

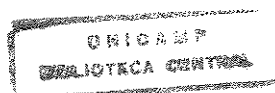
ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR GINO CAROBIANCO  
E APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 18/02/2000  
Carlos A. Luengo  
ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**Análise dos impactos técnico-econômicos da  
utilização do piche de alcatrão de eucalipto como  
precursor de fibras de carbono ativadas**

Autor : **Gino Capobianco**  
Orientador: **Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo**

20/2000



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**Análise dos impactos técnico-econômicos da  
utilização do piche de alcatrão de eucalipto como  
precursor de fibras de carbono ativadas**

**Autor : Gino Capobianco**

**Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo**

**Curso: Engenharia Mecânica.**

**Área de concentração: Planejamento de Sistemas Energéticos**

**Dissertação de mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Mestre em Planejamento de Sistemas Energéticos**

**Campinas, 2000**  
**S.P. - Brasil**

134

UNIDADE BC  
 N.º CHAMADA:  
TIUNICAMP  
C173a  
 V. 41344  
 P. 278/00  
 C. 1 D. ☒  
 PREÇO 2411,00  
 DATA 05-01-00  
 V.º CPD

CM-00142419-B

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
 BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

C173a Capobianco, Gino  
 Análise dos impactos técnico-econômicos da  
 utilização do piche de alcatrão de eucalipto como  
 precursor de fibras de carbono ativadas / Gino  
 Capobianco.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientador: Carlos Alberto Luengo  
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
 Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Piche. 2. Carbono ativado. 3. Carbonização. I.  
 Luengo, Carlos Alberto. II. Universidade Estadual de  
 Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III.  
 Título.

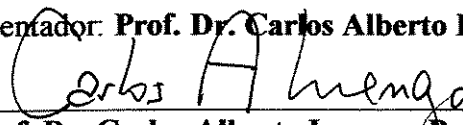
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Análise dos impactos técnico-econômicos da  
utilização do piche de alcatrão de eucalipto como  
precursor de fibras de carbono ativadas**

**Autor : Gino Capobianco**

**Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo, Presidente**  
**Planejamento de Sistemas Energéticos- FEM/UNICAMP**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Arnaldo Cesar da Silva Walter**  
**Planejamento de Sistemas Energéticos- FEM/UNICAMP**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Aparecido dos Reis Coutinho**  
**Universidade Metodista de Piracicaba-UNIMEP**

Campinas, 18 de fevereiro de 2000

## **Dedicatória**

Ao meu filho Giulio e minha esposa Jan pela sua paciência e compreensão

Ao meu pai, por todos seus ensinamentos

Em memória de minha mãe e de meu filho Bianco

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Professor Dr. Carlos Alberto Luengo, por sua valorosa orientação e incentivos concedidos durante esta pesquisa

Aos professores Choyu e Satika Otani, pelas suas valorosas contribuições durante toda esta pesquisa e além do incessante estímulo.

A um grande amigo, Heitor A. Polidoro, gostaria de expressar minha profunda gratidão, pelo apoio, companheirismo, nos momentos difíceis. Agradeço também, principalmente, pelas discussões e sugestões durante toda a execução desta pesquisa, sem as quais teria sido impossível a conclusão deste trabalho.

Aos amigos e colegas do Grupo Combustíveis Alternativos, que me incentivaram e me apoiaram na execução deste trabalho, e a todos colegas do curso de pós graduação que direta ou indiretamente participaram na conclusão deste trabalho.

Aos professores, e funcionários do Departamento de Materiais, pelas orientações e análises na caracterizações de Difração de Raios X, das fibras de carbono ativadas.

A técnica Rita H.B. Jacon pela sua amizade e compreensão e pelo auxílio nas micrografias no MEV.

A Capes, pela bolsa concedida, aos funcionários do departamento financeiro, pelas orientações e pelos auxílios concedidos.

Aos Professores do Departamento de Energia, em especial ao Prof. Ennio P. Silva, por sua compreensão, orientação e incentivos durante toda execução deste trabalho.

Aos meus amigos e familiares, pelo incentivo e incessante estímulo, que colaboram direta ou indiretamente e foram essenciais para a execução e conclusão deste trabalho.

Ao LMC- Laboratório de Materiais Carbonosos da UNIMEP- Universidade Metodista de Piracicaba, pelas análises de área superficial específica

Ao amigo Odail Pagliardi, pelas valorosas orientações na parte econômica deste trabalho.

Finalmente, agradeço especialmente a Deus por me dar força e coragem para enfrentar todas barreiras e me permitir alcançar mais esta vitória.

**SALMO: 23**  
**“O SENHOR É O MEU**  
**PASTOR E NADA ME**  
**FALTARÁ”**

## Resumo

Capobianco, Gino, Análise dos impactos técnico-econômico da utilização do piche de alcatrão de eucalipto como precursor de fibras de carbono ativadas. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999.XXXp.Dissertação ( Mestrado)

Apresenta-se um estudo do processo de obtenção de fibras de carbono ativadas a partir do piche vegetal, com objetivo de aumentar valor agregado de sub-produtos da produção de carvão vegetal, abrindo desta forma, a possibilidade de novos mercados para esses sub-produtos. Para tanto, analisou-se através de séries históricas, a evolução da produção de carvão vegetal, sua demanda e oferta, assim como os principais setores consumidores, destacando-se dentre outros o setor industrial. Através desta análise, observou-se a importante participação das siderurgias a carvão vegetal no cenário energético nacional. Posteriormente, analisou-se o segmento da carboquímica vegetal, estudando-se o potencial da recuperação dos sub-produtos do carvoejamento e os processos tecnológicos de conversão, inferindo-se, desta forma, o potencial dos resíduos desta indústria (piche vegetal). Partindo destas análises, foi desenvolvida uma unidade de bancada para a obtenção das fibras de carbono a partir do piche vegetal. O piche vegetal foi tratado mediante uma preparação prévia de extração com solvente, antes de ser realizado o processo de fiação. Logo, o processo consistiu em fiação do piche, seguida de estabilização e carbonização, terminando com a ativação da fibra. A análise da transformação da fibra de piche vegetal em fibra de carbono ativada foi realizada em termos de rendimento e característica microestrutural por microscopia óptica de luz polarizada (MOPL) e microscopia eletrônica de Varredura (MEV). A ativação das fibras de carbono a base de piche vegetal foi analisada, tendo-se como características padrões a área da superfície específica e a perda de massa. Obtiveram-se como resultados de caracterizações, valores que indicam a potencialidade de aplicação dessas fibras em áreas onde normalmente são utilizados outros tipos de materiais com alta capacidade de adsorção. Também, foi apresentada uma estimativa da viabilidade econômica da implantação de uma unidade comercial, baseada em literaturas disponíveis e nas indústrias de fibras de carbono já existentes .

Palavras Chaves: Piche Vegetal, Fibra de Carbono ativada, Estabilização, Carbonização, Ativação.

## **Abstract**

Capobianco, Gino, Análise dos impactos técnico-econômicos na utilização do piche de alcatrão de eucalipto como precursor de fibras de carbono ativadas. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 72 p. Dissertação ( Mestrado)

This work consists of a study of the attainment process of activated carbon fiber from wood tar pitch in order to increase value-added of by-products of the charcoal production and possibly to open new markets for those by-products. To achieve this objective, it was analyzed through historical series, the evolution of the charcoal production, its demand and offers, as well as the main consuming sectors, among them the industrial sector. Through this analysis, it was observed important participation of the charcoal-based steel industry in the national energy scene. In addition, the segment of the charcoal by-products industry was analyzed, studying the potential of the recovery of by-products from the technological wood carbonization process and the process of conversion and as a result the potential of the residues of this industry (wood tar pitch). From these analyses, it was developed a unit of bench test for the attainment of carbon fibers from the wood tar pitch. The wood tar pitch was treated by means of a previous preparation of extraction with solvent, before being carried through the spinning process. The process consisted of the spinning of the tar, followed by the stabilization and carbonization and the activation of the fiber. The analysis of the transformation of the wood tar pitch fiber in activated carbon fiber was carried through based on yield and microstructural characteristics for Optic Polarized Light Microscopy (OPLM) of polarized light and Scanning Electronic Microscopy (SEM). The wood tar pitch based carbon fiber was analyzed and presented as standard characteristics the specific area surface and the burn-off. As a result, it was obtained values that indicate the potentiality of application of those fibers in areas where normally other types of materials with increase capacity of adsorption are used. Also, it was presented an estimate of the economic viability of the implantation of a commercial unit based on the available literature and the existing carbon fibers industry

Words Keys: Wood Tar Pitch, Activated Carbon fiber, Stabilization, Carbonization, Activation

# Índice

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xiv
Nomenclatura	xv
1.Introdução	1
1.1-Fibras de carbono a a partir de piches anisotrópicos e isotrópicos	2
1.2- Objetivos e estruturação do trabalho	6
2-Carvão vegetal no Brasil: participação do setor na matriz energética nacional	8
2.1-Evolução da produção de carvão vegetal: siderúrgicas a carvão vegetal e a carvão mineral	11
2.1.1-Evolução da produção de ferro-gusa e aço no Brasil	12
2.2- Aspectos sócio-econômicos da produção de carvão vegetal	15
2.2.1-Motivação econômica do carvoejamento	15
2.2.2-Atores principais envolvidos na atividade de carvoejamento de matas nativas	17
2.2.3- Condições de trabalho e qualidade de vida dos trabalhadores em carvoaria	18
3- Análise dos aspectos técnico-econômicos no aproveitamento dos subprodutos do carvão vegetal	20

3.1- Principais conversões energéticas utilizáveis para o carvão vegetal e seus subprodutos.	20
3.2- Histórico do aproveitamento do licor pirolenhoso e seus derivados	23
3.3- Histórico da carboquímica vegetal no Brasil: situação atual no setor	24
3.4-Aspectos técnico-econômico e ambiental da carboquímica vegetal	26
3.4.1-Principais etapas do processo da carboquímica vegetal	26
4- Desenvolvimento da unidade de bancada para obtenção de fibras de carbono ativadas	30
4.1- Projeto da unidade de bancada	30
4.1.1- Montagem da fiadeira de monofilamentos	31
4.1.2- Montagem do forno de estabilização	32
4.1.3- Montagem do forno de carbonização	33
4.1.4- Montagem do forno de ativação	34
4.2- Descrição dos equipamentos e técnicas de caracterização	35
4.2.1- Equipamentos de caracterização	35
4.2.2-Metodologia de caracterização	35
5- Análise e avaliação dos resultados experimentais	37
5.1-Tratamento do piche vegetal bruto	38
5.2-Processo de fiação de monofilamentos	40
5.3- Processo de estabilização	42
5.4- Processo de carbonização	43
5.5- Processo de ativação	46
5.6- Caracterização da estruturas de fibras de carbono ativadas	48
6- Estudo da viabilidade econômica do processo proposto	51

6.1-Mercado para fibras de carbono	51
6.2- Avaliação do mercado de carvão ativado e da fibra de carbono ativada	53
6.3 Estimativa da viabilidade técnico econômica de uma planta industrial para produção de fibras de carbono ativadas	57
6.3.1- Análise econômica	58
6.3.2- Demonstração dos resultados	59
7-Considerações finais e sugestões para trabalhos futuros	61
Referências bibliográficas	63
Apêndices	71

## Lista de Figuras

Figura 2.1- Evolução da produção de carvão vegetal de origem nativa e reflorestamentos	10
Figura 2.2- Evolução do consumo de carvão vegetal no Brasil	10
Figura 2.3- Evolução da produção de Ferro-gusa e aço no Brasil	12
Figura 2.4- Contribuição do Carvão Vegetal e do Coque de carvão mineral na produção de ferro-gusa e aço.	14
Figura 2.5- Evolução do consumo de carvão vegetal nas siderúrgicas integradas e independentes.	15
Figura 3.1- Diagrama dos produtos obtidos na carbonização da madeira	27
Figura 3.2- Fluxograma das principais etapas do processo de produção	28
Figura 4.1- Desenho esquemático da fiadeira de monofilamentos	31
Figura 4.2- Desenho esquemático do forno de estabilização	32
Figura 4.3- Desenho esquemático do forno de carbonização	33
Figura 4.4- Desenho esquemático do forno de ativação	34
Figura 5.1- Etapas para obtenção de fibras de carbono a partir de piche vegetal (a) e mesofase de piche.(b)	45
Figura 5.2. Fluxograma do processo de ativação	46
Figura 5.3- Fio de piche vegetal estabilizado à 270 <sup>0</sup> C( vista longitudinal)-MOLP	48
Figura 5.4- Fio de piche vegetal estabilizado à 270 <sup>0</sup> C( vista frontal)-MOLP	48
Figura 5.5-Fio de piche vegetal estabilizado à 270 <sup>0</sup> C ( vista longitudinal)-MEV	48

Figura 5.5-Fio de piche vegetal estabilizado à 270 <sup>0</sup> C ( vista longitudinal)-MEV	48
Figura 5.6-Fio de piche vegetal estabilizado à 270 <sup>0</sup> C( vista frontal)-MEV	48
Figura 5.7- FCPM-1000 <sup>0</sup> C( vista longitudinal)-MOLP	49
Figura 5.8- FCPM-1000 <sup>0</sup> C( vista frontal)-MOLP	49
Figura 5.9-FCPM-1000 <sup>0</sup> C ( vista longitudinal/ frontal)-MEV	49
Figura 5.10-FCMP-1000 <sup>0</sup> C ( vista longitudinal)-MEV	49
Figura 5.11- FCA <sub>t</sub> -850 <sup>0</sup> C/15min ( vista longitudinal)-MOLP	50
Figura 5.12- FCA <sub>t</sub> -850 <sup>0</sup> C/15 min ( vista frontal)-MOLP	50
Figura 5.13- FCA <sub>t</sub> -850 <sup>0</sup> C /15 min ( vista longitudinal/ frontal)-MEV	50
Figura 5.14- FCA <sub>t</sub> -850 <sup>0</sup> C /15 min ( vista longitudinal )-MEV	50
Figura 6.1- Evolução do consumo mundial de fibras de carbono	51
Figura 6.2- Evolução do consumo de fibras de carbono importadas e de produção interna em Taiwan	53

## Lista de tabelas

Tabela-1.1- Fabricantes mundiais de fibras de carbono	5
Tabela 2.1 – Consumo de carvão vegetal, por setor consumidor, em 1997.	11
Tabela 2.2- Característica operacionais de altos fornos a carvão vegetal e a coque mineral	13
Tabela 3.1- Versões da tecnologia de pirólise	21
Tabela 5.1- Características dos piches precursores de fibras de carbono	37
Tabela 5.2- Estudo do tratamento para o precursor de piche vegetal bruto	39
Tabela 5.3- Propriedades gerais das amostras dos piches	40
Tabela 5.4- Estudo comparativo dos parâmetros de fiação entre o piche mesofásico(padão) tratado	41
Tabela 5.5- Determinação da temperatura de estabilização	43
Tabela 5.6- Determinação das condições do processo de carbonização	44
Tabela 5.7- Estudo da influência da temperatura no grau de burn-off e na área superficial específica- ASE –método BET	47
Tabela 6.1- Consumo de fibras de carbono de PAN em 1987, por país/região e setor Industrial, em toneladas	52
Tabela 6.2- Importações e exportações brasileiras e o preço de comercialização de carvão ativado em 1994	56

## Nomenclatura

### Abreviaturas

ASE	Área superficial específica
BEP	Barril equivalente de petróleo
BET	Método analítico para determinação de Área superficial específica- Bruaner,Teller,Emmett
D&RA	Decision and Risk Analyses
FC	Fibra de carbono carbonizada
FCA <sub>t</sub>	Fibra de carbono ativada
FCPM	Fibra de carbono padrão mitsubishi
FE	Fio de piche estabilizado
IQ	Insolúveis em quinolina
IT	Insolúveis em tolueno
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOPL	Microscopia óptica de luz polarizada
P&D	Pesquisa e desenvolvimento
PA	Ponto de amolecimento
PAN	poliacrilonitrila
PV	Piche vegetal
PVP	Piche vegetal preparado
T	Temperatura
t	Toneladas
VC	Valor de coqueificação ou carbono fixo

### Simbolos

CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
Gcal	Giga calorias
GPa	Giga Pascal
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrogênio
SO <sub>x</sub>	Óxidos de enxofre
st	Stere de madeira = 1 metro cúbico de madeira
VH <sub>2</sub> O	Vapor d'água

## Capítulo 1

### Introdução

O Brasil é um dos poucos países em que a biomassa florestal sempre teve destaque na matriz energética nacional, tanto para uso doméstico como industrial. Neste último setor, destaca-se a siderurgia a carvão vegetal, que preservou e expandiu a produção de ferro-gusa e aço, apesar da introdução do coque em outros países para tais fins. Em 1989 atinge sua maior contribuição, com uma produção de 25 milhões de toneladas de ferro-gusa, quando foram produzidos 44 milhões m<sup>3</sup> de carvão vegetal, dos quais 32 milhões m<sup>3</sup> foram utilizados para este fim e apenas 12,9 milhões m<sup>3</sup> foram provenientes de reflorestamentos. Este setor é sem dúvida um importante segmento industrial no contexto da economia do Brasil e principalmente na região de Minas Gerais, onde 80 % de carvão vegetal é consumido (ABRACAVE,1998).

Essa região, onde a concentração de indústrias de ferro-gusa e aço a carvão vegetal é majoritária, encontra-se atualmente com sérios problemas sociais e ambientais devido à devastação das matas nativas e baixa disponibilidade de florestas plantadas. Apesar de 70% da produção brasileira de carvão vegetal ser oriunda de reflorestamentos,(MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA,1998) a alta demanda desse insumo, a utilização de tecnologia primitiva e de baixa eficiência para sua produção, aliadas ao estado de pobreza da população das regiões de cerrado, criam condições de pressão para setor siderúrgico baseado no carvão vegetal.

É necessário que este segmento da siderurgia a carvão vegetal torne-se um polarizador de desenvolvimento regional, e não um mero exportador de recursos naturais: minerais e florestais. A integração de empreendimentos voltados ao uso conseqüente da floresta até o produto final, passando pelo aproveitamento de seus resíduos ( fumaças da carbonização, finos de carvão, escórias, gás de alto forno, entre os quais o piche vegetal, residual do processo de destilação do alcatrão de eucalipto) é o grande desafio para os técnicos e empresários do setor. Uma alternativa pode ser o aproveitamento do piche vegetal, como precursor de fibras de carbono.

A fibra de carbono é um material filamentar composto essencialmente do elemento químico carbono e é obtida pela conversão térmica, a altas temperaturas (  $T > 1.300^{\circ}\text{C}$ ), em atmosfera inerte, de fibras poliméricas carbonizáveis como as de poliacrilonitrila- PAN (DAUMIT,1989), rayon ( FITZER,1976), piches( OTANI, 1965).

### **1.1- Fibras de carbono a partir de piches anisotrópicos e isotrópicos**

As fibras de carbono de reforço caracterizam-se pela elevada resistência e alto módulo de elasticidade, aliadas à sua baixa massa específica. Na década de 70, a indústria de materiais de compósitos de carbono, teve um crescimento particularmente com respeito ao desenvolvimento tecnológico. Esse crescimento deve-se principalmente à alta necessidade de desempenho e performance exigida pela indústria aeroespacial comercial e militar. O desenvolvimento de fibras de carbono de reforço foi o componente chave para o crescimento das indústria de compósitos, destacando-se as fibras de carbono a partir da poliacrilonitrila PAN, e a partir de piches. As fibras de poliacrilonitrila constituem o principal precursor de fibras de carbono comerciais, apresentando resistência mecânica de 3.448 GPa até 6.895 GPa , fibras de carbono a partir de piches em torno 896 GPa (DAUMIT,1989).

As fibras de piches, apresentam-se como materiais alternativos de maior importância na obtenção de fibras de carbono de alto desempenho, pelo fato de seu custo ser menor que o das fibras de poliacrilonitrila ou rayon, mas também devido ao seu potencial de desenvolver estruturas altamente grafitizadas. As fibras de carbono produzidas em escala comercial, podem ser agrupadas em quatro tipos distintos : de uso geral, de alta resistência, de alto módulo e de ultra alto módulo, sendo que, as três primeiras são produzidas a partir da

poliacrilonitrila, de piches e do rayon, e a última a partir do rayon e de piches (OTANI,1981, FITZER,1989, MOCHIDA,1995).

De uma maneira geral, o piche é um composto orgânico constituído de uma mistura complexa de hidrocarbonetos predominantemente aromáticos de diferentes pesos moleculares, podendo ocorrer heteroátomo de oxigênio, nitrogênio e enxofre. Fisicamente, a constituição molecular irregular do piche, quanto à forma, tamanho e quantidade, não permite a formação de retículo cristalino, tal que a sua estrutura no estado sólido é de um líquido super resfriado, ou seja "amorfa", adquirindo uma estrutura isotrópica (PASA,1994).

Este material com características de um termoplástico, quando submetido a tratamentos térmicos em condições adequadas, transforma-se em carbono sólido grafitizável (coque), passando por uma fase intermediária chamada de mesofase. Todas essas características associadas ao preço de produção baixo, fazem com que o piche tenha um amplo espectro de aplicação, tais como: aglomerante, impregante, impermeabilizante, precursor de fibras de carbono, (JULIÃO,1997) grafites sintéticos especiais, matriz do composto carbono-carbono e microesferas de mesofase carbonácea (OSAKA-GAS,1989).

A mesofase de piche permanece, em temperatura ambiente, na forma sólida vítrea, mantendo as características de um cristal líquido que, quando aquecido a determinadas temperaturas, retorna ao estado líquido viscoso, o qual pode ser deformado mecanicamente. Essa deformação permite produzir um material com estrutura altamente orientada, adquirindo uma estrutura anisotrópica, fundamental na obtenção de fibras de piche de alto desempenho. Suas aplicações abrangem desde a indústria aeroespacial/militar ( garganta de túbula para mísseis e foguetes ), indústria automobilística ( material de fricção ), até a bio-engenharia: confecção de próteses ortopédicas e válvulas especiais para cirurgias do coração.

Os piches isotrópicos constituídos de uma mistura de moléculas aromáticas são relativamente fáceis de serem convertidos em fibras através da fiação por fusão. Dessa forma resultam-se fibras de carbono de baixa resistência para uso geral. Este material tem encontrado um mercado amplo como partículas de carga de plásticos ou como componente de concreto para otimização da sua resistência e dureza, além de aumentar a resistência química aos meios agressivos do meio ambiente. Com o processo de ativação dessas fibras de carbono

resulta-se em um material praticamente microporoso, de baixa mesoporosidade, alta área superficial e uma grande capacidade de adsorção. Devido à sua forma física apresenta uma cinética de adsorção de partícula muito rápida em comparação com carvões ativados granulados ou peletizados, que são comumente empregados na adsorção de fase gasosa ou líquida. Essas propriedades são importantes para o projeto de unidades de adsorção, onde a resistência a difusão intrapartícula é um fator significativo, o que resulta em uma redução considerável das unidades de adsorção.

As fibras comerciais são obtidas através do processamento de fiação distintos em função das características dos precursores, sendo que as fibras de piches são obtidas através da fiação por fusão. Apesar da variação dos processos de fiação, as fibras requerem uma etapa de estabilização por oxidação, seguida de carbonização, e se necessária, de grafitação, para finalmente serem, ou não, submetidas a tratamentos superficiais e receberem uma camada de resina.

O desenvolvimento da fibra de carbono tem sido realizado de acordo com as necessidades da tecnologia, ou seja, com alto valor de quociente desempenho / peso. Entretanto, para viabilização da sua aplicação massiva em outras áreas, como automobilística, de utensílios domésticos, esportiva e da construção civil, o parâmetro de extrema importância passa a ser o valor do quociente desempenho / (volume x custo). Para tanto, a redução do preço da fibra de carbono é o ponto que se sobressai nas pesquisas e desenvolvimentos realizados na área de obtenção de fibras de carbono a partir de piches (LIN, 1990). A tabela 4.1 apresenta uma lista dos principais fabricantes de fibras de carbono, com as respectivas capacidades de produção. Os dados evidenciam que a produção a partir PAN é majoritária, correspondendo cerca 90% da produção mundial de fibras de carbono.

Tabela-1.1- Fabricantes mundiais de fibras de carbono

PAÍS	FABRICANTE	NOME COMERCIAL	CAPACIDADE (Ton / ano)
Japão	Toray	Torayca	1500
	Toho Rayon	Besfight	1300
	Asahi-Nippon	Hi-Carbolon	300
	Mitsubishi R.	Pirofil	120
	Kureha Chem.	Kureca*	400
	Nippon-Carbon	Carbolon*	60
USA	Hercules	Magnamite	1050
	Amoco P	Thornel	360
	Amoco P	Tornel P*	230
	Celion BASF	Celion	450
	Great Lakes	Fortafil	360
	Stackpole	Panex	115
	Hysol-Grafil	Grafil	300
	Hitoo	Hi-tex	60
	Ashland Chem.	Carboflex*	20
U.K	Hysol-Grafil	Grafil	350
	R K textiles	R K Carbon	20
França	Soficar	Filkar	300
W.G	Sigri	Sigrafil	100
	Enka	Tenax	350
Outros	Afkin (Israel)	ACF	115
	Taiwan Plastics	Tairyfil	100
	Korean Steel C.	Kosca	150
Total		FC - PAN	7300
		FC - PICHE	710

Fonte: Levantamento pela Toray (LIN, 1990)

A primeira fibra de carbono foi produzida por Thomas Edson, cujas patentes são datadas de 1879, durante o processo de carbonização de celulose ( algodão e Bambu) para produção de filamentos para lâmpadas elétricas. (GILL,1972). Além da forma mais difundida da aplicação de fibras de carbono, que é sem dúvida utilizada como reforço de materiais compostos, tendo como matriz os materiais metálicos, poliméricos ou cerâmica (MULJIN,1989), existem outras em que a fibra de carbono é utilizada não pelas suas propriedades mecânica, se não devido à sua características específicas de:

- Não se degradar nem se alterar de estado físico a altas temperaturas, permitindo sua aplicação como isolamento térmico, na forma de feltro (RESENDE,1987);
- Poder ser ativada de maneira a apresentar microporos de tamanho uniforme, sem perder a característica têxtil, permitindo utilizações vantajosas como material filtrante especial para gases e líquidos, e como suporte de catalisadores (OSAKA GAS Co,1989 , LIN E ECONOMY,1973)

O piche vegetal, resíduo do processo de destilação do alcatrão vegetal, é uma matéria prima rica em hidrocarbonetos poliméricos hidroxilados, apresentando, em determinadas condições de processamento, característica similares às das resinas fenólicas (PASA,1993)

A literatura especializada tem mostrado que, devido provavelmente à escassez deste material em outros países, não há nenhum registro sobre estudos realizados com o intuito de obterem-se fibras de carbono a partir do piche vegetal.

O primeiro estudo com o piche vegetal, para obtenção de fibras curtas com subsequente estabilização térmica, carbonização e ativação, foi obtido no Brasil, por Otani em 1993, utilizando um reator centrífugo. Estudos da produção de materiais carbonosos a partir de bio-óleo e de piche vegetal, foram apresentados no Brasil, por Rocha em 1993 e por Passa em 1994.

## 1.2- Objetivos e estruturação do trabalho

O presente trabalho tem por objetivo a obtenção de fibras de carbono ativadas (FCAt) a partir do piche de alcatrão de eucalipto, através de um estudo na cadeia produtiva do piche de alcatrão de eucalipto, além de mostrar seu papel, no desenvolvimento de novas tecnologias, e sua possível contribuição no cenário energético brasileiro, para os setores de carvão vegetal e siderúrgico. Para tanto, será utilizada a infra-estrutura existente, no Grupo Combustíveis Alternativos –GCA/UNICAMP, para a realização da parte experimental. Dar-se-á continuidade às pesquisas de (ROCHA,1993,\_\_,1997, BEZZON,1994, \_\_,1998), (LUENGO, 1994,\_\_,1995) as quais foram desenvolvidas pelo grupo desde 1994, quando estruturou-se um grupo de pesquisadores, com o apoio da FAPESP no projeto temático “*Síntese e Caracterização de Materiais Carbonosos Avançados*”, processo número: 94/0644-2

Este trabalho está dividido em sete capítulos. O Capítulo 2, trata da participação do setor de carvão vegetal na matriz energética nacional, enfocando o estudo da evolução de sua produção, por meio da análise de sua série histórica, os principais centros consumidores, e a

sua interação com o setor siderúrgico e alguns aspectos sócio-econômicos ligados à produção do carvão vegetal.

No Capítulo 3 analisam-se os aspectos técnico-econômicos do aproveitamento dos subprodutos do carvão vegetal, abordando-se os seguintes assuntos: a introdução de novas tecnologias, as tendências, os potenciais e a situação atual do aproveitamento desses subprodutos no Brasil.

O Capítulo 4 trata do desenvolvimento da unidade de bancada para obtenção da FCAt a partir do piche vegetal, enfocando o projeto e construção dos equipamentos utilizados, descrição das metodologias: experimental e de caracterização dos precursores e produtos finais.

No Capítulo 5, são mostrados os resultados experimentais e a análise da unidade.

No Capítulo 6, são apresentados um estudo da viabilidade econômica do processo.

No capítulo 7 são mostradas as considerações finais e as recomendações para trabalhos futuros.

## **Capítulo 2**

### **Carvão vegetal no Brasil: participação do setor na matriz energética nacional**

A biomassa ocupa a quarta posição do mundo dentre os recursos energéticos, representando 15% do consumo global de energia (DAYTON,1996). Apresenta um grande potencial energético, viabilidade econômica em diversos usos, além de benefícios sociais e ambientais.

Atualmente, nos países em desenvolvimento, a biomassa representa por volta de 40% da energia total consumida, podendo chegar até 90% em alguns países menos desenvolvidos. No Brasil, este valor encontra-se ao redor de 25%, equivalente a 0,9 milhões barris equivalentes de petróleo ( BEP ) por dia (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA,1998). Vários países desenvolvidos também utilizam substancialmente a biomassa em sua matriz energética, como por exemplo, os EUA (4%, equivalente a 1.5 milhões BEP por dia), Finlândia ( 18%), Suécia ( 16%) e Áustria (10%).

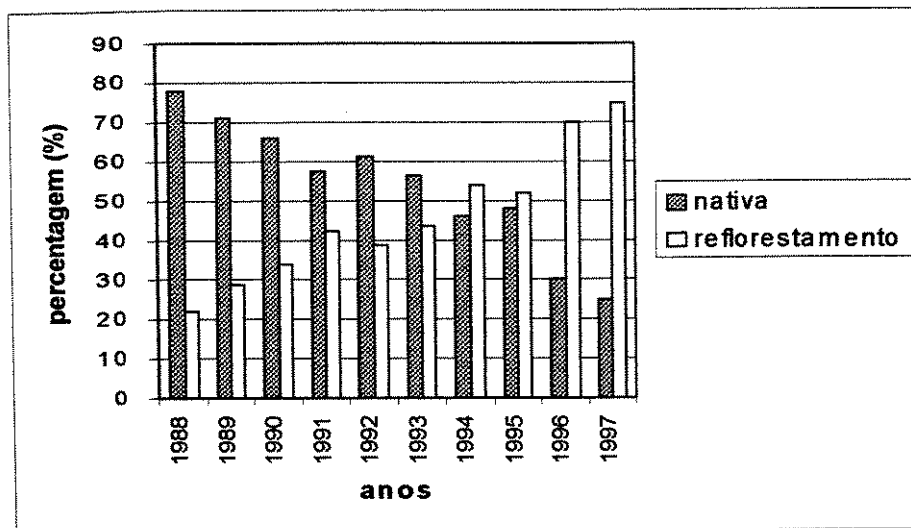
O tradicional uso da biomassa nos países em desenvolvimento é geralmente a queima de madeira derivada de mata nativa, ou a produção de carvão vegetal em fornos de superfície com baixa produtividade. A queima dessa madeira é geralmente feita de forma muito ineficiente ( 5 a 15% da energia total é realmente utilizada), gerando gases e particulados, poluentes e tóxicos (ANTAL, 1992a).

No Brasil, a exploração de floresta nativas, em particular para a extração de lenha e produção de carvão vegetal, provoca grandes áreas de desmatamento no território brasileiro. A escassez de florestas, além de representar um irreparável dano ambiental, obriga os consumidores a buscar madeira em lugares distantes, situação que resulta em maiores custos ambientais (BEZZON, 1998)

O carvão vegetal é obtido através da pirólise de lenha a uma razão de 3 toneladas de lenha para cada tonelada de carvão. No Brasil, o pico de consumo de carvão vegetal ocorreu em 1989 (11,6 mil toneladas) caindo continuamente até 1997 (6,8 mil toneladas). Esse declínio é uma consequência do aumento do custo na produção de carvão devido aos requisitos da legislação federal (Decreto nº 97.628 de 04/12/1989), a qual exige que sejam obedecidas os seguintes percentuais de obtenção carvão provenientes de reflorestamentos: 1989-40%;1990-50%;1995-100%. Contudo, o mesmo decreto permite a produção de até 20% do carvão vegetal a partir do uso de resíduos florestais e, consequentemente, na prática, a produção máxima de carvão de reflorestamentos será de 80%. (WOODS AND HALL,1993.).

Os reflorestamentos são quase exclusivamente constituídos por eucalipto cujas primeiras mudas chegaram ao Brasil em 1903, originárias da Austrália. A maioria dos plantios no Brasil foram feitos nas décadas de 60 e 70, utilizando-se basicamente duas espécies, o *Eucalyptus grandis* e o *Eucalyptus saligna*. Atualmente, existem cerca de 600 espécies de eucaliptos e a pesquisa genética tem contribuído bastante na diversificação. Visando uma maior produtividade e qualidade do carvão vegetal, árvores de rápido crescimento e madeira de alta densidade são os principais objetivos na diversificação das espécies. *E.citiodora*, *E.paniculata*, *E. cloeziana*, *E.maculata*, etc, são alguns exemplos de novas espécies já plantadas. (GOMES,1988, BORGES,1984)

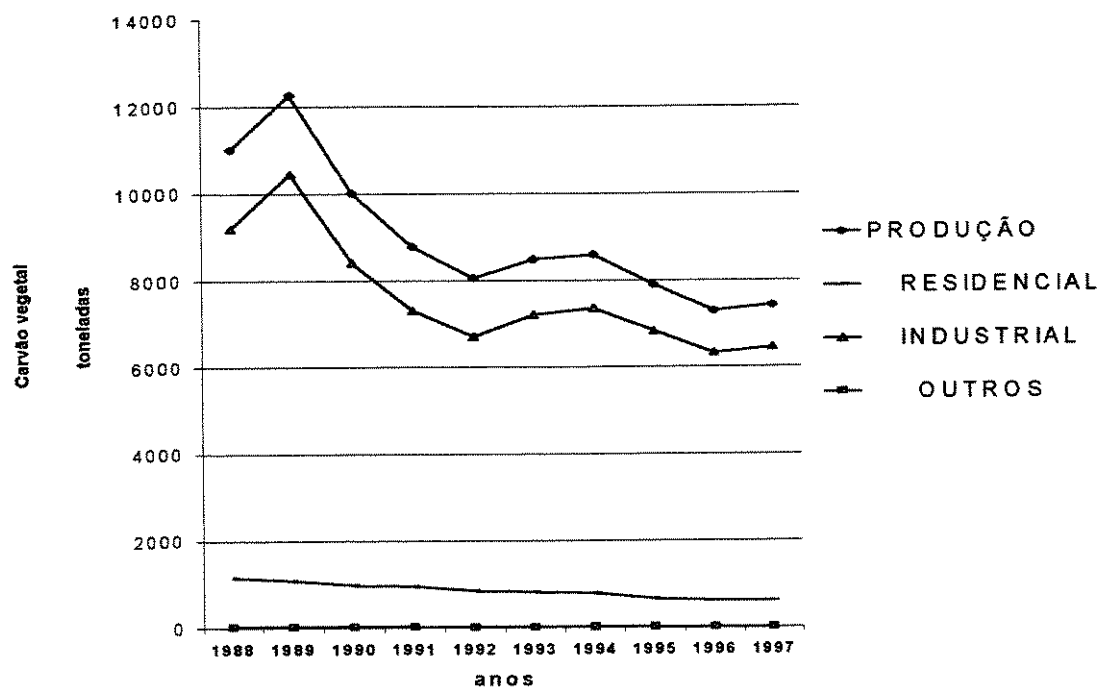
A produção de carvão vegetal de origem de matas nativas, como é mostrado na figura-2.1, vem decrescendo a cada ano, e a de origem de reflorestamento aumenta a cada ano; em 1997 contribuiu com 75%, cenário oposto à década de 80, quando a predominância era de origem de matas nativas.



Fonte : (ABRACAVE,1998)

Figura 2.1 – Evolução da produção de carvão vegetal de origem nativa e reflorestamentos.

A produção de carvão vegetal no Brasil e os principais centros consumidores são mostrados na figura 2.2, que apresenta a evolução da produção de carvão vegetal e o consumo nos setores mais significativos.



Fonte: Ministério Minas Energia 1998

Fig.2.2- Evolução do consumo de carvão vegetal no Brasil

Verifica-se que o setor industrial e o residencial são os mais significativos, contudo o setor industrial é o que sinaliza melhor a evolução da produção de carvão vegetal, enquanto que o setor residencial, apesar de apresentar uma demanda relativamente inferior ao setor industrial, ocupa uma posição de destaque em relação aos demais setores.

No desmembramento dos setores, em relação ao consumo de carvão vegetal, em 1997, para o caso do setor industrial, o segmento siderúrgico representou 83,8 % da demanda de carvão vegetal, englobando as indústrias: siderúrgicas de ferro-gusa e aço; ferro-ligas; não-ferrosos e outros metais. No caso do setor residencial, englobando o uso doméstico e comercial, contribuiu com 10,4% da demanda. A tabela 2.1 mostra quais são os segmentos que apresentaram maior contribuição na evolução da produção de carvão vegetal no Brasil.

Tabela 2.1 – Consumo de carvão vegetal, por setor consumidor, em 1997.

Setor	Consumo (10 <sup>3</sup> t)	Proporção(%)
Siderúrgico	5675	83,8
Cimento	373	5,4
Indústria Química	10	0,2
Doméstico	613	9,1
Comercial	95	1,3
Outros	16	0,2

Fonte: (MINISTÉRIO DE MINAS ENERGIA, 1998)

Nos setores doméstico e comercial, apesar de apresentarem demanda relativamente inferior ao setor siderúrgico, o preço de comercialização chega a ser 10 vezes maior. A indústria de cimento também aparece como importante setor consumidor de carvão vegetal.

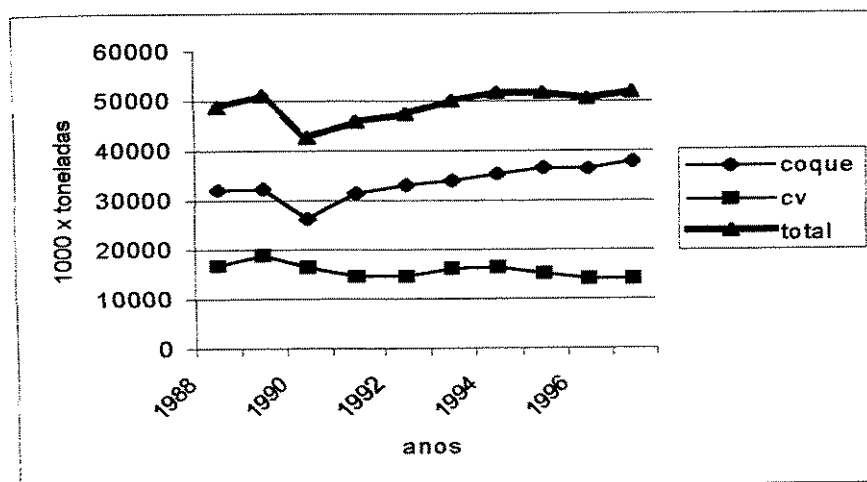
## 2.1- Evolução da produção de carvão vegetal: Siderúrgicas a carvão vegetal e a coque de carvão mineral

No Brasil, a produção de aço é composta de cerca de 70% de coque de carvão mineral e 30% de carvão vegetal, que pode ser considerado um coque de lenha. O coque de carvão mineral é de uso mundial, ao passo que, o carvão vegetal é quase um insumo exclusivamente brasileiro, para uso siderúrgico, em grande escala. Ele pode ser produzido a partir de lenha

nativa ou de reflorestamentos com eucaliptos (ROCHA, 1993), contudo o custo de produção do carvão vegetal depende fortemente do preço da terra, do tipo de solo, entre outros fatores. O seu valor médio em 1992 correspondeu a US\$25/m<sup>3</sup>, de carvão (US\$3,5/GJ), sendo que o transporte acrescentou US\$0,0125/m<sup>3</sup> km (3,8-4,4US\$/GJ) (ROSILLO-CALLE, 1992.)

### 2.1.1- Evolução da produção de Ferro-gusa e aço no Brasil

A evolução da produção de carvão vegetal no Brasil está intrinsecamente ligada ao segmento siderúrgico, sendo as indústrias siderúrgicas a carvão vegetal para produção de ferro-gusa e aço, as responsáveis pela maior demanda desse energético, como foi mostrado no início deste capítulo. A figura 2.3 apresenta a evolução da produção de ferro-gusa e aço, considerando as indústrias siderúrgicas a carvão vegetal e a coque de carvão mineral.



Fonte: (ABRACAVE, 1998)

Figura n 2.3- Evolução da produção de ferro-gusa e aço no Brasil

A siderurgia a coque mineral tem sido caracterizada pelos riscos à saúde nas cercanias das indústrias e pelo potencial de impacto sobre o meio ambiente: os particulados, desde o transporte e a estocagem até a etapa de queima; a produção do NO<sub>x</sub> e de SO<sub>x</sub> na queima; a emanção e vazamentos de hidrocarbonetos aromáticos, como o benzeno; e a emissão de compostos metálicos inorgânicos de alta toxicidade no processamento e na queima (elementos-traços, presentes em baixos teores, mas em quantidades absolutas importantes, dada a grande quantidade processada nas coquearias e queimadas nos altos-fornos) (TAUK, 1991).

Sendo que o coque a carvão mineral é o substituto tecnicamente mais próximo ao carvão vegetal, seria natural que o setor siderúrgico tivesse sempre presente a possibilidade de tal substituição no caso de dificuldades no abastecimento do carvão vegetal. Do ponto de vista técnico, várias são as possibilidades de utilização parcial ( em misturas) do coque mineral nos altos fornos a carvão vegetal. Entretanto, a conversão dos altos fornos a carvão vegetal para utilização exclusiva do coque mineral apresenta algumas restrições de natureza técnica, necessitando geralmente de parada do equipamento e troca do revestimento além de outras pequenas modificações. Na tabela 2.2 a seguir, apresentam-se as principais características operacionais dos altos fornos a carvão vegetal e a carvão mineral. ( MEDEIROS,1995)

Tabela 2.2- Características operacionais de altos fornos a carvão vegetal e a coque mineral.

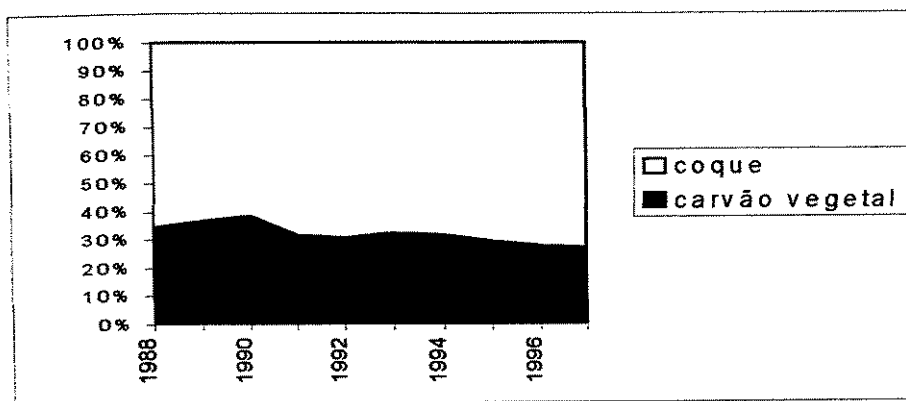
ITEM	CARVÃO VEGETAL	COQUE
• Volume do alto forno	Menor	Maior
• Altura	Menor	Maior
• Revestimento do cadinho	Silício-Alumínio	Blocos /carbono
• Temperatura do gusa	1.400 °C	1.550 °C
• Escória granulada:	Contém fenóis e cianetos	Menos agressiva
Qualidade da água servida		
• Pó no ambiente:	Maior	menor
Quantidade gerada		
• Dessulfur./desfosforação	desnecessária	necessária
• Classific.dos resíduos	perigosos	perigosos
• Água de resfriamento	menor quantidade	maior quantidade

Fonte: ACESITA

Atualmente todo o coque bem como o carvão mineral metalúrgico consumido no país é de origem importada. Em relação à origem do carvão mineral importado pelo Brasil no início dos anos 90, tinha-se a seguinte distribuição: Estados Unidos (57%), Polônia (22%), Canadá (12%), Áustria (8%) e Colômbia (1%). O Brasil importou 11,2 milhões de toneladas de carvão mineral metalúrgico, que após a coqueificação produziram 8,5 milhões de toneladas de coque, as quais foram totalmente consumidas nas grandes siderúrgicas integradas a coque. Além destas, foram diretamente importadas 950 mil toneladas de coque, as quais foram consumidas pelas siderúrgicas integradas a carvão vegetal e por alguns produtores

independentes-guseiros. O preço médio do coque mineral importado tem variado entre US\$- 90,00 e US\$- 120,00 por tonelada, de acordo com a qualidade e procedência.

A produção de ferro gusa e aço a carvão vegetal, devido ao aumento dos custos de produção do carvão vegetal, e à abertura da economia, vem baixando o preço do coque importado. Consequentemente, mesmo sendo um insumo energético, que permite a produção de ferro gusa e aço de melhor qualidade, o carvão vegetal vem perdendo terreno para o coque metalúrgico importado, como mostra a figura 2.4.

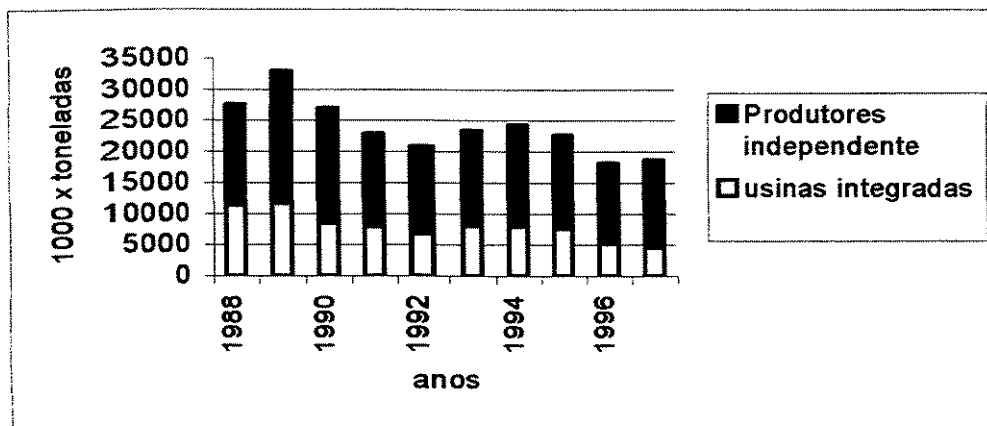


Fonte: (ABRAVE,1998)

Figura n 2.4- Contribuição do Carvão Vegetal e do Coque de carvão mineral na produção de ferro-gusa e aço.

As siderúrgicas de ferro-gusa a carvão vegetal estão divididas em usinas integradas e os produtores independentes. A evolução do consumo de carvão vegetal e a participação de cada uma das partes são mostrados na figura 2.5. Os produtores independentes são responsáveis pelo maior consumo, produzindo somente o ferro-gusa para exportação ou fornecendo parte de sua produção, para as siderúrgicas integradas, nas usinas integradas, por sua vez o consumo é menor, produzindo quase todo o ferro-gusa para produção de aços especiais, ferro-ligas e aço inox. Observa-se ainda uma tendência de declínio no consumo desse insumo. O consumo de carvão vegetal, utilizado por essas siderúrgicas para o abastecimento dos seus auto fornos, correspondeu a um total de 80% da produção de carvão vegetal, colocado no mercado nacional, para uma produção de 6,4 milhões de toneladas de

ferro-gusa em 1997. Ressalta-se que são necessários, em média 1,1 toneladas de carvão vegetal para produção de 1 t de ferro-gusa (ABRACAVE, 1998).



Fonte: (ABRACAVE, 1998)

Figura 2.5- Evolução do consumo de carvão vegetal nas siderúrgicas integradas e independentes.

O Estado de Minas Gerais, possui a maior área devastada do país, sendo que a madeira explorada é utilizada principalmente no setor siderúrgico. Com isso, as siderúrgicas mineiras estão buscando, carvão vegetal cada vez mais distante ( Estados da Bahia, Goiás, Tocantins e Mato Grosso). As jazidas de minério de ferro que ainda abastecem a totalidade da indústrias mineiras e estados vizinhos, mas a disponibilidade de carvão vegetal constitui-se em um problema crítico para a operação das usinas(Gomes, 1988).

## 2.2- Aspectos sócio-econômicos da produção de carvão vegetal

### 2.2.1- Motivação econômica do carvoejamento em matas nativas

Em termos gerais, a atividade de carvoejamento de matas nativas deriva de duas motivações econômicas(MEDEIROS, 1995):

- como atividade derivada ou complementar à expansão da fronteira agropecuária, representando neste caso uma receita a ser absorvida com os gastos de preparação do solo para a implantação de culturas agrícolas ou pastagens;

- como atividade autônoma, portanto geradora de uma receita de significativa importância econômica para o produtor de carvão vegetal, bem como absorvedora de mão-de-obra rural, principalmente em épocas de seca.

O primeiro caso é a situação mais comumente encontrada em regiões de maior potencial econômico para o produtor de carvão vegetal bem como para o agropecuário, como, por exemplo, ocorreu e ainda ocorre na região do Triângulo Mineiro. Nesses casos, a produção de carvão vegetal não consegue competir com aquelas formas mais nobres de uso do solo, ou seja, as diversas modalidades de exploração agropecuária. Em certos casos, a madeira proveniente do desmatamento da área, devido a pressa do proprietário da terra em implantar as atividades agropecuárias de seu interesse, não é carvoejaada.

O segundo caso corresponde à situação encontrada naquelas regiões de menor potencialidade econômica, para as quais a atividade de carvoejamento passou a ser uma opção de atividade econômica de real significado. Este foi o caso da região Noroeste de Minas Gerais, onde o Município de João Pinheiro pode ser considerado um caso típico. Este município passou a ser considerado a porta de entrada para o Noroeste mineiro após a construção da BR-40, tendo-se tornado um grande centro produtor de carvão vegetal na década de 70. Inicialmente, baseado na exploração de matas nativas e mais recentemente a partir de lenha de reflorestamentos. Para a economia local o carvão vegetal chegou a ser considerado o “ouro negro”, tendo propiciado o enriquecimento de muita gente, principalmente dos carvoeiros vindo de outras regiões, muitos dos quais compraram terras e se estabeleceram como fazendeiros do município (FUNDAÇÃO JOÃO PINHEIRO, 1989).

Nessa região a atividade de reflorestamento com finalidades energéticas desenvolveu-se rapidamente em grandes escalas, centrada entre outros atrativos no baixo preço das terras, nos atraentes incentivos fiscais e nos baixíssimos preços da mão de obra local. Atualmente, considerável área da região de João Pinheiro encontra-se reflorestada com eucalipto. Assim, ainda hoje, a atividade de carvoejamento, tanto em matas nativas como em áreas reflorestadas, representa papel de destaque na geração de renda e ocupação de mão de obra rural nessa região. Para a região Norte de Minas Gerais e a região Sul da Bahia poder-se ia estender esta análise em suas linhas gerais.

## 2.2.2- Atores principais envolvidos na atividade de carvoejamento de matas nativas.

Na estrutura da produção de carvão vegetal de matas nativas encontramos uma razoável diferenciação que caracteriza de forma bastante peculiar os atores envolvidos. Neste sentido, os seguintes atores podem ser identificados(FUNDAÇÃO JOÃO PINHEIRO, 1989):

### Proprietários de terras

São aqueles que produzem o carvão vegetal em terras próprias, geralmente não tendo o carvoejamento como atividade principal. A produção de carvão pode ser consequência do desmate para expansão de suas atividades agropecuárias, ou produzido como atividade que, mesmo que secundária, visa obter capital de giro ou rendimento suplementar a atividade principal.

### Profissionais do carvão

São aqueles que têm na produção de carvão sua principal atividade e, de modo geral, não trabalham em terra própria. A ação dessas pessoas desenvolve-se através de uma das seguintes modalidades: compra de mato-: *arrendamento de mato, meação da produção ou limpeza do terreno*. Em todas essas modalidades, o profissional se encarrega da montagem do serviço, carbonização e venda do carvão posto nas usinas ou nos depósitos intermediários, na maioria das vezes, através de quota de fornecimento. O profissional utiliza para as diversas operações de carvoejamento a mão de obra familiar( homem, mulher e filhos), que mora junto aos fornos em ranchos de pau a pique, cobertos de sapé ou lona. Tanto os profissionais quanto os proprietários das terras podem ser classificados , quanto ao seu volume de produção, em: pequenos- até 200 m<sup>3</sup>/mês; médios- 201 a 500 m<sup>3</sup>/mês; grandes- acima de 501 m<sup>3</sup>/mês

### *Intermediários*

Este agente opera em três modalidades, conjuntas ou não. Uma, é o financiamento dos proprietários das terras e, algumas vezes, dos profissionais na montagem da infra-estrutura necessária à produção de carvão; outra, é a compra de produto vinculado ou não ao financiamento; e, por último, a venda aos consumidores. De modo geral, dispõem de maior poder financeiro entre os envolvidos na produção de carvão e, em se tornando grandes fornecedores, têm condições de pressionar o mercado, visando ao aumento de preços.

### *Caminhoneiros*

São aqueles que têm como atividade principal a intermediação e transporte do carvão. Detendo melhor conhecimento das condições do mercado, agem no sentido de obter melhores preços, inclusive, através de movimento associativos. Eventualmente, deslocam seus caminhões para outras atividades mais rentáveis, o que acaba por implicar em diminuição de oferta.

#### 2.2.3- Condições de trabalho e qualidade de vida dos trabalhadores em carvoarias

A estrutura funcional da atividade de carvoejamento é composta por estratos sociais fortemente definidos e polarizados. De um lado, há os donos das carvoarias e, de outro, a mão de obra que atua no setor. Essa polarização reflete-se, sobretudo, em termos do nível de renda e qualidade de vida.

O caso mais comum é um contrato de “arrendamento do cerrado” entre o proprietário e um arrendatário, o qual se encarrega de contratar a mão de obra para o corte da lenha, transporte e carbonização, utilizando quase sempre como moeda base no contrato a participação no volume de carvão produzido. Dessa forma, as terras desmatadas são então utilizadas pelo proprietário para a implantação das atividades agropecuárias. Essa mão de obra utilizada, regra geral é temporária e não mantém relações de trabalho formais como os contratantes. É comum no período da “entre safra do carvão” ser deslocada para as atividades agrícolas. Entretanto o mercado da mão de obra local funciona num sistema de excesso de oferta, o que leva a que os trabalhadores se submetam a condições de trabalho insalubres, estafantes e de baixa remuneração.

A qualidade de vida da mão de obra do setor carvoeiro é muito baixa. O trabalho realizado é penoso, estafante, insalubre e, sobretudo realizado com riscos a saúde e possibilidade de mutilações. Esses profissionais vivem com suas famílias no local onde as praças dos fornos são construídas e, quase sempre, a mão de obra familiar é utilizada no trabalho. São “trabalhadores itinerantes”, sem qualquer amparo legal.

Nesse contexto, um barraco de sapé chega a ser um privilégio, uma vez que, na maioria das vezes, abrigam-se em uma espécie de tenda coberta com lona plástica. Como a localização das praças de fornos é determinada em função da acessibilidade da lenha, nem sempre dispõem de água nas proximidade, tendo que transportá-la de distâncias consideráveis. Também a localização do fornos impossibilita que as crianças freqüentem escolas.

Em termos relativos, a renda dos empregados no setor de carvão é superior à dos trabalhadores rurais. Apesar disso, essa população não conseguem obter, com seu trabalho, sequer rendimentos para cobrir as despesas básicas com alimentação, geralmente adiantada pelo empregador. É uma prática freqüente levar os trabalhadores e suas famílias para o cerrado e, por se tratar de locais distantes e com comunicação precária, o empregador fornecer-lhes a comida, que será descontada dos salários a serem pagos. Com esse procedimento, os empregadores conseguem que a mão de obra torne-se totalmente dependente deles. Nessas condições, a dependência da mão de obra é muito importante para o setor. A caracterização de “trabalho escravo” não precisaria de muitos outros argumentos, uma vez que os rendimentos do trabalho obtidos são claramente insuficientes para assegurar a própria reprodução da força de trabalho ( SUTTON, ALISON, 1994).

## **Capítulo 3**

### **Análise dos aspectos técnico-econômicos no aproveitamento dos subprodutos do carvão vegetal.**

#### **3.1- Principais conversões energéticas utilizáveis para o carvão vegetal e seus subprodutos**

No Brasil, a tecnologia de pirólise mais utilizada é a carbonização, empregada para a obtenção de carvão vegetal para fins energéticos ou siderúrgico. Esses mercados consomem aproximadamente 6 milhões de toneladas por ano de carvão vegetal, sendo este ainda produzido em processos de baixa eficiência. A introdução de novos métodos mais eficientes de pirólise contribui para a racionalização da produção, criação de novos mercados e possibilidade de redução de custos e problemas ambientais derivados das tecnologias convencionais, com a alta emissão de voláteis e a exploração de matas nativas.

Historicamente, a pirólise, para a produção de carvão vegetal ( carbonização ), é um dos processos mais antigos e até hoje um dos mais empregados. Geralmente utilizada com madeira, caracteriza-se por um aumento da temperatura da biomassa a uma taxa razoavelmente lenta. Assim, até o século passado, buscava-se a obtenção do carvão vegetal, usado principalmente no aquecimento doméstico e como componente de tintas e remédios. Posteriormente, o carvão começou a ser utilizado na siderurgia como redutor do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na produção de aço. A partir desse momento, a pirólise da madeira, através do aproveitamento

dos líquidos produzidos, passou a ser uma importante fonte de metanol, ácido acético e acetona (LUENGO,1988).

Mais recentemente, através de estudos dos mecanismos de pirólise, mostrados na tabela 3.1, sugeriu-se a manipulação dos principais parâmetros envolvidos, com o objetivo de alterar a eficiência de produção e controlando as proporções de gases, líquidos e sólidos produzidos. A modificação das taxas de aquecimento, temperatura final de pirólise, pressão e características da biomassa inicial podem resultar em produtos diversificados. Por exemplo, o aumento das taxas de aquecimento e variações da temperatura final da pirólise resultam em uma pirólise rápida, que proporciona altos rendimentos de líquidos ( “bio-óleo”) de alto poder calorífico.

Tabela 3.1- Versões da tecnologia de pirólise

<b>Tipo de processo</b>	<b>Tempo de residência</b>	<b>Taxa de aquecimento</b>	<b>Temperatura final °C</b>	<b>Produto principal</b>
Carbonização	Horas-dias	Muito pequena	400	Carvão vegetal
Convencional	5-30 min.	pequena	600	Bio óleo, carvão e gás
Rápida	0,5-5 s	Intermediária	650	Bio óleo
Flash	líquido	<1s	<650	Bio óleo
	Gás	<1s	>650	Prod. químicos Gás combustível
Ultra	<0.5s	Muito alta	1000	Produtos químicos e gás combustível
Vácuo	2-30s	Intermediária	400	Bio óleo
Hidropirólise	<10s	Alta	<500	Bio óleo e produtos químicos
Metanopirólise	<10s	Alta	>700	Produtos químicos

Fonte: (BRIDGWATER,1991)

Esses processos envolvem taxas de aquecimento mais altas, combinadas com temperaturas finais moderadas, abaixo de 650 °C, tempos de residência curtos e um rápido resfriamento dos produtos líquidos. A alta velocidade da reação minimiza a formação da fase

sólida e, para taxas de aquecimento muito altas, aparentemente, o carvão não é formado. A pirólise, sob estas condições, é classificada em pirólise rápida, “flash” e ultra rápida, de acordo com as taxas de aquecimento e tempos de residência empregados (BRIDGWATER,1991).

Por outro lado, o aumento da pressão e a redução da temperatura e taxa de aquecimento agem no sentido de aumentar a produção de sólidos (ANTAL,1992b). Quando se aumenta a temperatura final do processo, acima de 650°C, passa-se a maximizar a formação de gases combustíveis. Para aumentar a eficiência e a diversificação dos produtos nesses processos, pode-se utilizar atmosferas inertes( por exemplo, nitrogênio e vácuo) ou reativas, como, por exemplo, hidrogênio ( Hidropirólise) e metano ( metanopirólise). Nesses casos, variam-se os produtos obtidos e, em geral, conseguem-se compostos com menor teor de oxigênio e melhores propriedades para serem utilizados como combustíveis ou produtos químicos.

A pirólise a vácuo utiliza taxa de aquecimento intermediárias entre a pirólise rápida e a carbonização, com curto tempo de residência dos vapores orgânicos condensáveis durante o processo. A operação do reator sob vácuo minimiza as reações secundárias de decomposição da biomassa. Os rendimentos típicos obtidos durante a pirólise a vácuo de madeira chegam a 65% em base seca (ROY,1992).

Dentro deste contexto, uma outra alternativa interessante é o aproveitamento econômico dos chamado co-produtos da carbonização. Com tecnologia adequada, podem ser recuperados cerca de 600 kg de produtos químicos diversos e 1,5 Gcal em gás de baixo poder calorífico para cada tonelada de carvão produzida (PASA, 1989)

O aproveitamento de outros produtos, além do carvão, é essencial para o desenvolvimento da indústria de carvoejamento. Pelo seu conteúdo energético, estes produtos podem ser aproveitados como combustíveis, o que cria condições para o surgimento de outras indústrias nas proximidades do empreendimento. Isto poderia vir a criar condições de beneficiamento de produtos regionais, como frutas, fibras e principalmente a própria madeira.

Afinal, havendo condições de manejar adequadamente a floresta, a produção de madeira serrada, postes, mourões, etc, torna-se extremamente interessante. As melhores árvores teriam uma utilização mais nobre e rentável, e a carbonização seria um ótimo uso para as sobras de desdobro, que representam 30-40% do volume inicial das toras. Esse tipo de procedimento leva o conceito de eficiência até o manejo e exploração da floresta, ao procurar utilizá-la de modo mais racional, de acordo com as múltiplas vocações ali existentes e oportunidades de mercado. Além destas possibilidades há a indústria co-irmã da carbonização, a carboquímica vegetal, importante até meados do século XIX, pois antes dos processos de síntese industrial, era a principal fornecedora de produtos químicos.

A carboquímica vegetal encontra, no Brasil, condições amplamente favoráveis para o seu surgimento. Se a produtividade de nossas florestas tem garantido a rentabilidade dos empreendimentos siderúrgicos, melhores resultados serão garantidos com o aproveitamento integral deste recurso. Afinal, se é inconcebível o não aproveitamento dos subprodutos da coqueria na siderurgia a carvão mineral, porque isto seria diferente quando o insumo é o carvão vegetal?

Os aspectos abordados neste trabalho, na verdade se inscrevem não só no desenvolvimento da carbonização, mas principalmente no desenvolvimento da siderurgia a carvão vegetal. Os subprodutos do carvão vegetal, consistem no aproveitamento da fumaça que é liberada nos fornos, através de um processo de condensação onde encontramos as seguintes frações em massa: partindo-se de 100 kg de carvão, o rendimento gira em torno de 33% de carvão vegetal, 23% de gases não condensáveis e cerca de 44% de líquido pirolenhoso, também chamado de licor pirolenhoso. Trata-se de um líquido de coloração castanho escuro e de composição muito complexa, misturado em grande quantidade de água, originada da umidade da madeira ou formada durante o processo de degradação térmica dos seus constituintes nos fornos de produção de carvão de eucalipto (CARAZZA, 1987).

### **3.2- Histórico do aproveitamento do licor pirolenhoso e seus derivados**

A origem e o desenvolvimento da destilação da madeira alcançam a mais remota antiguidade. Os antigos egípcios conheciam o preparo do carvão vegetal e dos produtos da

destilação, como o alcatrão e o vinagre(ácido acético), que eram empregados para embalsamar cadáveres (YANTORNO,1933).

O processamento dos vapores pirolenhos oriundos da carbonização da biomassa para obtenção de produtos químicos, também conhecido como carboquímica vegetal, só atingiu uma escala comercial no início do século XX. Por volta do início da década de 20, o carvão vegetal era o principal agente redutor para o minério de ferro nos países europeus. A carboquímica vegetal era responsável pela obtenção de todos produtos orgânicos, podendo ser considerada como precursora da indústria petroquímica, com diversos produtos sendo recuperados, destacando-se: metanol, acetona, ácido acético, vários acetatos e derivados do alcatrão como piche e o creosoto vegetal.

Com o abandono total do uso do carvão vegetal para fins siderúrgicos nesses países, sendo seu lugar ocupado pelo carvão mineral e com a advento da indústria petroquímica, a carboquímica derivada da madeira, paulatinamente, foi perdendo importância provocando o desinteresse e o abandono no desenvolvimento e na pesquisa dos produtos pirolíticos da madeira (HAWLYE,1923, CARAZZA,1987).

### **3.3- Histórico da carboquímica vegetal no Brasil e situação atual no setor**

De modo similar aos países desenvolvidos, a indústria de carvoejamento no Brasil surgiu juntamente com indústrias siderúrgicas, numa atividade sócio-econômica de extrema importância para o país. No entanto, a recuperação parcial do licor pirolenhoso, veio a ser iniciada somente a partir da década de 80, utilizando-se o alcatrão de forno de alvenaria para uso como combustível em algumas usinas siderúrgicas integradas a carvão vegetal.

A grande disponibilidade de minério, aliada a altas densidades de florestas nativas, que se localizam no interior do Estado de Minas Gerais, foram causas fundamentais para que hoje, esse Estado seja o maior polo siderúrgico a carvão vegetal do país, formado por um total de 110 empresas, das quais 82 correspondem aos produtores independentes de ferro gusa, que

estão concentrados principalmente no interior de Minas Gerais. Por outro lado, nove grandes siderúrgicas integradas ao carvão vegetal, têm seguido, nos últimos anos, uma política conseqüente de utilização de lenha reflorestada para a produção de carvão.

Entre as siderúrgicas integradas que utilizam o carvão vegetal de origem de reflorestamentos, destaca-se a Companhia Aços Especiais Itabira- ACESITA, que produz cerca de 1 milhão de toneladas de carvão de eucalipto por ano e para tal detém um patrimônio de cerca de 250 mil hectares de florestas. Essa empresa vem ao longo dos anos investindo em novas tecnologias de carbonização e em aproveitamento dos subprodutos ( alcatrão e ácido pirolenhoso) gerados juntamente com o carvão, considerando-se que este corresponde a apenas 33% da madeira enforcada.

O alcatrão de origem vegetal é uma mistura complexa de compostos orgânicos, em sua maioria fenólicos, que é recuperado no processo de lavagem das fumaças emanadas dos fornos de carbonização da madeira ( Eucalyptus) durante a produção de carvão vegetal. Na verdade, trata-se de um co-produto do carvão, podendo ser considerada como um resíduo industrial. Trata-se de uma matéria prima pouco estudada nos países desenvolvidos, por ser escassa nesses países.

O desenvolvimento de técnicas de caracterização dos alcatrões, dos processos de fracionamento em escala laboratorial e piloto e aplicações dos derivados em produtos de química fina e materiais poliméricos têm sido as linhas de pesquisa que compõe um projeto maior, intitulado carboquímica vegetal. Trata-se de um projeto audacioso, que visa o uso racional da biomassa florestal, agregando receita adicional à produção de carvão e reduzindo o impacto ambiental, considerando-se que cerca de 500 kg de produtos químicos são liberados na fumaça para cada tonelada de carvão produzido. Com este desenvolvimento é possível gerar produtos de química fina, muitos destes importados pelo Brasil, além de constituir uma fonte alternativa de matérias primas para aplicações de mercados de grande volumes, como o de polímeros.

Deve-se destacar que a ACESITA desde 1986 investiu cerca de 1,6 milhões de dólares no desenvolvimento de métodos de caracterização do alcatrão, de processos de fracionamento (escala laboratorial e piloto) tanto do ácido pirolenhoso quanto do alcatrão, além de rotas de sínteses em fármacos e em sistemas poliméricos. O investimento feito pela ACESITA nestes últimos anos, pós-privatização (a qual foi completada em 1994), foi da ordem de 350 mil dólares planta piloto com um custeio de cerca de 360 mil dólares. Considerando-se o momento atual, que as empresas brasileiras se encontravam-se sem fôlego para investimentos em P&D (ROSILLO-CALLE, 1996), essa quantia não era desprezível.

### **3.4- Aspectos técnico-econômicos da carboquímica vegetal**

Atualmente o interesse na carboquímica vegetal surge da importância de se obter produtos que provêm de uma fonte natural renovável, incentivando o desenvolvimento auto sustentável e a exploração racional dos recursos naturais.

Isto vem sendo desenvolvido por indústrias locais como o Grupo ACESITA em convênio com Universidade Federal de Minas Gerais- UFMG, com apoio da FAPEMIG, CNPq, RHAe, num projeto denominado "LABIOMASS- Laboratório de Produtos de Biomassa, o qual tem como áreas de pesquisa, o desenvolvimento em escala laboratorial, piloto e semi-industrial: fracionamento do alcatrão de Eucalyptus; isolamento de produtos: destilação fracionada, processos de cristalização; transformações dos produtos isolados em fármacos; misturas (fármacos, anti-oxidantes e outros) polímeros (a partir de piches e isolados); testes de aplicação em escala piloto e industrial com possíveis consumidores, análise do projeto pela metodologia D&RA- Decision and Risk Analyses.

Esse projeto encontra-se em fase final de P&D para os insumos acima citados, a implantação da unidade industrial é indicada pelos estudos de viabilidade econômica e mercadológicos consolidados, sendo que a etapa industrial do projeto requer parcerias com empresas do setor químico. A importância deste projeto, entretanto, não é somente social e ecológica, uma vez que os produtos gerados a partir do alcatrão têm interesse mercadológico grande e um potencial ainda maior para o crescimento destes mercados. (LABIOMASSA, 1999)

### 3.4.1-Principais etapas do processo da carboquímica vegetal

Na carbonização da madeira é possível obter-se uma gama de produtos. Ali estão presentes, substâncias para à indústria química como o metanol, o ácido acético, ácido fórmico, acetonas e ainda produtos importantes para à indústria de química fina e farmacêutica como o guaiacol, o resorcinol, álcoois superiores. A figura 3.1 mostra um diagrama em porcentagem em relação à madeira anidra (secagem à 110°C até peso constante). Ressalta-se que a comercialização destes produtos responderia por um faturamento, no mínimo superior a 3 vezes o obtido com o carvão (REZENDE,1987).

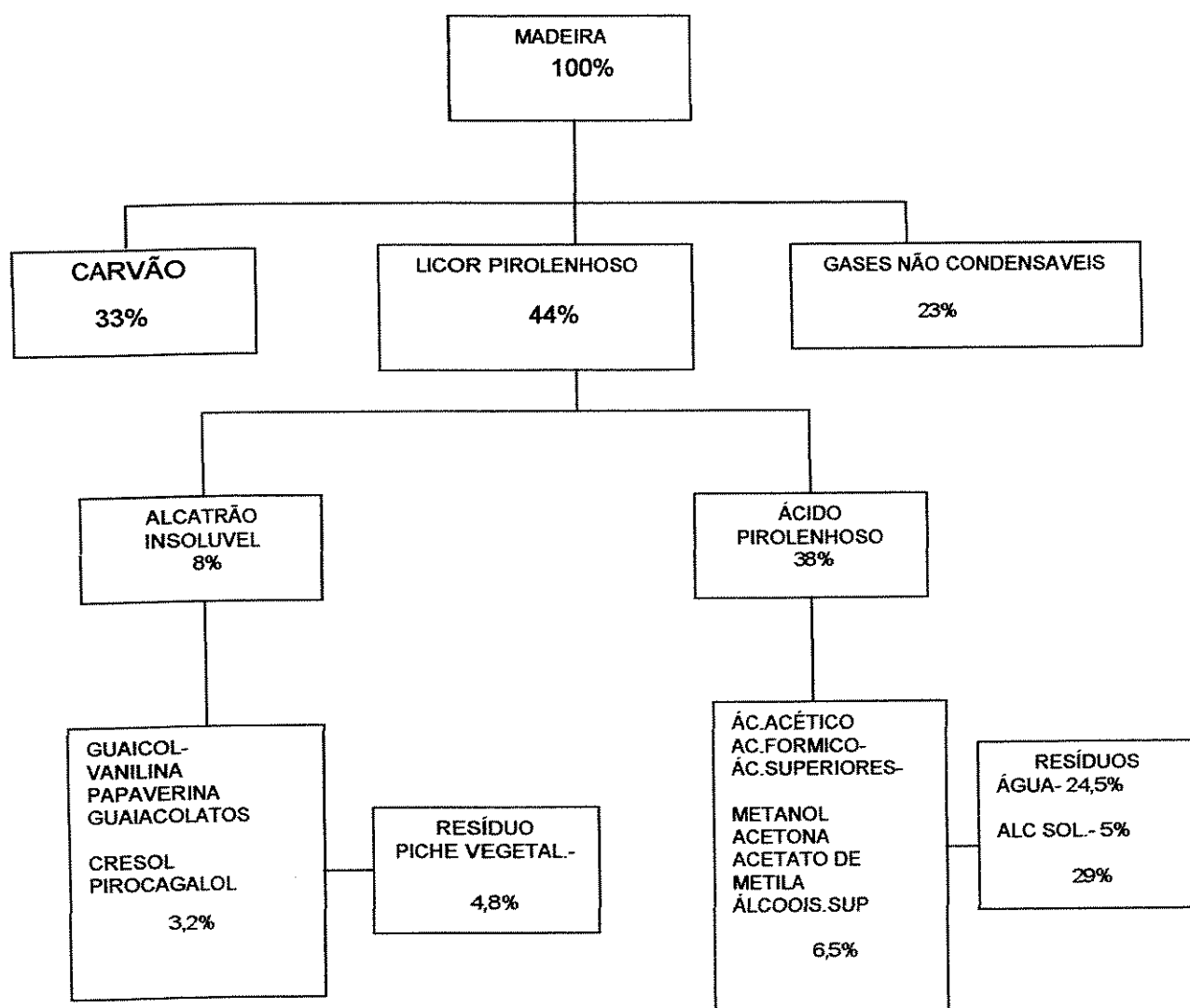


Figura. 3.1- Diagrama dos produtos obtidos na carbonização da madeira

Neste contexto, a quantidade de produtos químicos que podem ser obtidos na recuperação das fumaças de pirólise da madeira são inúmeros, com grandes possibilidades de serem comercializados, com produtos de maior valor agregado, contribuindo assim para a criação de novos nichos de mercado para o setor.

No Brasil atualmente a implantação da carboquímica vegetal, que já tem apresentado alguns resultados positivos, como o desenvolvimento de processos de fracionamento do alcatrão de eucalipto, isolamento de produtos e transformações desses produtos em fármacos, em escala laboratorial, piloto e semi-industrial. No campo sócio-ambiental, tem conseguido promover o desenvolvimento nas regiões semi-áridas e carentes, como o Vale do Jequitinhonha, com o plantio planejado de árvores de Eucaliptus. As principais etapas desse projeto, comentadas no início deste capítulo, são mostrados na figura 3.2 que apresenta os fluxos de massa e os produtos obtidos em cada etapa do processo.

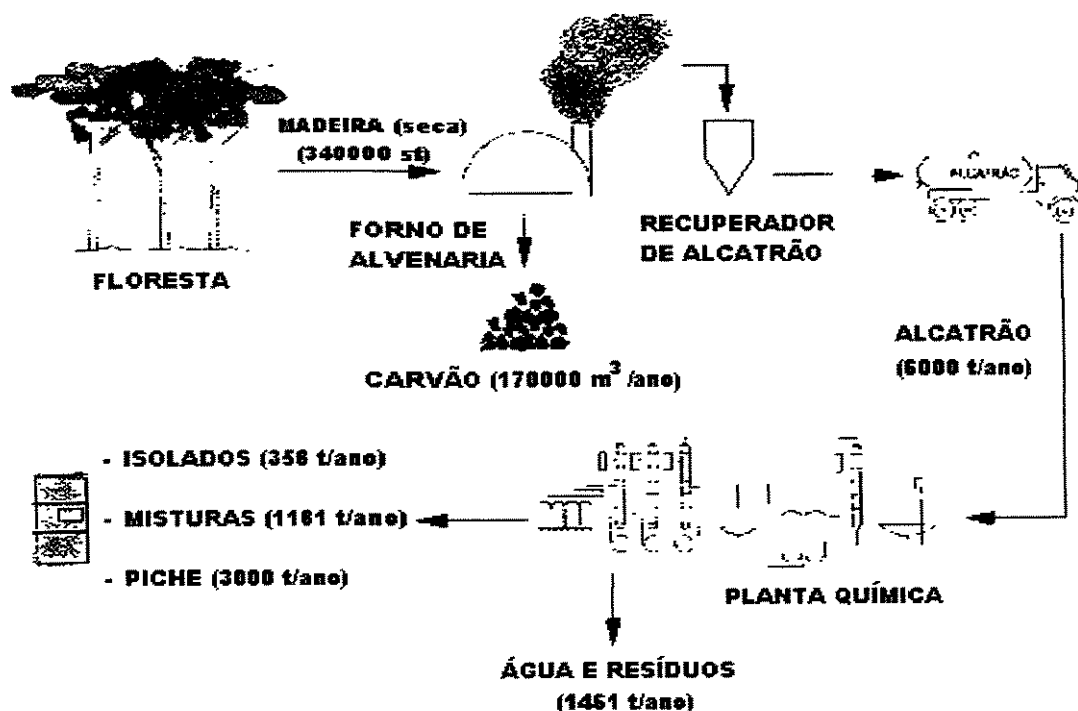


Figura 3.2-Fluxograma das principais etapas do projeto da carboquímica vegetal.

Ressalta-se a grande quantidade de resíduos presente no processo. Para cada 6000 toneladas/ano processado, aproximadamente produz-se 50% em piche correspondente a 3000

toneladas/ano. Este piche de alcatrão de *Eucalyptus*, difere dos piches minerais pelo alto teor de oxigênio, presente na forma de hidroxilas, carbonilas e metoxilas. Ainda apresenta maior reatividade que os piches minerais, menor aromaticidade, com massa molar aproximada de 2000 a 5000 dáltons e carbono residual em torno de 30%. O ponto de amolecimento está entre 60–100°C, podendo atingir 140–150°C após a polimerização térmica. Suas aplicações: como combustível sólido (PCS aproximado de 7000 Kcal/kg), como impregnantes, impermeabilizantes, pigmentos ou ainda como precursores de materiais carbonosos avançados.(LABIOMASSA,1999)

A proposta deste trabalho é o aproveitamento desse resíduo ( piche vegetal), como matéria-prima de fibras de carbono ativadas (FCA<sub>t</sub>). No capítulo 4 é mostrado um estudo da obtenção de FCA<sub>t</sub> a partir de monofilamentos contínuos de piche de alcatrão de eucalipto, incluindo o projeto e construção dos equipamentos, fornos de estabilização carbonização e ativação. Ainda é apresentado a elaboração das metodologias tanto experimental quanto a caracterização dos precursores e produtos.

Com a perspectiva de um crescimento significativo da produção e consumo internacional de fibras de carbono, e principalmente das fibras ativadas de carbono, torna imperioso a necessidade da pesquisa e desenvolvimento destes materiais no Brasil. Uma das motivações deste trabalho, é contribuir com a capacitação tecnológica para produção desse material, principalmente pelo fato da matéria-prima utilizada nesse processo ser um resíduo industrial de baixo valor comercial e com grande oferta no mercado nacional e sendo derivado de uma fonte renovável de matéria- prima.

## **Capítulo 4**

### **Desenvolvimento da unidade de bancada para obtenção de fibras de carbono ativadas**

#### **4.1-Projeto da unidade de bancada**

Neste trabalho, propõe-se a obtenção de fibras contínuas de carbono ativadas (FCAt) a partir do piche vegetal. Para alcançar o objetivo proposto foi construída uma unidade de bancada, a qual é integrada pelos seguintes equipamentos: fiadeira de monofilamentos, fornos de estabilização, carbonização e ativação. A configuração proposta nesta unidade de bancada permite a simulação de uma produção contínua de FCAt.

Uma vez instalada a unidade, esta foi testada com precursor padrão de fibra de carbono, conhecido e utilizado comercialmente, fornecido pela Mitsubishi Co do Japão. Este teste permitiu avaliar a operacionalidade dos equipamentos da unidade, e estabelecer os parâmetros do processo padrão de comparação para o material em estudo (piche vegetal).

#### 4.1.1- Montagem da Fiadeira de Monofilamentos

O sistema de fiação de monofilamento é composto por um reservatório pressurizável para o piche, que possui uma entrada para linha de gás ( Nitrogênio, com pressões variando entre 0-3,5 kgf/cm<sup>2</sup> ),um orifício com diâmetro variando de 0,3 – 0,9 mm, um forno tubular, módulo de controle de temperatura e taxa de aquecimento do processo, termopares para indicação da temperatura interna e do forno, uma bobinadeira cilíndrica onde o filamento do piche é enrolado, indicador de velocidade do eixo de rotação, motor elétrico com velocidade controlável e instalações elétricas para o seu acionamento

A figura 4.1 apresenta um desenho esquemático do equipamento de fiação. Ressalta-se que o sistema de aquecimento do forno e do reservatório foram projetados e construídos de maneira a adaptá-los a fiação de qualquer tipo de piche, baseando-se em parâmetros determinados a partir de um piche precursor de fibras de carbono comercialmente utilizado, tomando-o como padrão.

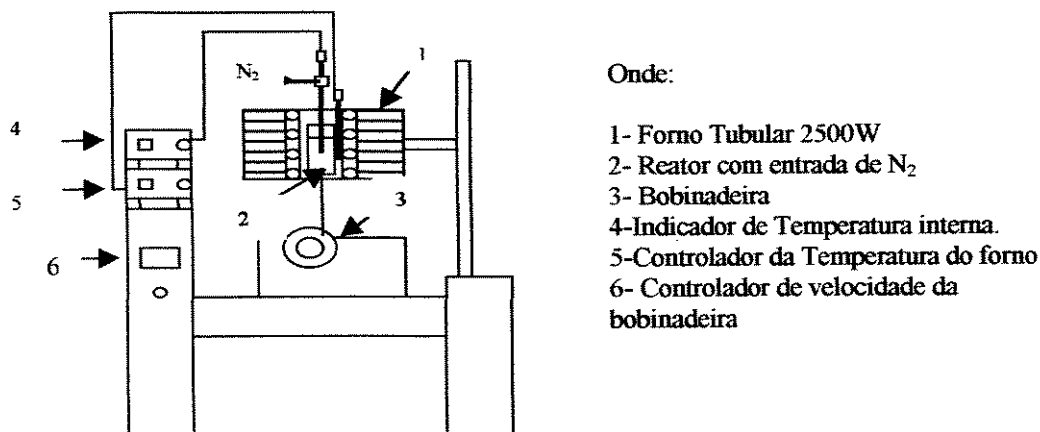


Figura-4.1- Desenho esquemático da fiadeira de monofilamentos

#### 4.1.2- Montagem do Forno de Estabilização

O forno de estabilização foi construído utilizando uma mufla comum de 4000 W de potência, modificada com um módulo de potência programável, com controle de temperatura, taxa de aquecimento até 10 rampas, com duas aberturas na parte traseira do forno para entrada e saída de gases e a parte interna dividida em duas zonas, permitindo-se trabalhar com convecção natural ou forçada

A figura 4.2 apresenta o desenho esquemático do forno de estabilização, ressaltando-se que esta etapa do processo é fundamental para a obtenção da fibra de carbono, podendo ser considerada a etapa mais importante do processo. A adaptação de entrada e saída para os gases tanto como a divisão do forno em duas câmaras foram necessárias pelo fato da heterogeneidade dos precursores utilizados nesta pesquisa, que exigem tratamentos distintos no processo de estabilização, discutidos no capítulo 5.

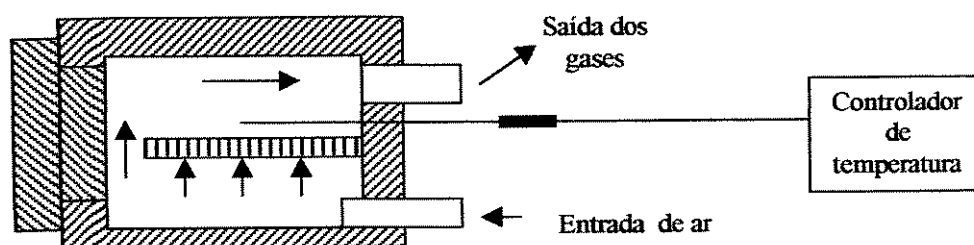


Figura 4.2- Desenho esquemático do forno de estabilização.

A vantagem deste sistema consiste na sua versatilidade, podendo ser utilizado para qualquer tipo de piche. Possui um sistema de controle de temperatura apurado, que permite obter-se dados confiáveis de maneira sistemática e com boa reprodutibilidade. Possui um sistema de entrada e saída para os gases que permite o estudo em diversas condições: no estado estacionário, fechando-se a entrada e saída dos gases; no estado de convecção natural ou forçada, com uma simples alteração nas vazões de entrada de ar e saída dos gases; bem como em ambiente inerte. Ressalta-se que o sistema pode ser ainda utilizado em outros tipos de pesquisas, em que estas condições se façam necessárias.

#### 4.1.3- Montagem do Forno de Carbonização.

O forno de carbonização mostrado na figura 4.3, foi construído, com um forno tubular horizontal, com as seguintes dimensões: 600mm de comprimento, diâmetro interno de 50mm e externo com 300mm, atingindo temperatura máxima de 1100 °C; uma retorta, que consiste num tubo aço inox de 1,20m de comprimento e diâmetro interno 25mm, com um entrada para os gases (Nitrogênio ou Gás Carbônico) e saída para os gases por outra extremidade, com o intuito de simular uma produção contínua. O sistema é constituído de um porta amostra que é preso por dois cabos e um termopar alocado na parte central. O porta amostra é carregado com a fibra estabilizada do piche por uma das extremidade da retorta, permitindo-se percorrer todo o comprimento, com o acompanhamento da temperatura e tempo de residência, a saída do fluxo de gases e controlado por um fluxômetro de bolhas.

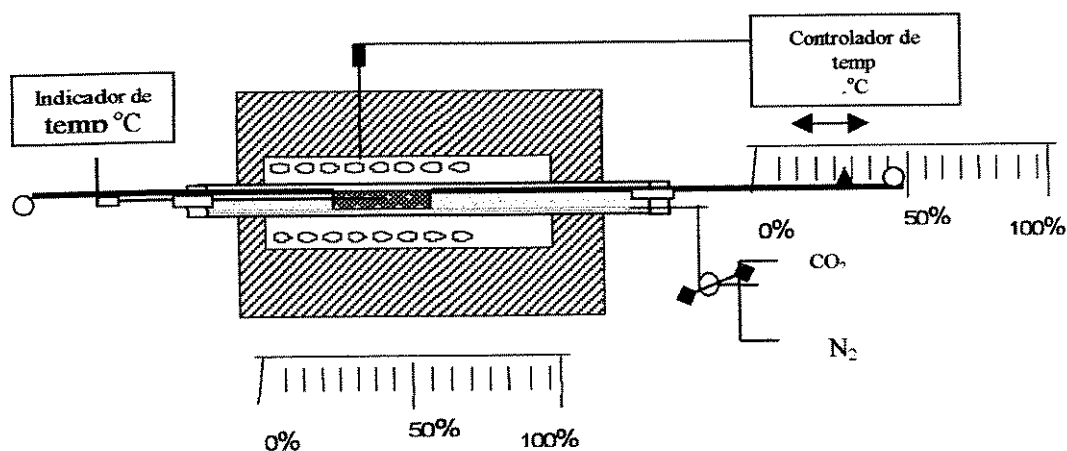


Figura 4.3- Desenho esquemático do forno de carbonização.

Este sistema, apresenta a vantagem de poder simular uma produção contínua, com a possibilidade de estabelecer parâmetros de tempo de residência com um acompanhamento rigoroso da temperatura

#### 4.1.4-Montagem do Forno de Ativação

Para o processo de ativação utilizou-se o mesmo sistema do processo de carbonização, adaptando um gerador de vapor com capacidade de 300 kPa de pressão de vapor com temperatura de saída à 110-125°C. O vapor passa através de uma tubulação que percorre a parte externa do reator e o forno, onde é pré-aquecido à temperatura do processo, na faixa de 600 até 1000°C. Este vapor superaquecido entra no reator através da mesma tubulação, sendo injetado na parte central interna do reator, próximo ao porta amostra, como é mostrado na figura 4.4.

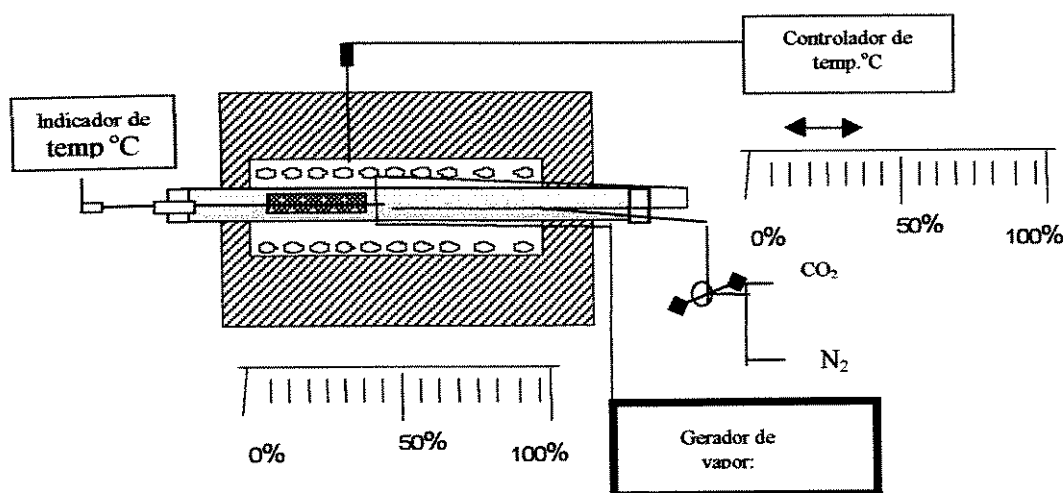


Figura 4.4- Desenho esquemático do forno de ativação.

Este sistema de ativação, apresenta a possibilidade de utilizar-se outros tipos de gases ativantes, além do vapor d'água. Outra vantagem desse sistema é o de a partir de um gerador de vapor, de baixa pressão e temperatura na faixa de 125°C, possibilitar a obtenção de um vapor superaquecido na temperatura do processo.

## 4.2- Descrição dos equipamentos e técnicas de caracterização

### 4.2.1- Equipamentos de caracterização

Os equipamentos disponíveis nas instalações do GCA são relacionados a seguir:

- Quantasorb: equipamento de adsorção dinâmica para determinação de área superficial específica (ASE), pelo método- BET (BRUNAUER,1940) , isoterma de absorção/dessorção, volume total e distribuição e tamanho de poros, densidade real de diversos materiais , utilizando gases não corrosivos como adsorbato. É um equipamento sensível para medições de ASE em materiais microporosos e ideal para medidas de quimissorção.
- Microscópio óptico ( Olympus BX60M) de luz polarizada: Para determinação das morfologia de diversos materiais carbonosos
- Politrizes : equipamento de apoio para preparação de amostras utilizadas na microscopia óptica.

### 4.2.2- Metodologias de caracterização

Para definição das metodologias de caracterização dos precursores e produtos finais, realizou-se uma pesquisa bibliográfica sobre as normas de caracterização e as principais técnicas utilizáveis para os piches em estudo, visando sua aplicação como precursores de fibras de carbono, determinando-se os seguintes procedimentos:

- *Determinação do Ponto de Amolecimento-( PA )*

Pelo método de Anel e Bola (ABNT-01:210.01-006,1994)

- *Determinação de insolúveis em tolueno ( IT )*

Pelo método gravimétrico (ABNT-28:000.02-003,1995)

- *Determinação de insolúveis em Quinolina ( IQ )*

Pelo método gravimétrico (ABNT-28:000.02-002,1995)

- *Determinação do valor de coqueificação( ou carbono fixo) ( VC )*

Pelo método gravimétrico (ABNT-28:000.02-005,1995)

- *Determinação de cinza (Cinzas)*

Pelo método gravimétrico (ABNT-28:000.02-005,1995)

Ressalta-se que para a realização dessa etapa do trabalho foi necessário um acompanhamento detalhado no projeto: incluindo a escolha e compra de equipamentos adequados, a montagem e construção dos dispositivos de análise. Com o apoio financeiro da FAPESP, projeto Temático nº 94/0644-2 (FAPESP,1994), foi possível montar uma infraestrutura laboratorial junto ao Laboratório do Grupo Combustíveis Alternativos para a execução dessas análises. Ainda para uniformizar as metodologias adotadas, utiliza-se um piche padrão conhecido o (ARA-24) fornecido pela Mitsubishi Co. do Japão, e para a fibra de carbono ativada produzida, foram adotadas ainda as seguintes caracterizações: determinação de área superficial específica (ASE) pelo método BET, análise de difração de RaioX, microscopia óptica de Luz Polarizada (MOLP) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados e as discussões são mostrados no Capítulo 5.

## Capítulo 5

### Análise e avaliação dos resultados experimentais

O piche vegetal utilizado nesta pesquisa é originário da destilação do alcatrão de eucalipto da ACESITA (lote 38). Adotou-se como padrão, um precursor comercial de fibras de carbono de piche 100% mesofásico, Ar Resin tipo: ARA24 (ARA-24), produzido pela Mitsubishi Co. /Japão As principais características dos piches precursores utilizados nesta pesquisa são descritas na tabela 5.1:

Tabela5.1- Características dos piches precursores de fibras de carbono.

PICHE DE ALCATRÃO DE EUCALIPTO (Lote 38) (Acesita)	PICHE MESOFÁSICO PADRÃO (Ar resin tipo ARA-24 ) (Mitsubishi Co-Japan)
Ponto De Amolecimento-PA: 120 °C;	Ponto de amolecimento-PA: 281°C
Característica Estrutural: Piche 100% Isotrópico	Característica Estrutural: Piche 100% anisotrópico
Insolúvel Em Quinolina-IQ: 44,5%	Insolúvel em Quinolina-IQ: 55,6%
Insolúvel Em Tolueno-IT: 31,3%	Insolúvel em Tolueno-IT:: 73%
Cinzas:0,80%	Cinzas: 0%
Carbono Fixo 34%	Carbono fixo: 82,9%
Análise Elementar: C-68,55%; H- 6,35%; N- 0,38%; O- 24,75%	Análise elementar: C-93,4%, H- 4,7%, N: 0%, S:0,2%, O: 1,7

Verifica-se que as características dos precursores são bem distintas, o piche vegetal em estudo tem uma estrutura 100% isotrópica com alto grau de oxigênio (24%) e um teor de carbono fixo em torno de 34%, enquanto que o padrão tem uma estrutura 100% anisotrópica, com baixo grau de oxigenação (1,7%) e um alto teor de carbono fixo em torno de 82%, estas características iniciais dos piches precursores determinam a aplicação e propriedades específicas das fibras de carbono.

No primeiro caso, as fibras obtidas com um piche precursor de estrutura isotrópica, são ideais para confecção de equipamentos de segurança e isolamento térmico em geral, podendo ser ativadas e utilizadas em filtros auto sustentáveis para tratamento de rejeitos aquosos e industriais, além de uma gama enorme de aplicações em que a inércia química e elevada estabilidade térmica sejam requisitos importantes [OSAKA GAS, 1989].

No segundo caso as fibras obtidas com um piche precursor de estrutura anisotrópica, possuem uma alta resistência mecânica, baixa densidade caracterizadas como fibras de carbono de reforço para inúmeras aplicações, como é descrito no capítulo 4. Pode-se ressaltar que para se obter fibras de carbono de boa qualidade, é essencial que a escolha do precursor e suas propriedades iniciais sejam adequadas para cada tipo de aplicação.

## **5.1- Tratamentos do piche vegetal bruto**

O material residual do processo de destilação de alcatrão vegetal, recuperado no carvoejamento de madeira, é conhecido como piche vegetal pelas suas propriedades físicas similares às de piches minerais e de petróleo. O piche vegetal é rico em hidrocarbonetos poliméricos hidroxilados (PASA, 1994), termoplástico e de elevada fiabilidade, características estas adequadas para processamento de fibras curtas de carbono ativadas (OTANI, 1993). No presente trabalho são realizados estudos de processos de obtenção de fibras contínuas de carbono ativadas a partir de piche vegetal, destacando-se o estudo da preparação da matéria-prima, fiação, e tratamentos térmicos de estabilização, carbonização e ativação. A obtenção de filamentos contínuos tem como objetivo viabilizar a obtenção de FCAT de comprimentos adequados para posterior processamento na forma de fios ou feltros, ampliando o seu campo de aplicação.

Os primeiros testes de fiação foram realizados com o piche vegetal bruto, sem qualquer tipo de tratamento que pudesse modificar suas propriedades físico-químicas. No entanto, após 8 horas à temperatura de 60-65°C, apesar de estar abaixo do ponto de amolecimento, foi observado que o material chega a fundir ligeiramente, perdendo assim, sua característica filamental. Esse comportamento foi atribuído a presença, no piche, de substâncias de baixo ponto de amolecimento, fazendo que as fibras coalem umas às outras. Os testes preliminares com os respectivos resultados, são mostrados na tabela 5.2,

Tabela 5.2- Estudo do tratamento para o precursor de piche vegetal bruto.

material	Comportamento na fiação	Comportamento na Estabilização	resultado
Piche Bruto Pa-120 °C	Fios contínuos Temp de fiação 147-148°C	Coalecimento total 60 °C /8hs	Aparência não filamental
Piche tratado com 100% água Pa 138 °C	Fios contínuos Temp de fiação 181-187°C	Coalecimento total 60 °C /8hs	Aparência não filamental
Piche tratado com 40/60 álcool/água Pa 148 °C	Fios contínuos Temp de fiação 205-207 °C	Muitos pontos de coalecimento 120 °C /8hs	Pequenos filamentos não coalescidos
Piche tratado com 60/40 álcool/água Pa 153 °C	Fios contínuos Temp de fiação 217-219 °C	Poucos pontos de coalecimento 120 °C /8hs	Aparência filamental com 20% redução do comprimento da fibra
Piche tratado com 100% álcool Pa 168 °C	Formação de coque não fiável	-0-	-0-

Neste estudo observa-se a necessidade de um pré-tratamento para se retirar as impurezas e os componentes indesejáveis de baixo ponto de amolecimento presentes no piche vegetal bruto. Contudo esta retirada deve ser gradual para que no processo de fiação de monofilamentos, não ocorra uma formação de coque no reator, impossibilitando a fiação.

## 5.2- Processo de fiação de monofilamentos

O piche vegetal foi previamente preparado pelo processo de extração em álcool etílico e água, utilizando-se diferentes proporções de misturas. Para o processamento da fibra de piche vegetal definiu-se o piche vegetal preparado (PVP) tratado com a mistura álcool/água na proporção em volume de 60:40, decorrente dos melhores resultados obtidos na fiação e estabilização térmica. As propriedades gerais do PVB e do PVP são apresentadas na Tabela 5.3, juntamente com as do padrão ARA24. A análise desses valores permite verificar que o PVB difere do padrão por apresentar uma textura 100% isotrópica e menor ponto de amolecimento (PA), que facilitam as condições de processamento. A introdução do processo de extração com solvente produz um PVP com valores de coqueificação (VC), PA, teor de insolúveis em álcool e teor de cinzas maiores.

Tabela 5.3. Propriedades gerais das amostras dos piches.

Amostras	Textura	PA (°C)	IQ (%)	álcool (%)	IT (%)	Cinzas (%)	VC (%)
ARA24	Anisotrópica	236	55,6		73,0	0,0	82,9
PV	Isotrópica	120	-	24,1	-	0,80	36,6
PVP	Isotrópica	150	-	34,3	-	1,01	43,5

Os parâmetros do processo de fiação de monofilamentos, foram determinados a partir do piche padrão (ARA24). Iniciou-se pela análise de operacionalidade do equipamento de fiação, fazendo a escolha adequada da granulometria, do diâmetro do orifício do reservatório, das temperaturas de interna e externa do forno de fiação, da pressão de nitrogênio, do diâmetro da bobina, dentre outras. Foram realizados também diversos ensaios de fiação, estabilização e carbonização com este precursor padrão, com objetivo de obter-se os melhores parâmetros para cada etapa do processo, até a obtenção da primeira fibra de carbono. A partir daí, com esses parâmetros definidos, foram adotados como referência para o piche vegetal em estudo. Realizando-se as modificações necessárias para cada etapa do processo, determinou-se finalmente, a metodologia experimental deste trabalho.

Tabela 5.4- Estudo comparativo dos parâmetros de fiação entre o piche mesofásico(padrão), o piche vegetal bruto e o piche vegetal tratado \*

Precursor	Piche mesofásico padrão	Piche vegetal Bruto	Piche vegetal Tratado*	Comentários
Granulometria	60 mesh	60 mesh	60mesh	iguais
Ponto de amolecimento	281 <sup>0</sup> C	120 <sup>0</sup> C	150 <sup>0</sup> C	Aumento com o tratamento.
Temperatura do forno	354 <sup>0</sup> C	160 <sup>0</sup> C	240 <sup>0</sup> C	Ref. a temp externa do reator
Temperatura de fiação	352-354 <sup>0</sup> C	147-148 <sup>0</sup> C	217-219	Ref. A temperatura interna do reator
Volume do reator	45 cm <sup>3</sup>	45 cm <sup>3</sup>	45 cm <sup>3</sup>	iguais
Distância da formação dos fios	1 –2mm	10-20mm	10-20mm	
Altura entre o reator e a bobina	300mm	300mm	300mm	iguais
Diâmetro do orifício do reator	0,40mm	0,45mm	0,45mm	Abertura maior p/piche vegetal.
Diâmetro da Bobina	750mm	750mm	750mm	iguais
Pressão N <sub>2</sub>	20 kPa	100 kPa	200 kPa	
velocidade	880-1100 rpm	400-600 rpm	400-600 rpm	

(\*)- piche tratado com solução de álcool/água 60/40 (v/v)

Fonte: elaboração própria.

Nota-se ( tabela 5.4) que os parâmetros que mantiveram-se constantes nesta comparação foram: volume do reator, distância entre o reator e a bobina, diâmetro da bobina. Os demais tiveram necessidade de sofrer algumas modificações, contudo foi possível obter algumas correlações interessantes:

- observa- se que a temperatura de fiação em relação ao ponto de amolecimento variando entre 40-70<sup>0</sup>C;

- apesar do aumento no diâmetro do orifício de saída do reator de 0,5mm para o piche vegetal, a pressão de Nitrogênio necessária para a fiação foi bem maior em relação ao padrão;
- A formação do fio no caso do padrão é aproximadamente de 1 a 2 mm do orifício, enquanto para o caso do piche vegetal entre 10-20 mm, esta relação se mantiveram constantes para os dois casos mesmo com variação da pressão do Nitrogênio ou da temperatura de fiação;
- finalmente a velocidade de rotação da bobinadeira; observa-se que para o piche vegetal, a melhor performance encontra-se na faixa entre 400-600 rpm, a partir daí nota-se o rompimento do fio.

### **5.3- Processo de estabilização:**

O processo de estabilização tem por objetivo principal tornar infusível a fibra de piche obtida no processo anterior, através de um tratamento térmico a uma certa temperatura e com taxa de aquecimento controlada

No caso da fibra de piche padrão utilizamos uma taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e temperatura de estabilização na faixa de  $380^{\circ}\text{C}$ , por 4 horas, sendo estes os parâmetros industrialmente utilizados, obtendo-se uma fibra infusível. Para o caso do piche vegetal foram realizados ensaios, com uma taxa de aquecimento de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e temperaturas de estabilização gradativamente crescente, com tempos de permanência de 4 horas.

Notou-se que o piche vegetal bruto, apresentou um coalecimento dos fios de piche à temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$  bem abaixo do seu ponto de amolecimento. O piche vegetal tratado, verificou-se que a temperatura de estabilização ficava ao redor de  $270^{\circ}\text{C}$ , com um tempo de residência em torno de 4 horas. A tabela 5.5 apresenta os resultados deste estudo.

Tabela 5.5- Determinação da temperatura de estabilização

material	Taxa de aquecimento	Temperatura de estabilização	Tempo de permanência	comentários
Piche padrão	5 °C/minuto	380°C	4 horas	Aparência filamentar Fio infusível
Piche vegetal bruto	1°C/minuto	60°C	8 horas	Fusão completa dos fios
Piche vegetal Tratado*	1°C/minuto	60°C	4 horas	Aparência filamentar Fio fusível
Piche vegetal Tratado*	1°C/minuto	80°C	4 horas	Aparência filamentar Fio fusível
Piche vegetal Tratado*	1°C/minuto	120°C	4 horas	Aparência filamentar Fio fusível
Piche vegetal Tratado*	1°C/minuto	270°C	4 horas	Aparência filamentar Fio infusível

(\*) Piche vegetal tratado com solução álcool/água –60/40 (v/v)

Fonte: elaboração própria

## 5.4- Processo de Carbonização

No processo de carbonização, os fios estabilizados foram submetidos a um aquecimento em atmosfera inerte utilizando um fluxo de nitrogênio a uma temperatura controlada. Durante o processo de tratamento térmico, uma série de reações químicas ocorrem com a policondensação e a polimerização. Ocorre também, um craqueamento da matéria orgânica e da ligação dos átomos de carbono, desenvolvendo um rearranjo estrutural e com a eliminação de voláteis, um sistema de poros ramificados. É neste processo que a estrutura porosa inicial da fibra de carbono é formada. A ativação serve para desenvolver a estrutura porosa já previamente definida pelo processo de carbonização.

Verificou-se que os FE do piche padrão teve um rendimento médio em torno de 70%, enquanto para o FE do piche vegetal em torno de 50%, no processo de carbonização. Os

resultados ensaios de carbonização das fibras de carbono padrão e da fibra de piche vegetal e são mostrados na tabela 5.6

Tabela 5.6- Determinação das condições do processo de carbonização.

Material	condições	Rendimento
FE* piche padrão	Vazão N2-0,7l/min Taxa -5 <sup>o</sup> C/min Temp 1000 <sup>o</sup> C	66.6%
FE piche vegetal tratado**	Vazão N2- 0,7l/min Taxa -5 <sup>o</sup> C/min Temp-750 <sup>o</sup> C	53.1%
FE piche vegetal tratado**	Vazão N2- 0,7l/min Taxa -5 <sup>o</sup> C/min Temp-850 <sup>o</sup> C	51.4%

\*FE= Fio de piche estabilizado

\*\* ref. Piche vegetal tratado com sol 60/40 álcool/água (v/v)

fonte: Elaboração própria

Os resultados obtidos nesta comparação mostram que, apesar dos precursores serem distintos por apresentarem diferentes propriedades estruturais, o piche mesofásico apresenta uma estrutura 100% anisotrópica, enquanto o piche vegetal, ter uma estrutura praticamente 100% isotrópica, foi possível estabelecer uma mesma metodologia de experimental. A escolha adequada do precursor e a determinação de suas propriedades são fundamentais, para obtenção das fibras de carbono.

Na figura 5.1 é mostrado de forma esquemática, a obtenção de fibras de carbono, suas principais características de acordo com o precursor utilizado.

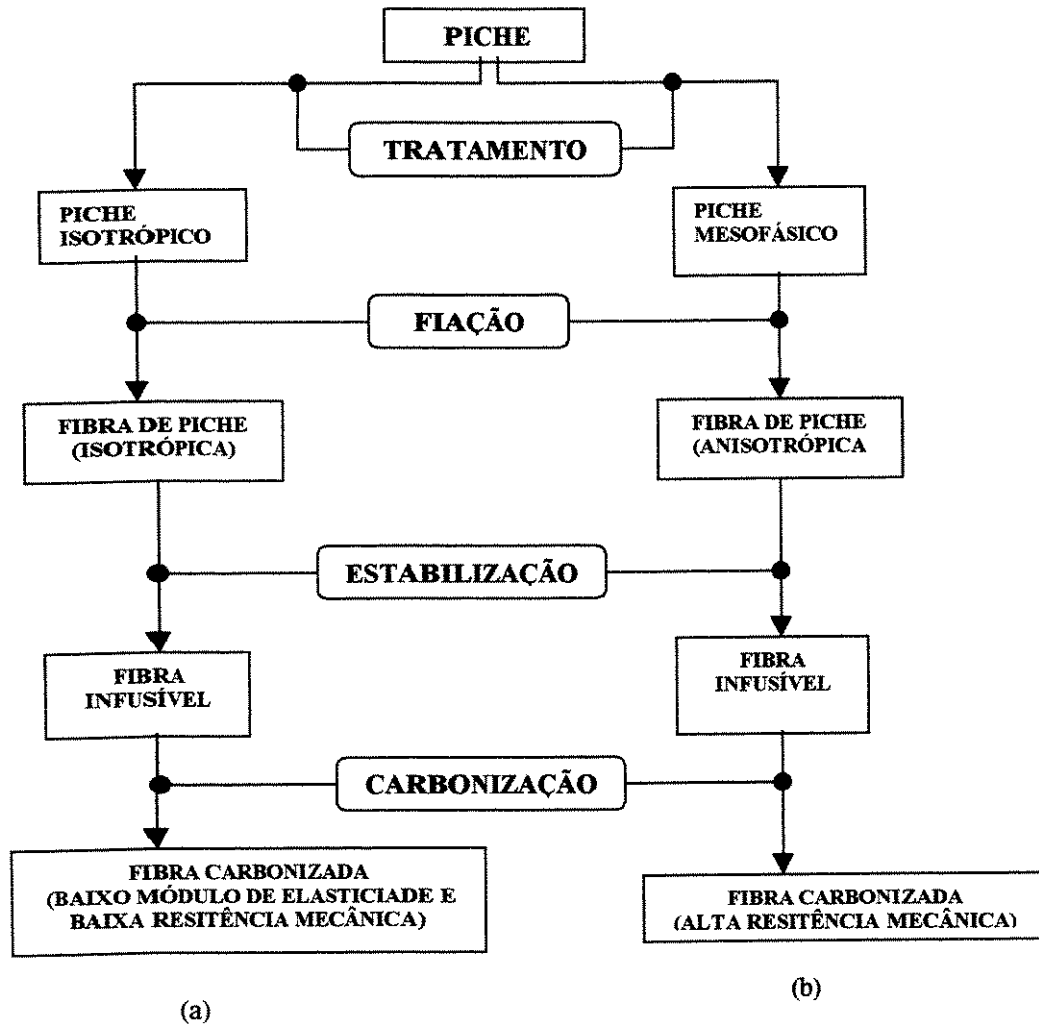


FIGURA 5.1- Etapas para obtenção de fibras de carbono a partir de piche vegetal (a) e mesofase de piche.(b)

No primeiro caso, o piche vegetal apresentando uma estrutura isotrópica, a fibra de carbono obtida, apresenta baixa resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade. Enquanto que no segundo caso, o piche padrão mesofásico apresentando uma estrutura anisotrópica, a fibra de carbono obtida, apresenta uma alta resistência mecânica e alto módulo de elasticidade. Ressalta-se a importância da escolha do precursor adequado para cada tipo de aplicação, que apesar de passarem por tratamentos térmicos similares, são as propriedades iniciais do precursor, que definem o campo de aplicação da fibra de carbono.

## 5.5-Processo de ativação

Neste processo, partindo-se da fibra estabilizada de piche vegetal obtida, foi utilizado um forno tubular horizontal, projetado para simulação de um processo contínuo e o vapor d'água superaquecido como agente ativante. Realizou-se um estudo da influência da temperatura de ativação correlacionando com o grau de burn-off e a área superficial específica (ASE) pelo método BET. Foram realizados diversos ensaios com temperaturas de carbonização/ativação variando 600 à 900 °C (figura 5.2).

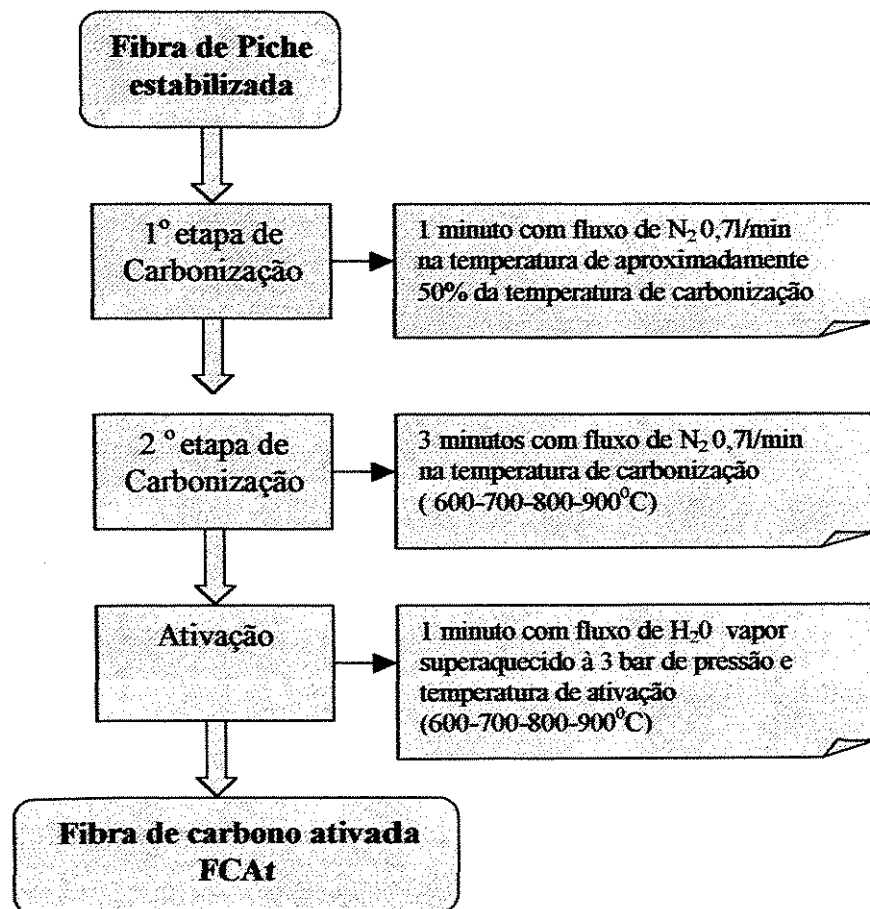


Figura 5.2. Fluxograma do processo de ativação

Partindo-se das fibras estabilizadas, realizou-se de maneira sistemática as etapas de carbonização/ativação, com o seguinte procedimento. As fibras foram colocadas em um porta amostra com um tempoar acoplado e introduziu-se o porta amostra na extremidade do reator, sob um fluxo de nitrogênio em torno de 0,7 l/minuto. Deslocado para zona de aquecimento do forno, onde a temperatura atinge 50% da temperatura de ativação, deixou-se por 1 minuto, em seguida colocado na região central do forno onde a temperatura de ativação é atingida,

deixou-se por 3 minutos, interrompendo-se o fluxo de nitrogênio, e introduz-se um fluxo de vapor d'água superaquecido na temperatura de ativação à uma pressão de 3 bar durante 1 minuto. Na etapa seguinte, de resfriamento e retirada da fibra de carbono ativada, interrompe-se o fluxo do vapor d'água superaquecido, introduzindo-se novamente o fluxo de nitrogênio em torno de 0,7 l/minuto e realizou-se o mesmo procedimento, mas com ordem inversa, da etapa do aquecimento.

Para cada ensaio realizado, determinou-se o rendimento na carbonização, o grau de burn-off ocorrido nas etapas de ativação com determinação da área superficial específica (ASE) pelo método BET (BRUNAUER, 1940). Os resultados são mostrados na tabela 5.7.

Tabela 5.7, Estudo da influência da temperatura no grau de burn-off e na área superficial específica- ASE

Amostra	Etapa	Tratamento Térmico (°C)	Rendimento (%)	Grau De Burn-Off (%)	ASE (m <sup>2</sup> /g)	Raio d Poros (Å)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
FC-600	Carbonização		70,6				
FCAI-600	Ativação	600	49,2	50,8	85	20	0,76
FC-700	Carbonização		61,5				
FCAI-700	Ativação	700	45,4	54,6	300	10	0,22
FC-800	Carbonização		60,9				
FCAI-800	Ativação	800	41,6	58,4	354	10	0,25
FC-900	Carbonização		55,7			10	
FCAI-900	Ativação	900	40,0	60,0	430	10	0,14
FCAI-850	Ativação 15 minutos	850	31,76	68,24	1.073	10	0,11

Fonte: elaborada pelo autor

Pode-se observar nesta tabela que é possível obter fibras de carbono ativadas com ASE adequadas a diferentes aplicações, mediante o ajuste dos parâmetros de tratamento térmicos de carbonização e ativação. É interessante ressaltar algumas vantagens que podem ser aproveitadas em aplicações como: isolante térmico, a densidade do material ser baixa é um fator importante, para a diminuição de peso em foguetes, aeronaves, navios, automóveis, etc. A alta área superficial específica em colunas de adsorção para líquidos ou gases, tratamentos de água e esgoto, bem como sua utilização como suporte catalítico.

## 5.6- Caracterizações das estruturas das fibras de carbono ativadas

As características estruturais da fibra obtidas foram determinadas pela microscopia óptica de luz polarizada- MOLP e por microscopia eletrônica de varredura- MEV. Sob o aspecto cristalográfico, as FCAt mostraram-se amorfas quando analisadas pela difratometria de raios-X.

As figuras 5.3 e 5.4 referem-se ao fio de piche vegetal tratado após o processo de estabilização. Ressalta-se a característica isotrópica do material, que é determinada pela análise MOPL, pela cor rosea encontrada nas fibras de carbono, tanto na tomada frontal como longitudinal.

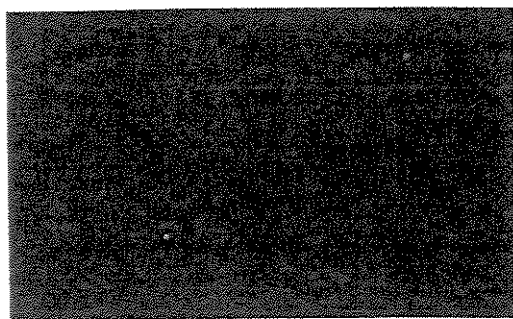


Fig.5.3 fio de piche vegetal estabilizado à 270°C( vista longitudinal)-MOLP

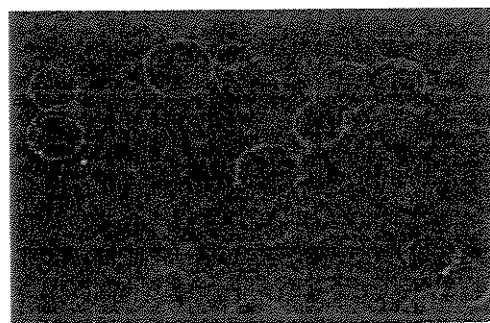


Fig.5.4 fio de piche vegetal estabilizado à 270°C( vista frontal)-MOLP

Nas figuras 5.5 e 5.6 notam-se pequenas rupturas e algumas falhas que indicam que o material tem baixa resistência mecânica, com diâmetro de fibras variando entre 20-50  $\mu\text{m}$ .

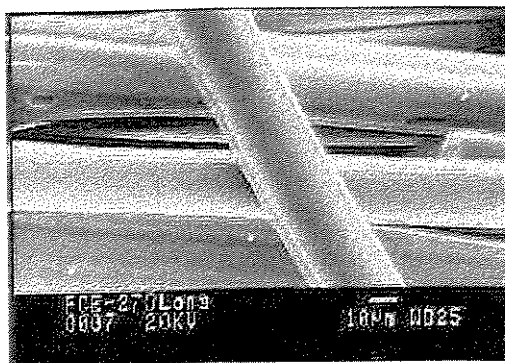


Fig.5.5 fio de piche vegetal estabilizado à 270°C ( vista longitudinal)-MEV

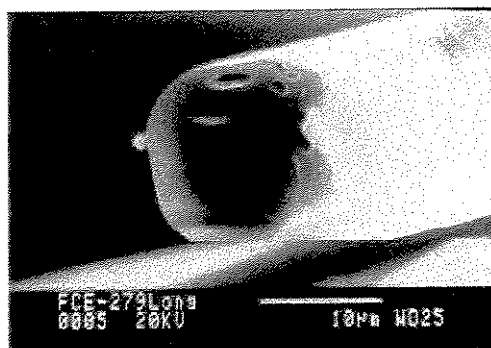


Fig.5.6- fio de piche vegetal estabilizado à 270°C( vista frontal)-MEV

As figuras 5.7 e 5.8 referem-se à Fibras de Carbono obtidas com o precursor de piche padrão ARA24, carbonizadas a 1000°C. Pelo MOPL nota-se a características anisotrópica presentes tanto na tomada frontal como na longitudinal. Essas diferenças de cores nas fibras de carbono, indicam a disposição dos microcristalites na matriz que assume cores azul, rósea e amarelas.

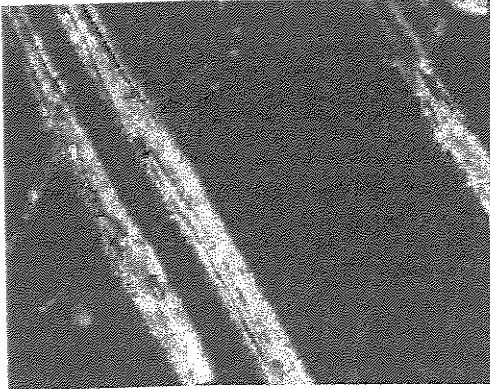


Fig.5.7-FCPM-1000°C( vista longitudinal)-  
MOLP

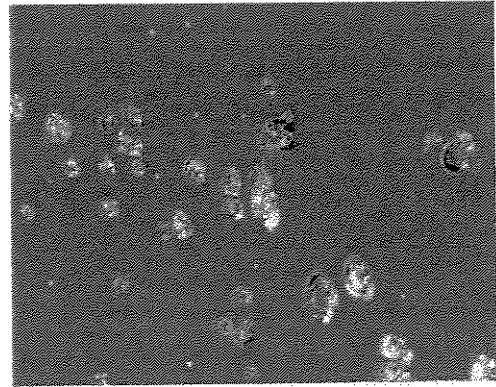


Fig.5.8 FCPM-1000°C( vista frontal)-  
MOLP

Nas figuras 5.9 e 5.10 pela análise no MEV, nota-se uma homogeneidade nos filamentos sem apresentarem rupturas; e na vista frontal nota-se estrias em toda matriz caracterizando uma estrutura anisotrópica de alta resistência mecânica,( 0,6 GPa)e com diâmetro de fios aproximados de 10  $\mu\text{m}$ .

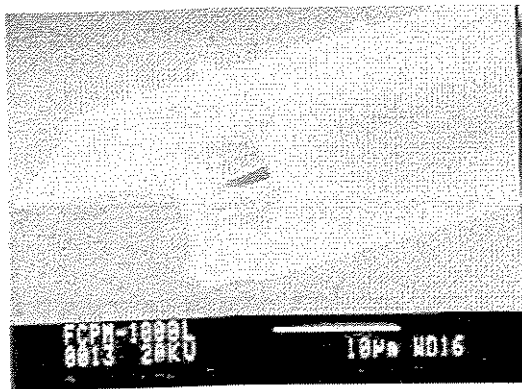


Fig.5.9-FCPM-1000°C ( vista longitudinal/ frontal)-  
MEV

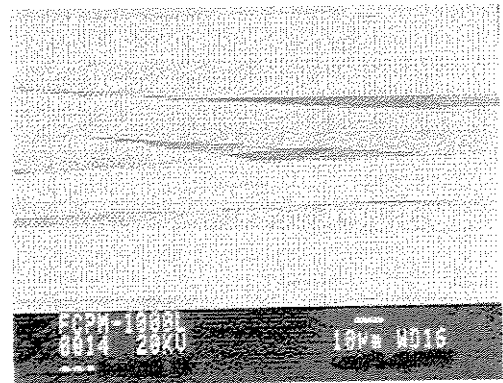


Fig.5.10-FCMP-1000°C ( vista longitudinal)-MEV

Nas figura 5.11 e 5.12 encontramos a fibra de carbono ativada a 850°C, com vapor d'água por 15 minutos. Nota-se por MOLP a matriz isotrópica de coloração rósea e regiões centrais mais escuras, notado tanto na tomada longitudinal como na frontal. Isso se deve ao fato de que na parte central da fibra apresenta uma estrutura porosa, com ASE em torno de 1000 m<sup>2</sup>/g.

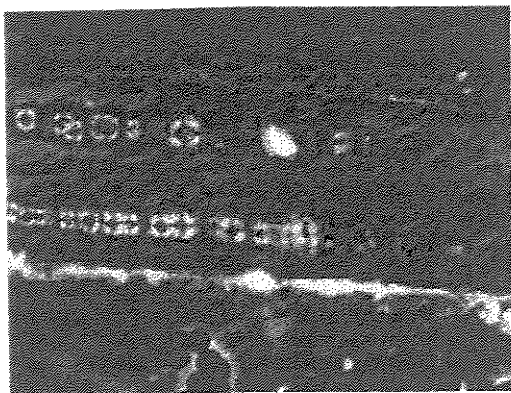


Fig.5.11-FCA<sub>t</sub>-850°C/15min  
( vista longitudinal)-MOLP

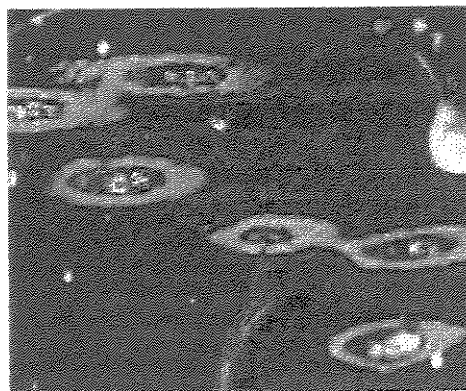


Fig.5.12- FCA<sub>t</sub>-850°C/15 min  
( vista frontal)-MOLP

As figuras 5.13 e 5.14 mostram as análise feitas pelo MEV. Notou-se a formação na região central de microporos, os quais explicam as diferença de coloração na análise MOLP. Ressaltam-se o curto tempo de ativação e a alta ASE alcançada pelas FCA<sub>t</sub>, comparadas aos carvões ativados que necessitam cerca de 18 a 25 horas de ativação, para alçarem ASE acima de 1000m<sup>2</sup>/g.

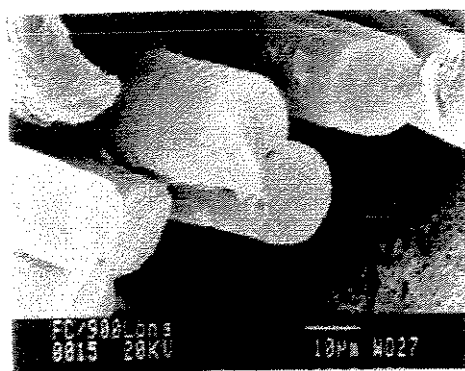


Fig.5.13-FCA<sub>t</sub>-850°C /15 min  
( vista longitudinal/ frontal)-MEV

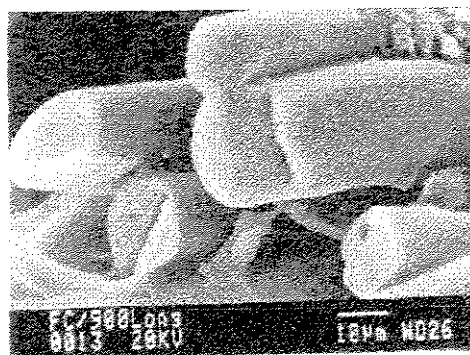


Fig.5.14-FCA<sub>t</sub>-850°C /15 min  
( vista longitudinal )-MEV

## **Capítulo 6**

### **Estudo da viabilidade econômica do processo proposto**

#### **6.1 Mercado para fibras de carbono**

As crescentes aplicações das fibras de carbono têm viabilizado a sua produção em escala industrial com a prática de preços cada vez mais competitivos devido a economia de escala. Praticamente em toda década de 70, as fibras tinham preços altíssimos devido à inexistência de produção em escala e também porque as pesquisas não tinham ainda resultado em produtos comercializáveis. Na década de 80, o preço médio chegou em torno dos 50 dólares por quilograma e o consumo apresentou-se crescente, com um consumo mundial no início da década de 70 com menos de 50t/ano chegando em 1988 a mais de 4000t/ano (FITZER,1989).

Atualmente, o preço por quilograma da fibra de carbono é comercializado entre 10 –20 dólares, para o uso geral. As fibras de carbono com propriedades excepcionais e para aplicações especiais podem chegar facilmente a 70 dólares por quilograma. Na figura 6.1, mostra o crescimento rápido do mercado, alcançando a cifra de 8000t/ano nos primeiros anos da década de 90. ( FITZER,1989, YOKOYAMA ,1990)

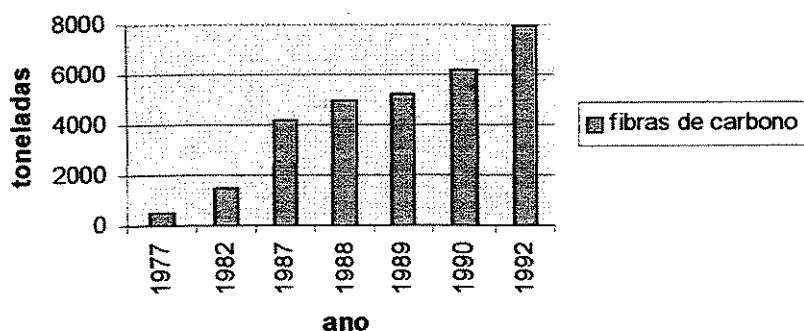


Figura 6.1- Evolução do consumo mundial de fibras de carbono (LIN,1990)

A tabela 6.1 mostra o consumo de fibras de carbono nos principais setores industriais e nas regiões. Dentre os países europeus destacam-se o Reino Unido, a Alemanha e a França. Na Ásia, além do Japão, destaca-se Taiwan. As indústrias que mais consomem são a aeroespacial e a de materiais esportivos. (LIN,1990)

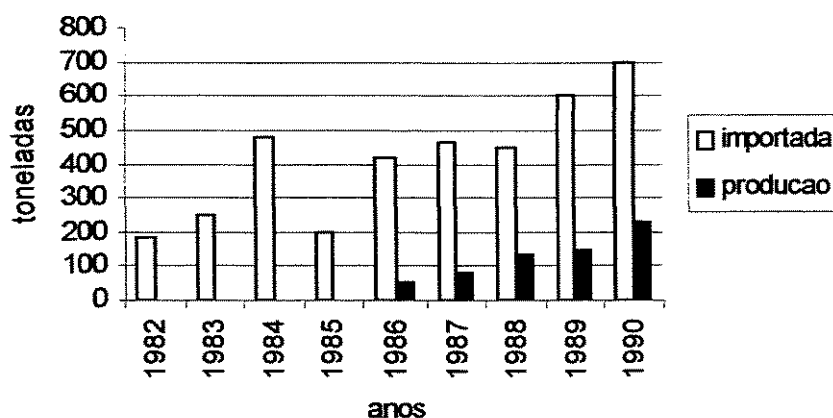
Tabela 6.1- Consumo de fibras de carbono de PAN em 1987, por país/região e setor industrial, em toneladas e porcentagem

	Japão	EUA	Europa	Taiwan	Outros	Total
Indústria materiais esportivos	540 t (63%)	180t (9%)	160t (20%)	550t (100%)	180t (90%)	1610t (36%)
Indústria Aeroespacial	20t (2%)	1605t (81%)	440t (55%)	0	0	2065t (46%)
Outras indústrias	300t (35%)	255t (10%)	200t (25%)	0	20t (10%)	775t (18%)
Total	860t	2040t	800t	550t	200t	4450t

Fonte: (LIN,1990)

Podemos destacar Taiwan, por ser um país que iniciou a utilização das fibras de carbono (PAN-based), nas indústrias de material esportivos e de origem importada, introduzida em 1979, pela Companhia Kwang-Nan, especialmente para a fabricação de raquetes, chegando a ser conhecido mundialmente como “O rei da fabricação de raquetes”. Logo em 1981, a Companhia de Plástico de Taiwan, instala a primeira planta piloto de fibras de carbono para P&D. Já em 1987 a primeira planta é construída com tecnologia própria, e com acesso ao mercado local, tendo um grande crescimento, cuja capacidade inicial de

produção 130t/ano de fibras de carbono, passa para 230t/ano em 1992, dobrando sua produção. A figura 6.2 mostra a evolução do consumo de fibras de carbono neste país.



Fonte: LIN, 1990

Figura 6.2- Evolução do consumo de fibras de carbono importadas e da produção interna em Taiwan

Em Taiwan, a perspectiva do crescimento destas indústrias torna-se cada vez mais otimista, tendo em vista o interesse pelo governo desse país, contando com a ajuda dos institutos nacionais de pesquisas, para adquirir uma potencialidade endógena, na capacidade tecnológica, na escolha de transferências, adaptações, e desenvolvimento da aplicação do carbono em suas indústrias (LIN, 1990).

Pode-se concluir, observando a tabela 6.1 e a figura 6.2, que o consumo mundial das fibras de carbono está em ascensão. Esta tendência leva países como Taiwan a investirem intensivamente nesse setor, com parcerias entre o governo, institutos de pesquisas e empresas, obtendo assim resultados interessantes que podem servir de exemplo para o desenvolvimento e a implantação dessa indústria no Brasil.

## 6.2.- Avaliação do mercado de carvão ativado e da fibra de carbono ativada

Ao contrário do carvão vegetal, que apresenta um grande centro de consumo em Minas Gerais, o mercado de carvão ativado é disperso em todo país. Os consumidores deste produto situam-se nos centros urbanos e industriais. A maior parte do carvão ativado

comercializado é destinado para a purificação de águas municipais, gases de escape, ar atmosférico e para alguns processos industriais. Portanto, o consumo é maior em grandes centros urbanos, devido ao grande uso de carvão ativado, principalmente no tratamento de águas.

Dependendo do uso final e da matéria-prima inicial, o carvão ativado pode ser granulado ou pulverizado. O carvão granulado é utilizado na purificação de ar, bebidas, desodorização de câmaras frigoríficas, máscara de gases, tratamento de água em filtros domésticos e industriais, etc.. O carvão pulverizado é utilizado em tratamento de águas municipais, despejos industriais e urbanos, refino de açúcar, etc.. Ressalta-se que o carvão pulverizado é mais barato e apresenta uma maior demanda, principalmente para tratamento de águas municipais.

A produção brasileira de carvão ativado é representada por várias indústrias localizadas nas regiões Sul e Sudeste do país. Por ser uma produção muito dispersa e não documentada, torna-se difícil quantificá-la. Estimativas indicam que a produção brasileira de carvão gira em torno de 15.000 toneladas por ano. A principal companhia produtora é a Indústria Química Carbomafra, com uma produção anual de 5.600 toneladas (ABIQUIM, 1996). O restante da produção está distribuído entre outras companhias menores.

O preço de comercialização depende exclusivamente das características e do uso final do carvão ativado. Os carvões granulados com maior seletividade (tamanho e distribuição de microporos selecionados) são mais caros, enquanto que carvões pulverizados, de seletividade universal, são mais baratos. O preço no atacado varia de US\$ 4,00 a US\$ 11,00/kg para carvões granulados e entre US\$ 0,60 a US\$ 3/kg para carvões pulverizados (CARBOMAFRA, 1997). Por serem mais caros que o carvão vegetal, os carvões ativados são menos sensíveis aos custos de transporte. O carvão ativado produzido no Paraná é distribuído por todo o país, sendo que os custos do frete são normalmente incorporados no preço final. Os principais produtores de carvão ativado estão situados no Paraná, principalmente pela grande quantidade de nó de pinho na região, matéria-prima muito utilizada para a produção de carvão ativado pulverizado. Para a produção de carvão granulado, utiliza-se coco de babaçu, casca de dendê e coco da Bahia, as quais são transportados de caminhão, do Nordeste até o Paraná.

As estações de tratamento de água municipais (ETAs) são instalações de grande consumo de carvão ativado pulverizado. Em determinada fase do processo de tratamento, o carvão é adicionado à água, para remoção de impurezas e eliminação de odores. Em seguida, o carvão é removido por filtração, sendo na maioria dos casos, utilizado somente uma vez, sem reaproveitamento posterior. Um exemplo de ETA é a SANASA – Campinas, com uma capacidade de tratamento de aproximadamente 4000 litros/s, ininterruptamente. A dosagem de carvão ativado utilizada depende das condições da água de captação. Em média, consomem-se 4 mg de carvão ativado por litro d'água, embora esse valor possa chegar a 20 mg/litro. Estima-se, portanto, um consumo médio anual de 500 toneladas de carvão. Ressalta-se que, recentemente, o consumo de carvão ativado pela SANASA – Campinas aumentou consideravelmente, devido a problemas de contaminação por algas na água de captação utilizada (MARTINS, 1997).

O Brasil importa, principalmente, carvão ativado especial, com propriedades e características de adsorção bem definidas e com alta área superficial, geralmente para utilização na mineração e como catalisadores automotivos.

A introdução das fibras de carbono ativadas nesse mercado seria interessante inicialmente, no sentido de reduzir a dependência externa e principalmente conquistar uma fatia de mercado na qual o carvão ativado ainda é incipiente. Assim, paulatinamente, com o desenvolvimento e aperfeiçoamento nas tecnologias de produção nas aplicações, pode abrir novos nichos de mercado e tornar as fibras de carbono ativadas em um produto mais competitivo, face a participação majoritário do setor de carvão ativado instalado no país.

Quanto às exportações brasileiras do carvão ativado, estas são feitas em pequena escala, em geral, para países da América do Sul e da África (SECEX, 1995), cuja produção podendo ser considerada auto-suficiente e quase toda consumida no mercado interno. A tabela 6.2 mostra as principais importações e exportações brasileiras e o preço de comercialização de carvão ativado em 1994.

Tabela 6.2. Importações e exportações brasileiras e o preço de comercialização de carvão ativado em 1994

País	IMPORTAÇÃO		EXPORTAÇÃO	
	Quantidade (t)	Preço Médio (US\$/kg)	Quantidade (t)	Preço Médio (US\$/kg)
Alemanha	64,5	11,02	0,6	4,83
Argentina	18,0	1,75	170,8	1,15
China	23,0	0,71	-	-
Estados Unidos	533,4	3,88	500,0	1,04
Filipinas	157,5	1,87	-	-
França	100,8	2,94	-	-
Indonésia	226,0	1,15	-	-
Itália	15,4	2,72	-	-
Japão	5,4	11,2	-	-
Países Baixos	16,4	3,2	-	-
Bolívia	-	-	39,3	0,94
Chile	-	-	14,3	1,86
Colômbia	-	-	13,3	1,62
Equador	-	-	38,0	1,04
Espanha	-	-	22,0	0,96
Guatemala	-	-	80,0	0,90
Paraguai	-	-	113,4	1,02
Peru	-	-	0,77	3,52
África do Sul	-	-	72,00	0,66
Uruguai	-	-	31,2	1,44
<b>Total</b>	<b>1160,4</b>	<b>3,83 milhões</b>	<b>1095,7</b>	<b>1,14 milhões</b>

Fonte: (SECEX, 1995)

Através da análise da tabela 6.2, observa-se que, em termos de quantidade de carvão ativado, as exportações e importações brasileiras em 1994 foram praticamente iguais. Em termos econômicos, o valor importado foi maior, pois o Brasil, em geral, importa carvões ativados especiais, com maior valor de mercado.

Em nível mundial, estima-se a produção total de carvão ativado em torno de 400.000 toneladas por ano. O preço da maioria dos carvões varia entre US\$ 0,70 a US\$ 5,50/kg, embora, alguns carvões especiais sejam mais caros. Os Estados Unidos são responsáveis por 40% da produção, a Europa 30% (incluindo países da ex-URSS), a Ásia 20% e os outros países 10%. A capacidade de produção é praticamente igual entre carvões granulados e pulverizados (KIRK, 1992).

Pela análise de mercado realizada, para carvões ativado, verifica-se que existe um grande interesse econômico por parte de alguns setores consumidores desses produtos. Muitas vezes, há uma competição de produtos equivalentes importados, como é o caso de alguns tipos de carvões ativados especiais. A introdução e desenvolvimento tecnológico das fibras de carbono ativadas, como apresentado neste trabalho, vem contribuir positivamente para o planejamento dos setores incluídos na sua cadeia produtiva, através de um melhor aproveitamento da matéria-prima utilizada, menor emissão de poluentes e maior competitividade com produtos importados.

### **6.3 Estimativa da viabilidade técnico-econômica de uma planta industrial para produção de fibras de carbono ativadas (FCAt).**

O objetivo desta etapa é realizar uma estimativa de custos e condições de operação de uma planta industrial para a produção de mantas fibras de carbono ativadas. Esta análise é baseada em um estudo realizado no mercado consumidor deste material e a colaboração de pesquisadores do Centro Técnico Aeroespacial- CTA e da Universidade Federal de Minas Gerais- UFMG, onde assume-se que, para a planta industrial, o tempo dos tratamentos térmicos mantenham-se semelhantes aos obtidos na unidade de bancada, ou seja, por volta de 10 horas e que o processo apresente um rendimento de 30% de fibra de carbono ativada a partir do piche de alcatrão de Eucalyptus polimerizado com ponto de amolecimento entre 140-150°C, e 35% de carbono fixo, propriedades ideais para o precursor das FCAt. (OTANI,1993, PASA,1994)

### 6.3.1- Análise econômica

Para uma análise de viabilidade econômica, são confrontados os custos de construção e operação da planta e o preço de mercado das fibras de carbono, na forma de mantas ativadas. Os custos são divididos em custos fixos, ou seja, equipamentos, materiais permanentes e edificações e custos variáveis, destacando-se matérias-primas, mão-de-obra, energia, etc. O principal investimento deve ser feito na construção dos fornos para os tratamentos térmicos de estabilização, carbonização e ativação, que apresentam uma vida útil média de 15 anos, (WOILER, 1994).

O conceito básico de taxa interna de retorno é a taxa de desconto que tornaria nulo o fluxo de caixa de investimento no projeto [HARRISON, 1976] e MANNARINO, 1985]

Para o cálculo da taxa interna de retorno é necessário determinar o lucro médio anual (fluxo de caixa operacional) obtido pelo projeto durante a sua existência e o volume total de capital investido no projeto. Para tanto, são confrontados os custos de construção e operação e a receita obtida pelo preço de mercado da fibra de carbono.

Considera-se esta unidade, uma expansão do parque industrial da indústria carboquímica vegetal, para o aproveitamento do piche vegetal, com capacidade de processar 12 t/ano, para produção de 18 mil m<sup>2</sup> de mantas de fibras de carbono ativadas. A seguir, é apresentada uma estimativa de custos dos principais itens da planta industrial:

Para uma planta comercial com capacidade de processamento de 12 t/ ano de piche vegetal, estima-se que o custo total seria de US\$ 1.000.000, os custos com infra estruturas e instalações auxiliares girariam em torno de US\$ 700.000( Cotação de uma empresa alemã, contato pessoal com técnicos do setor), totalizando-se US\$ 1.700.000. Assume-se um financiamento de 5 anos com uma taxa de juros a longo prazo (TJLP) de 15% ao ano.

Os custos operacionais incluem custos de matéria-prima, transporte, mão de obra, manutenção, entre outros. Para esta análise consideramos, para um período de um ano, os seguintes custos.

- **Matéria- prima:** como sendo o aproveitamento do resíduo industrial. Não foi atribuído um custo nesta análise.
- **Mão de Obra:** composta de 16 operários e 2 responsáveis técnicos, considerando 300 dias de expediente, em 3 turnos de 8 horas, com um custo anual, incluindo os salários e encargos sociais, correspondente a US\$ 70.320.
- **Manutenção das instalações:** Assume-se um custo de 10% do investimento inicial, (WOILER,1994) correspondente a US\$ 170.000.
- **Custos de transportes, marketing e outros:** US\$ 750.000.

Para o cálculo da receita, a manta ativada tem preço de US\$-150, considerando que o preços médios dessa manta é comercializada no país, no patamar de US\$ 150 à US\$ 250 por m<sup>2</sup>. Consequentemente, para uma produção anual de 18 mil m<sup>2</sup>, a receita bruta corresponde a US\$ 2.700.000 por ano.

### 6.3.2- Demonstração de Resultados (Anual)

RECEITA BRUTA: US\$ 2.700.000

(-) DESPESAS OPERACIONAIS US\$ 990.834

(=) LUCRO OPERACIONAL BRUTO (LAJIR) US\$ 1.709.166

(-) JUROS: US\$ 505.600

(=) LUCRO ANTES DO IMPOSTO DE RENDA (LAIR) US\$ 1 203.566

(-) IMPOSTO DE RENDA (45%) US\$ 541.605

(=) LUCRO LÍQUIDO US\$ 661.961

PAY BACK= US\$170000/US\$ 661.961: 2 ANOS E MEIO.

TAXA INTERNA DE RETORNO: 27% ao ano.

Os resultados apresentados mostram que o projeto pode ser economicamente viável, com a recuperação do investimento (Pay Back) em torno de 2 anos e meio e taxa interna de retorno de 27%. Esta taxa de retorno pode sofrer um acréscimo devido a presença de economia de escala ser elevada e ao fenômeno da Curva de aprendizado, conhecido também

como curva de Progresso, ou Curva de Experiência, ou ainda Learning by Doing.(ARGOTE, 1990)

Estudos mais aprofundados sobre avaliação da viabilidade econômica desse projeto seriam necessários. Porém, o intuito desta análise foi apenas de levantar algumas estimativas, considerando somente alguns fatores mais significativos. Seriam necessários estudos relativos a distribuição geográfica dessas empresas para viabilizar os custos de transportes. Contudo, nesta avaliação mostra o investimento sendo viável economicamente, principalmente se forem criadas parcerias com empresas, institutos de pesquisas, universidades e com apoio de órgãos de fomento governamentais. Assim em um trabalho conjunto, de interesses mútuos aplicados ao desenvolvimento deste segmento industrial, se mostra promissor pela tendência de crescimento no mercado globalizado, da utilização de fibras de carbono, como foi mostrado no início deste capítulo.

## Capítulo 7

### Considerações finais e sugestões para trabalhos futuros

Os resultados mostraram que a infra-estrutura construída é adequada para obtenção de fibras de carbono longas ou contínuas a partir de diferentes piches. A análise das fibras carbonizadas mostrou que a estudo da fibra de carbono de mesofase (padrão) apresenta uma resistência mecânica superior à obtida a partir do piche vegetal. Os resultados obtidos nesta comparação mostram também, que existe uma diferença nas propriedades físicas e estruturais entre o piche padrão e o piche vegetal. O primeiro apresenta uma estrutura 100% anisotrópica, enquanto que o segundo apresenta uma estrutura altamente isotrópica. Apesar das diferenças entre os dois precursores, foi possível estabelecer uma mesma metodologia experimental e identificar para o caso do piche vegetal, por se tratar de um fibra de baixa resistência mecânica, as alterações dos parâmetros para cada etapa do processo e a partir desse estudo, determinar as condições iniciais para a obtenção de fibra de carbono através de um precursor de origem renovável.

É possível também sintetizar fibras de carbono ativadas contínuas a partir de piche vegetal, com área superficial específicas adequada para substituir outros tipos de carbono ativado, com vantagens, devido principalmente a possibilidade de serem transformadas em peças auto sustentáveis como feltros e tecidos.

Para obtenção de fibras de carbono de boa qualidade, a escolha do precursor ideal para cada tipo de aplicação, é um fator fundamental para que as propriedades, estruturais, mecânicas, adsorptivas, entre outras, sejam adequadas para sua aplicação. A fiabilidade do precursor, bem como os tratamentos térmicos durante o processo, são fatores que podem ser

alterados e adaptados para cada tipo de aplicação, contudo é a qualidade do precursor utilizado que determina as propriedades finais da fibra de carbono.

A cadeia produtiva das fibras de carbono a partir de piche vegetal, é caracterizada pela produção de carvão vegetal no país, e o consumo desse insumo energético estar intimamente ligado com a produção de ferro-gusa e aço pelo setor siderúrgico baseado em carvão vegetal. Estas indústrias siderúrgicas a carvão vegetal, devido aos problemas econômicos, ambientais e sociais, tiveram a necessidade de modernizar e mudarem a sua concepção de apenas serem exploradores dos recursos naturais, para investirem em reflorestamentos, na modernização da produção de carvão vegetal, com aproveitamento dos subprodutos da carbonização do carvão vegetal, em produtos de maior valor agregado, contribuindo positivamente para o desenvolvimento de outros setores.

A estimativa da análise de viabilidade econômica, mostra um resultado positivo para o desenvolvimento e implantação desta indústria de fibras de carbono a partir do piche vegetal, tendo em vista criação de novos nichos de mercado e na tendência mundial do aumento no consumo desse material. Contudo para isso, é necessário a criação de parcerias, envolvendo os principais atores, governo, empresa e a universidade. Com incentivos na linha de materiais carbonosos, o país poderá avançar muito no aproveitamento de seus recursos naturais, com o desenvolvimento e aprimoramento de suas aplicações, na tentativa de mitigar, os problemas ambientais, sociais, econômicos e promover a sustentabilidade nos setores integrantes de sua cadeia produtiva.

Como sugestões para trabalhos futuros, recomenda-se o um estudo mais detalhado na análise da viabilidade econômica para a implantação da primeira planta comercial de fibras de carbono no país.

O desenvolvimento de uma unidade em escala piloto, objetivando a otimização no processo e na diversificação dos precursores de fibra de carbono em diferentes áreas de aplicação, seria interessante no sentido de obter-se dados técnicos para o aumento de escala e, na análise dos preços de comercialização de sua aceitação no mercado consumidor. Além disso, a busca de parcerias com empresas e órgãos de fomento governamentais, seriam essências para o desenvolvimento e implantação deste projeto.

## Referências Bibliográficas

ABIQUIIM- Associação Brasileira das Indústrias Químicas, **Relatório Anual da Indústria Química**, São Paulo, 1996

ABRACAVE – Associação Brasileira de Florestas Renováveis, **Anuário estatístico**. Belo Horizonte,. Minas Gerais, 1998, 4p.

ANTAL Jr., M. J., MOK, W. S. L., VÁRHEGY, G., SZEKLY, T. Review of methods for improving the yield of chacoal from biomass, **Energy & Fuels**, v.4, n.3, p.221-225, 1992  
(b)

ANTAL Jr., M. J., SZABÓ, P., VÁRHEGY, G. Reaction kinetics of thermal decomposition of cellulose and nomicellulose in biomass materials in: **ADVANCES IN THERMOCHEMICAL BIOMASS CONVERSION**, Interlaken, Suíça, v.2, p.760-770, 1992(a).

ARGOTE, L., EPPLE, D. Learning curves in manufacturing, **Science**, v.247, p 920-924, fev.,1990

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro.

**Projeto ABNT 01:210.01-006**, Piche- Determinação do Ponto de Amolecimento pelo método de anel e bola, 1994, 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro

**Projeto ABNT 28:000.02-002**, Piche- Determinação de insolúveis em Quinolína pelo método gravimétrico, 1995.

\_\_\_\_\_, Rio de Janeiro.

**Projeto ABNT 28:000.02-003**, Piche- Determinação de insolúveis em Tolueno pelo método gravimétrico, 1995.

\_\_\_\_\_, Rio de Janeiro.

**Projeto ABNT 28:000.02-004**, Piche- Determinação de cinza pelo método gravimétrico, 1995.

\_\_\_\_\_, Rio de Janeiro.

**Projeto ABNT 28:000.02-005**, Piche- Determinação do valor de coqueificação ou carbono fixo pelo método gravimétrico, 1995.

BEZZON, G., **Obtenção do Carvão Vegetal e Carvão Ativado a partir de Biomassa em processos de altos rendimentos de produção**. Campinas: FEM, UNICAMP Tese (Doutorado), Planejamento de Sistemas Energéticos,. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998.

BEZZON, G., **Síntese de novos combustíveis sólidos a partir de resíduos agroflorestais e possíveis contribuições no cenário energético brasileiro**. Campinas: FEM, UNICAMP Tese (mestrado), Planejamento de Sistemas Energéticos,. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1994.

BORGES, M.H, ALMEIDA, M.R., MAGALHÃES, J.G.R. Bosques homogeneos para produccion del energia, in: **Congresso Floresta Mundial**, México, 1984, 15 p.

- BRIGWATER, A.V., BRIDGE, S.A. Review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies In: **BIOMASS PYROLYSIS LIQUIDS UPGRADING AND UTILIZATION**, Elsevier Applied Science, v. 1, 1991, p.11-93.
- BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING W.S., TELLER, E. On theory of the Van der Waals adsorption of gases **Journal of the American Chemical Society**, v 62, p.1723-1732, 1940.
- CARAZZA, F., RESENDE, M.E.A., ALMEIDA, M.R., DUARTE V.M.N., Carboquímica vegetal: aproveitamento do liquor pirolenhoso. In: Congresso Brasileiro de Energia, **Anais do V Congresso Brasileiro de Energia**, Rio de Janeiro, RJ, 1987, V.1/3, p.60-72
- CARBOMAFRA S.A, **Catálogo de produtos**, Curitiba, 1997
- DAUMIT G.P., Summary of panel discussion, carbon fiber industry: current and future, **Carbon**, 27 : p.759-765. 1989;
- DAYTON, D., CHUM, H. L. Symposium on biomass fuels: an introduction, **Energy & Fuel**, v. 10, n.2, 1996.
- DE ALMEIDA, M.; REZENDE, M., Aperfeiçoamento da produção de carvão vegetal, recuperação de produtos químicos, in: **Energia no Meio Rural. Capacitação para tomada de decisões**, FINEP, 1985
- DE AZEVEDO, J. A geração elétrica a madeira, **Energia no Meio Rural. Capacitação para tomada de decisões**, FINEP, 1985
- FITZER E.E HYM M, Carbon fibers- the outlook, **Chemistry and Industry**, V. 21, : p.663-676, 1976
- FITZER, E. Pan-based carbon fibers-present state and trend of the technology from the view point of possibilities and limits parameters, **Carbon**, v.27, n.5, p. 621-645, 1989.

**FUNDAÇÃO JOÃO PINHEIRO** Estudo do setor guseiro, da produção e comercialização do carvão vegetal no estado de Minas Gerais, FINEP, 1987.

GILL, R.M., Developmen and uses of carbon fibers, In: **Carbon fibers in composites materias**, London: Ilife, 1972, p.12

GOMES, F.M. **Uso de energia na indústria de ferro-gusa não integrada em Minas Gerais**, Belo Horizonte, Minas Gerais, CEMIG, 270 p,1988.

HAWLEY,L.F. **WOOD DISTILLATION**, **The chemical catalog company,inc.**,New York,1923,150p.

HARRINSON, I.A. **Avaliação de projetos de investimento**. Ed.Mac Graw-Hill do Brasil Ltda, 1976.

JULIÃO, J. T. **Potencial para aproveitamento alternativo de frações pesadas de petróleo**, tese (mestrado), Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Planejamento de sistemas energéticos, Campinas, 1997.

KIRK, R. E. **Encyclopedia of chemical technology- Activated carbon** V.4, p.1015-1036,1992.

LABIOMASSA, **Laboratório de produtos de Biomassa**, LABIOMASSA, 13/12/1999, referência disponível na internet <http://www.qui.ufmg.br/~labmass/index.html>.

LIN R.Y.E ECONOMY J., "Preparation and properties of activated carbon fibers derived from phenolic precursors", **Appl.Polym.Symp.21**, p.143, 1973.

LIN,C.H., Taiwan's carbon fiber industry today and prospect, in: **International Symposium on Carbon**, Tsukuba,Japan, 1990, p.666-673.

- LUENGO C.A, ROCHA J.D., et alli, "Electrode grade carbons prepared with different pitches binders", in: **Proceedings of the eighth international conference on coal science and tecnology**, Elsevier, Oviedo, Spain, vol.1, p- 1173-1176,1995.
- LUENGO C.A, ROCHA J.D.,COUTINHO A.R., SNAPE C.E., MARTIN Y.,GARCIA R.,MOINELO S.R. E GARCIA R., "Study of the nature of some Wood oil pitches", proc. Intern. **Carbon 94**, p72-73, 4-8 julho, Granada, Spain, 1994;
- LUENGO, C. A., CENCIG, M. O. Pirólise ultra-rápida de biomassa para obtenção de insumos energéticos. In: **Seminário De Energia De Biomassa E Resíduos**, Bahia,1988.
- MANNARINO, R. Engenharia econômica, Editora Universidade Federal de Ouro Preto,1985
- MARTINS, C. Comunicação Pessoal, Laboratório de Pesquisas e Desenvolvimento, SANASA, Campinas, novembro,1997.
- MEDEIROS, J.X. **Energia Renovável na Siderurgia: Análise sócio-econômica e ambiental da produção de carvão vegetal para os altos fornos de Minas Gerais** .tese ( doutorado), Faculdade Engenharia Mecânica, UNICAMP, Planejamento de Sistemas Energéticos,. Campinas, 1995.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, "Balanço Energético Nacional", Brasília,1998,.152p.
- MOCHIDA, J.R.,YOON, S.H., KORAI,Y., KANNO, K., SAKAI, Y., KOMATSU, M. Carbon fibers from aromatic hydrocarbons, **CHEMTEC**, v.25,N.2, p. 29-37,1995
- MULJIN S., BAORONG H., YISHENG W., YING T., WIGIU H. EYOURIAN D., **Composites Science and Tecnology**, 34: p. 353-354. 1989
- OSAKA GAS CO. LTDA "**Renoves-Application of pitch based advanced carbon materials**"- Informe publicitário da 1989

OTANI C.; POLIDORO H.A ET ALLI; "Obtenção de fibras curtas de carbono ativadas a partir do piche vegetal; in: **X Seminário de Controle Químico em metalurgia e VI encontro de carboquímica**, Campinas-p.323-333, outubro 1993

OTANI S., On the carbon fiber moltem pyrolysis products, **Carbon** , v.3 : p.31-38 .1965;

OTANI, S.; OTANI. C; POLIDORO, H. A. E WYNE, G.R.S. in: **Anais do IV Encontro de Carboquímica**, Rio de Janeiro-RJ, 1991, p. 573-592

OTANI, S.; YAMADA, K. ; KOITABASHI, T. The Preparation of highly oriented carbon fiber from pitch , **Carbon 4**, p.425-432,.1966

OTANI,S. Carbonaceous mesophase and carbon fibers, **Mol.Cryst.Liq.Cryst.**, v. 63, p. 249-264, 1981.

PASA V.M.D.,F.CARAZZA E OTANI C., in:**Third Brazilian Symp. on lignin and wood components**, Belo Horizonte,1993

PASA, V. M.D Caracterização do piche de alcatrão vegetal como precursor de materias carbonosos, in; Encontro de carboquímica,**Anais do II encontro de carboquímica**, Salvador BA , p.279-295 , 1989.

PASA, V.M.D. **Piche de alcatrão de Eucalyptus: Obtenção, caracterização e desenvolvimento de aplicações**, tese ( Doutorado), Instituto de química, Universidade Federal de Minas Gerais, Ciências química, Belo Horizonte, 1994.

RESENDE M C ET ALLI "Desenvolvimento da tecnologia de fabricação do carvão vegetal", in:**VI Congresso Brasileiro de Energia**, Rio de Janeiro, 1987, p 49-59

RESENDE, M.C., OTANI, C., ET ALI "Desenvolvimento de isolantes térmicos de materiais carbonosos para aplicação em fornos de sinterização", in: **Anais do 31º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, V.II, p 895 .1987;

ROCHA, J.D., **Bio-óleo obtido por hidropirólise de Biomassa como precursor de materiais carbonosos**, tese (doutorado), Faculdade de Engenharia Mecânica-UNICAMP, Materiais de Processo de Fabricação, junho de 1997.

ROCHA, J.D., **Potencial dos sub-produtos da obtenção pirolítica de coques para a siderurgia**, tese de mestrado, Eng. Mecânica-UNICAMP, Planejamento de Sistemas Energéticos, julho de 1993.

ROSILLO-CALLE, F., REZENDE, M.A.A., FURTADO, P., HALL, D.O., **The charcoal dilemma** London: Intermediate technology publications, 1996, 78 p.

ROY, C., BLANCHETTE, D., CAUMIA, B., LABRAECQUE, B. **Conseptual desing and evaluation of biomass vaccuum pyrolysis plant**, Universidade Laval, Canadá, 1992.

SECEX, **Consulta de Importação e Exportação**, Rio de Janeiro, 1995

SUTTON, A., **Trabalho Escravo um elo na cadeia da modernização no Brasil de hoje**. Edição Brasileira: Ed. Loyola , São Paulo, 1994, 174p.

TAUK, S.M. **Análise ambiental: uma visão multidisciplinar**. Ed.Unesp, SãoPaulo, 1991

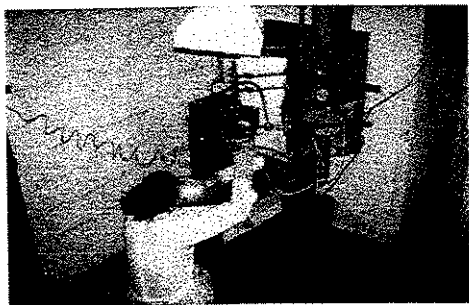
ULLMAN'S **ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY** Charcoal, v.5, p. 156-161, 1991.

WOILER, S., MATHIAS, W.F. **Projetos: Planejamento, elaboração e análise**, Editora Atlas, São Paulo, 1996. 294p.

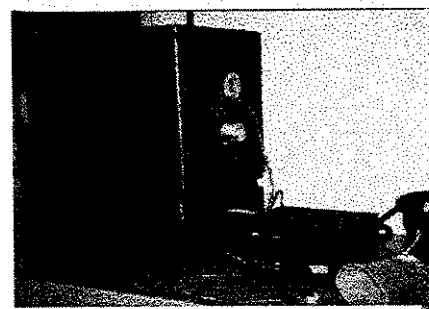
WOODS,J.,HAAL,D.O., **Biofuels as a sustainable substitute for fossil fuels: their potential for CO<sub>2</sub> emissions reduction**, FAO,july,Rome,Italy,1993

YANTORNO,J.A., **La industria de la destilacion de leña y sus derivados**, Buenos Aires: Imp.Isely,1933, 661 p.

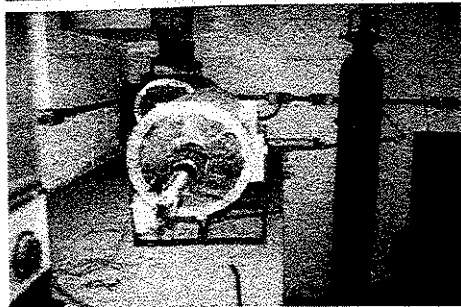
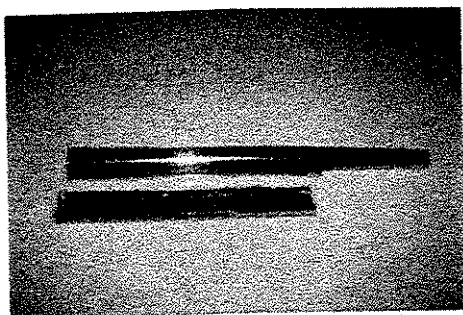
YOKOYAMA, A., NAKAJIMA, N., ICHIKAWA, H., Carbon fiber from lignin of explored wood, in: **International Symposium on Carbon**, Tsukuba, Japan, p.368-331,1992.

**ANEXO- I Fotos da unidade de obtenção de fibras de carbono ativadas**

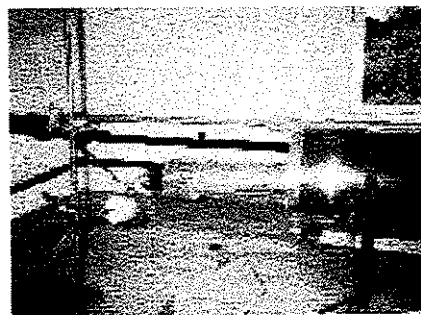
FIADREIRA DE  
MONOFILAMENTOS



FORNO DE  
ESTABILIZAÇÃO

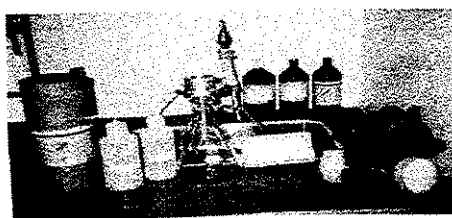
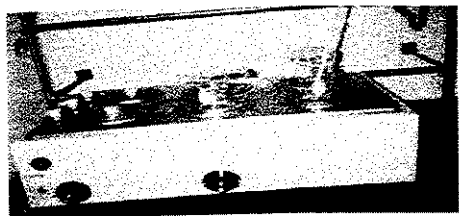


FORNO DE  
CARBONIZAÇÃO

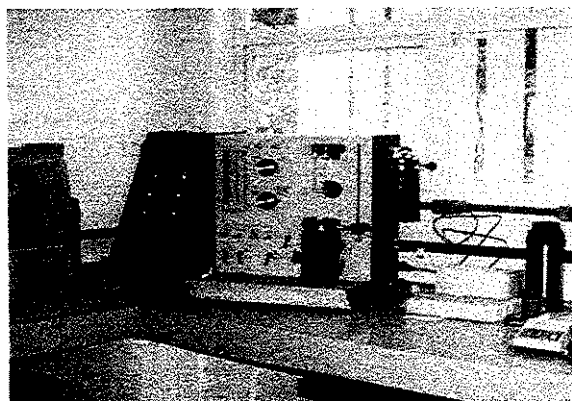


FORNO DE  
ATIVAÇÃO

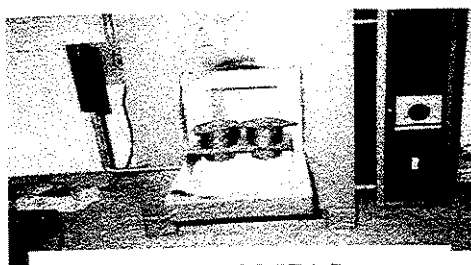
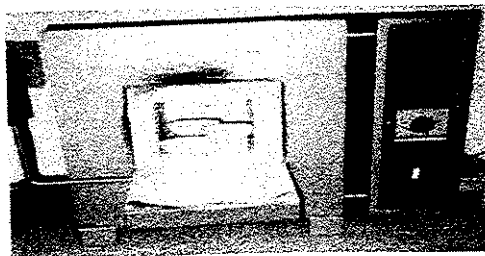
## ANEXO- II Fotos do laboratório de caracterização do GCA



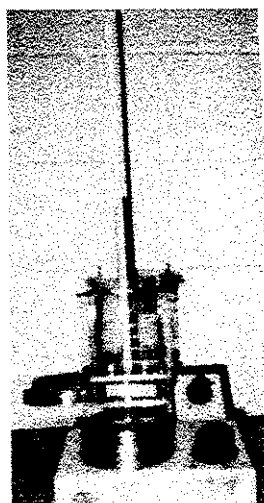
DET. INS. QUILONINA-IQ  
DET. INS. TOLUENO-IT  
SIST.FILTRAGEM



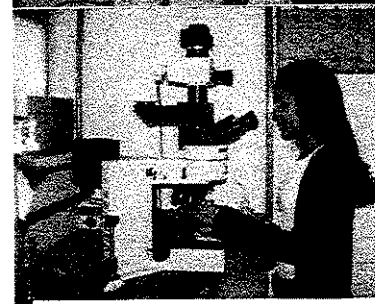
ADSORTOMETRO- ASE- M  
MÉTODO bet



DET. CINZAS  
DET. VALOR DE  
COQUEIFICAÇÃO



DET. PTO.  
AMOLECIMENTO  
PA



POLITRIZES  
MOLP