FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
CURSO DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PROCEDIMENTO OPERACIONAL PARA PRODUÇÃO DO PICHE ELETROLÍTICO, UTILIZADO NO SETOR SIDERÚRGICO.

LINOWESLEY TEIXEIRA VALENTIM

VOLTA REDONDA
2013

FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
CURSO DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PROCEDIMENTO OPERACIONAL PARA PRODUÇÃO DO PICHE ELETROLÍTICO, UTILIZADO NO SETOR SIDERÚRGICO

Dissertação apresentada à Fundação Oswaldo Aranha do Campus Aterrado, Centro Universitário de Volta Redonda, como requisito à obtenção do título de Mestre em Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rosinei Batista Ribeiro

VOLTA REDONDA
2013

FOLHA DE APROVAÇÃO

ALUNO:

Linowesley Teixeira Valentim

TÍTULO DE DISSERTAÇÃO:

PROCEDIMENTO OPERACIONAL PARA PRODUÇÃO DO PICHE ELETROLÍTICO, UTILIZADO NO SETOR SIDERÚRGICO.

ORIENTADOR:

Prof. Dr. Rosinei Batista Ribeiro - UniFOA

BANCA EXAMINADORA:

_____

Prof. Dr. Rosinei Batista Ribeiro - UniFOA

_____

Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago - UniFOA

_____

Prof. Dr. Nelson Tavares Matias - UERJ

“Tudo posso naquele que me fortalece”

Filipenses 4 : 13

Agradecer a DEUS, senhor de todas as honras. E dedicar a meu pai que sempre me apoiou, a minha mãe e a minha noiva pela paciência, pelo amor e pela ajuda que sempre recebi.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de registrar o meu agradecimento a todas as pessoas que contribuíram para que este projeto fosse realizado da forma mais adequada, em especial ao grande orientador e amigo Prof. Dr. Rosinei Batista Ribeiro que me acompanhou em todos os momentos.

Gostaria também de prestar reconhecimento aos meus pais, Nilton José Valentim e Rosa Maria Teixeira Valentim por terem me dado a devida educação para que eu me tornasse uma pessoa de bem.

Em especial agradeço ao grande amigo e companheiro Luiz Augusto Duarte que com toda a paciência e dedicação, me ensinou toda a experiência de mais de vinte e cinco anos atuando no processo, tema deste trabalho.

Professores, mestres, coordenadores e funcionários do Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA, que transmitiram seus conhecimentos e sua experiência a fim de ajudar-nos na conclusão do curso e na elaboração deste projeto.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é desenvolver um procedimento operacional, como ferramenta para incrementar o aprendizado sobre produção de elemento aglomerante. As ligas de alumínio são utilizadas como matéria prima em diversos segmentos tecnológicos, desde as indústrias de transportes até aeroespaciais. A produção de alumínio é feita a partir da redução eletrolítica da alumina, em que para cada quilograma de alumínio são necessários cento e dezessete gramas de elemento aglomerante, o qual deve seguir rígidos padrões de qualidade e propriedades bem definidas para atender tal processo. Uma propriedade vital para a qualidade do elemento aglomerante é o ponto de amolecimento, que no processo em questão deve estar acima de 108ºC com tolerância de 2,8% para possibilitar a produção de eletrodos anodos, o qual é regularizado por um processo de polimerização, em reator polimerizador, que utiliza pressão e temperatura em uma reação de pirólise, modificando a composição e polimerizando o aglomerante. O presente trabalho realizou estudos com elementos aglomerantes não polimerizados e polimerizados, para avaliar a propriedade do ponto de amolecimento antes e depois do processo de polimerização do aglomerante, correlacionando o ganho e o controle de tal propriedade. De acordo com os resultados, concluímos que a utilização do procedimento operacional garante a eficiência do processo de produção de aglomerante reduzindo perda da produção e retrabalho.

Palavras-Chave: Polimerização; Alcatrão; Piche; Ponto de amolecimento.

ABSTRACT

The objective of this work is to develop an operating procedure in the form of manual training, to reduce operating costs and rework. Therefore, improves the product quality and production efficiency of the process in ensuring the softening point required to use the base element coke binder in aluminum production. Aluminum alloys are used as raw material in various technology segments, from transport industries to aerospace. Aluminum production is made from the electrolytic reduction of alumina, in which for each kilogram of aluminum are needed hundred and seventeen grams of binder element, which must follow strict quality standards and well defined properties to meet such a process. A property vital to the quality of the element is the binder softening point in the process in question must be above 108°C with a tolerance of 2.8% to facilitate the production of anode electrode, which is regulated by a polymerization process, polymerizing in a reactor, which uses pressure and temperature in a pyrolysis reaction by modifying the composition and polymerizing the binder. This study conducted studies with elements unpolymerized and polymerized binder to evaluate the property of softening point before and after the polymerization of the binder, correlating the gain and control of such property. According to the results, we conclude that using the operating procedure assures efficient manufacturing process by reducing loss of binder production and rework.

Keywords: Polymerization; Tar, Tar oil; Softening point.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 14
1.1. Justificativa 16
1.2. Objetivo geral 16
1.3. Objetivos específicos 16
2. REVISÃO BIBLIOGrÁFICA 17
2.1. Conceitos Teóricos 17
2.2. Tipos de destilação 17
2.3. Destilação fracionada e a coluna líquida 18
2.4. Refinaria e a coluna fracionadora 18
2.5. Estágios da coluna fracionadora 19
2.6. Força de atração das moléculas e o ponto de ebulição 19
2.7. As frações do alcatrão 20
2.8. Refinamento e a separação das substâncias 20
2.9. Composição do alcatrão 21
2.10. Substâncias orgânicas e inorgânicas 21
2.11. Cadeias de carbonos 22
2.12. Hidrocarbonetos 22
2.13. O piche 22
2.14. A polimerização do piche 23
2.15. Controle das propriedades físicas por meio da polimerização 23
2.16. A polimerização e o ponto de amolecimento 24
2.17. Equalização do ponto de amolecimento no reator polimerizador 25
2.18. Os materiais carbonosos 26
2.19. Composição do piche 26
2.20. O elemento carbono 27
2.21. Hibridização do carbono 27
2.22. Hidrocarbonetos policíclicos e aromáticos 28
2.23. Formas alotrópicas do elemento carbono 29
2.24. O processo de grafitização 30
2.25. O processo de carbonização 31
2.26. Piches 32

2.27. Polimerização de materiais orgânicos e a formação do piche 33
2.28. O processo de produção de alumínio 35
2.29. O processo de produção de alumínio e o piche 36
2.30. Conformação dos blocos anódicos 36
2.31. Eletrólise da alumina e formação do alumínio 37
2.32. Fundição 38
2.33. Matéria prima para produção de alumínio 38
3. MÉTODO 40
3.1. Planejamento para o experimento 41
3.1.1. Fluxo de atividades 41
3.1.2. Abordagem exploratória não estruturada 41
3.1.3. Determinação de parâmetros de controle de qualidade 41
3.1.4. Sintetização das amostras não polimerizadas: 42
3.1.5. Análise da amostra não polimerizada 42
3.1.6. Polimerização da amostra 42
3.1.7. Análise da amostra polimerizada 42
3.1.8. Comparação das análises antes e após processamento 42
3.2. Determinação do ponto de amolecimento 43
3.3. Caracterização por microscopia eletrônica de varredura 43
3.4. Planejamento para elaboração dos fluxos de processo 43
3.5. Equipamentos 45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 48
4.1. Análise do ponto de amolecimento das amostras 48
4.2. Microscopia eletrônica de varredura 52
5. CONCLUSÃO 54
6. REFERÊNCIAS 55
7. APÊNDICE 57
20. ANEXOS 76

LISTA DE TABELAS

Figura 1 - Coluna de destilação fracionada, utilizada em refinaria de petróleo, tendo como resíduo o Piche não conforme [10]. 21
Figura 2 – Formação do polietileno demonstrando ganho de propriedade de ponto de amolecimento por meio da polimerização [7]. 23
Figura 3 – Ramificação de polímeros, originando diferentes propriedades. 24
Figura 4 - Estruturas esquemáticas de algumas hibridizações [19] 28
Figura 5 - Alguns exemplos de hidrocarbonetos aromáticos formados por anéis benzênicos conjugados [20] 29
Figura 6 - Estrutura cristalina hexagonal do grafite [21]. 30
Figura 7 - Fluxograma de atividades. 41
Figura 8 - Fluxograma geral do processo de produção de eletrodos ânodos para redução eletrolítica da Alumina. 44
Figura 9 – Analisador de Ponto de Amolecimento. 46
Figura 10 – Aparelho para medir o Ponto de Gotejamento. 46
Figura 11 - Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV, utilizado para obtenção das imagens da topografia do elemento aglomerante. 47
Figura 12 – Comparação das temperaturas de amolecimento. 49
Figura 13 – Resultados das Análises da Temperatura. 50
Figura 14 – Temperatura em relação ao Percentual do Ponto de Amolecimento. 51
Figura 15 (a) – (d) - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras não processadas 52
Figura 16 - (a)-(d) - Microscopia Eletrônica de Varredura 53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Coluna de destilação fracionada, utilizada em refinaria de petróleo, tendo como resíduo o Piche não conforme [10]. 21
Figura 2 – Formação do polietileno demonstrando ganho de propriedade de ponto de amolecimento por meio da polimerização [7]. 23
Figura 3 – Ramificação de polímeros, originando diferentes propriedades. 24
Figura 4 - Estruturas esquemáticas de algumas hibridizações [19] 28
Figura 5 - Alguns exemplos de hidrocarbonetos aromáticos formados por anéis benzênicos conjugados [20] 29
Figura 6 - Estrutura cristalina hexagonal do grafite [21]. 30
Figura 7 - Fluxograma de atividades. 41
Figura 8 - Fluxograma geral do processo de produção de eletrodos ânodos para redução eletrolítica da Alumina. 44
Figura 9 – Analisador de Ponto de Amolecimento. 46
Figura 10 – Aparelho para medir o Ponto de Gotejamento. 46
Figura 11 - Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV, utilizado para obtenção das imagens da topografia do elemento aglomerante. 47
Figura 12 – Comparação das temperaturas de amolecimento. 49
Figura 13 – Resultados das Análises da Temperatura. 50
Figura 14 – Temperatura em relação ao Percentual do Ponto de Amolecimento. 51
Figura 15 (a) – (d) - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras não processadas 52
Figura 16 - (a)-(d) - Microscopia Eletrônica de Varredura 53

LISTA DE EQUAÇÃO

Equação 1 36

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1 - DIAGRAMA DA SEPARAÇÃO POR INTERFACE 76
ANEXO 2 - DIAGRAMA DA DESIDRATAÇÃO POR FRACIONAMENTO 77
ANEXO 3 - DIAGRAMA DE AQUECIMENTO E TRANSFERÊNCIA PARA REFINO (FRAÇÃO) 78
ANEXO 4 - DIAGRAMA DO REFINO POR DESTILAÇÃO FRACIONADA 79
ANEXO 5 - DIAGRAMA REATOR POLIMERIZADOR 80

1. INTRODUÇÃO

O alumínio tem se mostrado um material de grande importância para a produção industrial e tecnologia de materiais. Para produção de alumínio, através da redução eletrolítica da Alumina, é necessária uma considerável utilização de elemento aglomerante a base de Piche e Coque, o qual deve ter a propriedade do ponto de amolecimento acima de 108ºC com tolerância de 2,8%. Contudo a qualidade deste componente deve seguir um padrão rígido de processamento, chamado de polimerização, para regularizar tal propriedade sem perdas e retrabalho. Em um reservatório de elemento aglomerante são armazenados cerca de 100.000 litros de aglomerante, representando um custo alto em relação a possível perda de material ou retrabalho caso ocorra perda da qualidade devido a não padronização da produção.

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. O produto tem que atender a especificações rígidas para indústria de alumínio, pois necessita de determinadas propriedades específicas para o processo eletrolítico da Alumina [1].

A matéria prima básica utilizada para compactação dos blocos de anodos na fábrica de “anodos verdes”, constitui-se de uma mistura denominada “pasta anódina”, composta principalmente por Coque e Piche, os quais são matérias primas extraídas basicamente do resíduo do gás de Coqueria [2].

Utilizando-se de destilação fracionada as frações de Alcatrão são obtidas em uma fábrica chamada de refinaria de Alcatrão, o mesmo processo é utilizado no fracionamento de petróleo nas refinarias petrolíferas. As misturas de substâncias de hidrocarbonetos formam partes das frações de Alcatrão as quais possuem ponto de ebulição muito próximo, tais frações são obtidas no processo de refinamento ou fracionamento de Alcatrão. Substâncias como hidrocarbonetos, parafínicos, naftênicos e aromáticos formam as principais frações do Alcatrão ou do petróleo [3].

Uma característica própria é observada nos materiais carbonosos, pois os mesmos podem dar origem a uma enorme quantidade de variações de substâncias

alterando sua estrutura durante o decorrer do processo, facilitando na fabricação de diversos materiais de interesse tecnológico e científico. Isso se dá devido o carbono ser um elemento químico com a característica de formar cadeias ligando-se entre si de diversas formas [4].

O Alcatrão da hulha obtido a partir de resíduos, durante o processo de limpeza do gás de Coqueria, é destilado produzindo diversos produtos, dentre estes o Piche da hulha, o qual deve ser conformado por um processo de polimerização para ser utilizado como elemento aglomerante dos blocos anódicos, utilizados na eletrólise da Alumina para produção de alumínio.

As propriedades físicas as quais os polímeros adquirem estão relacionados com sua estrutura molecular e são dependentes do nível ou do tipo de polimerização as quais os monômeros foram submetidos [5].

Os Piches constituem-se do resultado da pirólise do material orgânico, o qual também pode ser obtido pelo fracionamento ou destilação de Alcatrão. Numerosos e complexos hidrocarbonetos policíclicos e aromáticos e compostos heterocíclicos compõem as soluções dos Piches, tal substância possui um ponto de ebulição bem específico e característica sólida em temperatura ambiente. O Piche se solidifica sem cristalização após a fusão quando resfriado [6].

O processo de polimerização modifica de forma controlada as propriedades físicas e químicas de materiais carbonosos, assim como hidrocarbonetos e aromáticos os quais compõem o Piche da hulha, tornando-se um processo indispensável para equalização das propriedades necessárias do elemento aglomerante, e formação de Piche eletrolítico para fabricação de blocos anódicos.

São necessários 117 g de Piche para produção de 1000 g de alumínio, através da redução eletrolítica da Alumina [1]. 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 [7].

A escolha da proposta da pesquisa foi motivada em realizar estudos que garantam as especificações vitais para qualidade do Piche na destilaria de Alcatrão,

tais como parâmetros de processo e índices de qualidade. Tendo como produto, um manual de treinamento contendo o descritivo operacional dos principais equipamentos críticos aos índices de qualidade do Piche (impostos pelas indústrias de alumínio). E como finalidade a melhora na garantia de qualidade do produto em questão, evitando perda de produção ou atrasos do processo, resolvendo o problema da falta de conteúdo técnico operacional, condizente com o corpo da produção de elemento aglomerante. O que eleva custos e aumenta o impacto ao meio ambiente.

1.1. Justificativa

O elemento aglomerante, utilizado na fabricação de alumínio, é um resíduo do processo metalúrgico prejudicial às pessoas e ao meio ambiente. O mesmo não possui viabilidade de estocagem. Desta forma torna-se necessário o seu reaproveitamento.

1.2. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é desenvolver um procedimento operacional, como ferramenta para incrementar o aprendizado sobre produção de elemento aglomerante.

1.3. Objetivos específicos

Apresentar conceitos físicos, químicos e de processamento de materiais, assim como polimerização, utilizados na produção e padronização de elemento aglomerante.

Desenvolver o fluxograma do processo de produção e conformação do Piche como elemento aglomerante para produção de alumínio.

Caracterizar os materiais via Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras de Piche como recebidas e amostras processadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Conceitos Teóricos

A destilação é uma técnica usada para a separação de duas ou mais substâncias misturadas de forma homogênea. Na destilação dois acontecimentos são observados: Vaporização e a Condensação. Sendo que a condensação é quando se tem um vapor, forma gasosa, com a queda da temperatura o vapor retorna ao seu estado líquido. A vaporização, também chamada ebulição, ocorre quando se tem uma substância em seu estado líquido e com o aumento da temperatura a substância se transforma na forma gasosa [8].

Portanto o processo de destilação é a transformação do solvente em vapor e depois condensá-lo outra vez. A solução é uma mistura envolvendo um sólido dissolvido em um líquido. Onde o sólido é o soluto e o líquido é chamado solvente, e se caracteriza por um estado de translucidez, ou seja, é transparente [9].

Lixiviação é o processo de extração de uma substância presente em componentes sólidos através da sua dissolução num líquido. É um termo utilizado em vários campos da ciência, tal como a geologia, ciências do solo, metalurgia e química.

O processo de separação de um sólido em um líquido onde não é caracterizado uma solução homogênea, o sólido não dissolve no líquido, recebe o nome de decantação. A sistemática deste processo consiste em uma simples separação natural, pois as substâncias envolvidas não estão unidas, onde após um tempo estipulado a substância menos densa se acumulará no topo de um reservatório [8].

2.2. Tipos de destilação

Existem três formas de destilação, onde a destilação simples serve para separar soluções homogêneas em que o ponto de ebulição de cada substância envolvida na mistura é muito distante, o equipamento de destilação simples laboratorial. Entretanto existe na destilação simples uma restrição em separar duas

substâncias, com ponto de ebulição muito próximo. Para tal separação utilizam-se as destilações múltiplas, que segue uma sistemática de múltiplas destilações seguidas, para separar as substâncias de uma solução onde os pontos de ebulição são muito próximos. É o caso dos componentes do Alcatrão, pois quando uma substância ferve as demais que compõe a mistura também fervem, ou seja, são destiladas juntas, porém haverá maior volume no componente com ponto de ebulição menor, ou seja, a substância mais volátil. O destilado ainda é uma solução composta de soluto e solvente porém com maior volume, maior concentração, da substância menos volátil, assim realiza-se outras destilações, múltiplas destilações, obtendo cada vez mais concentrado da substância mais volátil até se obter tal substância pura. A destilação fracionada consiste em realizar múltiplas destilações ao mesmo tempo utilizando um equipamento apropriado chamado de coluna de fracionamento [10].

2.3. Destilação fracionada e a coluna líquida

A destilação fracionada é utilizada quando não é viável a realização de múltiplas destilações seguidas uma após a outra para separar substâncias de uma solução com pontos de ebulição muito próximos. Neste processo é utilizado um equipamento apropriado chamado de coluna de fracionamento, fracionadora ou destiladora, em tais colunas a componente da solução a qual seu ponto de ebulição é menor é condensada no topo da coluna, chamado de último nível, e as demais substâncias são condensadas a um nível mais baixo dependendo do seu ponto de ebulição, ou seja, a substância menos volátil fica na base da coluna e as demais são condensadas níveis acima até a substância mais volátil ser condensada no topo da coluna [11].

2.4. Refinaria e a coluna fracionadora

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 com pontos de ebulição muito próximos, obtido pelo processo de fracionamento do Alcatrão. As principais frações do Alcatrão em ordem crescente de

ponto de ebulição são a solução Piche e antrafen, creosoto e antrafen, nafta e creosoto, óleo desinfetante e nafta, óleo desinfetante e nafta solvente [3].

2.5. Estágios da coluna fracionadora

Um equipamento de destilação fracionada é semelhante ao de destilação simples, porém com o acréscimo de um acessório chamado de coluna fracionadora. Tal acessório está instalado entre o reservatório de destilação e o condensador. Nas refinarias de petróleo e de Alcatrão, a coluna fracionadora é um tubo cilíndrico maior e semi-oco com várias placas em seu interior chamadas de bandejas de destilação, pois cada placa tem a função de um aparelho de destilação, onde o gás condensa na bandeja inferior e entra em ebulição quando o vapor da substância menos volátil aquece tal bandeja, com isso o vapor da substância mais volátil é transferido para bandeja posterior e se condensa na mesma. Observa-se então que o vapor da substância mais volátil vai subindo de placa em placa até alcançar a ultima bandeja no topo da coluna; cada placa no processo de ebulição dá origem a um vapor com maior concentração, mais volume, da substância mais volátil, então será condensado em cada placa um maior volume da substância mais volátil em relação a placa anterior, na última bandeja a substância pode estar pura, pois em cada bandeja encontramos uma solução, com mais concentração da substância mais volátil. Desta forma iremos obter uma substância diferente em cada estágio de bandejas. Este processo é encontrado na destilação do Alcatrão assim como do petróleo cujo objetivo não é a obtenção de substâncias puras e sim a divisão em frações, as quais são solução de substâncias com ponto de ebulição próximo [8].

2.6. Força de atração das moléculas e o ponto de ebulição

Uma substância quando aquecida, ocorre o aumento da agitação térmica das suas moléculas, neste momento as moléculas ficam afastadas tornando a substância mais leve e iniciando a formação de vapor. Para aumentar a agitação térmica é necessário aumentar proporcionalmente o aquecimento, fornecimento de energia térmica. Com pouca energia térmica, poucas partículas se desprendem, porém com o aumento do aquecimento muitas partículas se separam ficando livres, a essa temperatura encontra-se o ponto de ebulição de um líquido, ou seja, a

temperatura em que o líquido ferve. Algumas substâncias possuem maior força de atração de suas moléculas do que outras, tais substâncias necessitam de mais energia térmica para liberar suas moléculas, ou seja, seu ponto de ebulição se torna maior. Quando uma substância em sua forma gasosa entra em contato com uma superfície mais fria ocorre uma troca de energia térmica entre o vapor e a superfície fria, neste momento o gás se condensa na superfície retomando sua forma líquida [9].

2.7. As frações do alcatrão

O Alcatrão e uma mistura de substâncias orgânicas, onde a separação de tais componentes ocorre nas refinarias através da destilação fracionada, sendo cada fração composta de uma mistura de substâncias em forma de solução, as frações do Alcatrão recebem o nome de frações leves ou frações pesadas, dependendo do ponto de ebulição da solução condensada, ou seja, fração pesada é a fração com maior ponto de ebulição em relação às frações leves com pontos de ebulição menor. Moléculas maiores geram maior força de atração entre si, necessitando de mais energia térmica para separar as partículas e tornar vapor, assim o ponto de ebulição é maior em tais moléculas [3].

2.8. Refinamento e a separação das substâncias

Nas refinarias industriais o Alcatrão virgem, juntamente com suas soluções é aquecido em uma fornalha e inserido na base da coluna destiladora, logo as substâncias vão vaporizando em ordem definida pelo ponto de ebulição, assim o vapor rico da substância de ponto de ebulição menor é condensado na primeira bandeja até receber contato do vapor da substância de ponto de ebulição maior, e devido a este vapor estar à maior temperatura o condensado menos volátil retoma sua forma gasosa novamente e sobe para bandeja posterior em que se condensa. Isto ocorre até o topo da coluna em que se retira a solução mais leve. As demais soluções são retiradas nas bandejas dos níveis inferiores restando-se o Piche na base da coluna, pois é a solução mais pesada e menos volátil (Figura 1) [10].

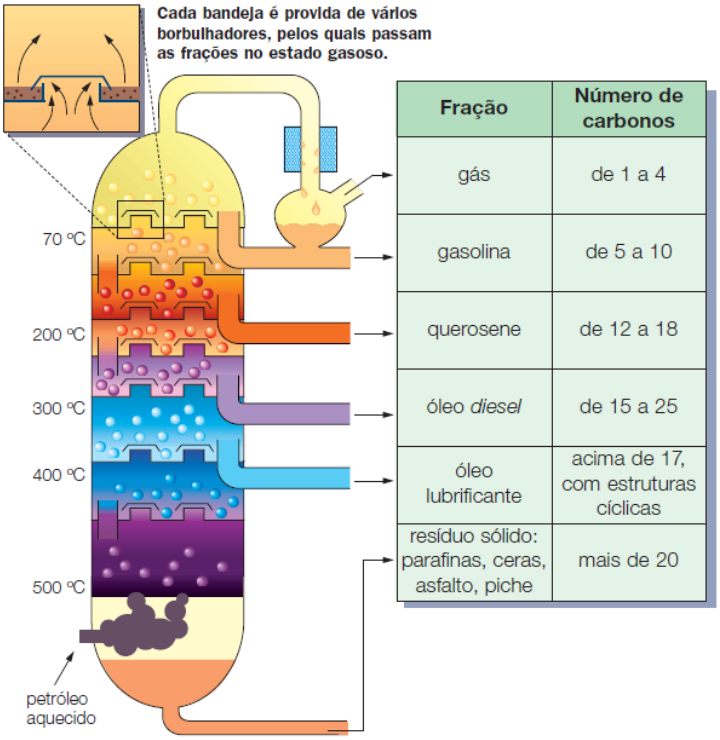


Figura 1 - Coluna de destilação fracionada, utilizada em refinaria de petróleo, tendo como resíduo o Piche não conforme [10].

Para aperfeiçoar o processo de separação por destilação fracionada, é aplicada uma pressão positiva nas colunas fracionadoras, pois o ponto de ebulição das substâncias é alterado conforme a pressão, o ponto de ebulição se altera em função da pressão no ambiente em que se encontra a substância. Assim a pressão deve ser utilizada com amplitude que facilite a destilação das soluções componentes do Alcatrão [7].

2.9. Composição do alcatrão

O Alcatrão é uma mistura complexa de várias substâncias. Contém principalmente hidrocarbonetos (substâncias formadas apenas de carbono e hidrogênio), que constitui a base para fabricação do Piche [12].

2.10. Substâncias orgânicas e inorgânicas

Carbono e Hidrogênio formam substâncias orgânicas, porem, podem conter também oxigênio, nitrogênio e outros elementos, combinados todos estes elementos

podem formar milhões de substâncias orgânicas, tais substâncias orgânicas constituem toda a variedade de seres vivos existentes no planeta. Quando sintetizados artificialmente formam compostos como plásticos e tecidos [8].

Substâncias inorgânicas são formadas pelos demais elementos exceto o carbono. Embora existam vários elementos descobertos as substâncias orgânicas, constituídas pelo elemento carbono, são mais conhecidas do que as substâncias inorgânicas constituídas pelos demais elementos [8].

2.11. Cadeias de carbonos

O elemento carbono possui uma propriedade capaz de originar um número enorme de compostos com propriedades diferentes, pois essa propriedade possibilita ao carbono formar cadeias de carbono, ou seja, átomos de um composto orgânico ligados. Portanto átomos de carbono unidos uns aos outros, como elos de uma corrente, formam cadeias dando origem a um composto diferente. A forma de representação da cadeia carbônica é C-C-C-C-C-C-C, em que a ligação entre carbonos é representada por um traço, essas cadeias de carbonos ligados uns aos outros podem ser curtas com alguns poucos átomos de carbono ligados uns aos outros ou muito longas com até milhares de átomos ligados, podemos citar que os plásticos possuem cadeias carbônicas muito extensas [13].

2.12. Hidrocarbonetos

Os compostos formados por carbono e hidrogênio são chamados de Hidrocarbonetos. O etileno também conhecido como eteno é um hidrocarboneto com uma dupla ligação entre dois átomos de carbono e dois hidrogênios ligados em cada átomo de carbono o qual possui a formula molecular C_2H_4 [14].

2.13. O piche

O Piche é um polímero que constitui-se de uma substância com moléculas muito grandes formadas pela repetição, de uma molécula, a qual recebe o nome de monômero, que se repete formando uma cadeia carbônica. Podemos citar o

polietileno, como o plástico mais utilizado no cotidiano, sendo este um polímero formado pela repetição em cadeia do monômero etileno [5].

2.14. A polimerização do piche

Polimerização do Piche é um tipo de reação onde moléculas muito grandes de hidrocarbonetos são formadas a partir de moléculas muito pequenas de compostos a base de carbono e hidrogênio. O etileno é formado por uma molécula com uma dupla ligação entre dois átomos de carbono, onde uma das ligações é mais fraca do que a outra podendo ser rompida através de energia térmica e possibilitando a ligação com outras moléculas de etileno formando a cadeia do polímero polietileno (Figura 2). Em uma dupla ligação como ocorre na molécula de vários hidrocarbonetos, uma das ligações que compõem a dupla ligação é mais fraca podendo ser rompida por meio de energia térmica, possibilitando novas ligações, e formando um material polimérico por pirólise, reação química facilitada por temperatura e pressão [5].

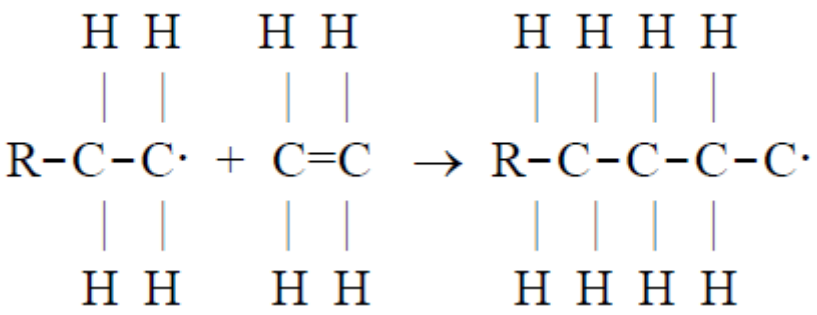


Figura 2 – Formação do polietileno demonstrando ganho de propriedade de ponto de amolecimento por meio da polimerização [7].

2.15. Controle das propriedades físicas por meio da polimerização

Os polímeros adquirem determinadas propriedades físicas relacionadas com suas estruturas moleculares, dependendo o nível de polimerização 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

equipamento de polimerização chamado de reator polimerizador. Durante a reação de polimerização no reator polimerizador ocorre grande interação entre as cadeias as quais se modificam, originando as propriedades dos polímeros sintetizados [5].

Durante o processo de polimerização no reator a estrutura molecular da substância pode adquirir muitas ramificações ou simplesmente crescer em cadeia linear. Essas diferentes estruturas originam diferentes propriedades no polímero resultante da reação, ou seja, pode ser mais duro, mais transparente, rasgar facilmente ou alterar seu ponto de amolecimento (PA) (Figura 3). As propriedades especiais do plástico estão relacionadas à forte interação das moléculas as quais são muito grandes e estáveis [5].

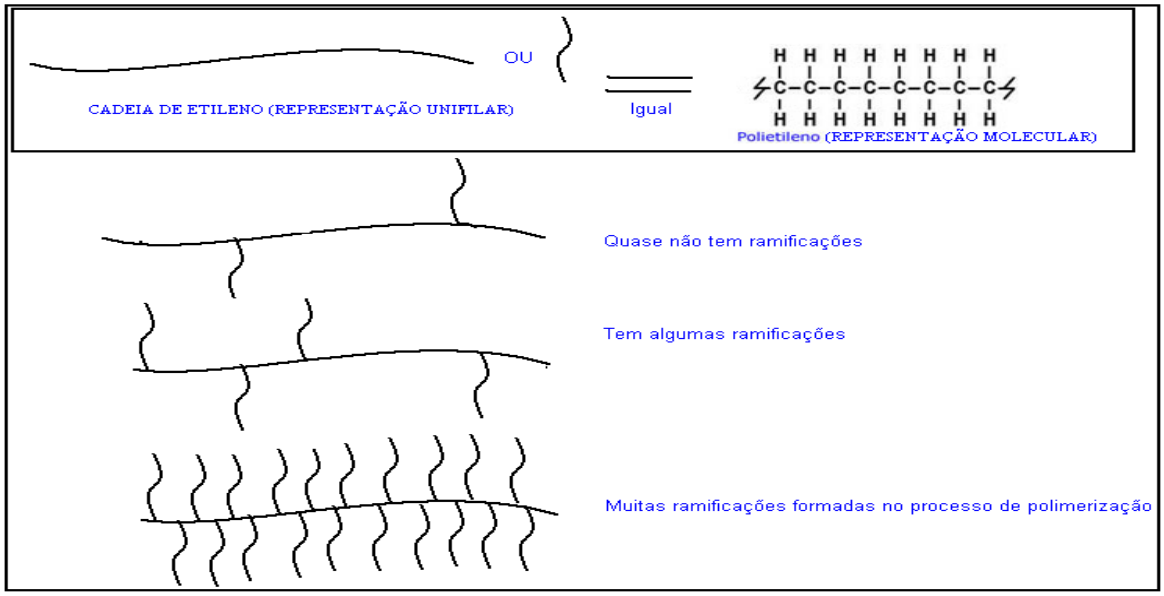


Figura 3 – Ramificação de polímeros, originando diferentes propriedades.

2.16. A polimerização e o ponto de amolecimento

A força de interação entre as moléculas é maior quanto maior for o número de moléculas, por isso, de acordo com o tamanho das moléculas, o ponto de amolecimento pode crescer ou diminuir em contraste com a ampliação ou diminuição do aumento das cadeias, ou seja, do aumento da interação intermolecular.

Durante o fornecimento de energia térmica a uma substância polimérica ocorre a separação das moléculas originando o amolecimento da substância, quanto mais forte for a interação intermolecular mais energia térmica será necessária para separar suas moléculas e iniciar o amolecimento do polímero. Portanto o ponto de amolecimento depende do nível de polimerização a qual o monômero da substância foi submetido.

A pressão e temperatura ambiente o composto que vem depois de Butano, com 5 átomos de carbono e formula molecular C_5H_{12} esta em sua forma líquida e todos os hidrocarbonetos posteriores com até 16 átomos de carbono são líquidos em tais condições, porém os hidrocarbonetos com número de átomos de carbono acima de 16 átomos são sólidos em condições ambientes, evidenciando o fato de que quanto maior a quantidade de moléculas, maior é a força de atração entre elas, maior é a quantidade térmica necessária para iniciar a separação das moléculas, caracterizando o ponto de amolecimento do polímero [8].

2.17. Equalização do ponto de amolecimento no reator polimerizador

Quando o etileno, ou o Piche que também é formado por hidrocarbonetos, é aquecido sob pressão (em um reator polimerizador), as ligações duplas se abrem e as moléculas começam a se ligar umas com as outras, formando os fios. Os fios são formados por milhares de átomos, todos ligados. É por isso que esses materiais são chamados polimerizados. As cadeias se unem umas às outras e formam a substância Piche dentro das propriedades adequadas [5].

Os materiais polimerizados são muito resistentes, observa-se que os plásticos não se dissolvem nos solventes comuns, não apodrecem, nem enferrujam como o ferro. É por isso que materiais a base de polímeros sintéticos têm de ser reciclados artificialmente. A formação do plástico é uma reação do polietileno semelhante à reação que ocorre com os demais hidrocarbonetos e hidrocarbonetos aromáticos os quais compõem o Piche da hulha [5].

2.18. Os materiais carbonosos

Os materiais constituídos, principalmente, do elemento carbono, tais como o Piche o Alcatrão e o petróleo, combinados a outros elementos como oxigênio, hidrogênio e enxofre, além de componentes minerais, são chamados de materiais carbonosos. Esse termo é usado para os materiais com arranjo atômico semelhante à grafita, porém com grau de cristalinidade que pode variar [6].

Devido ao 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 quantidades variadas de substâncias, alterando sua estrutura mediante certos processos e facilitando a fabricação de diversos materiais de interesse tecnológicos e científicos [4].

Os materiais carbonosos são usados em segmentos de empresas como: eletroquímica, aeronáutica, indústria nuclear, automobilística, naval e siderúrgica. Insumos estruturais, físicos, químicos e energéticos são obtidos de materiais carbonosos [15].

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 grafíticas e alto teor de carbono. Existem muitas duvidas 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 [16].

2.19. Composição do piche

Devido à composição da solução que forma o Piche conter até milhares de substâncias, existe grande dificuldade de caracterização desta solução e a torna muito complexa [16]. A solução de Piche é composta de diversas substâncias homogênea, entre as quais podemos citar o naftaleno, fenantreno, pireno, dimetilnaftaleno, antraceno e outros. A análise detalhada desses compostos permite

um melhor entendimento dos processos de formação do Piche, mesofase e de Coque, dentre outros [17].

2.20. O elemento carbono

O carbono possui simbologia representada pela letra C, o mesmo é um elemento químico com seis prótons e seis elétrons, ou seja, possui numero atômico seis, e massa atômica 12,0107 unidade de massa atômica, devido a sua massa tal elemento químico é chamado de carbono doze, é solido a temperatura ambiente e não metálico. Este elemento recebe o nome de carbono por ser encontrado em abundância no carvão que em latim se escreve carbo, está inserido na família 14 da tabela periódica [18].

2.21. Hibridização do carbono

Uma grande variedade de substâncias pode ser formada por meio de diferentes tipos de hibridização do carbono, pois em seu estado fundamental e isolado o carbono possui os seis elétrons na configuração eletrônica $(1s^2)(2s^2 2px^2 py)$. Porém seu estado fundamental com esta distribuição não é encontrado na natureza, devido à hibridização os quatro elétrons dos orbitais 2s e 2p formam distribuições eletrônicas diferentes a do estado fundamental, devido a ligações químicas entre os átomos do próprio carbono ou em ligações entre carbono e outros elementos químicos, formando três tipos de orbitais conforme a hibridização, os quais estão descritos a seguir: Dois orbitais mistos sp e dois orbitais puros p, comumente chamado de hibridização sp, 3 orbitais mistos sp^2 e 1 orbital puro p chamado de hibridização sp^3 ou 4 orbitais mistos sp^3 [4].

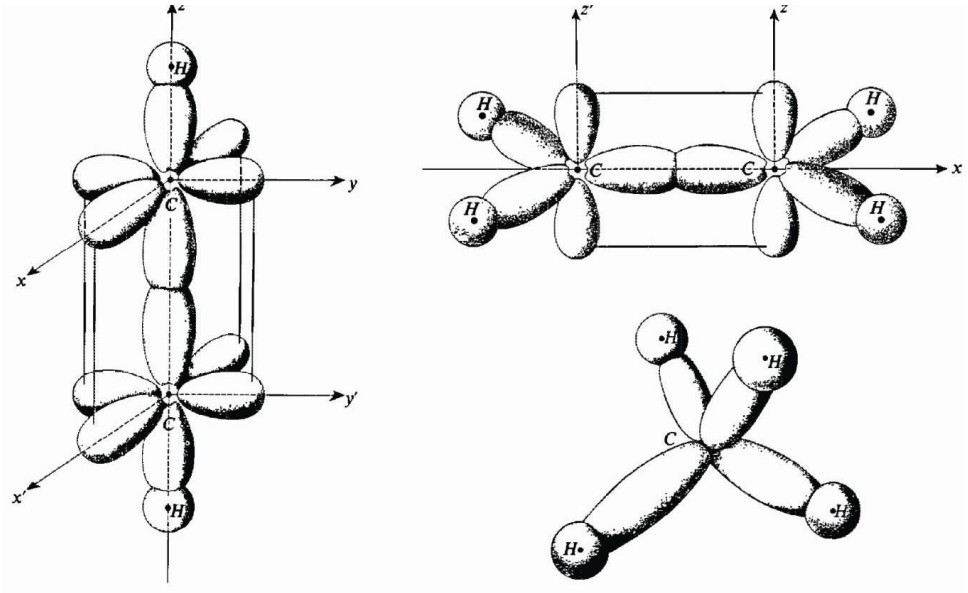


Figura 4 - Estruturas esquemáticas de algumas hibridizações [19]

(a) Acetileno (C_2H_2): apresenta hibridização sp, ligação linear (1D); (b) etileno (C_2H_4): apresenta hibridização sp^2, ligação planar (2D);(c) metano (CH_4): apresenta hibridização sp^3, ligação espacial (3D).

Na atualidade, mais de 10 milhões de substâncias estáveis formadas pelo átomo do elemento carbono já foram descobertas. Devido ao compartilhamento de elétrons, tais substâncias possuem diferenciadas propriedades. O tipo de ligação ou hibridização com que o carbono se combina define sua estrutura e as propriedades das substâncias formadas [4].

2.22. Hidrocarbonetos policíclicos e aromáticos

Anéis benzênicos conjugados formam os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), ou seja, os elétrons deslocados estão em toda a molécula planar. A relação entre os números dos átomos de carbono e hidrogenia na molécula chamada de relação C/H aumenta, de acordo com o número de anéis conjugados (Figura 5) [20].

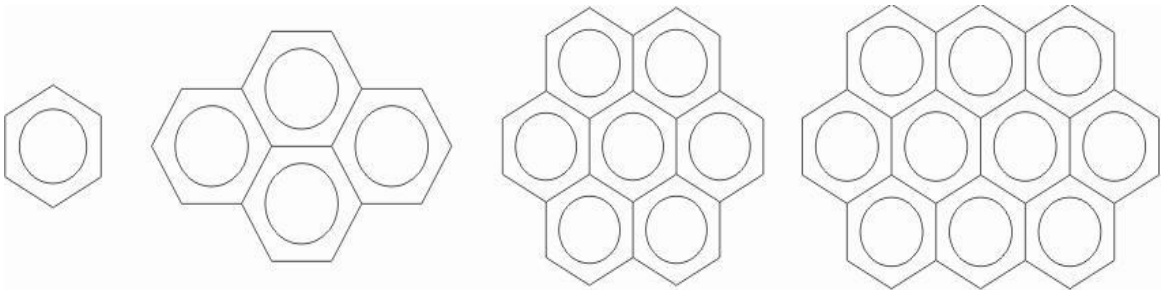


Figura 5 - Alguns exemplos de hidrocarbonetos aromáticos formados por anéis benzênicos conjugados [20]

(a) benzeno (C_6H_6), (b) pireno ($C_{16}H_{10}$), (c) coroneno ($C_{24}H_{12}$), (d) ovalene ($C_{31}H_{14}$). A relação C/H atômica aumenta com o número de anéis conjugados.

2.23. Formas alotrópicas do elemento carbono

Podemos encontrar diversas formas alotrópicas do elemento carbono formando substâncias naturais tais como: diamante, grafite, carbinos, fulerenos e nanotubos [6].

O diamante possui uma estrutura rígida e compacta e é encontrado na forma cúbica devido a cada átomo ser ligado a quatro outros átomos de carbono através de ligações do tipo sp^3, em um arranjo tetraédrico. A distância da extremidade dos átomos do cubo é de 3,56 Å, e a distância do átomo vizinho de carbono mais próximo é de 1,54Å. Uma configuração diferente da do diamante é encontrada nos meteoritos onde tal substância esta em sua forma hexagonal (lonsdaleíta). A partir do grafite pode-se obter o diamante por meio da aplicação de uma pressão de 6 GPa em temperatura ambiente. Sob atmosfera inerte o diamante vira grafite a pressões reduzidas e temperatura acima de 1900K [20].

A forma alotrópica mais estável a temperatura e pressão ambiente do elemento carbono é a substância grafite. Tal substância é formada por planos de grafeno, carbonos ligados em forma de hexágonos de tipo sp^2 e ligações de Van der Walls atrelam estes planos entre si. Empilhamentos dos planos na sequência ABAB formam o grafite onde sua estrutura cristalina e hexagonal (Figura 6). A distância entre 2 planos é de 3,35 Å e a distância entre átomos vizinhos no mesmo plano fica entre 1,45 Å [20].

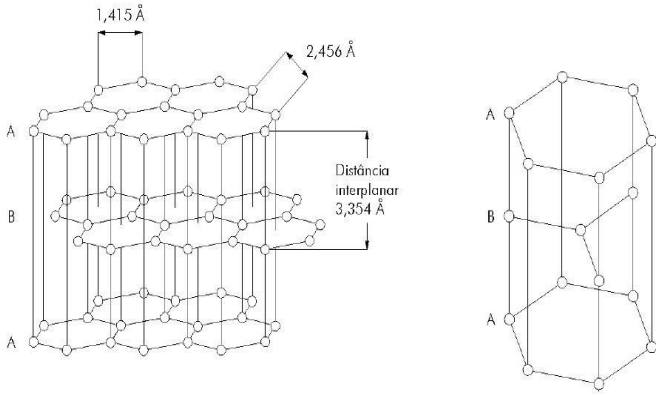


Figura 6 - Estrutura cristalina hexagonal do grafite [21].

2.24. O processo de grafitização

Os Piches de petróleo e o Alcatrão da ulha estão entre as substâncias que dão origem a materiais grafitizáveis, assim como, os naftacenos e o dibenzontrona que são compostos polinucleares aromáticos, e o polímero cloreto de polivinila (PVC) [22].

Duas etapas compõem o processo de grafitização, sendo estas as reações de degradação e as reações de síntese, em que a primeira consiste na conversão de matéria orgânica em material carbonoso e compostos voláteis por pirólise e a segunda consiste na conversão da substância original em grafite. A quebra *"cracking"* dos hidrocarbonetos não aromáticos em espécimes menores ocorre na reação de degradação, enquanto a ciclização das cadeias de hidrocarbonetos para a forma de aromáticos e após a condensação dos mesmos com a finalidade de formar compostos aromáticos policíclicos ocorrem durante as reações de síntese [23].

A pirólise de hidrocarbonetos e compostos por processos químicos complexos. Os materiais grafitizáveis quando aplicado a pirólise se encontram a um estado fluido no range de temperatura entre 400 e 500 ºC, tal característica não ocorre nas substâncias não grafitizáveis demonstrando uma característica importante dos materiais grafitizáveis [15].

2.25. O processo de carbonização

O processo que modifica a estrutura de um material orgânico é chamado carbonização, o qual ocorre em atmosfera inerte e tratamento térmico originando resíduos sólidos com o aumento acentuado do teor de carbono [24].

Com a finalidade de formar produtos que reagem condensando-se ou volatizando-se durante a carbonização, por tratamento térmico, o precursor orgânico é degradado à temperatura acima de 250 ºC. O teor de carbono é determinado através da disputa entre esses dois processos. A produção de precedentes secundários é produzida através da reutilização dos produtos volatizados durante a carbonização.

Podemos mencionar alguns precursores secundários produzidos durante a temperatura de tratamento térmico, pirólise, como sendo o Piche de Alcatrão de hulha ou de petróleo, constituído de resíduos de carvão mineral e do petróleo. Carbonização primária é a formação de substâncias com tratamento térmico de até 1000 ºC são chamados de carbonos de baixas temperaturas. Tal substância, com micro camadas, forma planos defeituosos como grafite com micro cristatetos, os quais nos apresentam evidências de ordem tridimensional de longo alcance e são eventualmente desordenados. Com tudo a substância de carbonização de reação primária tratados até 1000 ºC podem demonstrar significativas concentrações de hetero elementos, comumente o oxigênio, nitrogênio e o enxofre; além de substâncias de origem mineral. Tais elementos são gradativamente eliminados, excetos os constituintes minerais, sobre tratamento térmico acima de 1000ºC, tal processo recebe o nome de carbonização secundária. Observa-se uma organização estrutural durante a carbonização secundária cuja extensão depende dos processos ocorridos durante a carbonização primária, que origina material grafitizavel ou não grafitizavel [20].

Os materiais carbonosos utilizados nas indústrias de tecnologia são originados precursores orgânicos tratados termicamente em atmosfera inerte, usualmente atmosfera composta por nitrogênio sobre pressão, sofrendo carbonização [20].

2.26. Piches

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 [2].

A primeira patente relacionada a Piche foi publicada no ano de 1681, pelo químico alemão Johann Becher e pelo químico inglês Herry Serle. Diversas patentes foram geradas por estudos Piches e seus derivados [16]. O Alcatrão de hulha, madeira vegetal, o petróleo e outros materiais orgânicos dão origem ao Piche. Porém o Piche de Alcatrão de hulha e petróleo constitui a maior parte das pesquisas atuais [15].

O Piche de Alcatrão de hulha é o resíduo da destilação do Alcatrão de hulha, e sua composição química e propriedades físicas dependem fortemente do processo de obtenção e das características do Alcatrão [25]. A destilação do Alcatrão da hulha é o fracionamento e separação dos subprodutos, os quais formam o Piche de Alcatrão da hulha. O processo de obtenção e as características do Alcatrão precursor determinam a composição química e as propriedades do Piche [25].

O Piche de Alcatrão tem sido usado como elemento aglomerante ligante para a produção de alumínio e na indústria de grafite, pois tal substância e matéria prima na fabricação de eletrodos anodos. Entretanto, as restrições ambientais relativas à emissão de gases tóxicos e o fechamento de inúmeras plantas de produção de Coque, principalmente nos Estados Unidos da América, tem aumentado a procura por novos Piches capazes de substituir, pelo menos em parte, os Piches de Alcatrão [26].

A partir dos resíduos pesados da destilação do petróleo também obtém o Piche através de processos como tratamentos térmicos, oxidação, arraste por vapor ou vácuo ou ainda por meio da combinação desses processos [25]. Uma boa alternativa para as mesmas aplicações para o Piche de Alcatrão é o Piche de

petróleo, principalmente pelo elemento tecnológico da indústria de petróleo o qual tem produzido Piche com qualidade cada vez melhor com baixo nível de metais hidrocarbonetos heteroátomos, policíclicos, aromáticos [26].

A natureza do precursor e os tratamentos térmicos e químicos a qual a substância é submetida durante a sua formação determina a composição química dos Piches. Os Piches podem ser constituídos por centenas e até milhares de componentes diferentes, podemos obter isto pelo método de caracterização. Dos componentes que compõem o Piche cerca de 70% dos mesmos permitem a caracterização por uma cromatografia líquida de alta eficiência ou uma cromatografia por exclusão de tamanho ou pela espectrometria de massa, como técnica de caracterização geral. Os outros 30% podem ser identificados como componentes de caracterização de Piche. Tais técnicas de caracterização estimam o peso molecular e a distribuição do Piche [16].

2.27. Polimerização de materiais orgânicos e a formação do piche

Materiais orgânicos transformam materiais carbonosos por um complexo processo de conversão através de várias transformações químicas e um número de reações intermediárias. Considerando essas dificuldades, o uso de compostos aromáticos individuais como precursores tem sido relevante. Descrições sobre trabalhos iniciais importantes sobre a pirólise de hidrocarbonetos puros podem ser examinado no trabalho de revisão de Fitzer *et al.* em *Chemistry and Physics of Carbon* [23].

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. Um modelo de carbonização do composto naftaleno, enfatizando a criação de Piche, mesofase e Coque foi pesquisado por Greinke e Lewis [27].

Greinke e Lewis [27] realizaram um tratamento térmico durante 50 horas a 500ºC e pressão de 9,6MPa sobre a substância, dando origem a uma taxa de 50% de Piche. Após o Piche de naftaleno foi submetido a um novo tratamento térmico por

3 horas a 420ºC, em atmosfera inerte, dando origem a Piche mesofásico com rendimento de 60%, e 15% de matérias voláteis durante a formação da mesofase. Um novo tratamento térmico foi realizado no Piche de naftaleno por 2 horas a 500ºC em atmosfera inerte, dando origem a uma substância insolúvel como um Coque solido com rendimento de 79%. Através das técnicas de caracterização tais como tomatografia gasosa, analise elementar e cromatografia de permeação em gel, as etapas as vezes incluindo os voláteis condensados foram analisadas [27].

Por meio das análises e dados observados por Greinke e Lewis observamos que a formação controlada de Piche isotrópico mesofásico e Coque envolvem polimerização, e na utilização do naftaleno tal formação ocorre principalmente pela perda de hidrogênio [27].

As observações das análises demonstram que mesmo utilizando um composto puro como matéria prima a substância gerada após a reação de pirólise são amplamente complexas possibilitando demais análises e caracterizações [27].

A utilização de catalisadores (HF/BF3) foi utilizado por Mochida et al, para a sintetização do Piche utilizando-se de antraceno, fenantreno, pireno, acenaftaleno e acenafteno como hidrocarbonetos aromáticos para o processamento do Piche. Utilizou-se de tratamento térmico a temperatura de 40 a 90ºC e pressão de 0,25% a 0,52 MPa durante um tempo de 7 horas para a sintetização de Piche através do naftaleno e 3 horas para os demais componentes. Para a retirada do catalisador os produtos foram dissolvidos e extraídos em etanol [17].

Utilizou-se dois processos distintos para a carbonização e formação de Coque após a extração. Um dos processos foi a utilização de tratamento térmico a 550ºC com fluxo de gás inerte durante duas horas a pressão atmosférica e taxa de aquecimento de 10ºC por minuto. No outro, utilizou pressão de 1,1 e 3,1 MPa com nitrogênio [17].

Os resultados obtidos para o Piche de antraceno foi um Coque de boa textura com rendimento de 64% a pressão atmosférica e 85% a pressão de 3,1 Mpa. Em relação ao Piche de pireno foi observado um rendimento de 37% a pressão atmosférica e 85% a pressão de 3,1 MPa. Conforme análises, esses Piches podem ser boas substâncias que dão origem para fibra de carbono e Piche matriz ligante

para eletrodos anodos. Hidrocarbonetos aromáticos podem ser polimerizados por catalisadores [HF-BF3] nas temperaturas entre 40 ate 80 ºC produzindo Piches com ponto de amolecimento baixo e um alto teor naftalenico [15].

2.28. O processo de produção de alumínio

O processo conhecido como redução do alumínio é utilizado para a produção de alumínio primário e é um processo eletrolítico. 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 contem 52% de Alumina [1].

Pelo processo Bayer é separado o óxido de alumínio da bauxita e constitui o 1º passo na produção de alumínio. A próxima etapa chamada de produção eletrolítica de alumínio, o alumínio é dissolvido em criolita fundida a cerca de 960ºC, pois a criolita permite a redução do ponto de ebulição da Alumina pura que é de 2054ºC para 960ºC permitindo que a eletrólise acontece nessa temperatura mais baixo [28].

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.

Há dois tipos de forno para a produção de alumínio: Soderberg e o anoto pré-cozido. Na produção de anoto pré-cozido o Piche é utilizado como elemento aglomerante e sua escolha se deve ao alto índice de carbono em sua estrutura polimérica [1].

Nas cubas eletrolíticas uma alta corrente elétrica passa através do material fundido, o qual ainda contém Alumina e criolita. No catador a eletrolise 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 [29]. Como na reação química descrita abaixo:

$$2Al_2O_3 + 3C \rightarrow 4Al + 3CO_2$$

Equação 1

A corrida de metal é a operação onde o alumínio líquido decanta ao fundo do forno e é drenado periodicamente. Por isso a propriedade do ponto de amolecimento do Piche regularizada no reator polimerizador, através do nível de polimerização, constitui de fundamental importância para a qualidade do excremento aglomerante e dos eletrodos anodos como produto final.

2.29. O processo de produção de alumínio e o piche

Através da redução eletrolítica da Alumina (Al_2O_3) obtém o alumínio metálico. Em fornos especiais, chamados de cubas eletrolíticas o processo de produção de alumínio ocorre a uma temperatura média de 960ºC.

Os fornos especiais são revestidos de carbono e formados por polos positivos chamados de catodo e polos negativos chamados de anodos, Os anodos das cubas eletrolíticas geralmente são produzidos internamente na fábrica de anodos enquanto que os catodos são importados. O processo de produção dos blocos anodos ocorre na fábrica de anodos e utilizam como matéria-prima Coque e Piche, os quais são basculhados em tremonhas independentes e levados para armazenamento em silos.

O agregado seco é a quarta fração do Coque o qual passou por um processo de peneiração. A pasta anódica é formada pela mistura do agregado seco já pré-aquecido, com Piche aglomerante a uma temperatura de aproximadamente 165 ºC. Tal elemento deverá ser compactado por um equipamento denominado compactadora responsável pela formação do bloco anódico [2].

2.30. Conformação dos blocos anódicos

O primeiro dos três estágios da compactação é chamado de Pesagem, e caracteriza-se pela dosagem em um dos moldes de aproximadamente uma tonelada de pasta necessária para se produzir um bloco anódico.

O segundo estágio da compactação é chamado de Vibro-Compactação em que ocorre um avanço de 120º do equipamento, se posicionando sobre o peso de cobertura que desce e prende automaticamente ao molde e por cerca de 60 segundos é vibrado. Após esse tempo liberam-se o molde levantando o peso de cobertura.

O terceiro estágio da compactação é chamado de Ejeção onde ocorre o avanço do molde por mais 120º, onde o mesmo é levantado e ocorre a ejeção do bloco o qual segue no túnel de resfriamento pelo transportador indo para os fornos de cozimento [2].

O cozimento ocorre em fornos especiais que utilizam óleo pesado (BPF) onde os blocos anodos são colocados, tal processo ocorre a uma temperatura média de 1200 ºC por um tempo de 15 dias.

O interior dos fornos de cozimento de anodos é constituído de uma estrutura de concreto que são montadas em paredes formadas por refratários e isolante. Tal equipamento é constituído por corredores paralelos chamados de poços de anodos e câmaras de combustão.

O chumbamento se caracteriza pela introdução de um garfo metálico de quatro pinos em forma de haste chumbada ao bloco anodo pelo vazamento de ferro fundido líquido produzido em fornos de indução a uma temperatura média de 1400ºC, o processo de chumbamento ocorre logo após os blocos anodos terminarem o cozimento, é por essas hastes que ocorre a condução de eletricidade pelos blocos anódicos no processo de produção de alumínio dentro das cubas eletrolíticas [2].

2.31. Eletrólise da alumina e formação do alumínio

O polo positivo da cuba eletrolítica são os anodos, que são blocos de uma mistura de Coque e Piche pré-cozidos, os quais tem a função de polo positivo da cuba eletrolítica e são consumidos pelo processo de produção de alumínio a uma taxa de 420 quilograma de carbono por tonelada de alumínio, por isso a cada 25 dias de produção troca-se os eletrodos anodos.

A Alumina (Al_2O_3) em uma cuba eletrolítica apresenta-se dissolvida em um banho de criolita e sais de fluoreto que se encontram fundidos. A matéria-prima que fornece o alumínio reduzido conforme a equação 1 é a Alumina. No banho a Alumina é introduzida por aproximadamente a uma taxa de 1,7 Kg/min.

Para dissociar a Alumina e manter a temperatura em torno de 960ºC é utilizada uma corrente elétrica da ordem de milhares de Amperes, a qual passa pelos anodos e pelo banho atravessa o catodo indo em direção ao anodo da outra cuba, formando um circuito em série e iniciando um novo ciclo. No catodo o alumínio se deposita como alumínio em sua forma líquida [30].

2.32. Fundição

No processo de fundição o alumínio que se encontra em estado líquido é condicionado para fornos elétricos de 50t onde será homogeneizado, depois passa pela análise de pureza, ajustes de composição química, e em seguida é feito o vazamento do material em moldes de 22,5Kg que está nas máquinas de lingotamento [2].

2.33. Matéria prima para produção de alumínio

Para a produção de alumínio utiliza-se como matéria prima a Alumina (Al_2O_3), o Fluoreto de Alumínio (AlF_3), o Coque e o Piche. A matéria prima básica para a produção do alumínio é a Alumina, obtida a partir do beneficiamento da Bauxita, minério encontrado em abundância. Os fluoretos de Sódio e Alumínio constituem o banho de sais, ou eletrólito, o qual pode ser feito também com Criolita (NaF_3AlF_6), possibilitando a eletrólise da Alumina em meio a um banho de sais fundidos. O Coque verde originado nas refinarias é o principal constituinte dos eletrodos anodos, pois contém bastante carbono, porém o Coque deverá ser misturado com Piche eletrolítico, pois este serve como aglomerante.

O Piche eletrolítico é obtido através da destilação de Alcatrão e utilizado como aglomerante de Coque na produção de eletrodos anodos, e o mesmo deve ser rigidamente especificado através de parâmetros de produção, e analisados para atender a função de aglomerante [1].

Portanto, o objetivo desse trabalho foi propor soluções de Piche polimerizado e não polimerizados e verificar sua influência no ponto de amolecimento determinando a qualidade do elemento aglomerante.

3. MÉTODO

Foi realizada uma abordagem exploratória não estruturada com pessoas experientes em destilaria de Alcatrão para produção de Piche em metalúrgicas, onde obtivemos informações tais como: fluxo do processo produtivo, parâmetros operacionais e variáveis de controle. Outras informações foram coletadas por meio de conteúdo disponível nos sites de indústrias de processamento e produção de alumínio além de levantamentos de pesquisas envolvendo a produção de Piches e referências bibliográficas sobre assuntos relacionados a aglomerantes e hidrocarbonetos.

Considerando o processo de refinaria, foram adotadas as etapas e subdivisões para a elaboração de um procedimento operacional para a produção de Piche aglomerante, em forma de manual de operação. Tais etapas são: a pesquisa em campo, coleta de experiências operacionais, que também serviu de ferramenta para levantamento de dados e resultados; a análise de amostras de aglomerantes não processadas e polimerizadas, para comprovação de resultados efetivos, e controle de especificações do produto, comprovando a eficiência do manual operacional objeto deste trabalho.

Os equipamentos para caracterização microestrutural, foram realizados no laboratório de ensaios mecânicos e metalografia do UniFOA e no Departamento de Engenharia de Materiais - Escola de Engenharia de Lorena, utilizando-se de recursos de microscopia.

Trata-se de pesquisa qualitativa realizada através de levantamento bibliográfico para auxiliar na elaboração de um manual operacional para produção de elemento aglomerante, necessário às indústrias metalúrgicas de produção de alumínio. Inserindo no mesmo os fluxos básicos elementares para o processo, descrições operacionais comuns à produção de aglomerantes e processos de produção de alumínio baseados em informação disponíveis e referenciais bibliográficos.

No desenvolvimento deste trabalho foram analisadas as plantas e fluxogramas do processo, assim como os parâmetros operacionais. Foram

levantadas as variáveis que influenciam nos índices de qualidade do Piche para as indústrias de alumínio.

3.1. Planejamento para o experimento

3.1.1. Fluxo de atividades

O procedimento do fluxograma foi realizado em dez amostras para verificação do rendimento do processo.

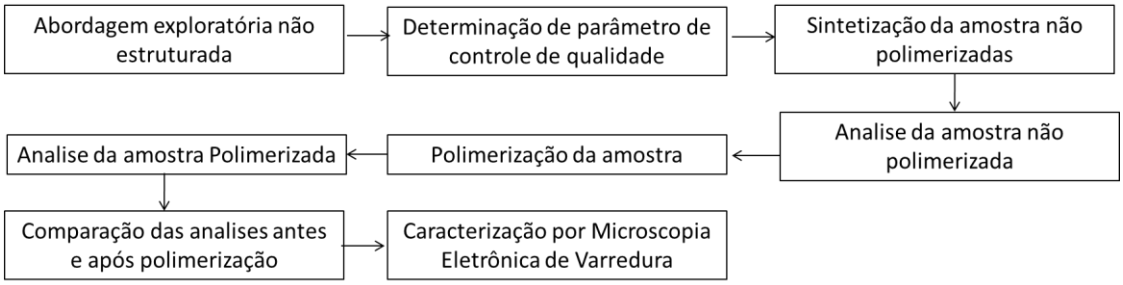


Figura 7 - Fluxograma de atividades.

Fonte autor (2013)

3.1.2. Abordagem exploratória não estruturada

Foi realizada uma abordagem exploratória não estruturada com pessoas experientes em destilaria de Alcatrão para produção de Piche em metalurgicas, em que obtivemos informações tais como: fluxo do processo produtivo, parâmetros operacionais e variáveis de controle.

3.1.3. Determinação de parâmetros de controle de qualidade

Por meio das pesquisas em referenciais foram levantados parâmetros relevantes para a qualidade do elemento aglomerante, em que o ponto de amolecimento se caracteriza como o principal parâmetro de controle.

3.1.4. Sintetização das amostras não polimerizadas:

As amostras foram coletadas após o processo de refino do Alcatrão e extração de subprodutos, apresentando em sua constituição, resíduos pesados ou frações pesadas do Alcatrão com ponto de ebulição superior as demais frações, sendo constituída de Piche com baixo ponto de amolecimento.

3.1.5. Análise da amostra não polimerizada

As amostras coletadas foram analisadas para determinação do ponto de amolecimento das mesmas, antes do processo de polimerização. Para as amostras não polimerizadas, coletadas antes do reator foi programada uma taxa de variação de temperatura de 2ºC por minuto em intervalo das temperaturas de 45ºC até 100ºC, visando obter o momento exato do amolecimento da solução não polimerizada.

3.1.6. Polimerização da amostra

O elemento aglomerante foi processado em um reator polimerizador por pirólise, para regularizar a propriedade do ponto de amolecimento através de um processo de polimerização.

3.1.7. Análise da amostra polimerizada

Foram coletadas amostras após o processo de polimerização por pirólise, e analisadas para determinar o novo ponto de amolecimento e o ganho em tal propriedade. Para as amostras polimerizadas, coletadas após a reação foi determinada a taxa de variação de temperatura de 2ºC por minuto, num intervalo entre as temperaturas de 100ºC até 130ºC e o resultado foi o registro da temperatura em que ocorreu o amolecimento da solução polimerizada.

3.1.8. Comparação das análises antes e após processamento

Foi realizada comparação das análises de amostras não processadas e amostras polimerizadas para verificação do ganho de tal propriedade relacionada ao

ponto de amolecimento. As análises foram realizadas em oito 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.

3.2. Determinação do ponto de amolecimento

O elemento aglomerante tem que atender a especificações rígidas para indústria de alumínio, pois necessita de determinadas propriedades especificas para o processo eletrolítico da Alumina [2]. Sendo que neste caso a empresa A, fabricante de alumínio, estipulou a propriedade do ponto de amolecimento acima de 108 ºC com tolerância de 2,8%.

3.3. Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

O sistema operacional utilizado foi o elétrons secundário para avaliar a topografia e a morfologia do Piche. Na sessão de microscopia eletrônica de varredura foram feitas as micrografias com magnificações de 100 a 10.000 vezes.

3.4. Planejamento para elaboração dos fluxos de processo

Fluxograma básico dos processos também chamado planta operacional; levantado através de referenciais bibliográficos e dados disponíveis dos fabricantes, sobre partes individuais dos processos.

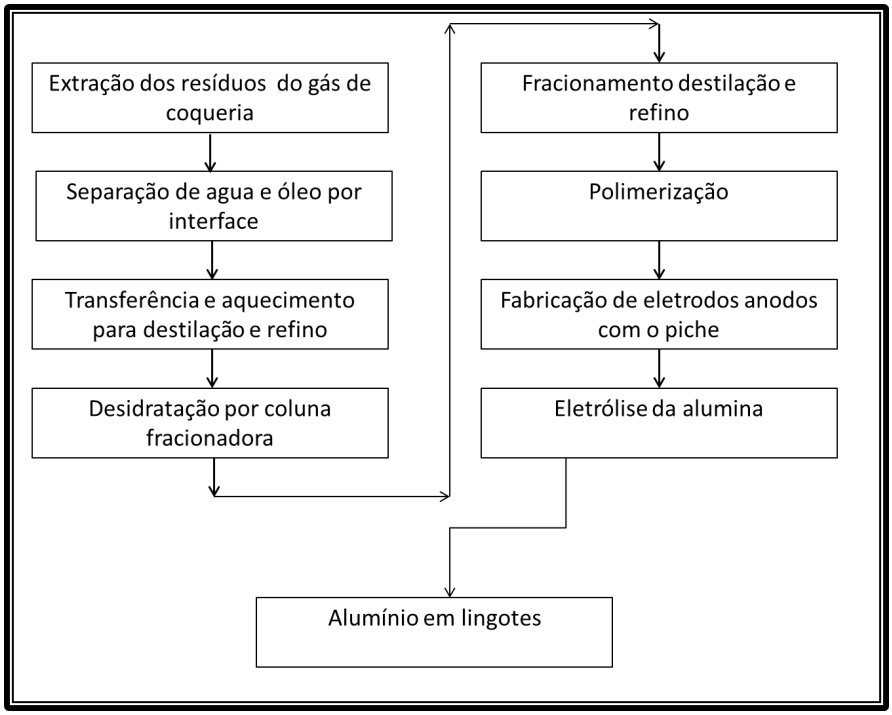


Figura 8 - Fluxograma geral do processo de produção de eletrodos ânodos para redução eletrolítica da Alumina.

A planta operacional é a união de cada processo descritivo básico e fluxogramas individuais, para obtenção de descritivo funcional para produção de aglomerante como produto, matéria prima, das indústrias metalúrgicas.

Na elaboração do fluxo e descritivo operacional da fase um o qual trata da separação de fase Alcatrão e água, foi considerado a influência da pressão sobre o ponto de ebulição da água, pois a mesma não deve evaporar dentro do tanque de desidratação a pressão, que constitui o principal equipamento da fase um, pois dentro de tal equipamento a temperatura do Alcatrão ultrapassa o ponto de ebulição da água em pressão ambiente.

Para confecção do fluxo e descritivo operacional da fase dois o qual trata da desidratação e retirada da água, foi utilizado teorias importantes do processo de destilação da água, pois a mesma deve ser retirada do Alcatrão como uma das partes da fração da matéria bruta, chamada de Alcatrão.

Em relação à fase três, que trata da transferência e aquecimento de matéria prima da coluna desidratadora para coluna fracionadora, foi utilizado teorias importantes do processo de destilação fracionada, pois o processo é o mesmo da

destilação de petróleo para obtenção de derivados. O material deve ser aquecido a temperatura suficiente para proporcionar a evaporação de todos os componentes da mistura que forma o Alcatrão, tornando possível a separação dos componentes da mistura.

Foram utilizadas importantes teorias do processo de destilação fracionada durante a elaboração da fase quatro, que trata da separação dos componentes do Alcatrão por meio da destilação fracionada dentro da coluna fracionadora, pois o processo é o mesmo da destilação de petróleo para obtenção de derivados, em que os componentes do material devem ser separados baseados nos diferentes pontos de ebulição, originando elemento aglomerante, Piche, como o mais importante componente de separação.

Teorias relacionadas à polimerização através das propriedades de carbono e publicações relativas a cadeias carbônicas de hidrocarbonetos foram utilizadas para elaboração do fluxo e descritivo operacional da fase cinco que trata da adequação das propriedades do elemento aglomerante por meio do processo de polimerização, através de um equipamento denominado reator polimerizador que induz reações de polimerização das moléculas que compõem o Piche da hulha por um processo de pirólise, aumentando as cadeias carbônicas com a união dos hidrocarbonetos e alterando de forma controlada as propriedades do aglomerante.

A abordagem não estruturada com pessoas que atuaram em destilarias durante a carreira profissional serviu como fundamental ferramenta para confecção de todos os fluxos operacionais, tanto de destilação quando de polimerização e regularização do aglomerante. Pois através da mesma obtivemos os parâmetros fundamentais do processo, assim como variáveis de controle e diagramas produtivos.

3.5. Equipamentos

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 (Figura 9) configurado para determinar o ponto de amolecimento de materiais poliméricos (Figura 10).

Figura 9 – Analisador de Ponto de Amolecimento.

Figura 10 – Aparelho para medir o Ponto de Gotejamento.

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 (Figura 11), visando caracterizar a morfologia do Piche polimerizado e não polimerizado.

Figura 11 - Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV, utilizado para obtenção das imagens da topografia do elemento aglomerante.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

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.

O quadro 1 mostra a sequência de processamento das amostras com suas respectivas origens.

Tabela 1 - Amostras de elemento aglomerante

Amostra	Tipo de amostra	Amostras	Tipo de amostra
A	Não processada	B	Processada a partir da amostra A
C	Não processada	D	Processada a partir da amostra C
E	Não processada	F	Processada a partir da amostra E
G	Não processada	H	Processada a partir da amostra G

4.1. Análise do ponto de amolecimento das amostras

Os valores da temperatura referentes ao ponto de amolecimento (PA), obtidos por meio experimental, para as amostras de Piche aglomerante, coletado do processo estão descritas no quadro 2.

Tabela 2 - Processo de Polimerização em amostras não processadas e processadas

Amostra	Ponto de Amolecimento das amostras não processadas (ºC)	Amostras	Ponto de Amolecimento das amostras processadas (ºC)
A	45,2	B	110,8
C	57,3	D	108,7
E	52,6	F	108,2
G	51,8	H	104,4

Os resultados apresentados do quadro 2 apresentam um aumento considerável em relação ao ponto de amolecimento, devido ao efeito da polimerização e aglomeração de cadeias de carbonos durante tal processo regularizador. É importante salientar que o processo realizado na amostra G, a qual originou a amostra H não foi realizado conforme padrão operacional e devido a isto não obteve o resultado esperado.

A Figura 12 apresenta resultados comparativos das análises da temperatura de amolecimento.

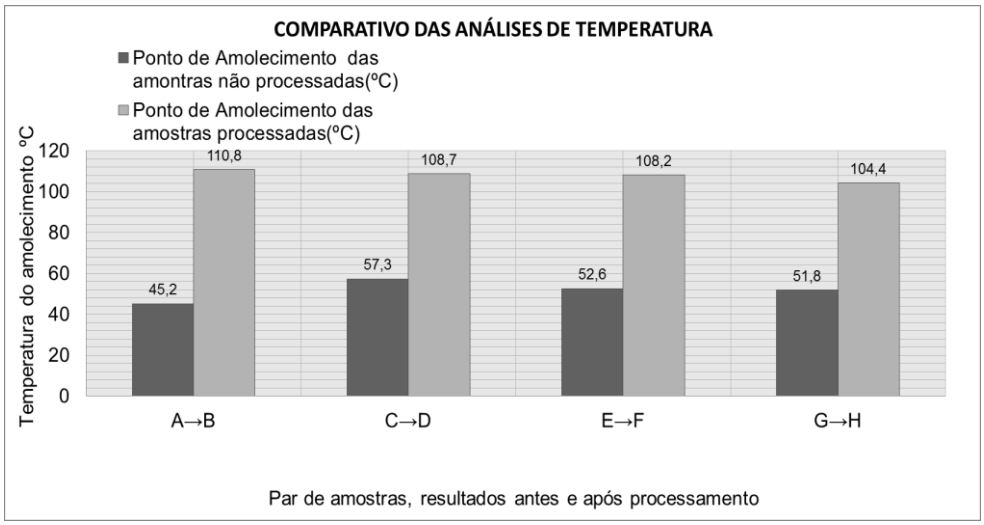


Figura 12 – Comparação das temperaturas de amolecimento.

Análise dos dados no quadro 2 e comparados na Figura 12, mostram as diferenças dos valores do ponto de amolecimento, causados pela reação de polimerização e reestruturação das moléculas por meio da formação de cadeias carbônicas, e demonstram a regularização em todas as amostras que foram processadas conforme padrão operacional proposto.

Portanto, o aumento da temperatura referente ao ponto de amolecimento, calculados com base nas amostras, estão descritas no quadro 3.

Tabela 3 - Aumento de temperatura referente ao Ponto de Amolecimento.

AMOSTRAS	AUMENTO DA TEMPERATURA DO PONTO DE AMOLECIMENTO (º C)
A→B	65,6
C→D	51,4
E→F	55,6
G→H	52,6

Na figura 13, visualiza-se os resultados das análises da temperatura em relação ao aumento do ponto de amolecimento.

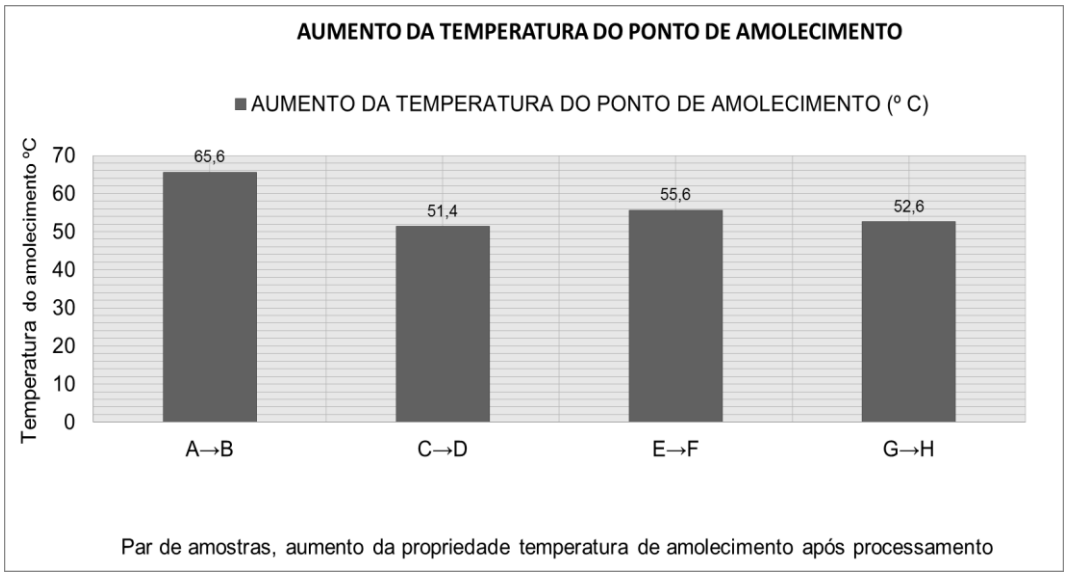


Figura 13 – Resultados das Análises da Temperatura.

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 no quadro 4.

Tabela 4 – Cálculo da Temperatura em relação ao ponto de amolecimento.

AMOSTRAS	PERCENTUAL DE AUMENTO DO PONTO DE AMOLECIMENTO (%)
A→B	145,1
C→D	89,7
E→F	105,7
G→H	101,5

A Figura 14 mostra os resultados das análises da temperatura.

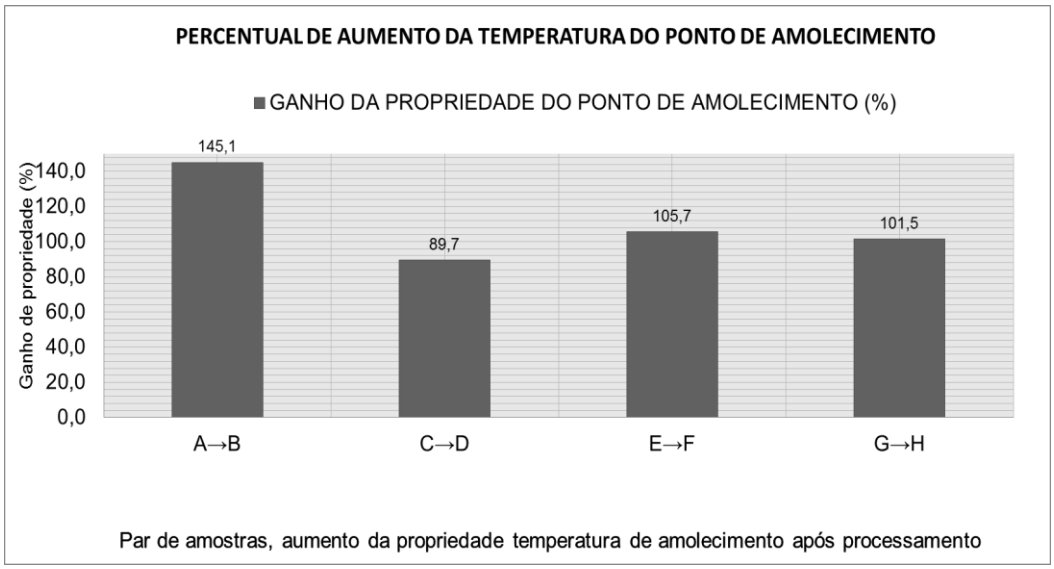
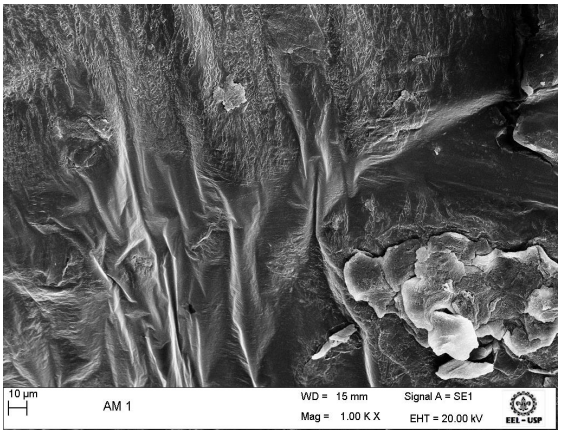


Figura 14 – Temperatura em relação ao Percentual do Ponto de Amolecimento.

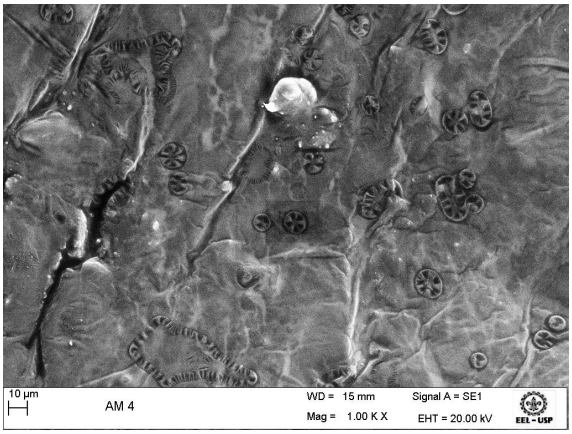
Os resultados apontam o aumento percentual do ponto de amolecimento perfazendo a variação de 89,7% - 145,1%, devido ao nível de interação entre as cadeias carbônicas que ocorrem em diferentes níveis de polimerização dos hidrocarbonetos primários, os quais compõem o Piche de Alcatrão da hulha.

As amostras A, C, E foram polimerizadas conforme o procedimento realizado através de estudos dos processos de polimerização de elemento aglomerante, e apontaram o resultado satisfatório, dentro da faixa de aceitação de 108 ºC com tolerância de 2,8% acima. Porem a amostra G foi sintetizada da forma convencionalmente utilizada pelos operadores, sem a compensação da temperatura da fornalha, como descrito no procedimento, e apresentou o resultado de 104,4 º C, não satisfatório, podendo gerar perda de produção e retrabalho e consequente prejuízo.

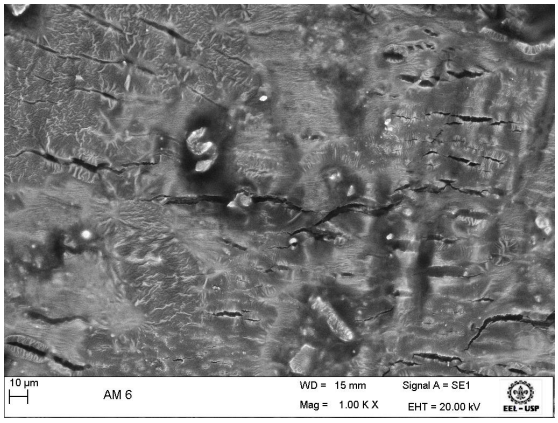
4.2. Microscopia eletrônica de varredura



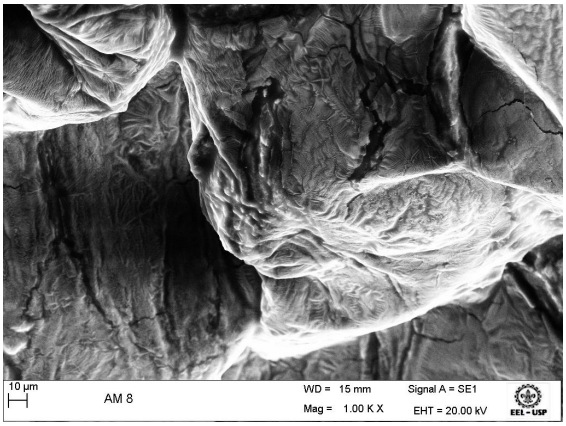
a)



b)



c)



d)

Figura 15 (a) – (d) - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras não processadas

Nas Figuras 15 (a) – (d) apresentam a Miscroscopia Eletrônica de Varredura utilizando o modo operacional tipo elétrons secundário para caracterizar a morfologia das amostras A, C, E e G de Piche não polimerizado, com baixo ponto de amolecimento. O Piche não polimerizado (como recebido) apresenta uma microestrutura desordenada em forma de veias, vales e poros rugosos que tornam o material menos resistente a aplicação de energia térmica e pressão, possibilitando mudança de estado físico com menor energia, justificando o baixo ponto de amolecimento.

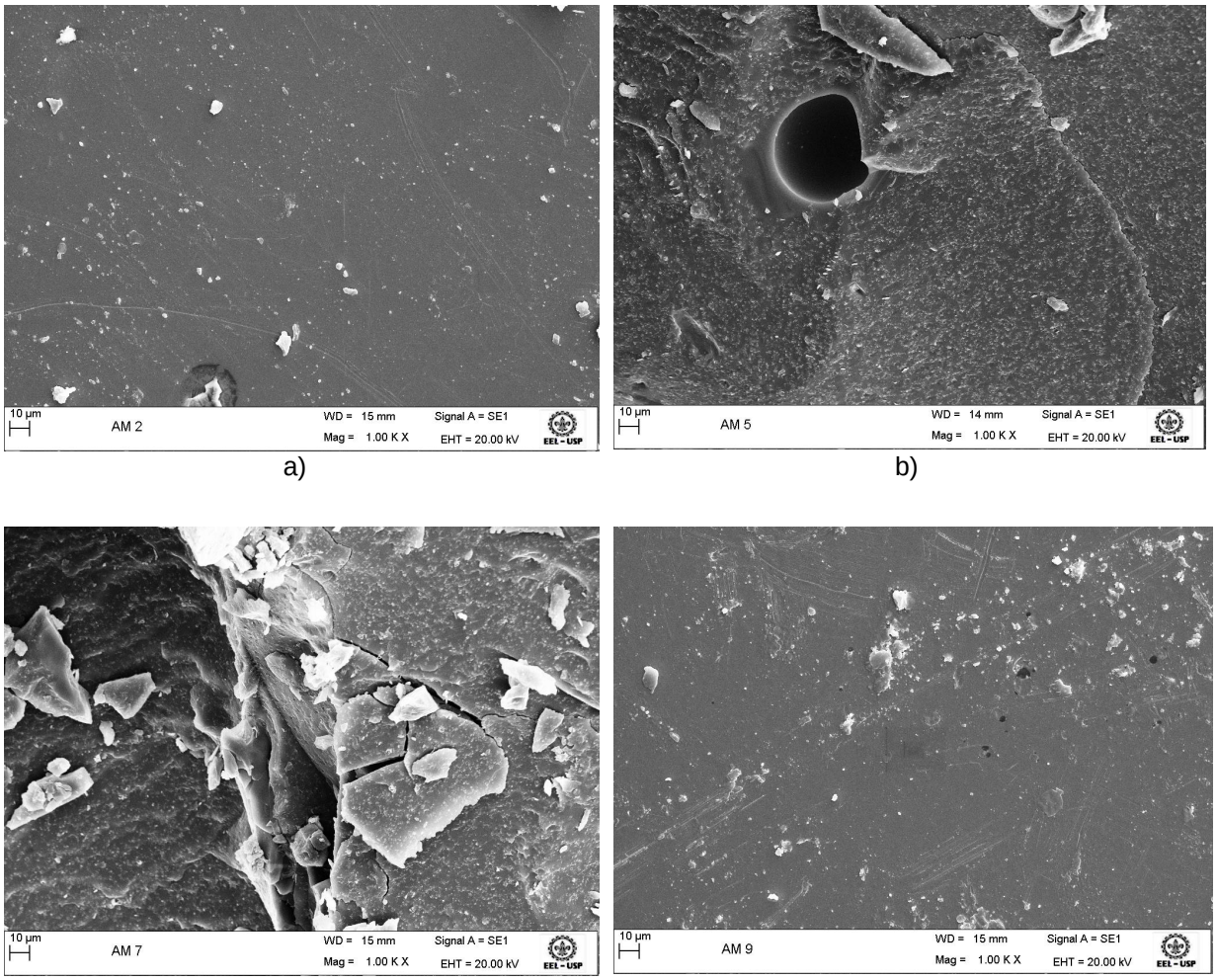


Figura 16 - (a)-(d) - Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas Figuras 16 (a) - (b) apresentam a Miscroscopia Eletrônica de Varredura utilizando o modo operacional tipo eletrons secundário para caracterizar a morfologia do Piche polimerizado. O Piche quando polimerizado com temperatura de no reator polimerizador, de aproximadamente 360 ºC, visualiza-se uma superficie lisa e de baixa densidade de poros, conforme a caracterização das Figuras 16. As quais correspondem as amostras processadas B,D,F e H, com ponto de amolecimento elevado. Tais fatores tornam o material mais resistente a aplicação de energia térmica e pressão, possibilitando mudança de estado físico com mais energia, justificando o elevado ponto de amolecimento.

5. CONCLUSÃO

Conclui-se que com o desenvolvimento do procedimento operacional da produção de Piche, o mesmo auxilia no aprendizado para agregar ao produto maior valor na cadeia produtiva, nas quais se destacam: redução de custos, minimização do impacto ambiental e melhor compreensão de cada etapa do processo.

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. Porem a mesma exige rígidos padrões de qualidade e propriedades bem definidas em relação ao elemento aglomerante para atender tal processo.

Uma propriedade vital para a qualidade do elemento aglomerante é o ponto de amolecimento, que no processo em questão deve estar acima de 108 ºC com tolerância de 2,8% para possibilitar a produção de eletrodos anodos, e de acordo com as análises realizadas, o procedimento de produção do elemento aglomerante se faz de ferramenta fundamental para garantir a qualidade padronizada do produto em questão, reduzindo perdas de produção e retrabalho.

Na sessão de microscopia eletrônica de varredura, no material como recebido, apresentou em toda sua topografia a morfologia desordenada em forma de veias, vales e poros rugosos.

Na condição do Piche polimerizado, evidenciou-se na microscopia eletrônica de varredura a morfologia com superfície isenta de rugosidade e baixa densidade de poros.

Na comparação dos materiais (como recebido e polimerizado) notou-se que ocorrem mudanças significativas na resistência mecânica, energia, térmica e pressão.

6. REFERÊNCIAS

[1] FUNDAMENTOS e Aplicações do Alumínio. Associação Brasileira do Alumínio - ABAL, 2007.

[2] ALBRAS – Alumínio Brasileiro S.A. - O alumínio: Matéria Prima. Disponível em: <http://www.albras.net/materiaPrima.htm.> Acesso em 15/03/2012.

[3] SZKIO, A; COHEN U, V. Fundamentos do Refino de Petróleo: Tecnologia e Economia. São Paulo: Interciência, 2007.

[4] BRUICE, P, Y. Química Orgânica. São Paulo: Prentice-Hall, 2006.

[5] CANEVAOROLO, S. V; Ciência dos Polímeros: um texto básico para técnicos e engenheiros. São Paulo: Artliber, 2006.

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

[7] CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. São Paulo: John Wiley & Sons, 2007.

[8] Usberco, J; Salvador, E. Química. São Paulo: Saraiva, 1999.

[9] FELTRE, R. Quimica Geral. v. 1. São Paulo: Moderna, 2006.

[10] USBERCO, J; SALVADOR, E. Química. São Paulo: Saraiva, 1999.

[11] PERUZZO, F, M; CANTO, E, L. Química na abordagem do cotidiano. São Paulo: Moderna, 2010.

[12] COVRE, G. J. Química: O Homem e a Natureza, v. 3. São Paulo FTD, 2000.

[13] USBERCO, J; SALVADOR, E. Química, v. 3. São Paulo: Saraiva, 2003.

[14] HARTWIG, D. R; SOUZA, E; MOTA, R. N. Química Orgânica, v. 3. São Paulo: Scipione, 1999.

[15] 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.

[16] MARSH, H; HEINTZ, A; RODRÍGUEZ, Reinoso, F. Introdution to Carbon Technologies. Alicante : Universidade de Alicante, 1997.

[17] MOCHIDA, I.; SHIMIZU, K.; KORAI, Y.; OTSUKA, H. and KORAI, S. Structure and carbonization properties of pitches produced catalytically from aromatic hydrocarbons with HF/BF3. Carbon, v. 26, n. 6, p. 843-852, 1988.

[18] PEIXOTO, E. M. A. Elemento Químico Carbono: Química Nova na Escola, Sociedade Brasileira de Química, v.5, p. 34. Maio 1997.

[19] COHEN-TANNOUDJ, C; DIU, Bernard; LALOE, Franck. Quantum Mechanics. New York: John Wiley & Sons, 1977.

[20] MCENANEY, Brian. Carbon Materials for advanced technologies. 1.ed. In: BURCHELL,T. D. EUA: Pergamon, p.1-33, 1999.

[21] OLIVEIRA, I. R; STUDART, A. R; SILVA JÚNIOR, F. A; PANDOLFELLI, V. C. Estabilização de suspensões aquosas contendo grafite. Cerâmica, v. 46, n. 300, p. 186-195, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ce/ v46n 300 /4087.pdf>. Acessado em 07 de agosto de 2012.

[22] TAYLOR, J. D; BROOKS, G.H. The formation of some grafitizing carbons. In: WALKER JR, P. L. Chemistry and Physics of Carbon. New York: Marcel Dekker inc, v. 4, p. 243-285, 1968.

[23] FITZER, E; MULLER, K; SCHAFER W. The Chemistry of the pyrolytic conversion of organic compounds to carbon. In: WALKER JR, P. L. Chemistry and Physics of Carbon. New York: Marcel Dekker inc, v.7, p. 237- 383, 1971.

[24] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology. Disponível em: < http://old.iupac.org/publications/compendium/C.html>. Acessado em 09 de setembro de 2012.

[25] BENTO, Marcelo dos Santos. Estudo Cinético da Pirólise de Precursores de Materiais Carbonosos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos, 2004.

[26] 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.

[27] GREINKE, R. A; LEWIS, I. C. Carbonization of dimethylnaphthalene and naphthalene. Carbon, v.22, n. 3, p. 305-314, 1984.

[28] ALUMAR – O Consórcio de Alumínio do Maranhão. Disponível em: <http://www.alumar.com.br/internas_template4.aspx?tbsid=20.> Acessado em 15/03/2012.

[29] HAUPIN, W. E. Principles of Aluminium Electrolysis. Light Metals, 1995.

[30] GRJOTHEIM, K; KVANTE, E. Introduction to Aluminium Electrolysis. Aluminium Verlag, Germany, 1993.

7. APÊNDICE

Procedimento de Produção de Elemento Aglomerante

Linowesley Teixeira Valentim

Volta Redonda

2013

SUMÁRIO

1. APRESENTAÇÃO 62
2. ABAIXO O FLUXO DO PROCEDIMENTO OPERACIONAL PARA A PRODUÇÃO DE AGLOMERANTES 62
3. INTRODUÇÕES TEÓRICAS 63
3.1. Destilação industrial 63
3.2. Condensação 64
3.3. Ebulição 64
3.4. Destilar 64
3.5. Soluto 64
3.6. Solvente 64
3.7. Solução 64
3.8. Decantar 64
3.9. Refinaria de Alcatrão 65
3.10. Fração do Alcatrão 65
4. DESTILAÇÃO SIMPLES 65
5. RESTRIÇÕES DA DESTILAÇÃO SIMPLES E MÚLTIPLAS DESTILAÇÕES 65
6. DESTILAÇÃO FRACIONADA 66
7. DESENVOLVENDO O CONHECIMENTO SOBRE DESTILAÇÃO (EVAPORAÇÃO E CONDENSAÇÃO) 67
8. DESTILAÇÃO DO ALCATRÃO 68
9. TIPOS DE SUBSTÂNCIAS 70
9.1. Substâncias orgânicas 70
9.2. Substâncias inorgânicas 70
10. IMPORTÂNCIA 70
11. ENTENDENDO AS CADEIAS 70
12. HIDROCARBONETOS 71
12.1. Eteno 71
12.2. Polímero 71
13. INFORMAÇÃO COMPLEMENTAR 72
14. POLIMERIZAÇÃO 72
15. DETALHANDO A REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO 72

16. OBSERVAÇÃO 72
17. EXPERIÊNCIA DE PROVA 73
18. PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS 73
19. CONCLUSÃO 75

LISTA DE FIGURAS

Imagem 1 - Fluxo Produtivo 62
Imagem 2 - Fluxograma de atividades para produção de elemento aglomerante..... 63
Imagem 3- Coluna de destilação fracionada, utilizada em refinaria de petróleo, tendo como resíduo o Piche não conforme [8]. 67
Imagem 4 - Molécula do Etileno 71
Imagem 5 - Cadeia do Polietileno 71
Imagem 6 - Ramificações, propriedades adquiridas no processo de polimerização. 74

1. APRESENTAÇÃO

Esse procedimento tem como objetivo mostrar uma rota dinâmica de produção de elementos aglomerantes (Piche) para uso na produção de alumínio.

O Procedimento de Produção de elemento aglomerante, é um documento que tem como objetivo formalizar a sua produção, assim como dispor conteúdo informativo, padronizando o conhecimento e o conteúdo por todos envolvidos na produção desse produto, buscando qualidade e eficiência operacional e consequente qualidade do produto final.

2. ABAIXO O FLUXO DO PROCEDIMENTO OPERACIONAL PARA A PRODUÇÃO DE AGLOMERANTES

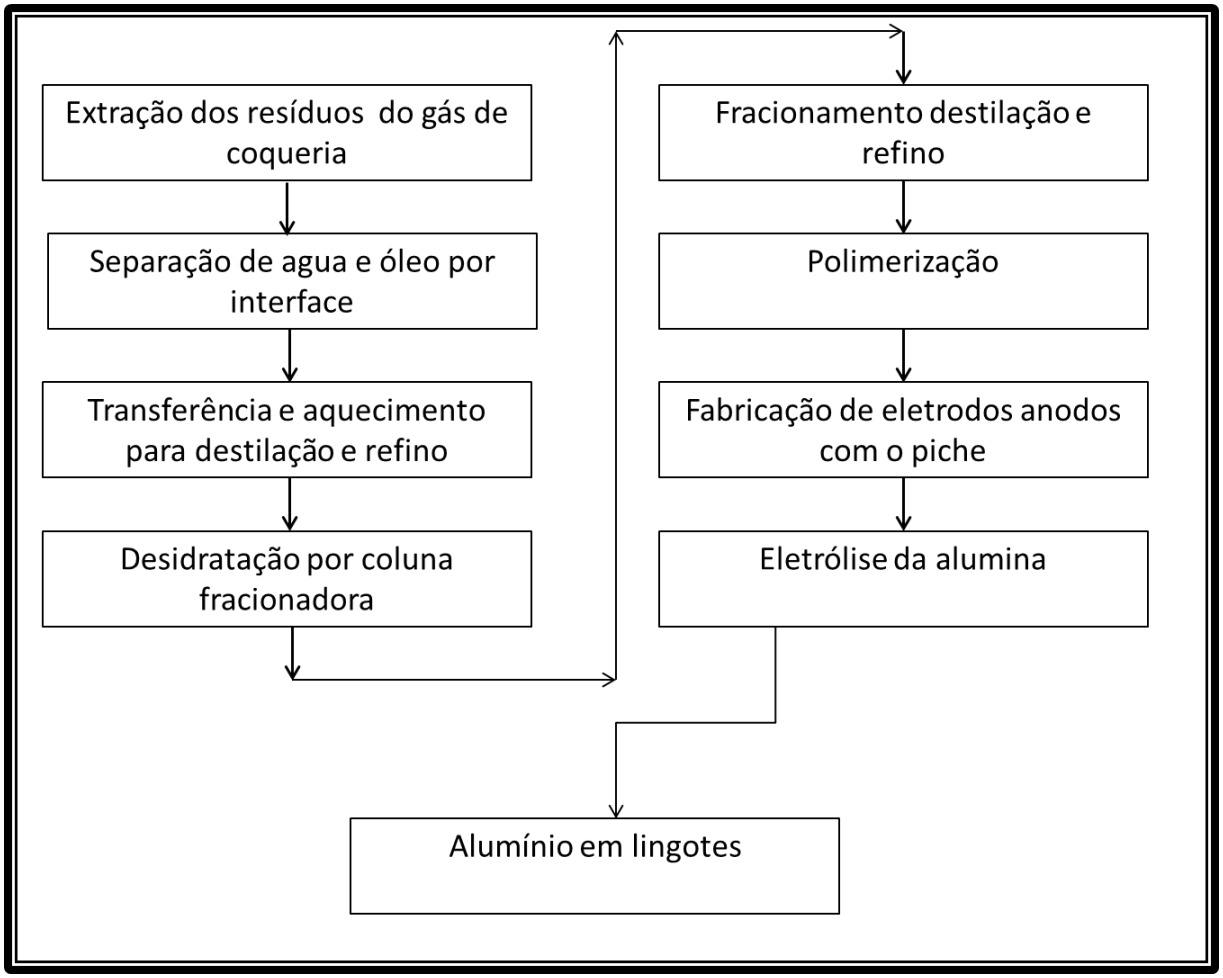


Imagem 1 - Fluxo Produtivo

$$* \frac{\text{Temperatura do reator(360ºC)=(Temperatura Base Fracionadora X Vazão de Transferência)+(Temperatura da fornalha X Vazão de Recirculação)}}{\text{Vazão de Transferência + Vazão de Recirculação}}$$

Imagem 2 - Fluxograma de atividades para produção de elemento aglomerante

3. INTRODUÇÕES TEÓRICAS

3.1. Destilação industrial

É um método de separar soluto de solvente. É uma técnica para separar um solvente de um soluto no qual se observam três fenômenos: condensação, vaporização (ebulição), destilar e decantar. Para compreender a destilação em indústrias é necessário conhecer o significado de: soluto, solvente, solução.

3.2. Condensação

É a transformação de vapor em líquido.

3.3. Ebulição

É a transformação de liquido em vapor (gás).

Portanto: ebulição + condensação = destilação

3.4. Destilar

Significa transformar o solvente em vapor e condensá-lo novamente. Assim separa-se o solvente do soluto

3.5. Soluto

É o sólido que se dissolve no líquido.

3.6. Solvente

É o líquido que dissolve o sólido.

O soluto se dissolve no solvente, formando uma solução.

3.7. Solução

É a mistura de um sólido com um líquido, sem que se possa ver o sólido. A solução é sempre transparente, pois se pode ver através dela.

Quando se dissolve uma substância colorida na água, a solução fica transparente e colorida. Apesar de colorida, dá para ver através da solução.

3.8. Decantar

Serve para separar um sólido de um líquido, quando estão misturados.

3.9. Refinaria de Alcatrão

É uma fábrica onde o Alcatrão é separado em frações, por meio de destilação fracionada.

3.10. Fração do Alcatrão

É parte de uma mistura de substâncias com pontos de ebulição próximos, obtida pela destilação fracionada do Alcatrão. As principais frações do Alcatrão, em ordem crescente de pontos de ebulição, são:

- Piche;
- Antrafen;
- Creosoto;
- Naftaleno;
- Óleo desinfetante.

4. DESTILAÇÃO SIMPLES

Destilação pode ser usada para separar as substâncias de uma mistura homogênea. Observamos que, separando o sal (cloreto de sódio) da água do mar, não restava nem um pouco do mesmo na água. Essa separação foi feita num aparelho de destilação simples, porque cloreto de sódio e água têm pontos de ebulição muito diferentes. O ponto de ebulição do cloreto de sódio é de 1.440ºC, muito maior que o da água, de 100ºC. Não há jeito de essas substâncias serem destiladas ao mesmo tempo.

5. RESTRIÇÕES DA DESTILAÇÃO SIMPLES E MÚLTIPLAS DESTILAÇÕES

Se os pontos de ebulição das substâncias são próximos, a separação é mais difícil. É o caso, por exemplo, dos componentes do Alcatrão. Neste caso, quando uma substância ferve, a outra também ferve, e as duas são destiladas juntas.

Porém, será destilado maior volume da substância de ponto de ebulição mais baixo, que é a substância mais volátil.

Se esse destilado for colocado num outro aparelho de destilação e submetido a nova destilação, vai acontecer a mesma coisa. Vai se formar um destilado com um pouco mais da substância mais volátil. Repetindo-se as destilações muitas vezes, vai-se obtendo um destilado com mais e mais da substância mais volátil, até se obter só ela, purinha.

6. DESTILAÇÃO FRACIONADA

Repetir o processo de destilação é muito complicado, por isso existe um modo mais fácil: a destilação fracionada, que é um método de separação de misturas de líquidos, que consiste em que uma parte da mistura é destilada, tornando-se mais rica na substância mais volátil, isto é, de ponto de ebulição mais baixo. Essa parte é novamente destilada, obtendo-se um líquido ainda mais rico na substância mais volátil.

Continua-se o processo, até que reste apenas a substância mais volátil. Na destilação fracionada essas destilações múltiplas são feitas de uma vez, através de uma coluna de fracionamento.

Um aparelho de destilação fracionada é quase igual a um de destilação simples. Só tem a mais a coluna de fracionamento, entre o balão de destilação e o condensador. Nas refinarias de Alcatrão, a coluna de fracionamento é um tubo mais alto. Dentro dele, existem placas, cada uma com um furo, conforme a imagem 3.

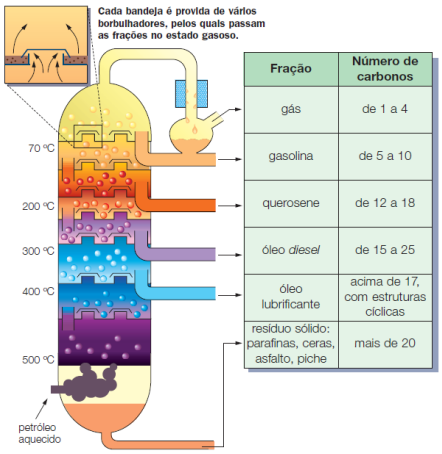


Imagem 3- Coluna de destilação fracionada, utilizada em refinaria de petróleo, tendo como resíduo o Piche não conforme [8].

Geralmente, há dezenas de placas numa coluna. Cada uma funciona como um aparelho de destilação. O líquido entra em ebulição numa placa, originando vapor, que contém um pouco mais da substância mais volátil. Esse vapor se condensa na placa de cima e, assim, em cada placa, há maior volume da substância mais volátil que na placa anterior. Na última placa, essa substância pode estar pura.

Note que dissemos “pode estar pura”, pois isso nem sempre ocorre, pois às vezes, encontra-se ainda uma mistura na última placa. Essa mistura, no entanto, conterá maior volume de substâncias de maior volatilidade que a mistura original. É isso o que acontece na destilação fracionada do Alcatrão, cujo objetivo não é a obtenção de substâncias puras, e sim a separação de frações do Alcatrão.

Essas frações são misturas de substâncias com pontos de ebulição muito próximos.

7. DESENVOLVENDO O CONHECIMENTO SOBRE DESTILAÇÃO (EVAPORAÇÃO E CONDENSAÇÃO)

Aquecendo água, as partículas se movimentam mais depressa, tornando-as mais soltas e livres. A partir daí, começa a formação de vapor. Para que o processo ocorra e para as partículas de um líquido ficarem livres, é necessário aquecê-lo. No início do aquecimento, apenas poucas partículas se movimentam depressa e, por isso, forma-se pouco vapor.

A determinada temperatura, muitas partículas ficam rápidas. Essa temperatura é a temperatura de ebulição do líquido. Nessa temperatura o líquido ferve e as partículas de algumas substâncias atraem-se mais do que as de outras. Quando as partículas se atraem fortemente, precisa-se aquecer mais o líquido para ele se transformar em vapor. Então, sua temperatura de ebulição é maior. Por isso as substâncias têm temperaturas de ebulição diferentes.

Partículas de água em forma de vapor batem em todo lugar, pois se movem rapidamente. Quando batem em alguma coisa fria, o vapor se transforma em líquido. Diz-se que o vapor condensa.

8. DESTILAÇÃO DO ALCATRÃO

A destilação fracionada do Alcatrão separa as substâncias em várias frações. Cada fração é composta de uma mistura de substâncias. Fração leve é aquela que tem ponto de ebulição baixo e é formada de moléculas pequenas (moléculas com poucos átomos). Fração pesada é a de ponto de ebulição alto, formada de moléculas grandes (com muitos átomos).

Quanto maiores as moléculas, tanto maior é a força de atração entre elas, por isso é preciso maior aquecimento para as moléculas se separarem e passarem para o estado gasoso. Por isso o ponto de ebulição da substância é mais alto.

O Alcatrão é uma mistura de muitas substâncias. Na refinaria de Alcatrão, as substâncias são separadas por destilação.

A substância que tem ponto de ebulição mais baixo vaporiza primeiro e se transforma em vapor. É possível separar por destilação simples, líquidos que fervem em temperaturas bem diferentes.

Se os líquidos misturados fervem em temperaturas mais ou menos próximas, não é possível separá-los por destilação simples. É preciso fazer uso de um processo mais sofisticado, chamado destilação fracionada (que é a mesma coisa que fazer várias destilações simples).

Ao fazer a destilação simples de uma mistura de dois líquidos que têm pontos de ebulição próximos, os líquidos vão vaporizar ao mesmo tempo. Recolhendo os primeiros vapores, vemos que esse vapor vai ter maior concentração da substância de ponto de ebulição mais baixo. Resfriando esse vapor, a composição do líquido não mudará. Destilando esse novo líquido, os primeiros vapores terão maior concentração da substância de ponto de ebulição mais baixo. E assim por diante.

Em vez de repetirmos várias vezes a destilação simples, fazemos a destilação fracionada, usando uma coluna comprida. Os líquidos de pontos de ebulição próximos vão vaporizar juntos. Um deles vira vapor um pouquinho antes. Então, no vapor vamos ter mais dessa substância que da outra. Como a coluna é grande, a parte de cima é mais fria.

Esse vapor rico de substância de ponto de ebulição mais baixo vira líquido, no entanto sobe um maior volume de vapor quente, fazendo o líquido que se formou na coluna ferver novamente, gerando o mesmo processo. O novo vapor vai ter mais da substância que tem ponto de ebulição mais baixo.

A separação dos compostos do Alcatrão é feita em colunas de fracionamento. Na parte de cima da coluna sai a substância que ferve primeiro. A destilação fracionada é usada para separar qualquer mistura de substâncias de pontos de ebulição próximos.

Por exemplo, o oxigênio e o nitrogênio do ar são separados por destilação fracionada. O nitrogênio (PE = -196ºC) e o oxigênio (PE = -183ºC) têm pontos de ebulição próximos. Eles são gases na temperatura em que nós estamos. Mas se esses gases forem colocados num frasco e a temperatura for abaixada, eles viram líquido. Para facilitar essa liquefação é aplicada pressão também. Depois se faz a destilação fracionada.

O Alcatrão é uma mistura complexa de várias substâncias. Contém principalmente hidrocarbonetos (substâncias formadas só de carbono e hidrogênio), que nós usamos como fonte para fabricação do Piche.

9. TIPOS DE SUBSTÂNCIAS

9.1. Substâncias orgânicas

São formadas pelos elementos carbono e hidrogênio, podendo também conter oxigênio e nitrogênio e alguns outros elementos. Pela combinação desses poucos elementos chega-se a milhões de substâncias orgânicas. Elas constituem toda a variedade de seres vivos que conhecemos. Também formam os compostos artificiais, como os plásticos, tecidos sintéticos.

9.2. Substâncias inorgânicas

São formadas pelo resto dos quase cem elementos naturais. Apesar de serem formadas por um número maior de elementos, conhecemos mais substâncias orgânicas do que substâncias inorgânicas.

10. IMPORTÂNCIA

Por que alguns poucos elementos podem dar origem a um número enorme de compostos? O segredo está numa propriedade do elemento carbono pois, é capaz de formar cadeias. Você já conhece alguns compostos de carbono com oxigênio: monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2).

11. ENTENDENDO AS CADEIAS

Todos os átomos de um composto orgânico estão ligados, formando cadeias. Formar cadeias significa que dois ou mais átomos de carbono estão ligados uns aos outros, como se fosse uma corrente. Cada elo da corrente corresponde a um átomo de carbono, podendo ser representado da forma C-C-C-C-C-C-C-C. O traço entre os átomos indica a ligação entre eles. Só essa cadeia de átomos de carbono não representa nenhum composto orgânico, servindo somente como exemplo de formação de uma cadeia. Os átomos de carbono podem formar ligações uns com os outros, formando cadeias muito longas, de até milhares de átomos, como no caso dos plásticos, por exemplo.

12. HIDROCARBONETOS

Todos os compostos formados apenas de carbono e hidrogênio.

12.1. Eteno

É também chamado de etileno**:** tem uma ligação dupla entre dois átomos de carbono, por ser formado apenas de carbono e hidrogênio é classificado como um hidrocarboneto, que tem fórmula molecular C_2H_4.

12.2. Polímero

A substância formada pela repetição, de uma molécula, é um composto em que uma mesma molécula (ou um grupo de átomos) se repete, formando uma cadeia.

Observe a molécula do etileno na Imagem 04 e a formação do polímero polietileno na Imagem 5. O polietileno é um dos plásticos mais utilizados no dia a dia. É uma substância formada de moléculas muito grandes, que por sua vez são formadas pela reação de muitas moléculas pequenas.

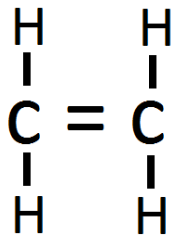


Imagem 4 - Molécula do Etileno

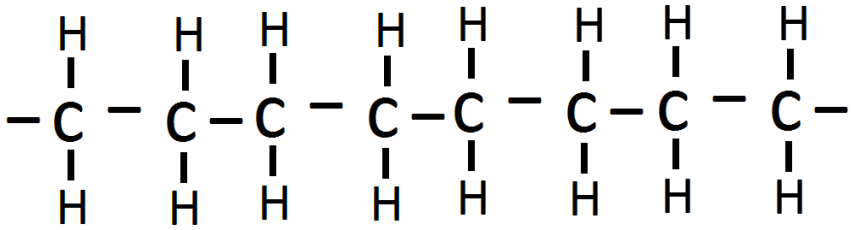


Imagem 5 - Cadeia do Polietileno

13. INFORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Os plásticos são feitos de moléculas enormes, mas muito simples. O plástico mais comum, usado para fazer saquinhos, chama-se polietileno.

O polietileno é fabricado com um hidrocarboneto com 2 átomos de carbono. É feito com um composto chamado eteno (também chamado etileno), por um processo de polimerização.

14. POLIMERIZAÇÃO

É a reação de muitas moléculas pequenas se unirem para formarem moléculas grandes, que são as moléculas de polímero. Veja na Imagem 4, a formação do polietileno através da união de várias moléculas de etileno.

15. DETALHANDO A REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

O etileno é uma molécula que tem uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. Uma das duplas é mais fraca do que a outra, por isso, pode ser aberta. Este é o fato mais relevante para a polimerização de substâncias.

16. OBSERVAÇÃO

Sempre que uma molécula é formada por dupla ligação, como no caso do etileno e de vários hidrocarbonetos, a segunda ligação é sempre mais fraca podendo ser rompida através da injeção de energia externa (calor) e possibilitando novas ligações.

Uma prova desta facilidade de abrir (quebrar) a segunda ligação é o fato de que compostos com uma dupla ligação reagem com iodo, e a dupla ligação se transforma numa ligação simples. Dá para perceber que aconteceu essa reação porque o iodo perde a cor característica, castanho muito escuro.

17. EXPERIÊNCIA DE PROVA

O óleo de soja tem uma cor castanha clara, quase mel, e possui muitas duplas ligações. A tintura de Iodo possui uma cor escura quase preta. Quando misturamos o Iodo ao óleo de soja observamos uma cor muito escura, mas se levarmos ao fogo e agitarmos a solução observamos que a cor caramelo do óleo de soja volta a predominar, pois o iodo se uniu as moléculas de óleo quando ocorreu a quebra das duplas ligações.

Compostos que têm uma ligação dupla entre dois átomos de carbono reagem com iodo. Percebe-se que houve reação porque o iodo castanho fica incolor depois da reação. E a segunda ligação é mais fraca, pois se rompe com a adição de energia térmica, possibilitando novas ligações.

Agora voltando a mostrar como ocorre a polimerização de hidrocarbonetos, e utilizando o etileno representando todos os demais hidrocarbonetos com dupla ligação, podemos mostrar a polimerização do etileno: o polietileno é formado só de moléculas de etileno. Na hora de formar o polietileno, uma das ligações que forma a dupla ligação do carbono se quebra devido ao acréscimo de energia térmica. Essa ligação que se abriu liga-se a outra molécula de etileno, que também tem a dupla ligação aberta. Assim se forma uma cadeia com milhares de átomos de carbono, ou seja, ocorre uma polimerização.

18. PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS

Moléculas de materiais que sofrem reações de polimerização, dentro de um reator polimerizador ou tanque polimerizador, modificam as suas propriedades físicas dependendo do nível de polimerização ocorrida ou do tipo de polimerização. A maciez, a resistência ao rasgo, o ponto de amolecimento (PA) e outras propriedades dos polímeros, estão relacionadas com as suas estruturas. As propriedades dos polímeros dependem da grande interação entre as cadeias, as quais se modificam no polimerizador, durante a reação de polimerização.

Ainda utilizando o polietileno como elemento polimerizado para explicar a influência da polimerização nas propriedades dos materiais resultantes, podemos dizer que existem três tipos de polietileno.

A diferença entre eles (ou seja, entre suas propriedades) está na cadeia de átomos de carbono, que num tipo quase não tem ramificações, no outro tem algumas ramificações e no terceiro, muitas ramificações formadas no processo de polimerização no tanque polimerizador (reator polimerizador).

Dependendo das ramificações da cadeia de átomos de carbono, as propriedades do polietileno são diferentes, pois pode ser mais duro, rasgar mais facilmente, ser mais transparente ou ter ponto de amolecimento (PA) diferente, conforme o esquema representado na Imagem 6.

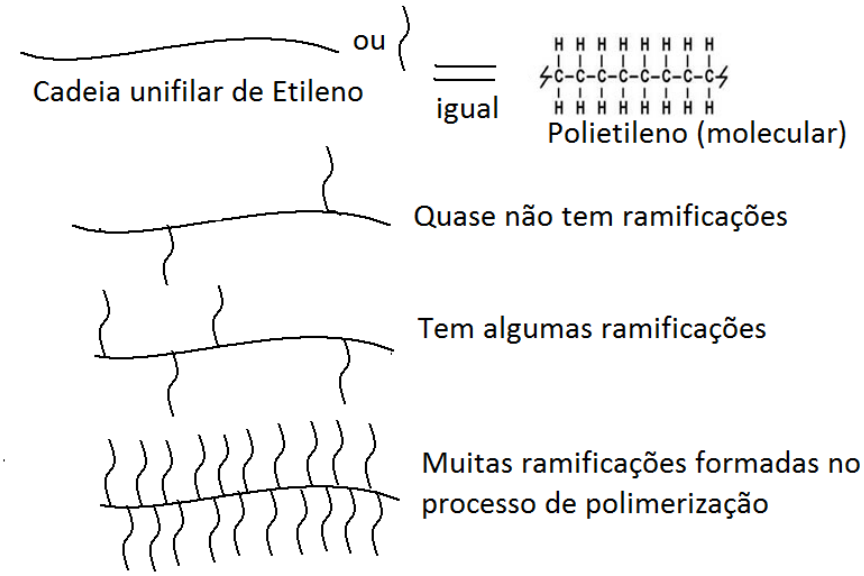


Imagem 6 - Ramificações, propriedades adquiridas no processo de polimerização.

A molécula que se forma é muito grande. A interação entre as moléculas é muito forte e isso dá ao plástico as propriedades especiais de substâncias muito estáveis.

A tendência é o ponto de amolecimento de uma substância aumentar de acordo com o tamanho de suas moléculas. Isso ocorre porque, quanto maiores forem as moléculas, mais forte será a interação entre elas, já que terão mais lugares para interagir.

Quando as moléculas de uma substância interagem fortemente, é necessário aquecer muito para fazê-la amolecer, pois para ocorrer o amolecimento é preciso que as moléculas se separem umas das outras.

Quanto menores forem as moléculas, mais fraca será a interação entre elas. Portanto, menos calor será necessário para que a substância amolecer, isto é, para separar suas moléculas.

O composto que vem depois do butano, com 5 átomos de carbono, C_5H_{12}, é líquido na pressão e temperatura ambiente. Daí em diante todos os hidrocarbonetos, até aquele com 16 átomos de carbono, são líquidos. Os hidrocarbonetos com mais de 16 átomos de carbono são sólidos. Isto mostra que, quanto maiores as moléculas, maior é a força de atração entre elas. Fica mais difícil separá-las, ou seja, é preciso aquecer mais. Por isso as moléculas maiores, com mais átomos, formam compostos sólidos, que só se transformam em líquido a temperaturas mais altas.

19. CONCLUSÃO

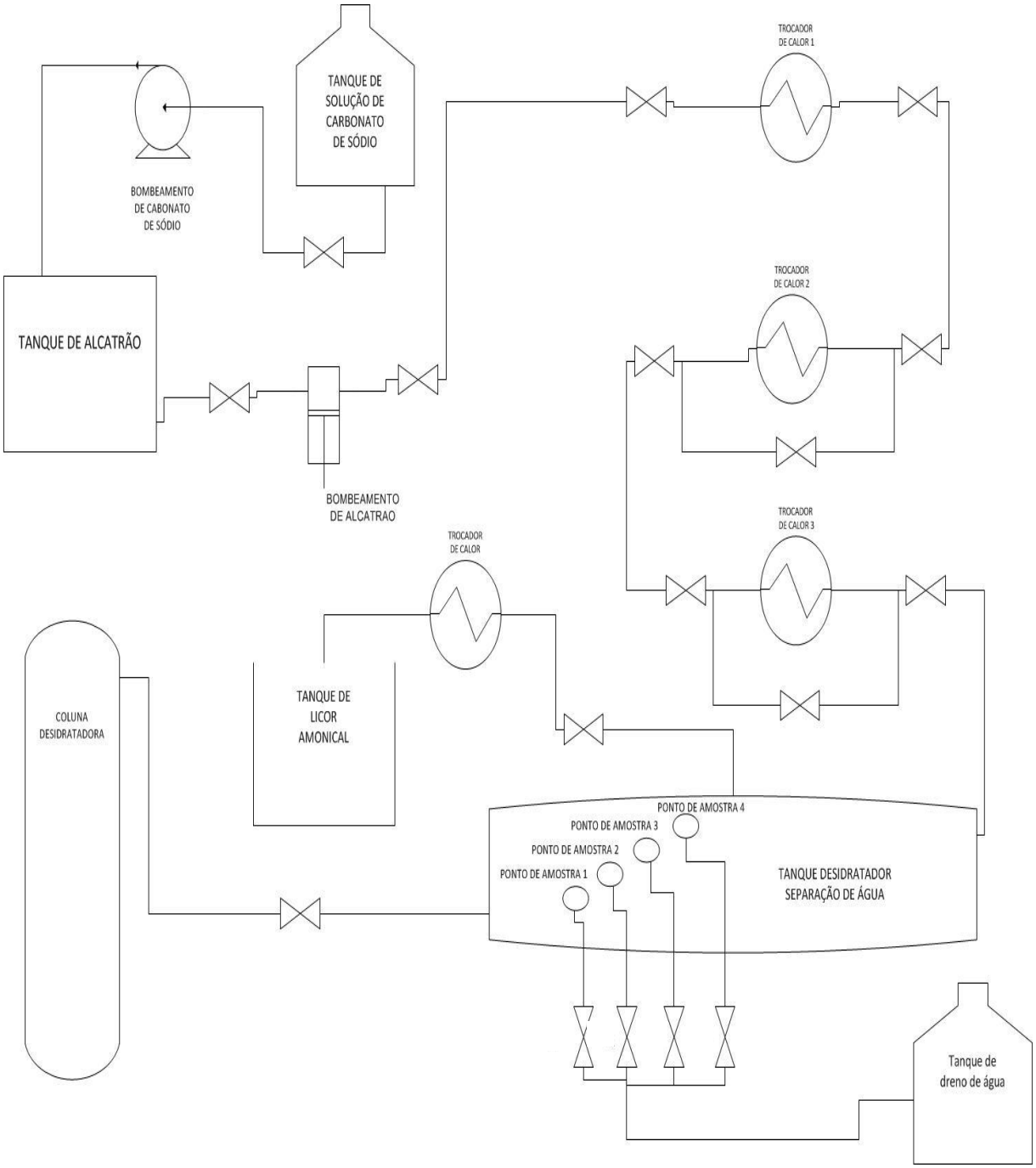
Quando o etileno (ou o Piche que também é formado por hidrocarbonetos) é aquecido sob pressão (em um reator polimerizador), as ligações dupla se abrem e as moléculas começam a se ligar umas com as outras, formando os fios. Os fios são formados por milhares de átomos, todos ligados. É por isso que esses materiais são chamados polimerizados. As cadeias se unem umas às outras e formam a substância Piche dentro das propriedades adequadas.

Os plásticos são materiais polimerizados muito resistentes. Eles não se dissolvem nos solventes comuns. Eles também não apodrecem como a madeira, nem enferrujam como o ferro. É por isso que objetos feitos de plástico têm de ser reciclados artificialmente, porque no caso deles não existe a volta à natureza.

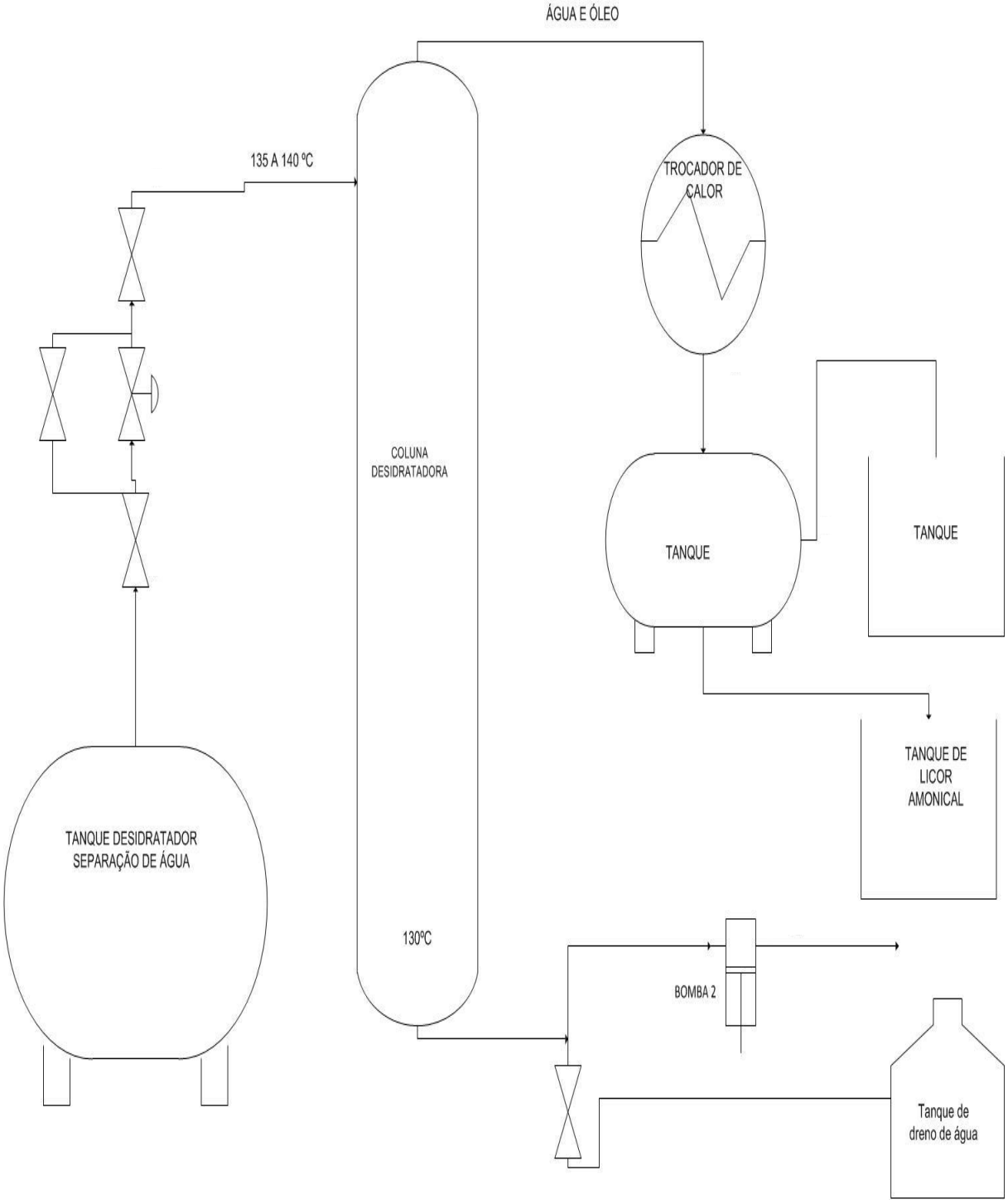
A reação de polimerização do etileno (formando o plástico) é semelhante a reações que ocorrem com outros hidrocarbonetos e hidrocarbonetos aromáticos, os quais formam o Piche da Hulha.

20. ANEXOS

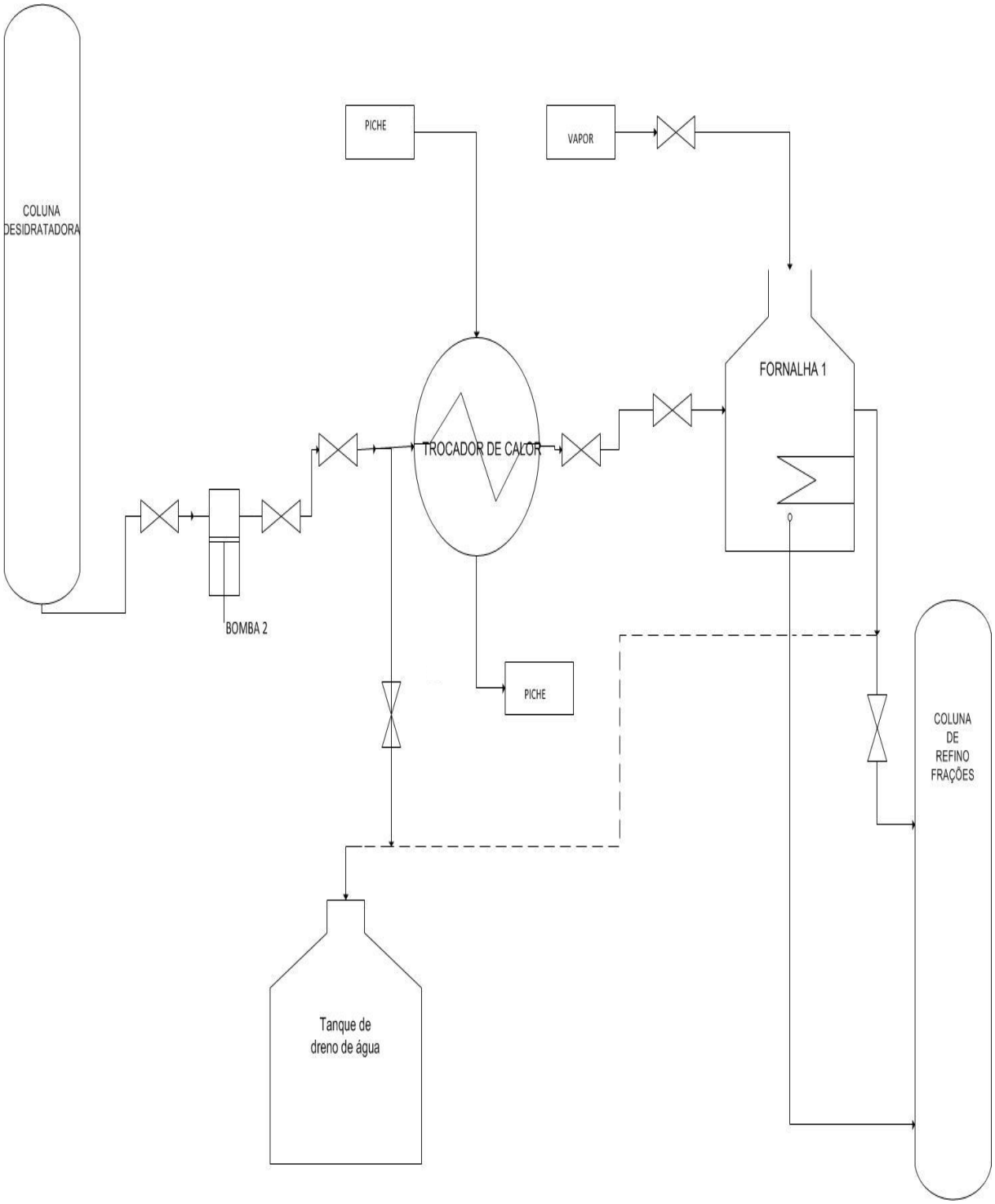
ANEXO 1 - DIAGRAMA DA SEPARAÇÃO POR INTERFACE



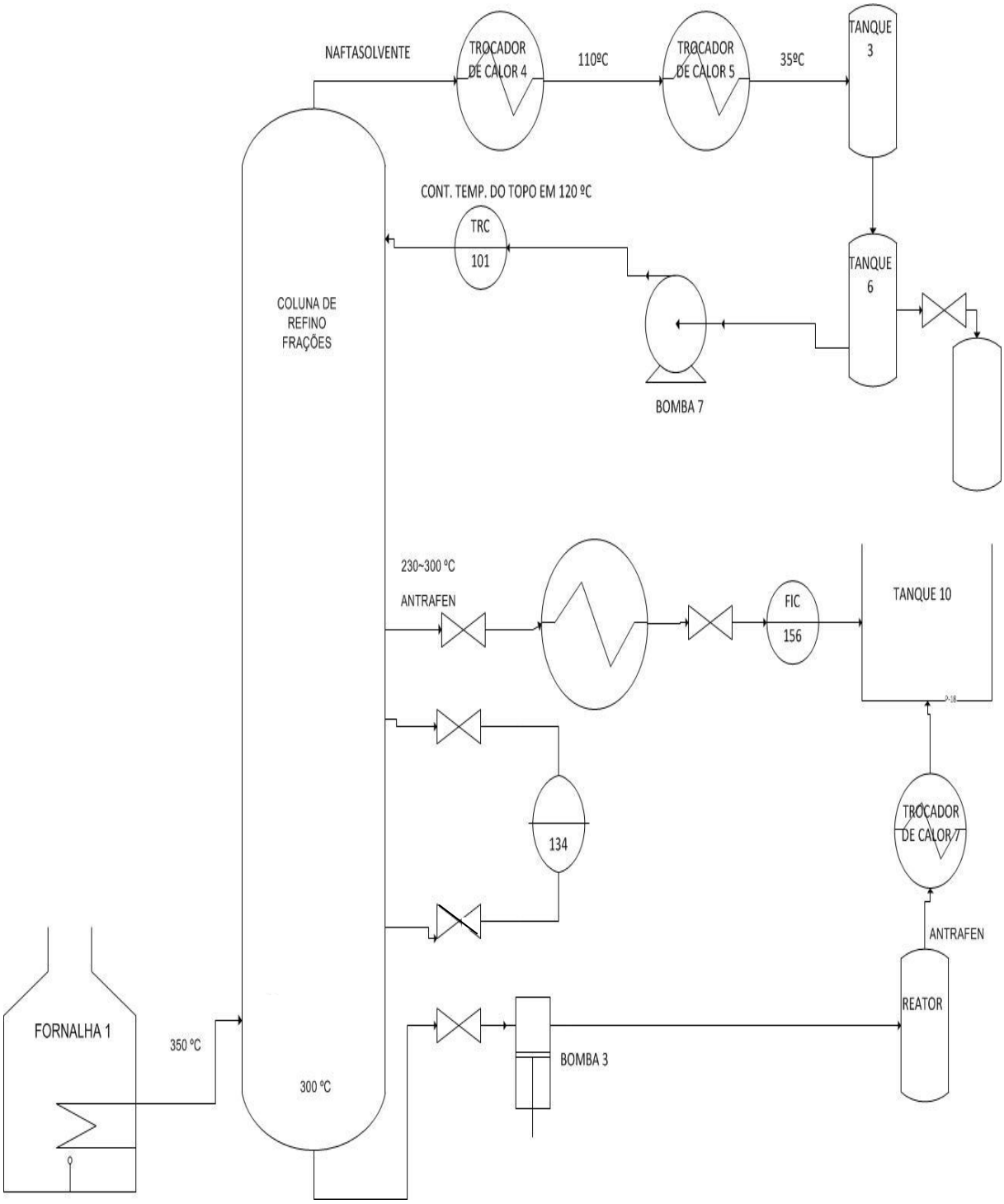
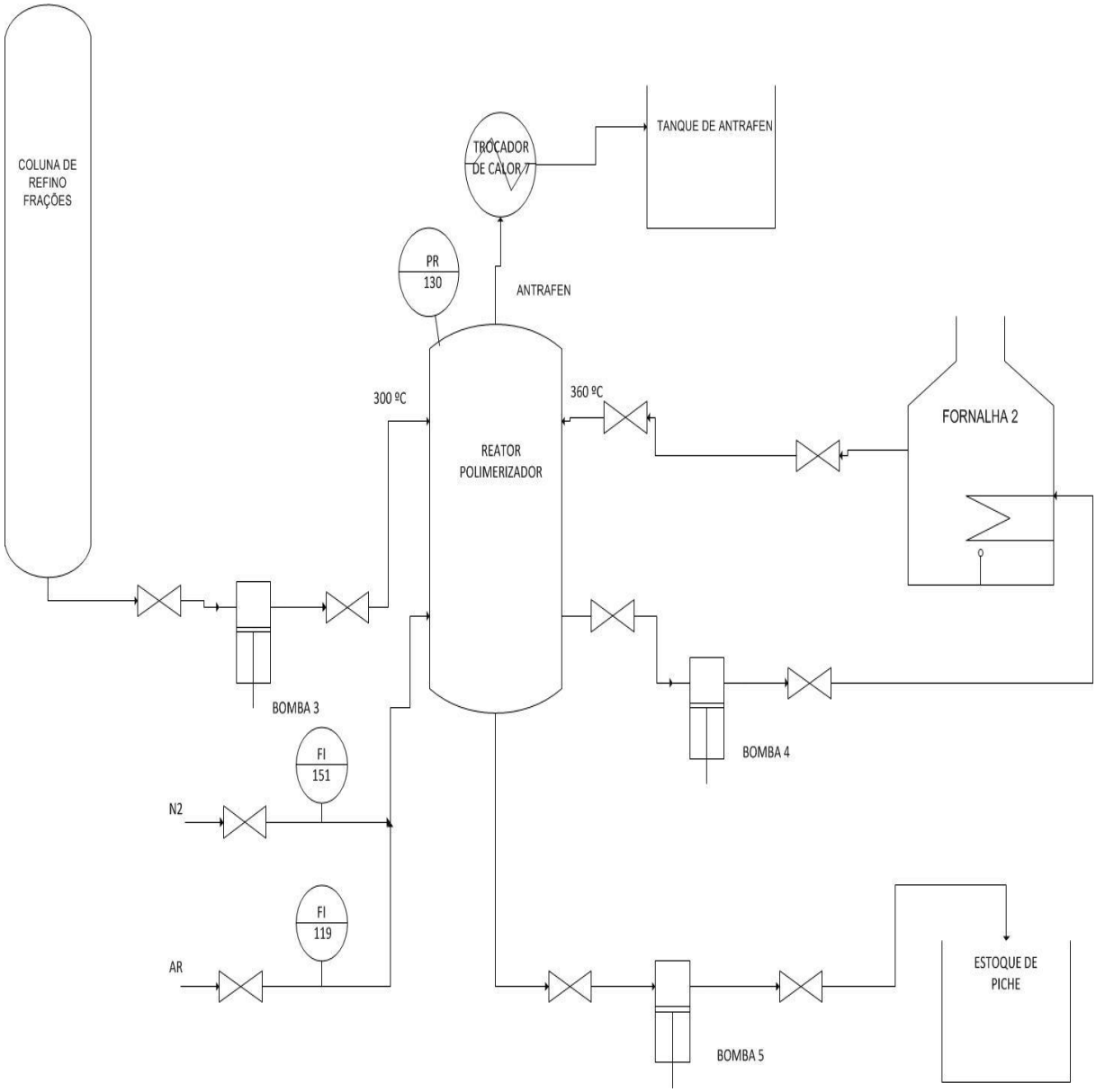
ANEXO 2 - DIAGRAMA DA DESIDRATAÇÃO POR FRACIONAMENTO



ANEXO 3 - DIAGRAMA DE AQUECIMENTO E TRANSFERÊNCIA PARA REFINO (FRAÇÃO)



ANEXO 4 - DIAGRAMA DO REFINO POR DESTILAÇÃO FRACIONADA



ANEXO 5 - DIAGRAMA REATOR POLIMERIZADOR