

Influência na polimerização de aglomerante para as indústrias metalúrgicas da produção de alumínio

Influences the polymerization of the binder for metallurgical industries of aluminum production

Linowesley Teixeira Valentim¹

Rosinei Batista Ribeiro²

Bianca Siqueira Martins Domingos³

Palavra chave:

Polimerização

Alcatrão

Piche

Ponto de amolecimento

Resumo:

O alcatrão do carvão mineral é constituído de resíduos de substâncias químicas, através do processo de destilação é obtido o piche eletrolítico, o mesmo é utilizado para a fabricação de eletrodos anodo das partículas de coque, sua produção tem que atender especificações rígidas para as indústrias de alumínio, o qual é produzido através da redução eletrolítica da alumina. Foram analisadas diversas amostras de piche, os não polimerizados e os coletados após o processo de polimerização (os polimerizados), para descobrir a influência da polimerização no ponto de amolecimento. Análises das amostras processadas apontam um aumento da propriedade do ponto de amolecimento de até 83,7% de ganho no processo.

Abstract:

The coal tar is composed of chemicals residues. Through the distillation process is obtained pitch electrolyte, it is used to manufacture anode electrodes of the coke particles and their production must meet strict specifications for the manufacturing of aluminum, which is produced by electrolytic reduction of alumina. We analyzed several samples of tar, the unpolymerized and the collected after the polymerization (the polymerized). to find out the influence of polymerization in the softening point. Analysis of the processed samples show an increase of the property of softening point of up to 83.7% gain in the process

Keywords:

Polymerization

Tar

Pitch

Softening Point

¹Discente do Mestrado em Materiais - UniFOA

²Docente do Mestrado Profissional em Materiais / MEMAT – UniFOA

³Bolsista categoria ATNM – CNPq - FATEC

1. Introdução

O objetivo deste trabalho é a análise da influência da polimerização de elemento aglomerante como processo regularizador de tal propriedade para melhorar a qualidade do produto em questão.

De acordo com Albras e estudos de VASSEM, o piche eletrolítico, obtido a partir da destilação de alcatrão do carvão mineral, é utilizado na fabricação de eletrodos anodos como elemento aglomerante das partículas de coque^{1,2}.

O produto tem que atender à especificações rígidas para indústria de alumínio, pois necessita de determinadas propriedades específicas para o processo eletrolítico da alumina^{1,2}.

Conforme ABAL são necessários 117 g de piche para produção de 1000 g de alumínio, através da redução eletrolítica da alumina³.

Segundo (Callister, 2007) as ligas de alumínio são utilizadas como matérias de engenharia para indústria de transporte, inclusive aeronáuticos e aeroespaciais. Demonstrando assim os diversos usos e a importância do material alumínio^{3,4}.

A refinaria de alcatrão é uma fábrica onde as frações de alcatrão são separadas por meio de destilação fracionada, da mesma forma em que ocorre nas refinarias de petróleo. As frações do alcatrão são partes de uma mistura de substâncias e hidrocarbonetos com pontos de ebulição muito próximos, obtido pelo processo de fracionamento do alcatrão. As principais frações do alcatrão, assim como do petróleo, são hidrocarbonetos, parafínicos, naftênicos, e aromáticos^{2,11}.

Devido o carbono ser um elemento químico com a característica de formar cadeias ligando-se entre si de diversas formas, os materiais carbonosos possuem uma característica própria que pode dar origem a enorme quantidade de variação de substâncias, alterando sua estrutura mediante certos processos, facilitando a fabricação de diversos materiais de interesses tecnológicos e científicos.^{5,6,12}

Os polímeros adquirem determinadas propriedades físicas relacionadas com suas estruturas moleculares, dependendo do nível ou do tipo de polimerização os quais os monômeros foram submetidos.

As propriedades físicas dos polímeros tais como maciez, resistência ao rasgo, ponto de amolecimento (PA), entre outras se alteram durante a modificação da estrutura molecular na formação do polímero, ou seja, no processo de formação das cadeias dentro de um reator polimerizador.^{2,4,13}

A força de interação entre as moléculas é maior quanto maiores forem as moléculas, por isso, de acordo com o tamanho das moléculas, as propriedades dos polímeros tal como o ponto de amolecimento pode aumentar ou diminuir de acordo com o aumento ou diminuição das cadeias carbônicas devido ao processo de polimerização.¹³

Existem várias substâncias caracterizadas como materiais carbonosos, entre estas estão o piche, os quais possuem ampla aplicabilidade industrial, sendo aproveitados como elementos aglomerantes, impregnantes ou ligantes na produção de componentes sólidos com propriedades gráficas e alto teor de carbono. Existem muitas dúvidas em relação à estrutura dos piches, apesar da sua antiga e grande utilização, tais questões refletem o desenvolvimento de processos de preparação específicos que tornam as propriedades do piche adequadas a certos tipos de aplicação como produto final.^{7,13}

O resultado da pirólise de material orgânico é o piche, o qual também pode ser obtido por meio da destilação do alcatrão. Tal solução constitui-se de uma mistura de numerosos e complexos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e compostos heterocíclicos. O piche possui ponto de ebulição bem específico e apresenta-se sólido a temperatura ambiente. Após a fusão, o piche se solidifica sem cristalização quando resfriado.^{8,13}

Na produção de alumínio e na indústria de grafite, tem-se usado o piche de alcatrão como elemento aglomerante, ligante, para fabricação de eletrodos anodos⁹.

A polimerização térmica é um dos estudos fundamentais dos compostos aromáticos puros, onde o material aromático é reestruturado e convertido em componentes poliméricos e oligômeros. Alguns grupos constituintes no anel aromático, assim como o hidrogênio se perdem durante a polimerização.²

O processo conhecido como redução da alumina é utilizado para a produção de alumínio primário e é um processo eletrolítico ^{1,3,10}.

Somente no Brasil são produzidos 1,5 milhões de toneladas por ano de alumínio enquanto a produção mundial gira em torno de 23,4 milhões por ano, sua utilização vai de produção de panela até a produção de aeronaves ^{1,10}.

O alumínio não é encontrado em seu estado puro, apesar de ser o 3º metal mais abundante na terra, pode ser encontrada na forma de óxido de alumínio, que é uma cerâmica chamada de alumina a qual é encontrada na natureza misturada em minério chamado de bauxita que contém 52% de alumina ^{1,10}.

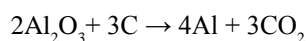
Pelo processo Bayer é separado o óxido de alumínio da bauxita e constitui o 1º passo na produção de alumínio ^{1,3,10}.

Na próxima etapa, chamada de produção eletrolítica de alumínio, o mesmo é dissolvido em criolita, fundida a cerca de 960° C, pois a criolita permite a redução do ponto de ebulição da alumina pura que é de 2054° C para 960° C permitindo que a eletrólise aconteça nessa temperatura mais baixa ^{3,10}.

O forno de produção de alumínio também chamado de cuba eletrolítica possui consumo de energia bastante elevado entre 6 a 36 MWh por dia e por forno, utilizando uma corrente elétrica de 60 a 350 KA, equivalente ao consumo de 700 a 4000 casas ¹⁰.

Há dois tipos de fornos para a produção de alumínio: Soderberg e o anodo pré-cozido. Na produção de anodo pré-cozido o piche é utilizado como elemento aglomerante e sua escolha se deve ao elevado índice de carbono em sua estrutura polimérica ¹⁰.

Nas cubas eletrolíticas, uma alta corrente elétrica passa através do material fundido, o qual ainda contém alumina e criolita. No catodo a eletrólise reduz os íons de alumínio em domínio metálico, o dióxido de carbono em forma de gás é formado no eletrodo anodo através da oxidação do carbono, como na reação química descrito a seguir:



A corrida de metal é a operação onde o alumínio líquido decanta ao fundo do forno e é drenado periodicamente ^{1,3,10}.

Por isso, a propriedade do ponto de amolecimento do piche, a qual é regularizada no reator polimerizador por meio do nível de polimerização, constituem-se de fundamental importância para a qualidade do elemento aglomerante e dos eletrodos anodos como produto final ¹⁰.

Portanto, o objetivo desse trabalho foi analisar diversas soluções de piche não polimerizadas e polimerizadas verificando sua influência no ponto de amolecimento e determinando a qualidade do elemento aglomerante, via microscopia Eletrônica de Varredura.

2. Materiais e Métodos

As análises do ponto de amolecimento das amostras de piche foram realizadas por meio de um analisador de ponto de amolecimento e gotejamento da marca Mettler Toledo modelo FP90 configurado para determinar o ponto de amolecimento de materiais poliméricos.

As análises foram realizadas em vinte amostras de piche, coletadas e analisadas em uma quantidade de duas amostras por dia.

Foram utilizados em cada ensaio dois tipos de amostras, onde um tipo de modelo de prova não era polimerizado, não foi processado no reator polimerizador, e o outro tipo de amostra foi coletada após o processo.

Para as amostras não polimerizadas, coletadas antes do reator foi programada uma taxa de variação de temperatura de 2°C por minuto em intervalo das temperaturas de 45°C até 100°C, visando obter o momento exato do amolecimento da solução não polimerizada.

Para as amostras polimerizadas, coletadas após a reação foi determinada a taxa de variação de temperatura de 2°C por minuto, num intervalo entre as temperaturas de 100°C até 130°C e o resultado foi o registro da temperatura em que ocorreu o amolecimento da solução polimerizada.

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais - Escola de Engenharia de Lorena, utilizando um microscópio tipo VP-1450 – Leo, visando caracterizar a morfologia do piche polimerizado e não polimerizado.



Figura 1 – Microscópio Eletrônica de Varredura - MEV

3. Resultados e Discussão

Os valores da temperatura referente ao ponto de amolecimento (PA), obtidos por meio experimental, a partir das amostras de piche aglomerante, coletadas no processo de polimerização, encontram-se na tabela 1.

Tabela 1 - Processo de Polimerização em amostras não processadas e processadas

| Par de amostras | PA amostra não processada (°C) | PA amostra processada (°C) |
|-----------------|--------------------------------|----------------------------|
| 1° | 68,5 | 111,8 |
| 2° | 69,1 | 109,3 |
| 3° | 70,3 | 110,1 |
| 4° | 70,2 | 107,7 |
| 5° | 68,5 | 111,0 |
| 6° | 71,2 | 109,5 |
| 7° | 72,3 | 108,4 |
| 8° | 68,4 | 109,0 |
| 9° | 59,7 | 108,9 |
| 10° | 59,4 | 109,1 |

A Figura 2 apresenta resultados comparativos das análises da temperatura de amolecimento em amostras não processadas e processadas no reator polimerizador.

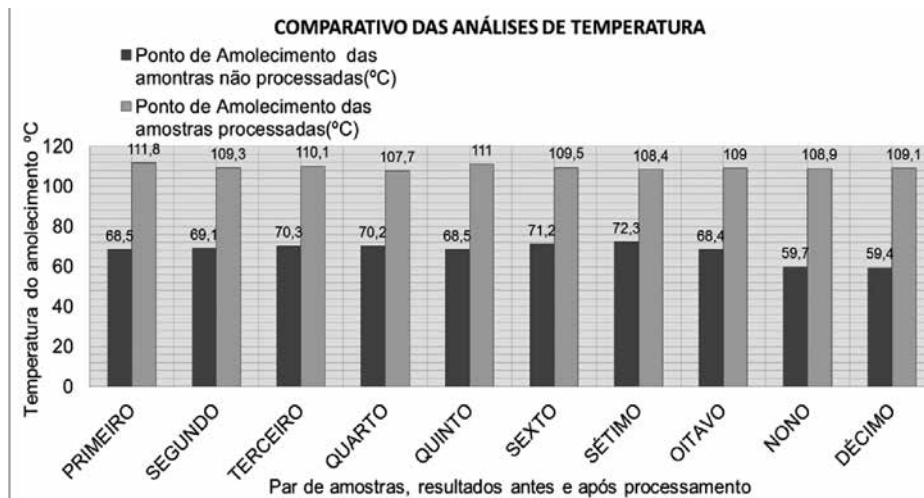


Figura 2 – Comparação das temperaturas de amolecimento

Análise dos dados na Tabela 1 e comparados na Figura 2, mostram as diferenças dos valores do ponto de amolecimento, causados pela reação de polimerização e reestruturação das mo-

léculas por meio da formação de cadeias carbônicas. Portanto, o aumento da temperatura referente ao ponto de amolecimento, calculados com base nas amostras, está descritas na Tabela 2.

Tabela 2 - Aumento de temperatura referente ao Ponto de Amolecimento

| Par de amostras | Aumento da temperatura do PA (°C) |
|-----------------|-----------------------------------|
| 1° | 43,3 |
| 2° | 40,2 |
| 3° | 39,8 |
| 4° | 37,5 |
| 5° | 42,5 |
| 6° | 38,3 |
| 7° | 36,1 |
| 8° | 40,6 |
| 9° | 49,2 |
| 10° | 49,7 |

A Figura 3 visualiza-se os resultados das análises da temperatura em relação ao cálculo do aumento do ponto de amolecimento.

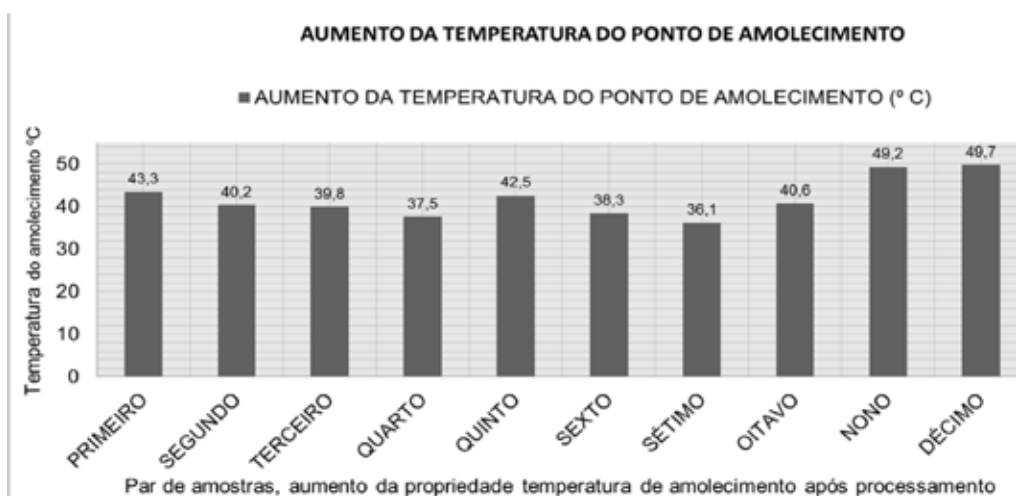


Figura 3 – Resultados dos cálculos do aumento da Temperatura de amolecimento

Verifica-se que em todos os pares de amostras ocorreram um aumento na temperatura do ponto de amolecimento, devido ao crescimento das moléculas e intensificação da força intermolecular. O aumento percentual da temperatura referente ao ponto de amolecimento, calculados com base nas amostras, estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Cálculo do aumento percentual de temperatura em relação ao Ponto de Amolecimento.

| Par de amostras | Percentual de aumento do PA(%) |
|-----------------|--------------------------------|
| 1° | 63,2 |
| 2° | 58,2 |
| 3° | 56,6 |
| 4° | 53,4 |
| 5° | 62,0 |
| 6° | 53,8 |
| 7° | 49,9 |
| 8° | 59,4 |
| 9° | 82,4 |
| 10° | 83,7 |

A Figura 4 mostra os resultados das análises da temperatura, em relação ao cálculo do percentual de aumento do ponto de amolecimento das amostras processadas.

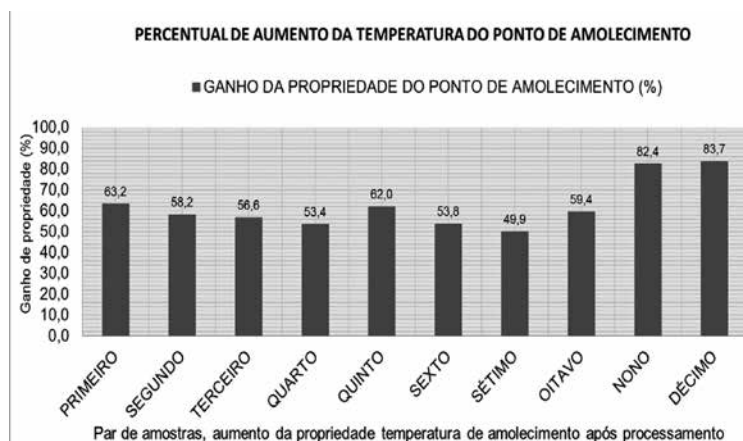


Figura 4 – Percentual de aumento da temperatura de amolecimento

Os resultados apontam o aumento percentual do ponto de amolecimento perfazendo a variação de 49,9% - 83,7%, devido ao nível de interação entre as cadeias carbônicas que ocorrem em diferentes níveis de polimerização dos hidrocarbonetos primários, os quais compõem o piche de alcatrão da hulha.

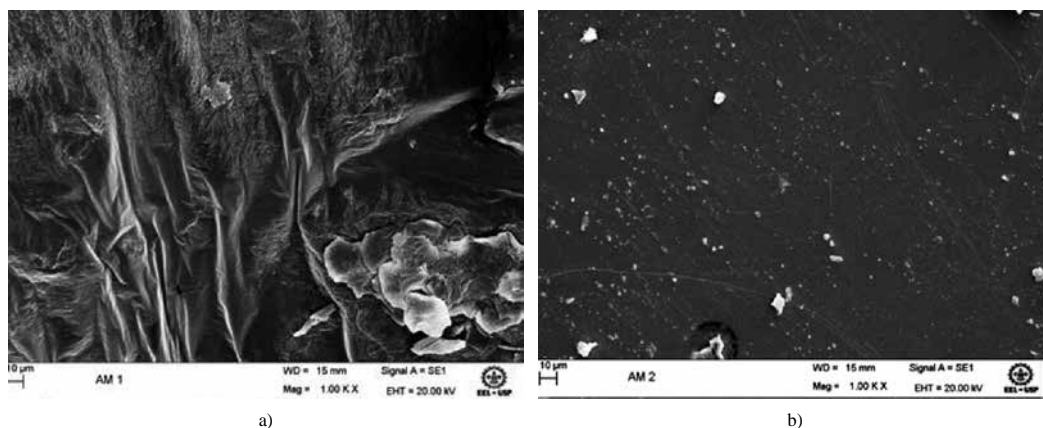


Figura 5 (a) e (b) – Amostra de piche não polimerizada e polimerizada

Nas Figuras 5(a) e (b) apresentam a Microscopia Eletrônica de Varredura utilizando o modo operacional tipo elétrons secundário para caracterizar a morfologia do piche não polimerizado e polimerizado. O piche não polimerizado (como recebido) apresenta uma microestrutura desordenada em forma de veias, vales e poros rugosos. O material quando polimerizado a 360 °C visualiza-se uma superfície lisa e de baixa densidade de poros, conforme a Figura 5(b).

4. Conclusão

Foram analisados os pontos de amolecimento em amostras não polimerizadas de

componente aglomerante para fabricação de eletrodos anodos, usada na eletrólise da alumina para produção de alumínio, as quais os resultados foram comparados com análise de amostras que sofreram reação de polimerização, com o objetivo de verificar a influência da formação de cadeias carbônicas na temperatura de amolecimento da substância.

Constatou-se em todos os ensaios que o ponto de amolecimento aumentou consideravelmente, provando que a polimerização do piche é um processo eficaz para regularizar a propriedade da temperatura de amolecimento do aglomerante, a fim de atender as necessidades próprias dos fabricantes de alumínio.

5. Referências Bibliográficas

ALBRAS – Alumínio Brasileiro S.A. **O alumínio: Matéria Prima**. Disponível em: <<http://www.albras.net/materiaPrima.html>>. Acesso em: 15/03/2012 às 15:17h.

VASSEM, G. L. S. **Pirólise do pireno sob pressão com nitrogênio em temperaturas moderadas**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências Físicas) – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2008.

Comissão Técnica ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. **Obtenção do Alumínio**. Fundamentos e Aplicações do Alumínio. Editora ABAL. Pág 8.

CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 7º Edição, Editora John Wiley & Sons, Inc., 2007.

FREITAS, J. C. C. **Estudo de Materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais**. 2000. 173 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2000.

BRUCE, P. Y. **Química Orgânica v. 1**, 4ª ed. São Paulo: Prentice- Hall, 2006

MARSH, H.; HEINTZ, E. A.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Introduction to Carbon Technologies**. Alicante : Universidade de Alicante, 1997.

FITZER, E.; KOCHLING, K.H.; BOEHM H.P. and MARSH, H. **Recommended Terminology for the Description of Carbon as a Solid**. Pure and Applied Chemistry, v. 3, n. 67, p. 473-506, 1995. International Union of Pure Applied Chemistry.

BRAGA, C. P.; DUTRA, C. H. M. C., DEPINE, L. C.; ANDRADE, C. T. **Estudo Reológico de piches de petróleo durante a pirólise**. IV Congresso Brasileiro de Carbono. Rio de Janeiro, 2007.

Ivo. M. V.L; Martins. C. P. **Técnicas e tecnologias de controle de fornos de redução de alumínio primário – uma visão geral**. InTech ISSN 2177-8906, v. 126, p 38-45, 2011.

Szkio. A.; Cohen U. V. **Fundamentos do Refino de Petróleo: Tecnologia e Economia**, 2º Edição, Editora Interciência, 2007.

Ferrari, P.E.; Rezende, M. C. **Carbono Polimérico: Processamento e Aplicação**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1998.

Canevaorolo S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para técnicos e engenheiros**. 2º Edição, Editora Artliber, 2006.