS.  
(3) - Membro da ABM, Técnico de Pesquisa da Unidade de Pesquisa do Gusa do Centro de Pesquisas da USIMINAS.

## 2. MESOFASE, CRESCIMENTO E COALESCÊNCIA

Taylor<sup>(1)</sup>, estudando os efeitos de intrusões ígneas sobre as propriedades de uma camada de carvão mineral australiano, foi o primeiro a observar o desenvolvimento de esferas anisotrópicas de mesofase, sugerindo então que cristais líquidos nemáticos são formados de carvão e piche durante a pirólise.

A pirólise de piche em temperaturas superiores a 350°C, seja em temperatura constante ou com o aumento gradual de temperatura, provoca a nucleação homogênea e crescimento de esferas de mesofase. Essas esferas são gotículas líquidas, ligeiramente mais densas, mais viscosas e imiscíveis na fase isotrópica que as circundam. Quando elas atingem tamanhos maiores ocorrem colisões de umas com as outras que provocam o coalescimento dessas esferas (coalescência é o fenômeno de crescimento de uma gotícula de mesofase pela incorporação à sua massa de uma ou mais gotículas com as quais entra em contato).

A continuidade do tratamento térmico provoca a formação de grandes regiões anisotrópicas até que, eventualmente, todo o piche é convertido em material anisotrópico, que se torna gradualmente mais viscoso e, finalmente, na ressolidificação se transforma em coque. A figura 1 mostra fotomicrografias de mesofase e coque de piche, além de um diagrama esquemático<sup>(2)</sup> de colisão e coalescência de esferas de mesofase.

## 3. CONSTITUINTES MICROSCÓPICOS E PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE TEXTURAL DE PICHE

A microscopia de piche emprega os mesmos princípios e técnicas da petrografia de carvão e coque, consistindo, basicamente, no estudo de superfícies polidas em microscópio de luz refletida.

"Um feixe de raios luminosos, procedente de uma lâmpada de halogênio, após passar por um polarizador, é dirigido por um refletor à objetiva, alcançando a superfície polida do corpo-de-prova. Parte da luz incidente é refletida, dando origem a uma imagem ampliada do campo iluminado. Os diferentes constituintes microscópicos tornam-se visíveis sendo, então, distintos através de características físicas como cor, formato, relevo, tamanho, refletância e grau de anisotropia. A inserção de uma placa de compensação facilita a identifica

ção das fases anisotrópicas pois, dependendo sobretudo da orientação cristalográfica em relação ao plano da luz polarizada, mudanças de cores são geradas na imagem refletida".

O primeiro passo para desenvolvimento da análise textural de piche, foi realizar um levantamento bibliográfico das terminologias e definições usadas para os seus constituintes microscópicos e dos procedimentos de análise por microscopia em luz refletida, principalmente, daqueles que empregam contagem de pontos (técnica já estabelecida nas análises de carvão/coque e que relaciona as propriedades estatísticas de uma seção bidimensional àquelas de uma estrutura tridimensional).

As diferentes texturas de piche tem suas origens e quantidades governadas: (i) pelos tratamentos térmicos a que foi submetido ao curso de sua preparação e (ii) pelas características do alcatrão original. A qualidade do alcatrão é dependente do tipo da mistura de carvões empregada, da preparação da carga, de características da bateria de fornos horizontais, de detalhes operacionais e das condições de coqueificação empregadas. A figura 2 mostra o fluxograma de produção de piche, ilustrando as diferentes etapas em que podem ser originadas variáveis influentes em sua qualidade.

### Texturas no Piche

A bibliografia mostra que há uma uniformidade de conceitos sobre as diferentes texturas de piche, sendo que a norma ASTM D-4615/1986<sup>(3)</sup> apresenta uma descrição bem elaborada de todos os termos específicos para os seus diferentes componentes. Tais componentes podem ser divididos em três grupos, em função do estado físico em que são formados: (i) oriundos de fase líquida (isotrópica, mesofase, mesofase de reator e coque de reator), (ii) oriundos de fase gasosa (insolúvel em quinolina e carbono pirolítico) e (iii) oriundos de fase sólida (cenosfera, coque de forno, inclusão mineral, refratário).

As tabelas I e II apresentam definições e fotomicrografias de diferentes texturas encontradas em piche. As texturas apresentadas na divisão em grupos e não constantes nestas tabelas, ainda não foram detectadas nos piches produzidos na USIMINAS. Destas, a textura carbono pirolítico (carbono originário de craqueamento térmico no forno de coqueria) é facilmente identificável por apresentar formato e porosidade variáveis, alta refletância e dureza elevada. A figura 3

mostra carbono pirolítico depositado sobre o coque (lado esquerdo) e depósito de carbono de teto de coqueria (lado direito).

#### Procedimentos de Determinação de Mesofase em Piche

Diversos procedimentos são encontrados para determinação quantitativa do teor de mesofase em piche, empregando microscopia de luz refletida:

- Otani et al<sup>(4)</sup> e Chwstiak et al<sup>(4)</sup> (1981) utilizam a técnica de medida de áreas sobre fotomicrografias de superfícies polidas para determinar a percentagem em volume de mesofase;

- a Bitmac Limited Technical Services<sup>(5)</sup> - Inglaterra, padroniza procedimentos para estimativa do teor, do tamanho médio e da distribuição de tamanhos de mesofase em piche. A percentagem de mesofase é encontrada por contagem de pontos, o tamanho médio é calculado a partir do número de esferas encontradas numa dada área de teor de mesofase conhecido e a distribuição de tamanhos é feita por contagem e medida dos diferentes diâmetros presentes no corpo-de-prova;

- a Alcan Alumínio do Brasil Nordeste S.A.<sup>(6)</sup>, utiliza um procedimento em que a área coberta pelas mesofases de tamanho superior a 10  $\mu\text{m}$  é relacionada à referente ao total de mesofases, presentes numa região representativa do aspecto típico de como a mesofase se apresenta na seção polida. Além disso, é ainda determinado o tamanho máximo de mesofase, e

- o padrão ASTM D4615-86, voltado para a determinação microscópica da percentagem em volume e do tamanho máximo de mesofase, utilizando a técnica de contagem de pontos.

#### 4. ANÁLISE TEXTURAL DE PICHE NA USIMINAS

##### Amostras, Corpos-de-Prova e Seções Polidas

Três tipos de amostras de piche ou derivados são usados na preparação de corpos-de-prova para análise microscópica: (i) amostra de piche industrial (pontos de amolecimento 85°C, 95°C, 110°C e 115°C), coletada com uma concha, através de uma válvula localizada na tubulação de transferência de produtos, (ii) amostra líquida de piche carbonizado em forno piloto, (iii) amostra sólida de piche carbonizado em forno piloto (coque de piche).

Os dois primeiros tipos de amostra são vazados em um molde de 25mm de diâmetro e 30mm de altura. Após resfriamento, o corpo-de-prova é esmerilhado (300 rpm), ao longo da altura, sobre lixas de carbetto de silício (granulações 320, 600 e 1200) e usando água para lubrificação e resfriamento. O esmerilhamento origina uma seção retangular de 22 x 30mm. O polimento (500 rpm) é feito, inicialmente, com suspensão de alumina (3  $\mu$ m) em água, sobre pano de feltro, e, finalmente, em uma suspensão de óxido de magnésio (3  $\mu$ m) em detergente não oxidante, sobre pano de feltro.

O coque de piche é reduzido granulometricamente a menor que 1mm e embutido a frio usando resina sintética, em molde de 25mm de diâmetro e 30mm de altura. O corpo-de-prova é seccionado ao longo da altura e as duas metades são esmerilhadas com lixas de carbetto de silício e polidas com suspensão de óxido de magnésio em água.

#### Microscópio e Acessórios Usados

- Microscópio binocular de luz refletida (aumento até 500x).
- Polarizador/Analisador.
- Objetiva seca Epiplan Pol 40/0,85.
- Ocular Periplan 10x, com retículos cruzados.
- Placa de compensação ( $\lambda$ ).
- Platina circular giratória.
- Micrômetro ocular e micrômetro objeto.
- Guia porta-objetos.
- Prensa manual.
- Contador de pontos (registro de até 10 componentes).
- Dispositivo microfotográfico.

#### Procedimento da Análise Textural de Piche

A análise textural de piche limita-se à determinação da percentagem em volume de mesofase, considerando-se que: (i) a maioria dos componentes do piche pode ser considerada como minoritária, (ii) o tamanho típico do insolúvel em quinolina natural e de outros componentes, é inferior ao que poderia ser detectado com certeza para os aumentos usados e (iii) as restrições dos usuários de piche estão, geralmente, ligadas ao teor de mesofase. O procedimento para análise é o seguinte:

- nivelamento do corpo-de-prova na prensa manual;

- inserção do polarizador, analisador e placa de compensação;
- colocação do corpo-de-prova na platina e focagem da superfície polida;
- partindo-se de um ponto (afastado das bordas) em um dos cantos da superfície polida, procede-se a sua varredura utilizando-se distância interpontos e interlinhas de 0,3mm e 1,4mm, respectivamente;
- a textura identificada é aquela situada imediatamente abaixo do cruzamento dos retículos;
- os pontos referentes à mesofase esférica (círculos anisotrópicos) ou mesofase coalescida (formato irregular) são acumulados em um dos registros do conta-pontos;
- os pontos referentes aos demais componentes são acumulados em outro registro do conta-pontos (os pontos referentes a poros são desconsiderados);
- cerca de 500 pontos são contados sobre cada uma de duas (ou três) superfícies polidas. A percentagem média de mesofase é tomada como expressão do resultado da análise;
- durante a varredura é também determinado o tamanho máximo de mesofase.

Estudos relacionados com a precisão (repetibilidade em um mesmo laboratório) e com a capacidade de detecção de diferenças entre amostras estão sendo desenvolvidos.

## 5. CARBONIZAÇÃO DE PICHE A BAIXA TEMPERATURA

Os objetivos dos ensaios preliminares de carbonização de piche desenvolvidos, na USIMINAS, foram: (i) acompanhar a formação e crescimento de mesofase, (ii) produção de piches de teores crescentes da mesofase até a transformação de todo o material em coque de piche, (iii) determinação da distribuição de tamanhos de mesofase, (iv) introdução do método de medida do tamanho médio de cristais de grafite por difratometria de raios-X, (v) acompanhamento da evolução do teor de insolúvel em quinolina e (vi) introdução de medidas quantitativas de mesofase em analisador de imagem.

Amostras de piche 85 foram carbonizadas em um tubo vertical de sílica, inserido em forno cilíndrico aquecido a temperatura de 350°C, 400°C, 450°C e 550°C, variando-se o tempo de residência de uma a quatro horas. As figuras 4 e 5 mostram o fluxograma para caracterização do piche/produtos de carbonização e a evolução de temperatura do piche ao longo dos ensaios. Estudos posteriores em polimerizador, com controle mais apurado da taxa de aquecimento e de temperatura, são necessários e estão programados para futuro próximo.

Os coques de piche apresentam, basicamente, quatro tipos principais de texturas, identificadas por diferentes termos na literatura técnica. Baseando-se na experiência própria em análises de coque metalúrgico, foram adotados os termos isotrópica (i), banda (b), fibrosa (f) e granular (g), identificados na figura 6. O procedimento de análise de textura é similar ao empregado para mesofase em piche.

Os tamanhos de um número estatisticamente adequado de mesofases são medidos e distribuídos em classes, traçando-se um histograma de frequência. O tamanho médio é determinado a partir da frequência e ponto médio de cada classe.

Os perfis de difração de raios-X de amostras pulverizadas foram obtidos em um difratômetro Geigerflex, usando radiação  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) e monocromador de grafite. O tamanho médio dos cristais de grafite foi determinado através da equação de Scherrer<sup>(7)</sup>.

O teor de insolúvel em quinolina foi determinado através do padrão ASTM-D2318-81<sup>(8)</sup>.

O analisador de imagem Micro-Videomat II - Zeiss foi usado para medida quantitativa da área referente às mesofases presentes na superfície das seções polidas, baseando-se nas diferenças em valores de nível de cinza, por elas gerados em relação aos da matriz isotrópica.

#### Comentários sobre os Resultados dos Ensaios de Carbonização

- As tendências observadas para os resultados das diferentes análises introduzidas para piche foram bastante concordantes com as encontradas na literatura.

- O teor de mesofase no piche, figura 7, aumenta com a temperatura e com o tempo de carbonização, o efeito da primeira variável sendo mais marcante que o da segunda.

- O coque de piche produzido a 350°C ainda apresentou, para o tempo de carbonização de uma hora, a textura isotrópica, da qual são derivadas as outras oriundas de fase líquida.

- O aumento da textura fibrosa (carbonização a 450°C) corresponde a uma diminuição da banda, a partir da qual ela é formada.

- Os resultados de coque de piche carbonizado a 550°C são mais imprecisos, em razão de maior dificuldade de distinção da textura granular enclausurada na fibrosa. Os valores de granular para 550°C deveriam ser, na verdade, superiores aos do coque de piche a 450°C.

- As mesofases se distribuem em tamanhos cada vez maiores (figura 8) com o aumento de temperatura e/ou do tempo de carbonização. Correspondentemente os tamanhos médio e máximo também aumentam (figuras 8 e 9) em função destas variáveis.

- Os primeiros ensaios de difratometria (figura 9) realizados indicam que o tamanho médio dos cristais de grafite aumenta com a temperatura e com o tempo de carbonização.

- O insolúvel em quinolina (figura 3) também aumenta com a elevação da temperatura e/ou com o tempo de carbonização.

As primeiras tentativas de determinação automática de percentagem de mesofase por análise de imagem, mostraram que a qualidade da superfície polida tem grande influência na precisão dos resultados. A seção polida obtida, a partir do método de preparação descrito, não permitindo uma distinção homogênea entre os valores de nível de cinza das mesofases e da matriz isotrópica ao longo da imagem, faz com que áreas referentes à mesofases sejam consideradas como isotrópicas. O ataque da superfície polida com tolueno aumenta a distinção, mas não a ponto de se ter uma melhor precisão de análise.

## 6. APLICAÇÃO DE ANÁLISE DE MESOFASE NO CONTROLE DE QUALIDADE DE PICHE

A USIMINAS iniciou em 1985 a busca de parâmetros de controle de qualidade, relacionados com a presença de mesofase em seu piche industrial. Partindo-se da constatação pura e simples desta presença, através de observação ao microscópio, o primeiro tipo de controle feito foi a inclusão, no quadro de resultados de caracterização de piche expedido, de uma fotomicrografia representando, geralmente,

uma região da seção polida contendo mesofases de tamanho máximo.

A partir de janeiro do corrente ano foram iniciadas as análises de mesofase por contagem de pontos. Os resultados (figura 10) até agora obtidos e que no estágio atual devem ser considerados indicativos, estão sendo usados no controle de qualidade de piche. Em futuro próximo, poderão se tornar ferramentas auxiliares no controle operacional da etapa de polimerização, após estudos de correlação com variáveis como temperatura do reator, tempo de residência, carga de alcatrão, etc.

## 7. CONCLUSÕES

- A introdução de análise de mesofase (tamanho e quantidade) em piche é viável em laboratórios com experiência em análises petrográficas de carvão e coque pela técnica de contagem de pontos.

- O método de estudo em microscópio de luz refletida a temperatura ambiente, de seções polidas de piches carbonizados (a diferentes temperaturas e tempos), permite o acompanhamento da formação e crescimento de mesofase, através da observação microscópica, fotomicrografias e análise de mesofase (distribuição de tamanhos e quantidade).

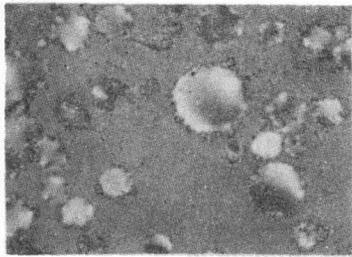
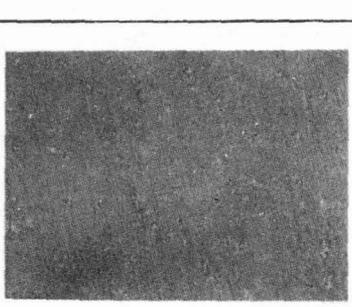
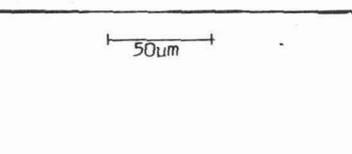
- Os resultados obtidos de quantidade de mesofase, tamanho médio, distribuição de tamanhos, tamanho médio de cristais de grafite e insolúvel em quinolina mostram tendências de crescimento esperados, em função do aumento da temperatura e tempo de carbonização.

## 8. BIBLIOGRAFIA

- 1.- Brooks, J. D. and Taylor, G.H. - Formation of Graphitizing Carbons from the Liquid Phase - Nature, nº 4985, May 15, 1985.
- 2.- Singer, L.S. - Carbon Fibres from Mesophase Pitch - Fuel, 60 (9): 839-47; September 1981.
- 3.- ASTM D4615-85 - Microscopical Analysis by Reflected Light and Determination of Mesophase in a Pitch.

- 4 - Chwstiak, S. et al - Quantitative Determination of Mesophase Content in Pitch - Carbon, Vol. 19, nº 5, 1981.
- 5 - Hulley, S. - The Quantitative Microscopic Examination of Pitch for Mesophase - Bitmac Limited Technical Services, February 1984.
- 6 - Motta Jr, P.O. e Andrade, E.N. - Método para Avaliação do Conteúdo de Mesofase no Piche - Alcan Alumínio do Brasil Nordeste S.A. - Nov. 86.
- 7 - Dubrawski, J.V. and Gill, W.W. - Coke crystallite size measurement in blast furnace investigation - Ironmaking and Steelmaking, 1984, Vol. 11, nº 1.
- 8 - ASTM D2318-81 - Quinoline Insoluble (QI) Content of Tar and Pitch

TABELA I - COMPONENTES MICROSCÓPICOS DE PICHE DE ALCATRÃO DE CARVÃO

TEXTURA	DEFINIÇÃO/IDENTIFICAÇÃO	FOTOMICROGRAFIA
Isotrópica	Matriz contínua e predominante, mistura de compostos orgânicos aromáticos e opticamente inativa em luz polarizada.	
Mesofase	Esferas perfeitas ou distorcidas resultantes da polimerização de espécies aromáticas. Opticamente anisotrópica em luz polarizada, representada por círculos ou áreas anisotrópicas de formato irregular nas seções polidas.	
Insolúvel em Quinolina Natural	Partículas tipo negro de fumo produzidas por craqueamento térmico de produtos voláteis no forno de coque-ria. Aparecem como fina dispersão de partículas esféricas (~ 1 um de diâmetro) e em relevo em relação à matriz isotrópica.	

50µm



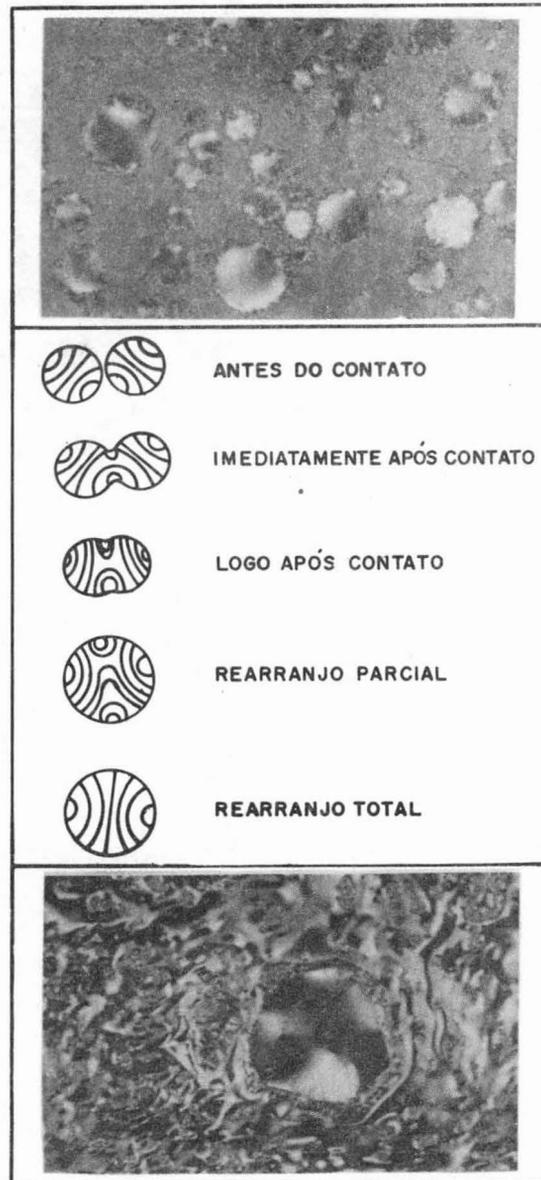


Figura 1 - Fotomicrografias de mesofase e coque de piche e diagrama esquemático de colisão e coalescência de mesofase.

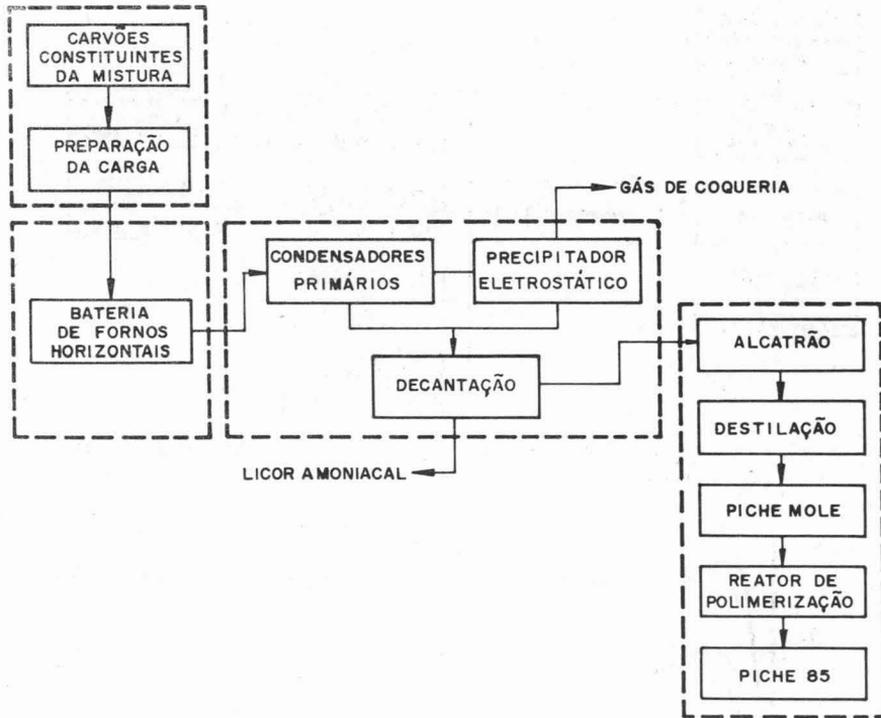


Figura 2 - Fluxograma de produção de piche de alcatrão.



Figura 3 - Carbono pirolítico em coque e parede de forno.

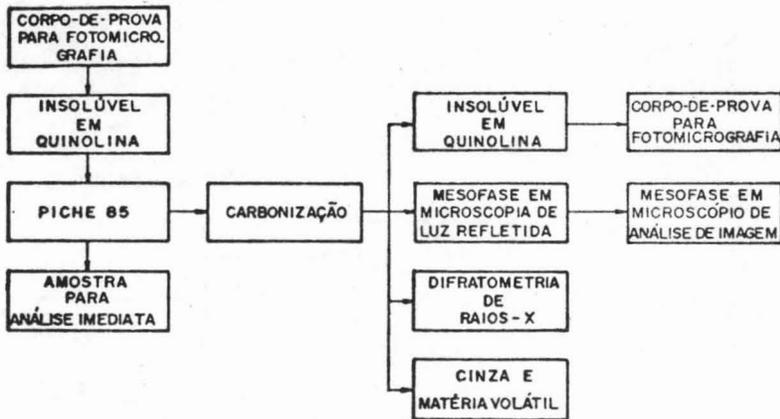


Figura 4 - Fluxograma para caracterização de piche 85 e do produtos de carbonização.

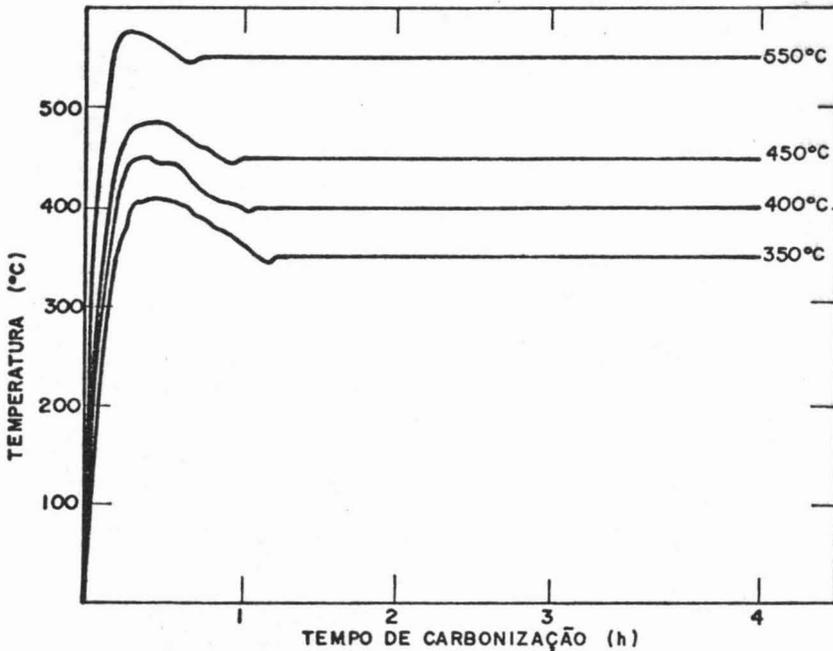


Figura 5 - Ciclos de temperatura nos ensaios de carbonização realizados.

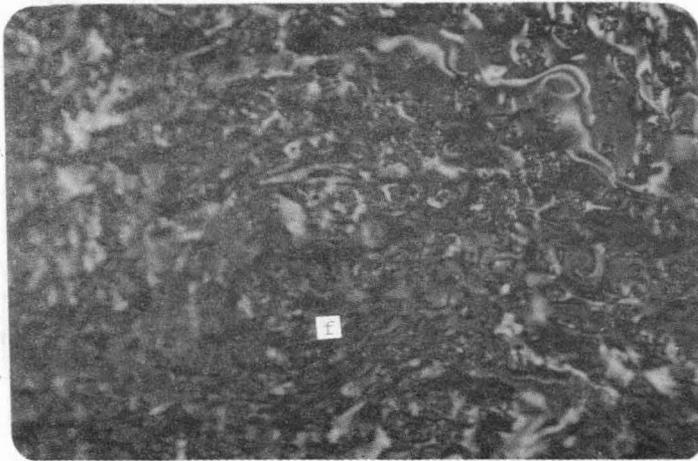
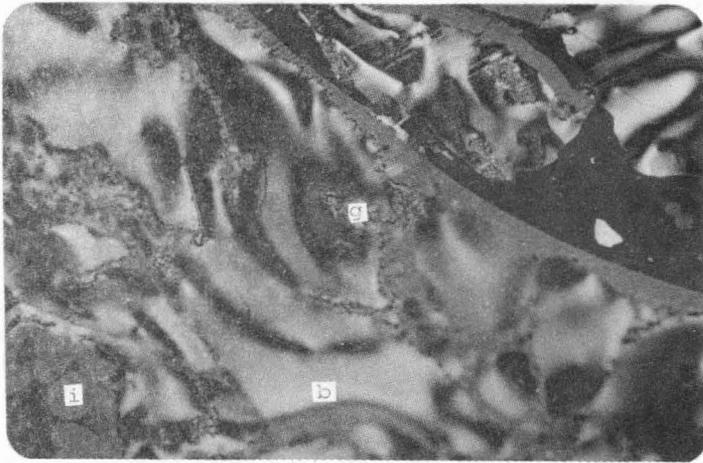


Figura 6 - Fotomicrografia de coque de piche (superior: 450°C-1 hora, inferior: 550°C-4 horas).

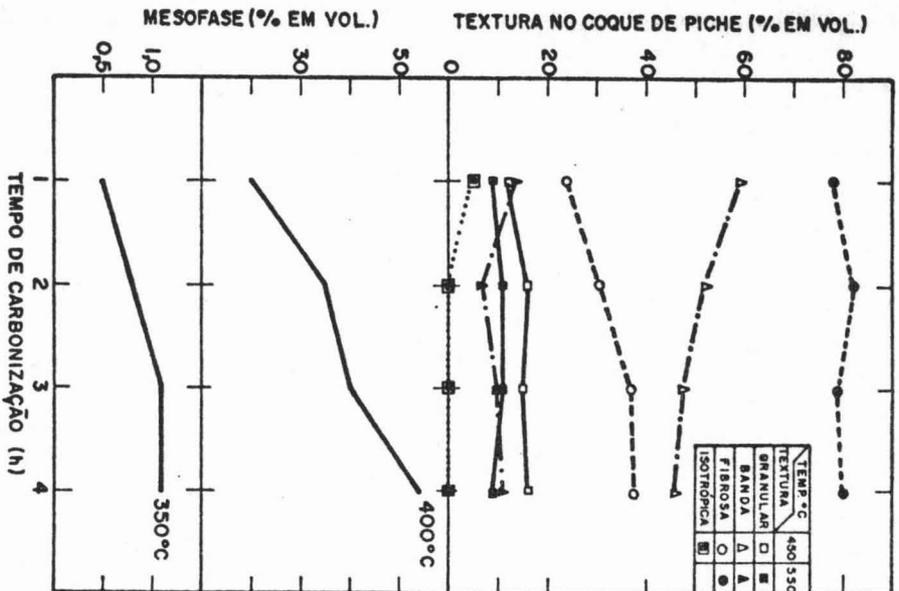


Figura 7 - Resultados de análise de textura de piché e coque de piché.

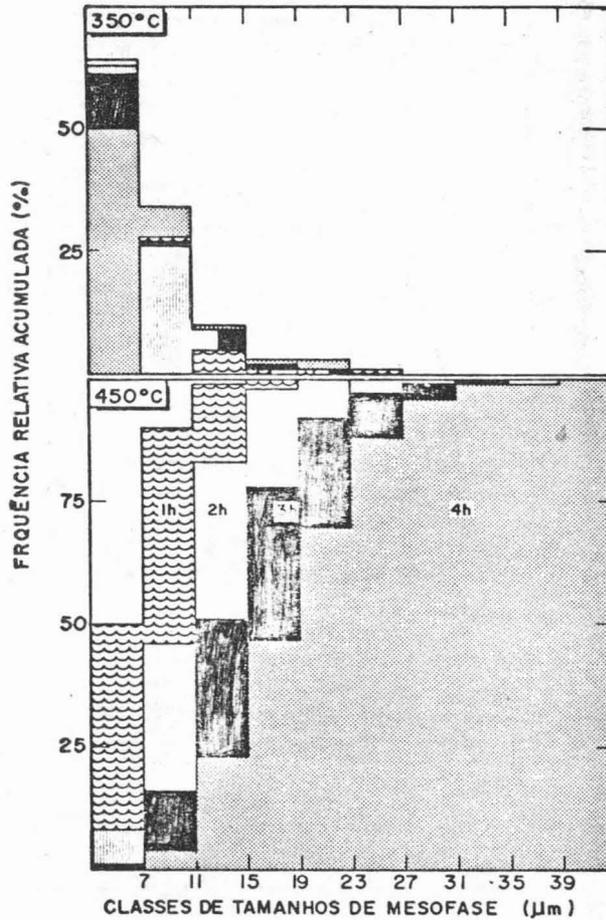


Figura 8 - Tamanho de mesofase em função da temperatura e tempo de carbonização.

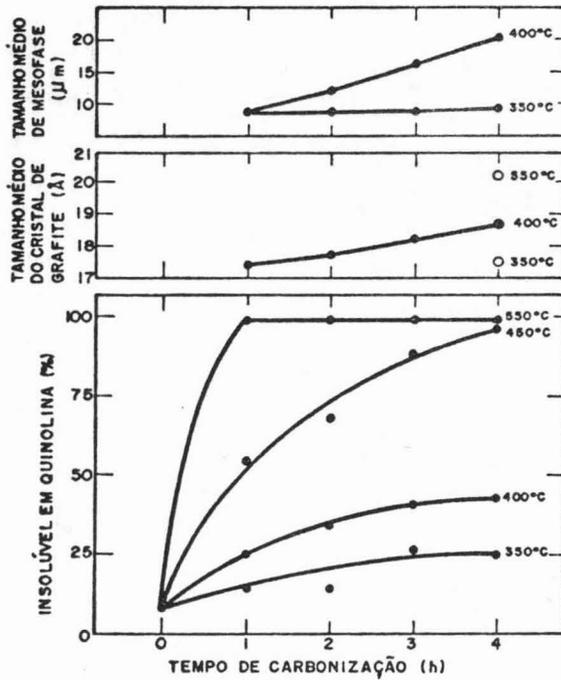


Figura 9 - Resultados de caracterização dos produtos de carbonização.

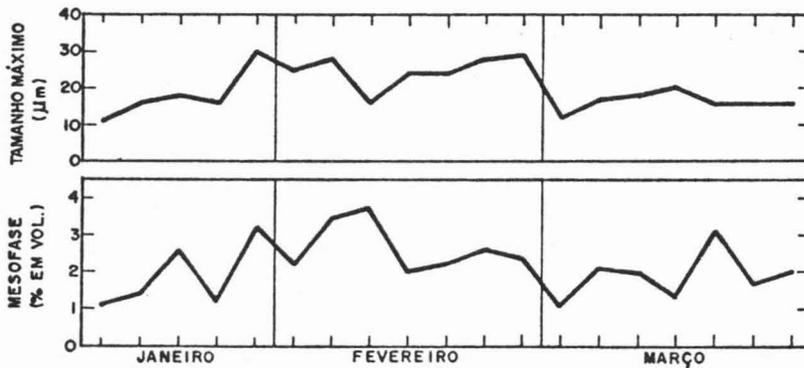


Figura 10 - Resultados de análises de mesofase em corpos-de-prova de piche industrial.