

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO  
SCPG-PLANEJAMENTO DE SISTEMAS ENERGÉTICOS

Tese de Mestrado

Título da Tese: Potencial dos Sub-Produtos da Obtenção Piro-lítica de Coques  
para a Siderurgia.

Autor: Eng. Químico José Dilcio Rocha

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A  
REDACÃO FINAL DA TESE DEFEN-  
DIDA POR José Dilcio Rocha  
E APROVADA  
PELA COMISSÃO JULGADORA EM  
19/07/93.

Aprovado por:

Carlos A. Luengo

Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo  
Presidente

Fernando Carazza

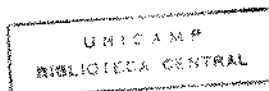
Prof. Dr. Fernando Carazza

Ennio Peres da Silva

Prof. Dr. Ennio Peres da Silva

Prof. Dr. Newton Müller Pereira  
suplente

Campinas, 19 de julho de 1993



# Potencial dos Subprodutos da Obtenção Pirolítica de Coques para a Siderurgia.

Por: José Dilcio/Rocha 5820

Orientador: Prof.Dr.Carlos Alberto Luengo

Trabalho apresentado à comissão de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Planejamento de Sistemas Energéticos.

Campinas, SP, Brasil  
Julho, 1993

## ÍNDICE

	Pág.
Dedicatória	iv
Agradecimentos	v
Resumo	vi
Abstract	vii
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	ix
I.Introdução	1
II.O Carvão Mineral e a Lenha na Siderurgia Brasileira.	10
II.1.As Matérias-Primas Energéticas e de Redução	15
II.2.A Produção e o Consumo Brasileiro de Coque e Carvão Vegetal	26
III.Sub-Produtos Líquidos e Gasosos da Pirólise do Carvão Mineral e da Lenha e suas Aplicações	29
III.1.Sub-Produtos da Pirólise do Carvão Mineral	30
III.2.Sub-Produtos da Pirólise da Lenha	36
IV.Processamento do Alcatrão de Eucalipto: Parte Experimental	39
IV.1.A Matéria-Prima	40
IV.2.Construção do Destilador/Polimerizador	41
IV.3.Preparação das Amostras de Piches	44
IV.4.Caracterização das Amostras de Piches	50
V.Conclusões	60
VI.Referências Bibliográficas	64

**Dedico este trabalho aos meus queridos pais, Dona Terezinha e Seu Dilcio, aos meus irmãos com quem passei importante parte de minha vida e a dois compreensivos companheiros Teté e Tatá.**

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar a minha profunda gratidão a turma do Laboratório de Combustíveis Alternativos, ao Prof. Luengo, pela orientação do trabalho, ao Prof. Coutinho, pela "co-orientação", ao Mário, Gerson, Cláudia, Jeverson, Edson, Rose, Alberto, Marcelo, Luiz Carlos, Guilherme, João Julião e José Luz, vários deles já em outras parágens, porém todos eles me proporcionaram um ambiente salutar de estudos e trabalho e, principalmente, muita discussão. À estudante Akiko pelo seu trabalho nas caracterizações das amostras.

Minha gratidão ao pessoal de apoio do IFGW, oficina mecânica, oficina de vácuo e vidraria, pelo excelente trabalho que fizeram dando suporte a esta pesquisa. Também sou muito grato a Márcia e ao Rodriguês, ambos funcionários da FEM/DE/AIPSE.

Agradeço a ACESITA S.A., na pessoa de sua funcionária Vânia Duarte, pela doação das amostras de alcatrão utilizadas e a ASFALTOS VITÓRIA LTDA, nas pessoas de seus funcionários: Eduardo D'Angelo (falecido), Pedro Galazzo, Cosme Marquez e José Jerônimo pelas boas idéias e a ajuda nas análises.

Finalmente, agradeço os professores Milton Mori, Luis Cortêz, Fernando Carazza, Newton Müller e Ennio Peres, integrantes da banca de qualificação e/ou da banca de tese, pelas correções e sugestões dadas.

Provavelmente, estarei omitindo muitos nomes de pessoas, que de uma forma ou de outra me auxiliaram, me desculpo e agradeço.

A execução desse projeto só foi possível devido ao financiamento dado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, com a outorga de auxílio à pesquisa ( proc.91/4746-3 ) e de bolsa ( proc.90/1569-3 ).

## Potencial dos Sub-Produtos da Obtenção Piroclítica de Coques para a Siderurgia.

### RESUMO

Trata-se de forma paralela a siderurgia baseada no carvão mineral e no carvão vegetal, mostrando-se suas semelhanças e diferenças. No Brasil, a produção de aço está dividida em 70% com coque e 30% com carvão vegetal, que pode ser considerado um coque de lenha.

O coque de carvão mineral e o carvão vegetal de lenha são importantes insumos siderúrgicos. Eles agem como redutores do minério de ferro e ao mesmo tempo fornecem a energia necessária para o processo, no alto-forno.

O coque é de uso mundial ao passo que, o carvão vegetal é quase um insumo exclusivamente brasileiro, para uso siderúrgico, em larga escala. Ele pode ser produzido a partir de lenha nativa ou de reflorestamentos com eucaliptos.

Do carvão mineral, além do coque, aproveita-se uma grande variedade de produtos carboquímicos, já no caso da lenha, aproveita-se apenas o carvão vegetal e perde-se em forma de fumaça mais da metade da massa de lenha enforada. Esta diferença está nas tecnologias empregadas, mas, potencialmente, a lenha pode originar muitos outros produtos durante a sua pirólise.

Como sub-produtos, os alcatrões são fonte de variedades de compostos químicos ou de energia. O alcatrão de carvão mineral é refinado e seus derivados são de uso industrial, sendo o piche o principal deles. O piche é consumido pelas indústrias de alumínio e na própria siderúrgica. Nas primeiras, é empregado na forma da pasta Söderberg, que consiste numa mistura com coque de petróleo, sendo responsável pela condução da eletricidade para fusão da alumina, nas cubas eletrolíticas. A siderurgia com fornos elétricos emprega eletrodos pré-cozidos produzidos também com a mistura de piche e coque de petróleo e submetido a tratamentos térmicos apropriados.

Apresenta-se alternativas técnicas para a transformação do carvoejamento da madeira em uma agro-indústria eficiente, com aproveitamento integral da matéria-prima, aos moldes da siderurgia à coque.

Também, incluem-se resultados de laboratório com alcatrão, obtido durante a carbonização da lenha. Tais experimentos visaram obter piches que pudessem servir de ligantes na fabricação de eletrodos grafíticos. Essa aplicação ilustra uma das possibilidades de aproveitamento dos sub-produtos da lenha aumentando os rendimentos na sua transformação em carvão vegetal.

A parte experimental consistiu na construção do equipamento denominado destilador/polimerizador, empregado no processamento do alcatrão em piche. Foram obtidas dez amostras de piches de alcatrão de madeira, variando-se três condições de processo: temperatura final, pressão e taxa de aquecimento. Em seguida, as amostras foram caracterizadas, medindo-se suas propriedades físico-químicas. Ainda nesse trabalho, compara-se as amostras de piche de madeira com os piches comerciais derivados de carvões minerais, obtidos durante a pirólise nas coquerias das siderúrgicas, os quais são largamente utilizados na fabricação de eletrodos.

## Potential of the by-products of obtention pyrolytic cokes for siderurgy uses.

### ABSTRACT

The coal and the charcoal-based siderurgies are discussed showing their differences and similarities. The Brazilian steel production is divided in 70% from coke and 30% from charcoal.

The coke obtained from coal and the charcoal from firewood are important siderurgic raw-materials. They are iron-reducing agents and at the same time they are energy sources to melt the ore inside the blast furnace. The metallurgical coke is used in the whole world and the charcoal for metallurgical uses only in Brazil in large scale. The charcoal is produced from native or planted forests, mainly eucalyptus trees.

During coal processing is produced coke and many chemicals, but the firewood gives charcoal only. This difference is technological, but, potentially, the firewood can generate many pyrolytic products too.

Tars are chemical and energy sources. The coal tar is refined and their derivatives are used industrially, with the pitch like principal product. They are consumed in the aluminum plants and in the siderurgy. In the first it is used in the Söderberg electrodes, an electrolytic mixture with petroleum coke, which is electric-conducting for alumina melting. In the siderurgy it is used to produce pre-baking electrodes for electric ovens.

In this dissertation, it is presented technical alternatives to transform the agro-industry based in charcoal production in an efficient industry. Suggestions are given to upgrade the raw-materials, like in the coke-based siderurgy.

Laboratory experiments were made with eucalyptus tar, obtained during the firewood carbonization. These experiments aimed to produce binder pitches for graphite electrodes. This application shows a possible use for firewood by-products increasing the yields in the charcoal transformation processes.

The experimental part consisted in a bench equipment building, named "distiller/polymerizer", which was used in the process to tar from pitch. Ten eucalyptus pitch samples were generated varying three process conditions: final temperature, pressure and heating rate. They were characterized and their physical-chemical properties were measured. It is presented a comparison between eucalyptus tar pitch samples and commercial coal tar pitches. These last are obtained from coal tar in the siderurgy's coke-oven during the coke production. They are largely utilized for electrode-making.

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 - Evolução do consumo humano diário de energia per capita.	3
Figura 2 - Produtos primários e secundários da transformação termoquímica de biomassa.	7
Figura 3 - Esquema de uma coqueria.	18
Figura 4 - Forno de alvenaria tipo Schwarts com câmara de ignição externa.	23
Figura 5 - Esquema do recuperador de alcatrão para fornos de alvenaria.	24
Figura 6 - Esquema da unidade de carbonização contínua.	25
Figura 7 - Produção brasileira de carvão vegetal.	28
Figura 8 - Fluxograma dos principais produtos obtidos da pirólise do carvão e suas distribuições percentuais.	31
Figura 9 - Fluxograma dos produtos da destilação do alcatrão, com faixas de temperaturas e rendimentos médios.	35
Figura 10 - Produtos obtidos na carbonização da madeira.	38
Figura 11 - Esquema do Destilador/Polimerizador.	43



## LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1 - Produção e consumo de ferro e aço no Brasil, no período de 1916 a 1966.	14
Tabela 2 - Participação das diferentes fontes de energia no consumo do setor siderúrgico brasileiro, nos anos de 1976, 1981 e 1991.	16
Tabela 3 - Evolução da carbonização da madeira.	21
Tabela 4 - Composição média dos gases de coqueria.	32
Tabela 5 - Condições de processo para obtenção de amostras.	45
Tabela 6 - Agrupamento das amostras em relação as variáveis de processo.	47
Tabela 7 - Massas de alcatrão e rendimentos mássico e percentual para cada teste.	49
Tabela 8 - Características de piches para eletrodo.	56
Tabela 9 - Caracterização das amostras de piches.	57

## **I. Introdução**

## **I.Introdução**

### **a.Aspectos Históricos**

A madeira foi por muito tempo a principal fonte de energia, mas a utilização de combustíveis fósseis, petróleo, carvão mineral, além da energia eólica e hidráulica, também aconteceram na Antigüidade. A transformação da madeira em carvão vegetal mostrou-se uma fonte energética importante. O desenvolvimento da metalurgia do ferro, ainda de forma artesanal, possibilitou a produção de ferramentas, utensílios, adornos e armas de guerra. No século XIV, foi inventado o alto-forno a carvão vegetal, o que permitiu o uso mais intensivo do ferro [1,2].

A crescente utilização do ferro fundido e do aço levou ao uso em larga escala do carvão vegetal. A escassez da madeira já se verificava nos grandes centros industriais. Na Inglaterra, berço da Revolução Industrial, no início do século XVIII, as grandes florestas eram devastadas com rapidez. Severas leis foram promulgadas com a finalidade de protegê-las. O carvão mineral foi substituindo o carvão vegetal nos seus diversos usos e principalmente como agente redutor e energético, na produção de ferro e suas ligas. Essa substituição ocorreu de forma acelerada, mesmo que no início a resistência ao uso do carvão mineral tenha sido intensa, devido ao seu alto teor de enxofre em comparação ao carvão de madeira. As técnicas de purificação do carvão mineral evoluíram rapidamente e a necessidade de usá-lo se encarregou da sua popularização e a Revolução Industrial aconteceu [3].

Entretanto, as necessidades humanas de energia mudaram drasticamente até os dias atuais. A figura 1 quantifica o aumento de consumo energético per capita de acordo com o tempo e as suas necessidades.

Na figura 1, as etapas da evolução são simbolizadas pelo estágio em que o homem se encontrava. O homem primitivo consumia apenas a energia contida nos alimentos. O homem

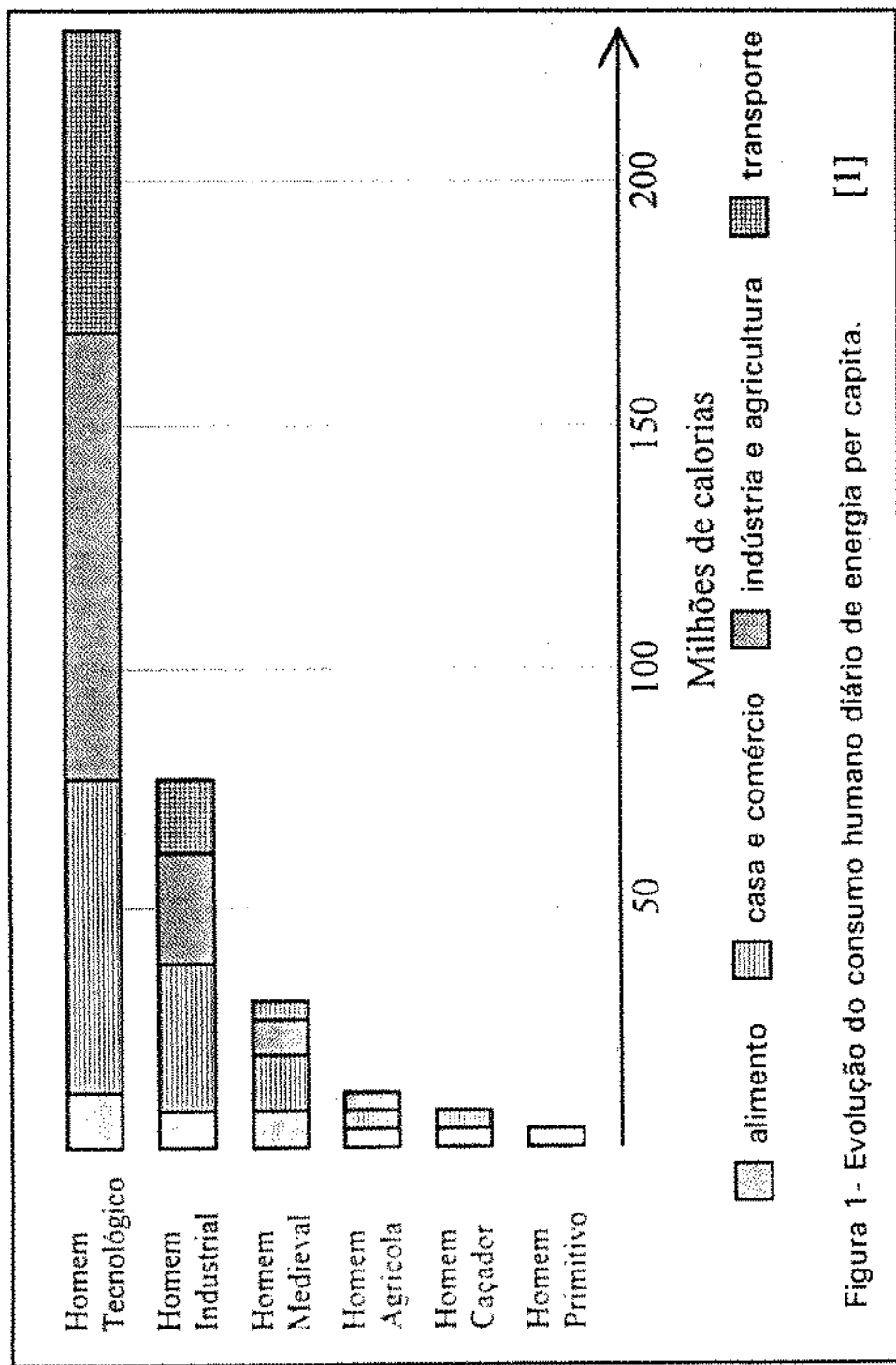


Figura 1 - Evolução do consumo humano diário de energia per capita. [1]

caçador, aproximadamente 100.000 a.C., já gastava energia de cocção. O homem agrícola, 5.000 a.C., utilizava a tração animal no preparo da terra. O homem medieval europeu utilizava a energia eólica e hidráulica, para acionar seus moinhos de vento e rodas d'água. O homem industrial, na Inglaterra do século XIX, introduziu a máquina a vapor e o homem tecnológico, na atualidade, usa intensamente as mais diversas fontes de energia. Em todos os períodos existiram populações em estágios distintos de evolução. Atualmente, por exemplo, os níveis de consumo energético nos países ricos do norte chega a ser quase dez vezes maior do que o consumo nos países do Terceiro Mundo [1].

A humanidade alcançou um nível muito alto e complexo de produção e consumo de energéticos. Os dados de 1990 registram o consumo de 8.033,3 milhões de tEP (toneladas equivalente de petróleo) no mundo inteiro, incluindo só as fontes comerciais de energia, petróleo, gás natural, carvão, nuclear e hidreletricidade. A lenha, turfa e os resíduos agro-florestais, por dificuldades na obtenção dos dados, não foram considerados, mas representam uma quantidade significativa no consumo mundial, principalmente no Terceiro Mundo. No mesmo ano, a produção de carvão mineral foi de 4.538,6 milhões de toneladas, entre carvões de alta qualidade como o antracito e o betuminoso e carvões de baixa qualidade como o sub-betuminoso e o linhito. Os primeiros significaram cerca de 70% da produção e são, principalmente, de uso siderúrgico [4].

No Brasil, o consumo de fontes primárias de energia em 1990 foi de 184,1 milhões de tEP, ou seja, 2,3% do consumo mundial. No caso brasileiro foi considerado a lenha, produtos da cana-de-açúcar e outras fontes primárias renováveis. Deve-se notar que o país tem 40% de seu consumo nas fontes não renováveis e 60% de fontes renováveis [5]. Este cenário deverá mudar, pois a lenha está em declínio devido a escassez enquanto que a energia hidráulica está com seu potencial limitado nas regiões de grande consumo, restando o norte do país para ser explorado com custos muito elevados.

No que se refere a utilização atual, destaca-se que o carvão mineral, a lenha e os seus sub-produtos são empregados como insumos energéticos de uso na siderurgia. O carvão

mineral é insumo primário na siderurgia mundial enquanto que o carvão vegetal produzido com lenha é um insumo quase que exclusivamente brasileiro. O volume de carvão mineral transformado anualmente em coque é elevado, como mostrado nos parágrafos anteriores. O Brasil é grande consumidor de coque, mas o produz a partir de carvão mineral importado. A indústria de transformação do carvão teve grande desenvolvimento sendo o aproveitamento dos sub-produtos praticamente integral.

Os processos mais largamente aplicados na utilização do carvão mineral são a queima direta ( combustão ) nas centrais termoelétricas para geração de eletricidade e a pirólise ( carbonização ) para a produção do coque metalúrgico. As usinas termoelétricas existem no mundo inteiro, porém, no Brasil, pouca eletricidade é gerada com carvão mineral. A pirólise é praticada nas coquerias associadas às grandes siderúrgicas do mundo, inclusive nas brasileiras.

Na pirólise do carvão mineral são utilizados fornos que proporcionam altos rendimentos em coque, que é empregado na redução e fusão do minério de ferro. Os vapores são condensados e destilados para produzir vários produtos carboquímicos com inúmeras aplicações. Assim, dois importantes setores da siderúrgica se ocupam do carvão e dos seus sub-produtos, a coqueria, onde ocorre a pirólise e a planta de fracionamento do alcatrão. Na destilação do alcatrão de carvão mineral o produto obtido em maior quantidade e de maior aplicação é o piche. Ele é utilizado como elemento ligante em eletrodos para fornos à arco e nas cubas eletrolíticas da indústria de alumínio.

A função do piche nos eletrodos é servir de ligante na mistura com coque de petróleo, formando uma pasta. Os eletrodos são classificados em: pré-cozidos e pastosos (Söderberg). No primeiro caso, sucessivos tratamentos térmicos provocam a grafitização da pasta eletródica produzindo eletrodos de forma definida, geralmente cilíndrica com pontos de adaptação na extremidade. Já a pasta Söderberg recebe tratamento térmico brando e não possui forma definida, é usada como anodo em cubas eletrolíticas na produção de alumínio [6,7,8].

Para cada uso, uma série de propriedades físico-químicas do piche devem ser conhecidas. A identificação dos compostos e estruturas do piche é difícil, porém inúmeros trabalhos são publicados anualmente nos anais de conferências e revistas especializadas tentando explicar suas estruturas, com a utilização de técnicas avançadas [9,10,11].

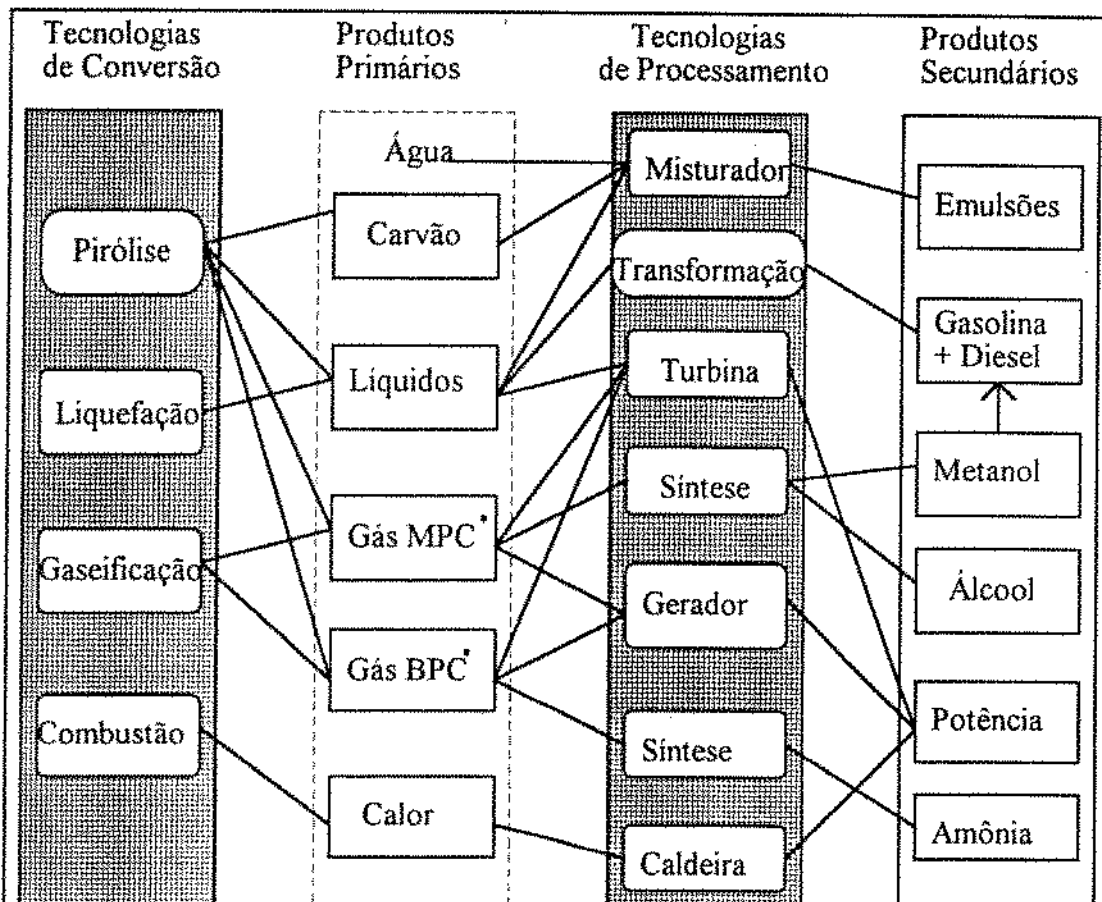
Dentre os novos materiais produzidos a partir dos piches estão as fibras de carbono, com significativa produção industrial e inúmeras aplicações, desde componentes de aviões até objetos de uso pessoal, como armações para óculos e raquetes de tennis, etc [12,13,14,15].

Para a lenha, a combustão e a pirólise são os processos mais empregados na sua transformação, seguidos da gaseificação e da liquefação. A combustão da lenha é praticada nos domicílios, para cocção e em algumas indústrias, já a pirólise é largamente utilizada para produzir carvão vegetal.

A transformação da lenha em carvão vegetal pelas técnicas convencionais é anacrônica, com baixos rendimentos e grandes desperdícios. O seu abandono nos países ricos provocou desinteresse em novos desenvolvimentos, normalizações e emprego de técnicas avançadas de produção. No entanto, verifica-se recentes trabalhos na área de novos processos de pirólise da madeira nos países ricos, como alternativas aos combustíveis tradicionais[16].

A figura 2 esquematiza possíveis processos de transformação da biomassa e correspondentes produtos. A maioria desses processos e produtos não são usados atualmente em grande escala, mas estudos existem em praticamente todas essas aplicações.

Existem vários tipos de pirólise com ênfase na produção de sólidos, líquidos ou gases. Os processos de pirólise rápida, para a maximização das frações líquidas, são de muito interesse. Eles se caracterizam pelo curto tempo de residência das matérias-primas e dos produtos no reator. A pesquisa neste campo visa a transformação do alcatrão em bio-óleo, um provável substituto para alguns derivados de petróleo [17,18,19].



\* MPC e BPC significam Médio e Baixo Poder calorífico, respectivamente.

Figura 2 - Produtos Primários e Secundários da transformação termoquímica de biomassa [16].



## **b. Escopo da Dissertação**

Aqui, são mostradas, primeiramente, as funções do carvão na siderurgia, quais sejam, energético e redutor. No caso do carvão mineral, além dessas, a geração de subprodutos que justificam a implantação de uma indústria carboquímica anexa a siderúrgica para o seu processamento. Os métodos de produção do coque e do carvão vegetal são mostrados de forma paralela, o desenvolvimento do primeiro e o arcaísmo do segundo, sugerindo alternativas técnicas para sua melhoria. Na seqüência são apresentados os volumes de produção e consumo de ambos e o papel que desempenham dentro da economia brasileira como insumos do importante setor siderúrgico.

Discute-se, em outro capítulo, os subprodutos. Os derivados do carvão mineral, o gás de coqueria, importante fonte de energia dentro da siderúrgica, os produtos químicos refinados do alcatrão mineral, com características físico-química, aplicações e quantidades produzidas. Para a lenha é discutido em termos de potencial o que pode ser feito para tornar os rudimentares fornos de carbonização em plantas de processamento de lenha para produzir o carvão redutor e derivados do alcatrão vegetal. Relata-se as experiências já desenvolvidas e seus resultados.

O trabalho tem uma parte experimental, na qual tenta-se enriquecer a discussão da importância do aproveitamento da matéria-prima. O não desperdício da lenha é o que pode realmente torná-la uma fonte renovável de energia. O tema escolhido para desenvolvimento foi a produção de piches a partir de alcatrão vegetal, visando o seu emprego como ligante para os finos de carvão vegetal, na confecção de eletrodos carbonosos. Tanto o piche de alcatrão vegetal como os finos de carvão são subprodutos da siderurgia a carvão vegetal e os eletrodos têm aplicação na própria siderúrgica, nos fornos elétricos. Esses eletrodos de uso comercial são elaborados a partir de piches de alcatrão de carvão mineral e coque de petróleo. Porém, outras aplicações são cogitadas para os piches de alcatrão vegetal, como

por exemplo, seu uso como impermeabilizantes, na produção de carvão ativado e de refratários, como combustível sólido e como precursor de fibras de carbono.

A parte experimental constou da construção de um equipamento, geração de amostras e suas caracterizações. O equipamento construído denominado destilador/polimerizador foi usado para processar o alcatrão e produzir o piche, sob rigoroso controle de temperatura, pressão e taxa de aquecimento. Variando-se essas condições de processo, um conjunto de amostras de piches foi produzido. A caracterização dos piches de alcatrão de madeira seguiu normas típicas para caracterização de piches ligantes de origem mineral, adaptadas para os piches vegetais. O piche de madeira, como um dos sub-produtos, ilustra uma alternativa de melhor aproveitamento da matéria-prima.

Finalmente, conclui-se sobre as possibilidades de aproveitamento dos produtos condensáveis na pirólise da lenha e a importância desses energéticos para a economia brasileira.

## **II.O Carvão Mineral e a Lenha na Siderurgia Brasileira.**

### **II.1.As Matérias-Primas Energéticas e de Redução.**

### **II.2.A Produção e o Consumo Brasileiro de Coque e Carvão Vegetal.**

## II.O Carvão Mineral e a Lenha na Siderurgia Brasileira

No Brasil, a siderurgia começou já no século XVI com a chegada dos portugueses e até os dias atuais o país dispõe de um considerável setor siderúrgico, baseado no carvão mineral e vegetal. É o oitavo maior produtor mundial de aço, detendo 3,1% da produção. No ano de 1991, a produção brasileira de aço bruto foi de 22,6 milhões de toneladas, sendo também o responsável por mais da metade da produção da América Latina [20].

O desuso do carvão de madeira na siderurgia não foi generalizado como aconteceu nos países berço da Revolução Industrial. Aqui, aconteceu uma rápida expansão da siderurgia à coque de carvão mineral importado, mas continuou a produção de ferro e aço com o carvão de madeira. Até o final da década de 40, quando entrou em funcionamento a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), todo ferro e aço produzido era com carvão vegetal. Depois da implantação da CSN, mais quatro outras grandes siderúrgicas à coque entraram em operação e prosseguem suas atividades até hoje.

Um informe do Padre José de Anchieta aos seus superiores e ao rei de Portugal, menciona a existência de ferro no interior da capitania de São Vicente (atual Estado de São Paulo). Em 1556, foi estabelecida uma forja, pelos jesuitas, para produção de anzóis, facas, cunhas, pás, etc. Em 1586, já existiam inúmeras dessas espalhadas pelo país, geralmente, eram artesanais e usavam o método do cadinho, de origem africana e de fácil domínio por ser ainda muito rudimentar [21].

No povoado de Biraçoíaba, próximo a atual cidade de Sorocaba, SP, foram instaladas, no ano de 1597, duas forjas catalãs, que produziram os primeiros artefatos de ferro para fins de comercialização. Essas forjas continuaram a produzir até 1629. A partir desta data houve a proibição de instalação de novas forjas na colônia, por parte da coroa portuguesa e só em 1795, voltou a ser permitido [21].

A vinda da família real portuguesa, em 1808, deu novos impulsos a siderurgia brasileira. Várias unidades foram construídas, destacando-se a fundição de Ipanema, perto

de Sorocaba, SP, e a fundição de Morro do Pilar, em Minas Gerais. A primeira funcionou de maneira intermitente durante quase um século a outra teve vida curta, apenas 15 anos de produção. O século XIX foi também marcado pela vinda de especialistas em siderurgia: o engenheiro francês Jean Monlevade, os metalurgistas alemães Frederico Guilherme de Varnhagen e o Barão Guilherme de Eschwege, além do Intendente Câmara, todos deram grandes contribuições ao setor siderúrgico brasileiro [21,22].

Os documentos oficiais relatam que o Brasil entrou no século XX produzindo cerca de 2.000 toneladas de ferro-gusa em cerca de 70 pequenos estabelecimentos. A importação média anual foi de 272.000 toneladas no período de 1908 a 1912. O registro sistemático da produção de aço só foi feita a partir de 1924 e nesse ano era de 4.492 toneladas. Assim o crescimento da produção nacional não acompanhava a demanda e as importações supria o mercado em franca expansão [21].

Instalou-se, em Minas Gerais, na década de 20, uma grande usina siderúrgica à carvão vegetal, a Companhia siderúrgica Belgo-Mineira. Produzindo ferro-gusa e aço, provocou uma sensível mudança no quadro descrito anteriormente, com significativa redução das importações [21].

A produção brasileira de carvão vegetal é a maior do mundo. Considerando-se que a maior parte desse carvão é para a siderurgia, o Brasil apresenta-se em primeiro lugar na produção de ferro-gusa e aço a partir de carvão vegetal. Um dos fatores responsáveis por essa liderança é a grande extensão de terras cobertas por florestas naturais e cerrados ainda disponíveis para a produção de carvão vegetal. O estado de Minas Gerais é o principal responsável pelo consumo de carvão vegetal, no país.

A siderurgia à carvão vegetal pode ser dividida em três tipos de estabelecimentos. Os grandes produtores integrados de aço, produzem quase todo o ferro-gusa que necessitam e a partir dele os aços especiais, ferro-ligas e aço inox. Atualmente, existem dez empresas, sendo que as três maiores são: Companhia Aços Especiais Itabira SA (ACESITA), Companhia Siderúrgica Belgo-Mineira (CSBM), e a Companhia Siderúrgica Mannesmann,

todas localizadas em Minas Gerais. Em segundo lugar, encontram-se os produtores não-integrados de ferro-gusa, os guseiros. Eles só produzem ferro-gusa e fornecem para as siderúrgicas integradas e para o mercado externo, são 82 empresas guseiras no total. Finalmente, existem os produtores integrados de tubos de ferro e peças fundidas. Produzem o ferro-gusa e o transformam em tubos de ferro fundido, por centrifugação, como principal produto. O maior produtor é a Cia.Ferro Brasileiro, em Minas Gerais [23,24].

Algumas siderúrgicas a carvão vegetal, produzindo ferro-gusa, também se encontram no Espírito Santo (8 alto-fornos), Maranhão (4 alto-fornos), Pará (3 alto-fornos), Pernambuco (2 alto-fornos), Rio Grande do Norte (1 alto-forno) e Mato Grosso do Sul (1 alto-forno) [24].

A siderurgia a coque de carvão mineral é responsável por 70% da produção brasileira de aço na atualidade. São cinco grandes siderúrgicas, sendo que a primeira a entrar em funcionamento foi a CSN em Volta Redonda-RJ (em 1946), seguida pela USIMINAS em Ipatinga-MG (em 1963), pela COSIPA em Cubatão-SP (em 1965), a CST em Vitória-ES (em 1983) e finalmente a AÇOMINAS em Ouro Branco-MG (em 1985) [20].

Na tabela 1, mostra-se a evolução da produção brasileira de ferro e aço, do começo do século até meados da década de 60. A produção e o consumo total são obtidos somando-se as três colunas: ferro-gusa, aços em lingotes e produtos laminados de aço. É importante notar o salto na produção ocorrido na década de 20, quando entrou em funcionamento a CSBM e até 1950 só era usado carvão vegetal. Nos anos 50, a CSN inicia suas operações e na década de 60, a USIMINAS e a COSIPA; com elas a suficiência brasileira em produtos laminados aumentou consideravelmente.

Tabela 1 - Produção e Consumo de ferro e aço no Brasil, no período de 1916 a 1966, em toneladas [21].

Ano	FERRO-GUSA		AÇO EM LINGOTES		PROD.LAMINADOS DE AÇO	
	Produção	Consumo	Produção	Consumo	Produção	Consumo
1916	4.267					
1919	10.808					
1925	30.046	41.760	7.559	14.123	283	373.485
1930	35.305	37.258	20.985	24.766	25.285	259.224
1940	185.570	185.570	141.201	147.810	135.293	414.519
1945	259.909	259.909	205.935	233.474	165.805	465.639
1950	728.979	728.979	788.979	803.119	572.489	843.049
1960	1.749.848	1.749.848	1.843.019	1.843.019	1.712.289	2.128.331
1964	2.445.525	2.445.525	3.043.749	3.043.749	2.108.789	2.338.106
1965	2.258.529	2.258.529	2.978.122	2.978.122	2.096.815	2.308.860
1966	2.939.230	2.939.230	3.775.104	3.775.104	2.677.176	-

## **II.1.As Matérias-Primas Energéticas e de Redução**

A lenha é a matéria-prima de partida para a produção do carvão vegetal, sendo o insumo básico da siderurgia nele baseada. O carvão vegetal atua no processo de fusão e redução do minério; atuando como o "coque de madeira". Do carvão mineral ou hulha origina o coque metalúrgico, o qual tem as mesmas funções do carvão vegetal. O carvão vegetal é produzido em fornos de alvenaria, localizados nas proximidades da própria floresta, de uma forma artesanal e descentralizada; diferentemente do coque que é produzido em coquearias anexas à siderúrgica, de forma centralizada.

O coque e o carvão vegetal são os insumos energéticos mais importantes de consumo na siderurgia, como pode-se ver na tabela 2. No entanto, existem outras formas de energia utilizada. O uso da eletricidade é significativo devido ao emprego de fornos elétricos, nesse caso, ela não é redutora, age apenas como fonte de energia. Fornos desse tipo são geralmente usados para sucatas. O gás natural, com uma participação pequena, poderá crescer, dependendo da política de incentivos ao seu uso, sendo que ele é fonte de energia e redutor. O consumo do óleo combustível está em queda; ele é usado para geração de vapor e está sendo substituído pelo gás natural, gás de coqueria e o alcatrão. Os dois últimos são sub-produtos do carvão mineral, produzidos durante a coqueificação. Na continuação, seguem os métodos de produção do carvão vegetal e do coque de carvão mineral.



Tabela 2 - Participação das Diferentes Fontes de Energia no Consumo do Setor Siderúrgico Brasileiro, nos anos de 1976, 1981 e 1991, em % [20].

Fontes de Energia	Consumo Anual (%)		
	1976	1981	1991
Carvão Vegetal	29,3	28,1	25,3
Coque de Carvão Mineral	25,6	28,9	38,6
Gás de Coqueria	4,3	4,6	5,9
Óleo Combustível	13,4	7,5	2,4
Eletricidade	24,2	27,7	24,1
Gás Natural	1,8	1,2	2,2
Outras	1,4	2,1	1,4

Obs: Porcentagens baseadas nos equivalentes energéticos dos combustíveis.

## **a.Métodos de Produção do Coque de Carvão Mineral**

Segundo os registros, em 1708-1709, Abraham Darby fabricou o primeiro ferro-gusa a partir de coque de carvão mineral. Isto aconteceu em Coalbrookdale, na Inglaterra. Era um material de baixa qualidade devido aos altos teores de enxofre que continha [25].

O coque é o resíduo carbonoso originado da destilação seca do carvão mineral. O processo tem lugar na coqueria e, além do coque são produzidos o gás de coqueria, utilizado como fonte de calor na própria siderúrgica e o alcatrão, que pode ser refinado ou queimado para geração de calor.

A coqueria é equipada com fornos, que são carregados com o carvão britado. Existem dois processos distintos para produzir coque: um deles em fornos do tipo "colméia", o outro são os fornos com recuperadores dos sub-produtos. Os tipo colméia são construídos com tijolos sílico-aluminosos, em forma de abóbada, dispostos em baterias. Esse tipo de forno é pouco utilizado, em virtude de não recuperar os voláteis e ao baixo rendimento em coque [25]. A figura 3 ilustra uma coqueria com recuperadores .

A importância da recuperação dos sub-produtos levou ao desenvolvimento dos fornos de coque com seus aproveitamentos. As câmaras de coqueificação têm suas paredes de sílica e são agrupadas em baterias de até 100 fornos, para maior economia de espaço e calor. A coqueificação é completada, em média, em 17 a 18 horas, após as quais o coque incandescente é apagado com jatos de água [25].

Os fornos de coqueificação possuem canais de aquecimento verticais; o gás e o ar para combustão são admitidos em queimadores de sílica, na base. Ocorrem algumas variações na disposição dos canais de aquecimento, dependendo do fornecedor, mas o princípio é o mesmo [25,26]

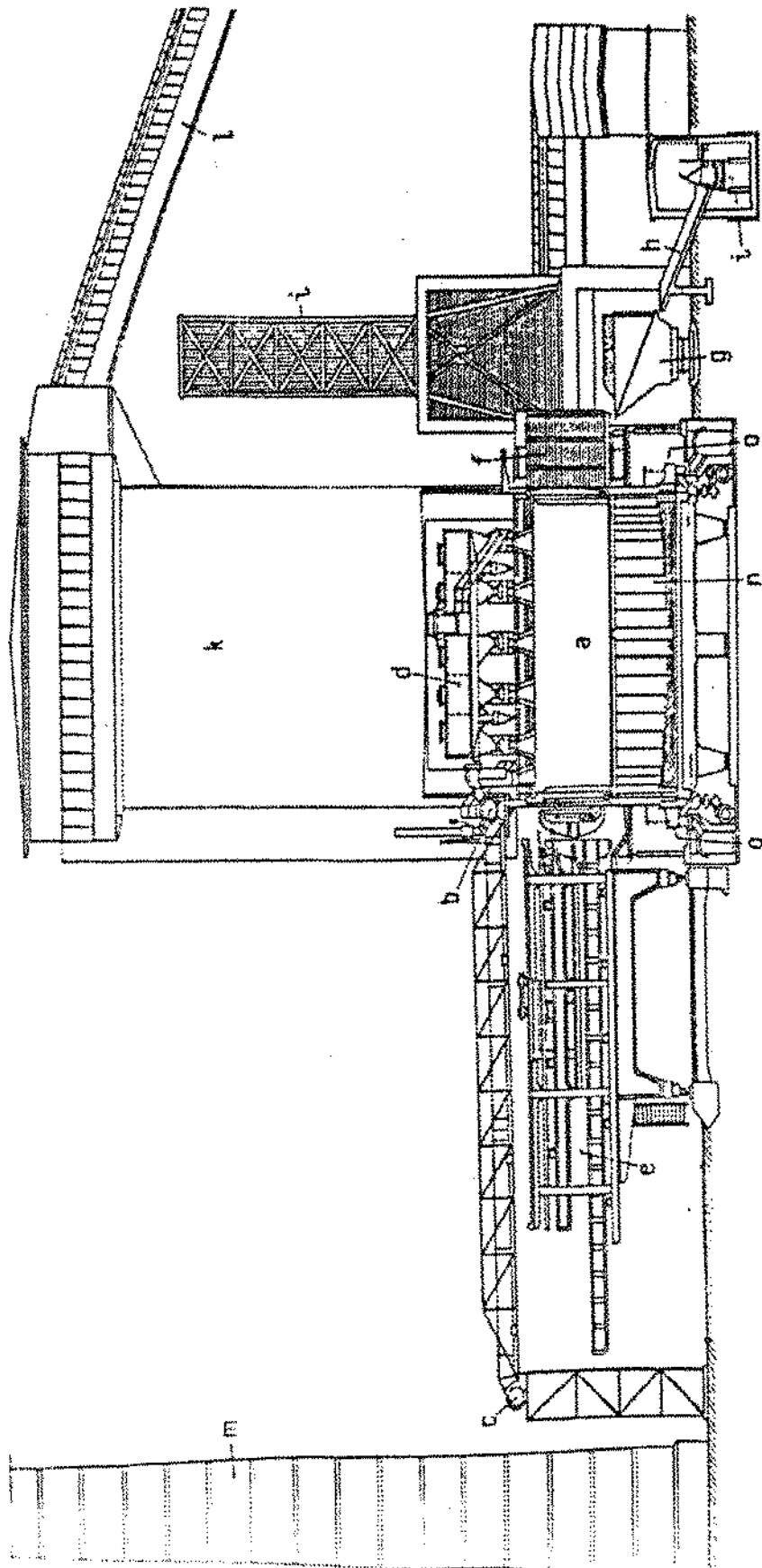


Figura 3 - Esquema de uma coqueria. (a) fornos, (b) coletor principal de gases, (c) succionador de gases, (d) carregadores dos fornos, (e) desenformador de coque, (f) carro guia de coque, (g) caçamba de coque, (h) desembarcador de coque, (i) correia transportadora, (j) torre de resfriamento, (l) alimentador da torre, (m) chaminé dos gases, (n) regenerador, (o) canal de inspeção [26].

## **b. Métodos de Produção do Carvão Vegetal**

O carvão vegetal é produzido a partir da lenha. Geralmente, usa-se os troncos das árvores e galhos mais grossos. A origem da madeira pode ser de florestas naturais ou de florestas homogêneas, resultante de reflorestamentos.

As florestas naturais são classificadas em: "matas virgens", as "florestas de segunda geração" e as "matas de cerrado". Os reflorestamentos são quase que exclusivamente constituídos por eucalipto. As primeiras mudas de eucalipto 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, 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. citriodora*, *E. paniculata*, *E. cloeziana*, *E. maculata*, etc, são alguns exemplos de novas espécies já plantadas [23,27,28].

A análise elementar média da madeira apresenta a seguinte composição: 50% de carbono, 6% de hidrogênio e 44% de oxigênio. Sendo que os principais constituintes estruturais são: a celulose, a hemicelulose e a lignina, em proporções variáveis dependendo da espécie em estudo [27].

A produção de carvão de madeira nativa sempre foi uma atividade depredadora, desde da Revolução Industrial. As siderúrgicas se instalaram nas proximidades dos grandes bosques naturais e deles tiravam o carvão. O extrativismo aliado à forma rudimentar de carbonização da madeira e pouca qualificação da mão-de-obra faz com que os custos de produção do carvão sejam extremamente baixos. A proximidade da usina reduz ainda mais esses custos.

Quando a madeira é submetida a ação do calor, em um meio deficiente de oxigênio, ela sofre um processo de transformação no qual todos os seus componentes são

modificados. A esse processo dá-se o nome de pirólise, palavra derivada do grego, que significa quebra por meio do fogo ou decomposição térmica. Trata-se de uma transformação química com reações complexas acontecendo no decorrer do processo. Outras denominações também são freqüentes: carbonização e destilação seca. Carbonização usa-se quando o principal produto obtido é o carvão vegetal. O termo destilação seca é empregado quando a ausência de oxigênio é total e visa-se a recuperação de todos os produtos [27,29].

A pirólise ocorre em temperaturas acima de 300°C. As temperaturas máximas variam, podendo chegar aos 1000°C, dependendo do tipo de produto desejado e de suas características. A fonte de calor pode ser a queima de parte da carga do forno, como ocorre nos fornos de alvenaria, ou uma fonte externa, como, por exemplo, um forno elétrico [29]. A evolução da carbonização em um forno de alvenaria está ilustrada na tabela 3. De acordo com a faixa de temperatura alcançada no interior do forno, tem-se o teor de carbono para o carvão obtido, as quantidades de gases com composição variável e os constituintes dos condensáveis. Geralmente, o processo é interrompido antes da última fase, a fase do hidrogênio [30].

Tabela 3- Evolução da Carbonização da Madeira, segundo "Doat e Petroff" [30].

Fases da Carbonização	Secagem	Produção Gases Oxigenados	Início da Produção de Hidrocarbonetos	Fase dos Hidrocarbonetos	Dissociação	Fase do hidrogênio
Temperatura (°C)	150-200	200-280	280-380	380-500	500-700	700-900
Teor de Carbono (% em peso)	60	68	78	84	89	91
Gases não Condensáveis (%)						
CO <sub>2</sub>	68,0	66,5	35,5	31,5	12,2	0,5
CO	30,0	30,0	20,5	12,3	24,6	9,7
H <sub>2</sub>	0,0	0,2	6,5	7,5	42,7	80,9
Hidrocarbonetos	2,0	3,3	37,5	48,7	20,5	8,9
Poder calorífico do Gás (kcal/Nm <sup>3</sup> )	1.100	1.210	3.920	4.780	3.630	3.160
Constituintes Condensáveis dos voláteis	Vapor D'Água	Vapor D'Água + Ác. acético	Ác. acético + Metanol + Alcatrão leve	Alcatrão Pesado	Alcatrão	-
Quantidade dos Voláteis	Muito pequena	Pequena	Importante	Importante	Pequena	Muito Pequena

Os fornos de alvenaria são largamente utilizados com a finalidade de se produzir carvão vegetal. Eles operam em bateladas queimando uma parte da madeira para gerar o calor necessário ao processo. São vários os tipos de fornos utilizados no Brasil, variando desde os rudimentares fornos do tipo Meda até os tipo Schwartz. Os primeiros são em forma de cúpula com uma porta e várias entradas laterais de ar. Os outros são cilíndricos, mas com o teto em forma de cúpula, possuindo duas portas e, geralmente, uma câmara de combustão abaixo do piso, como mostrado na figura 4. Existem também os do tipo Missouri, de formato retangular e capacidade varia de 100 a 180 toneladas de madeira por batelada ( estes fornos não são utilizados no Brasil) [27,31].

Os fornos de alvenaria geralmente não permitem a recuperação do alcatrão de madeira, que poderia ser obtido pela condensação dos vapores emanados durante a carbonização. Várias empresas do ramo já desenvolveram tecnologias adequadas aos fornos existentes, a fim de aproveitar os sub-produtos. Como as carvoarias são constituídas de baterias de fornos itinerantes, o sistema de recuperação é acoplado em conjunto de quatro ou oito fornos. Este sistema tem mobilidade e caminha junto com a bateria de fornos, à medida que a lenha se distancia [32].

Um recuperador de alcatrão desenvolvido pela Fundação Centro de Tecnologia de Minas Gerais, CETEC, é constituído por um ciclone, um filtro eliminador de névoa, duas bombas e um exaustor, tudo construído em aço inox. A figura 5 mostra o esquema de funcionamento desse sistema de recuperação [32].

Outra opção é o emprego de fornos metálicos, cilíndricos e dispostos na vertical. São denominados retortas e podem trabalhar em regime permanente, produzindo carvão com granulometria uniforme. Também possibilita a recuperação dos líquidos (o liquor pirolenhoso) e a utilização dos gases não condensáveis no próprio processo, para o aquecimento de algumas regiões do forno. O esquema de uma unidade de carbonização contínua é mostrado na figura 6. É uma tecnologia completamente disponível, que necessita de investimentos para a sua implantação [31].

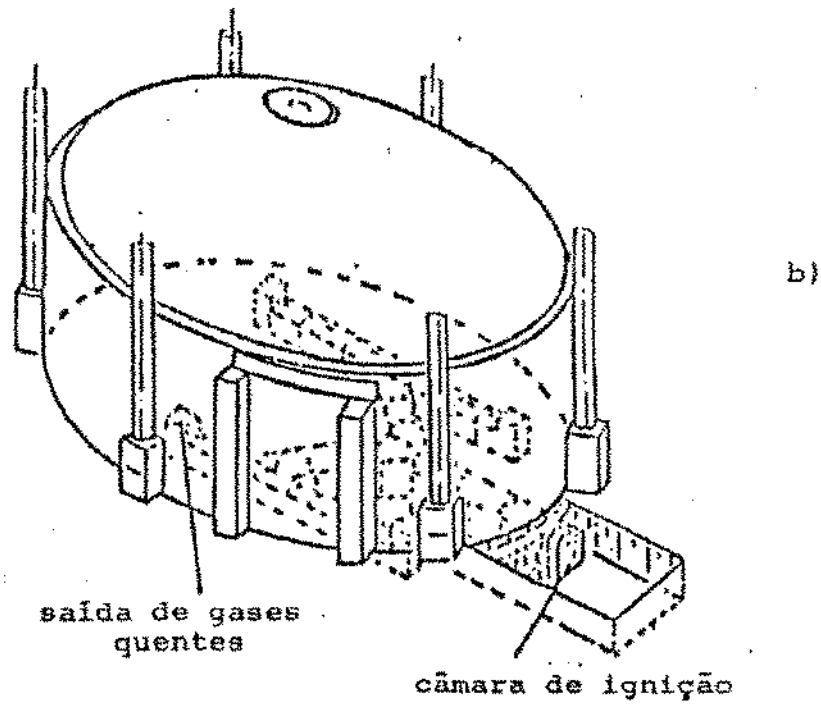
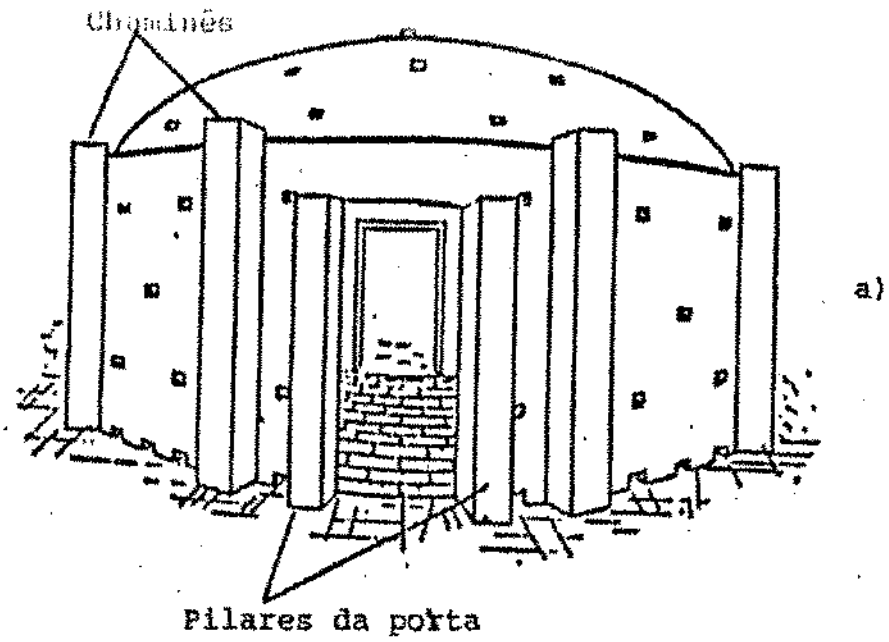
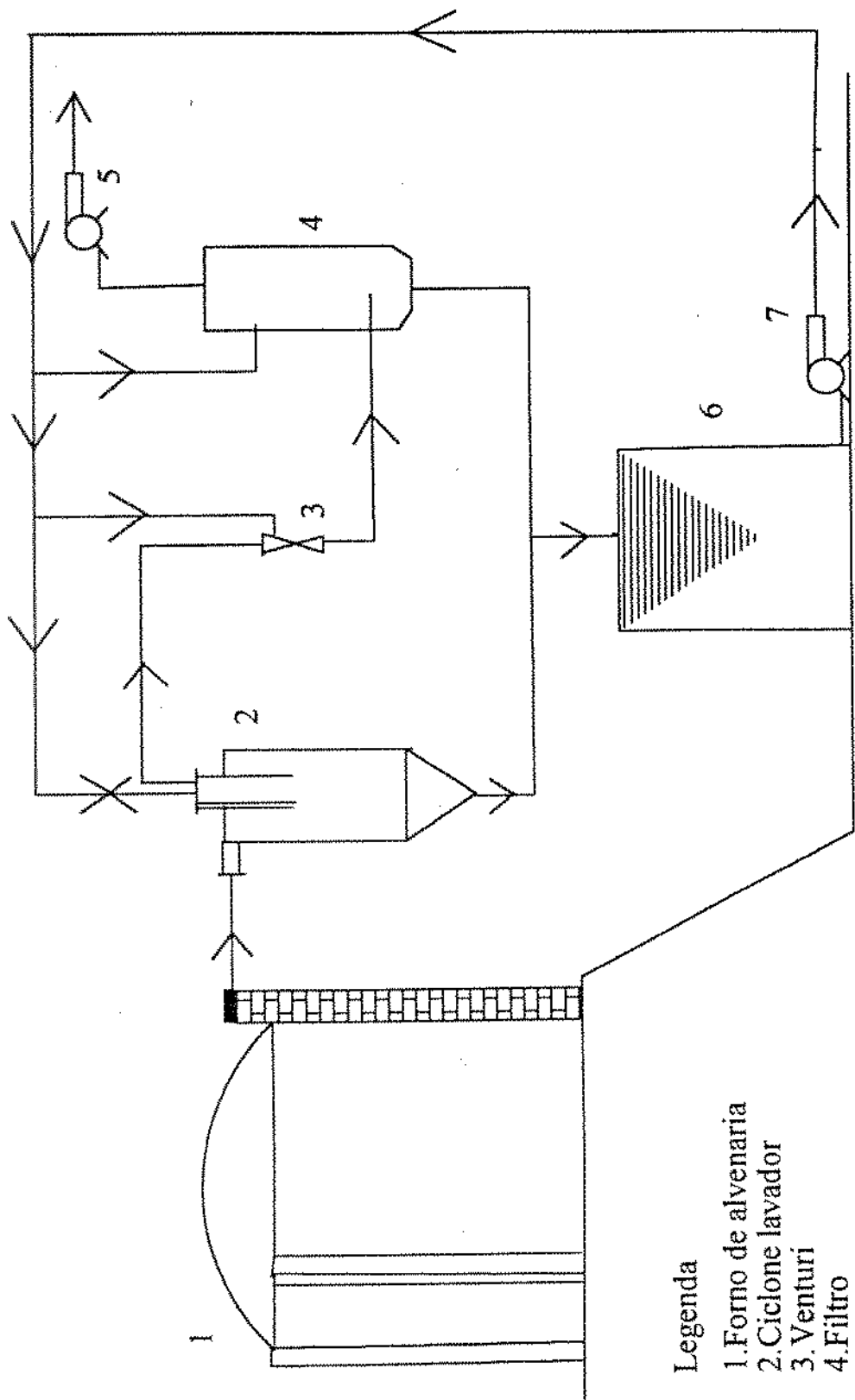


Figura 4 - Forno de alvenaria tipo Schwarts com câmara de ignição externa, (a) vista em perspectiva, (b) vista da câmara de ignição [31]





Legenda

- 1. Forno de alvenaria
- 2. Ciclone lavador
- 3. Venturi
- 4. Filtro
- 5. Exaustor
- 6. tanque de decantação
- 7. Bomba de recirculação

Figura 5 - Esquema do recuperador de alcatrão para fornos de alvenaria [32].

PRODUÇÃO

CARVÃO 450 t/mes  
 ALCATRÃO 120 t/mes  
 METANOL 25 t/mes

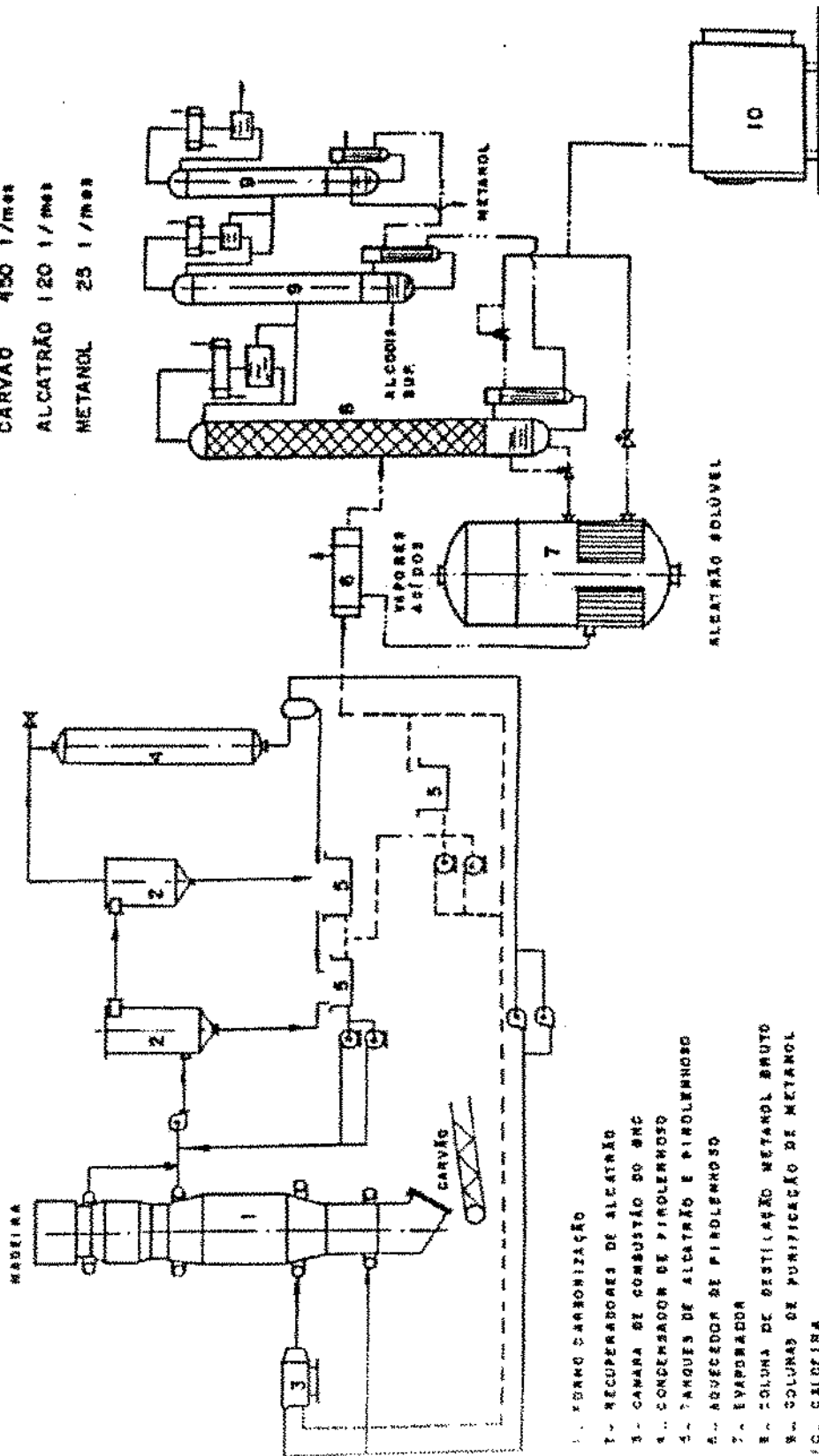


Figura 6 - Esquema da unidade de carbonização contínua [31].

O principal item de encarecimento do carvão vegetal é o transporte. A realidade atual é o distanciamento cada vez maior entre carvoarias e usinas. O grande produtor e consumidor de carvão vegetal brasileiro é o estado de Minas Gerais. Verifica-se que boa parte do carvão consumido em suas siderúrgicas não está mais sendo produzido no estado. Goiás, Bahia, Espírito Santo e Mato Grosso produzem e vendem carvão vegetal para os consumidores mineiros. Em média o carvão tem percorrido cerca de 400 Km [23].

O avanço da fronteira agrícola tem levado junto de si a produção do carvão de mata nativa, porém com rendimentos baixíssimos. No Balanço Energético Nacional considera-se o rendimento médio de carbonização de aproximadamente 24%. A recente mentalidade preservacionista da cobertura vegetal natural deverá frear, em parte, a indiscriminada transformação da madeira em carvão. É de se esperar um maior controle por meio de legislações mais rigorosas e fiscalização governamental efetiva.

As grandes siderúrgicas integradas possuem vastas áreas de reflorestamentos, compreendendo verdadeiras "florestas energéticas" e produzindo quase a totalidade do carvão vegetal que consomem a partir de seus plantios. Isto não ocorre com os pequenos produtores independentes de ferro gusa. Eles compram seus suprimentos de outros pequenos ou médios produtores de carvão. São empreiteiros que trabalham em áreas arrendadas e têm alguns funcionários para cortar as árvores, transportar a madeira, carregar o forno, controlá-lo e descarregá-lo. Geralmente, existe o "mestre", que é uma pessoa mais experiente e que controla empiricamente a carbonização [23].

## **II.2.A Produção e o Consumo Brasileiro de Coque e Carvão Vegetal.**

Existe uma grande diferença nos métodos de produção e nas matérias-primas utilizadas para a produção do carvão vegetal e do coque de carvão mineral, como já foi mostrado anteriormente. A forma descentralizada e artesanal com que é produzido o carvão

vegetal, o torna um insumo com dados de difícil controle. O coque, por ter uma produção centralizada e reduzido número de consumidores, apresenta seus dados disponíveis e atualizados.

#### **a.O Coque Metalúrgico**

A produção brasileira de coque de carvão mineral foi de 8.086.000 t, em 1991, consumindo 10.548.000 t de carvão metalúrgico importado. O rendimento médio dessa transformação é superior a 75%. Além dessa produção, o país importou mais 1.073.000 t de coque, nesse mesmo ano [5].

O consumo de coque fica por conta do setor industrial, assim distribuído: ferro-gusa e aço com 97%, os outros 3% ficou dividido entre ferro-ligas, mineração, pelotização, não-ferrosos e outros metais [5].

O carvão metalúrgico e o coque são matérias-primas importadas, pois o Brasil não dispõe de jazidas de boa qualidade, com produtividade. O carvão brasileiro está localizado nos estados do sul, estando em Santa Catarina as principais minas de carvão com qualidade para coqueificação. No começo da década de 80, a participação do carvão nacional para produzir coque chegou a quase 35%, hoje, esta participação é insignificante [5].

O consumo específico médio de coque está em torno de 471 kg/t de gusa, com uma pequena tendência a cair. A produção é equilibradamente distribuída entre as cinco siderúrgicas, ou seja, cada uma delas produz aproximadamente 20% do total [20].

#### **b.O Carvão Vegetal**

Os dados mais recentes constantes no Balanço Energético Nacional 1992 indicam uma produção de 88.534.000 t de lenha, em 1991, das quais, 38.495.000 t foram transformados em carvão vegetal, representando 43,5% da produção total. Obteve-se

9.247.000 t de carvão vegetal, 9,2% a menos do que no ano anterior, devido à situação econômica do país, com a diminuição da produção de aço e um maior rigor das leis de proteção das matas nativas. A evolução na produção nos últimos anos está ilustrada na figura 7. O seu consumo se distribuiu nos setores industrial com 83,6%, seguido pelo residencial com 10,3% e os comercial, agropecuário e público somando juntos cerca de 6,7% [5].

Dentro do setor industrial, a siderurgia, ferro-gusa, ferro-ligas e aço, consumiu 88%. O consumo específico médio de carvão vegetal está em torno de 875 kg/t de gusa. Também usam esta matéria-prima as indústrias de cimento, metais não-ferrosos e outros metais, química, cerâmica, mineração e pelotização, etc [5].

Um dado importante é o aumento da oferta de carvão vegetal produzido com lenha de reflorestamento. No período de 1982 a 1991, o carvão de reflorestamento passou de 20% para 42%, no total de carvão produzido no Brasil [24].

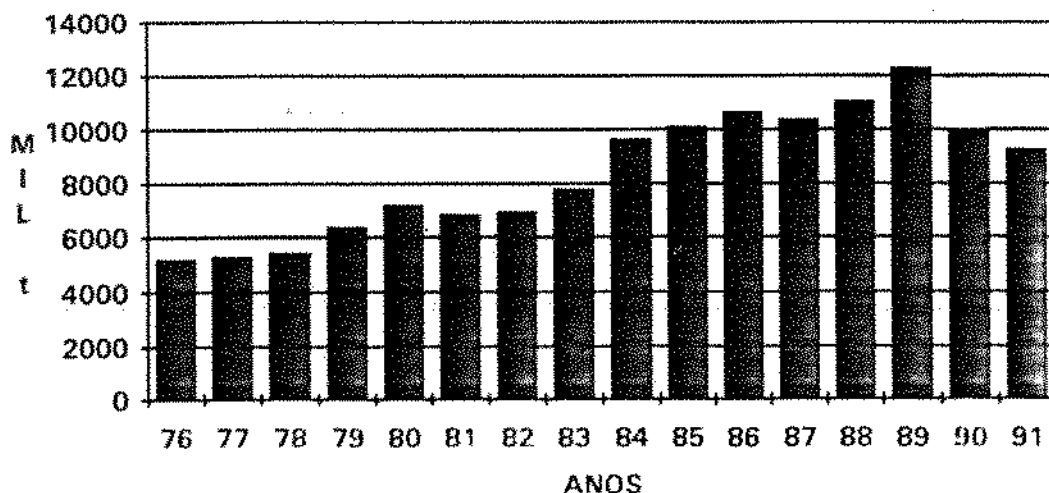


Figura 7 - Produção brasileira de carvão vegetal, em 10<sup>3</sup> t [5].

### **III.Sub-Produtos Líquidos e Gasosos da Pirólise do Carvão Mineral e da Lenha e suas Aplicações.**

#### **III.1.Sub-Produtos da Pirólise do Carvão Mineral.**

#### **III.2.Sub-Produtos da Pirólise da Lenha.**

### **III.Sub-Produtos Líquidos e Gasosos da Pirólise do Carvão Mineral e da Lenha e suas Aplicações**

Tem-se tratado de dois energéticos de larga utilização na indústria siderúrgica: o carvão mineral e a lenha. No capítulo anterior, foram mostrados os processos pirolíticos para a produção do coque metalúrgico e do carvão vegetal, os produtos de maior interesse. Porém, produtos líquidos e gasosos também são produzidos. No caso do carvão mineral eles são aproveitados de diversas formas e constam na lista dos energéticos, destacando-se: o gás de coqueria e o alcatrão. Em relação à lenha, existem possibilidades reais de aproveitamento dos produtos líquidos e gasosos, ainda não exploradas.

Pode-se afirmar, que a diferença entre o uso racional do carvão e a forma inadequada de utilização da lenha é devida à rápida evolução dos métodos de processamento do carvão, enquanto a lenha continua sendo processada por um sistema rudimentar e pouco eficiente. Por exemplo, os fornos do tipo "colméia" para pirólise do carvão não possibilitam a recuperação do alcatrão, por este motivo não são mais usados. As coquerias de última geração utilizam fornos de alta eficiência, nos quais as perdas são minimizadas. Os fornos de alvenaria utilizados na produção do carvão vegetal, também não possibilitam o aproveitamento dos condensáveis e são de uso generalizado nas carvoarias.

Nesse capítulo, serão abordadas essas duas realidades, os benefícios do aproveitamento integral das matérias-primas e o que pode ser feito para melhorar os rendimentos.

#### **III.1.Sub-Produtos da Pirólise do Carvão Mineral**

A figura 8 mostra valores médios dos sub-produtos obtidos através da pirólise do carvão mineral. Uma divisão em produto gasoso, o gás de coqueria, e líquido, o alcatrão, será feita. As siderúrgicas na sua maioria, são, além de produtoras de ferro e aço, indústrias químicas (ou melhor carboquímicas) [25].

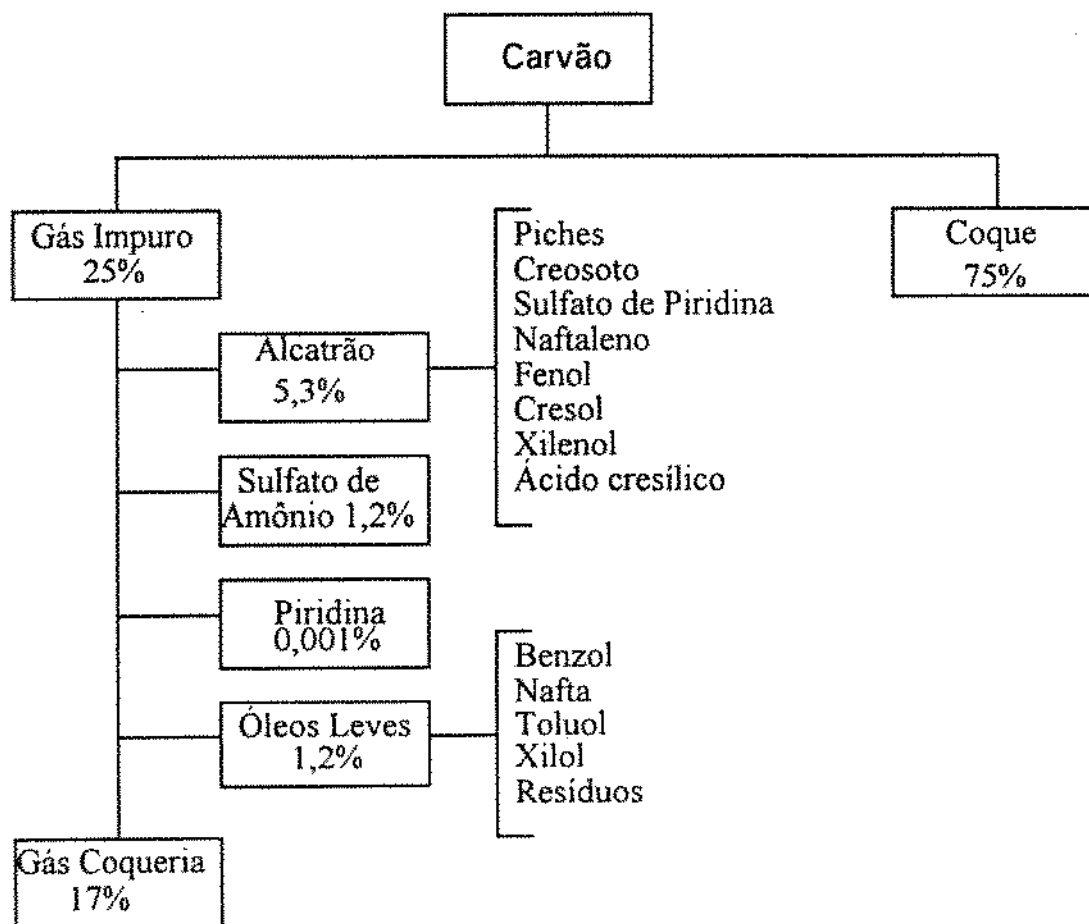


Figura 8 - Fluxograma dos principais produtos obtidos da pirólise do carvão e suas distribuições percentuais [25].



### a.O Gás de Coqueria

O carvão mineral recebido na siderúrgica é moído e separado em granulometria adequada e depois é enviado à coqueria. A coqueria é a instalação da siderúrgica, na qual o carvão é transformado em coque e, conseqüentemente, originando o gás de coqueria e o alcatrão. Como sub-produto, o gás de coqueria é utilizado na própria siderúrgica para geração de calor ou de eletricidade. Ele apresenta a composição média mostrada na tabela 4, dependendo do tipo de carvão coqueificado [25].

Tabela 4 - Composição média do gás de coqueria [25].

Componente	Faixa de Composição (%)
CO	5,8 - 6,8
CO <sub>2</sub>	1,5 - 2,2
CH <sub>4</sub>	27,2 - 29,2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,3 - 2,8
O <sub>2</sub>	0,0 - 0,4
H <sub>2</sub>	56,0 - 57,0
N <sub>2</sub>	1,0 - 4,6

Observa-se a predominância do hidrogênio e do metano; que o torna um combustível de grande valor. Para a sua utilização como tal, ele deve satisfazer as seguintes condições máximas [25]:

Alcatrão, poeira ou óleo	5 mg/Nm <sup>3</sup>
Ácido sulfídrico	6-8 mg/Nm <sup>3</sup>
Benzol	1-3g/Nm <sup>3</sup>
Amônia	20 mg/Nm <sup>3</sup>
Cianetos	1,5 g/Nm <sup>3</sup>

Os teores de alcatrão, poeiras e óleos devem ser reduzidos para evitar entupimentos nas tubulações de distribuição. O ácido sulfídrico se decompõe em vapores ácidos e ataca as partes metálicas dos dutos e queimadores. A amônia e o cianeto atacam o cobre e o latão dos instrumentos de medida e dos queimadores. Para evitar esses problemas a qualidade do gás deve ser mantida a mais regular possível. O poder calorífico do gás de coqueria é da ordem de 4.200 a 4.500 kcal/Nm<sup>3</sup> [24,25].

A produção brasileira de gás de coqueria foi de 3.393.000.000 m<sup>3</sup>, em 1991, sendo que 7% foi usado para gerar energia elétrica e o restante foi consumido para queima e geração de calor de processo [24]

#### **b.O Alcatrão de Carvão Mineral**

Dentro da planta de carboquímicos, na siderúrgica, o alcatrão é submetido ao fracionamento, sendo retirado uma grande quantidade de produtos químicos. Esses produtos vendidos no mercado contribuem para aumentar o faturamento da indústria. No Brasil, apenas a CST não possui uma planta de carboquímicos; ela o vende a terceiros para processamento posterior

O alcatrão processado é computado como de uso não energético e representa a metade dos volumes produzidos, a outra parte é queimada em substituição ao óleo combustível. O preço do alcatrão para venda a terceiros é fixado em relação ao óleo combustível, por ser seu substituto quando queimado na siderúrgica. O poder calorífico do alcatrão de carvão mineral está em torno de 9.000 kcal/kg, enquanto que o do óleo combustível é de 10.000 kcal/kg; isto faz com que o preço por tonelada de alcatrão seja inferior ao do óleo combustível [24].

Em 1991, a produção brasileira de alcatrão chegou a 328.000 t, sendo que 47% teve uso energético nas siderúrgicas com 11% sendo utilizado para gerar energia elétrica; 42% teve uso não energético, ou seja, foi refinado para produção de insumos [24]. A geração de energia elétrica com alcatrão ou gás de coqueria representou, em 1991, cerca de 13% do consumo total do setor siderúrgico, que foi de 12,5 milhões de MWh. A eletricidade é utilizada na siderurgia, principalmente em fornos elétricos para a fusão de sucata e produção de aços especiais [20].

A planta de carboquímicos é composta pela usina de amônia, usina de óleo leve e a usina de alcatrão. A amônia é tida como um produto extraído do gás de coqueria, sendo portanto um produto gasoso. Do alcatrão bruto são obtidos os demais produtos, listados na figura 9.

Uma grande variedade de produtos carboquímicos são fornecidos pelas siderúrgicas ao mercado. Em termos de quantidade, o piche é o mais significativo. Ele é a fração residual da destilação e é constituído por uma mistura de compostos de alto peso molecular. É empregado na impermeabilização, produção de refratários e produção de eletrodos para fornos elétricos. Essa última aplicação é a mais importante (os dados de 1991 indicam o consumo de 16.000 t de eletrodos na siderurgia), cosiste na mistura do piche de alcatrão de carvão mineral com o coque de petróleo, submetida a sucessivos tratamentos térmicos [20].

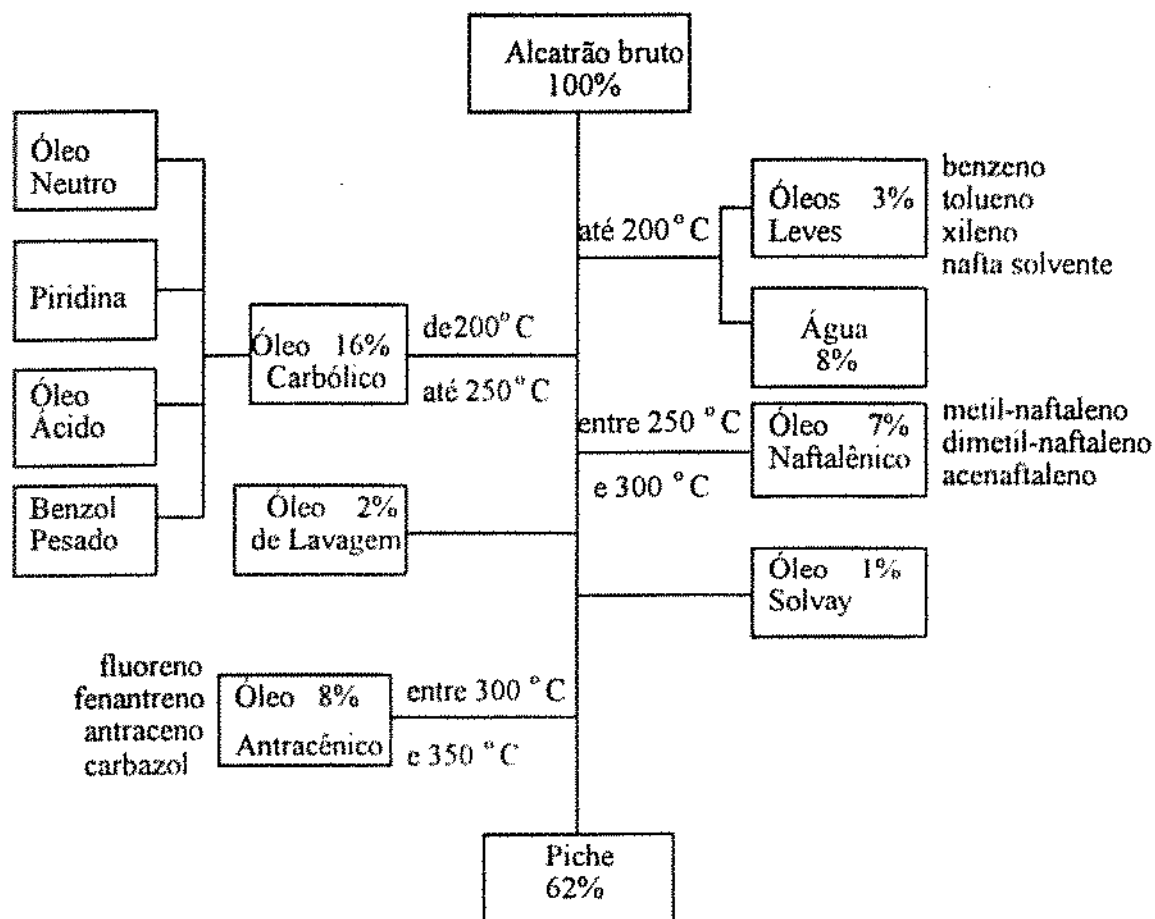


Figura 9 - Fluxograma dos produtos da destilação do alcatrão, com faixas de temperatura e rendimentos médios [25].

### III.2.Sub-Produtos da Pirólise da Lenha

Igualmente ao carvão mineral, a lenha pode fornecer grande variedade de produtos químicos e energéticos, aumentando o rendimento da biomassa pirolizada. Os produtos líquidos recuperados durante a pirólise da madeira já foram usados em escala comercial, quando o carvão vegetal ainda era o principal agente redutor para o minério de ferro, nos países europeus. Com o abandono total do uso do carvão vegetal para fins metalúrgicos, nesses países, sendo seu lugar ocupado pelo carvão mineral e com o advento da indústria petroquímica, desapareceu o interesse no desenvolvimento e na pesquisa dos produtos pirolíticos da madeira [27].

A utilização da lenha e do carvão vegetal ainda é significativa no mundo. Os países pobres têm na biomassa sua principal fonte de energia, sendo a siderurgia brasileira a carvão vegetal um exemplo claro, destacando-se também o uso doméstico. Com as crises energéticas mundiais o interesse está voltando para as potencialidades da biomassa [16].

Quando ocorre a condensação dos vapores emanados da pirólise da madeira, obtém-se o liquor pirolenhoso. Trata-se de um líquido de coloração castanho escuro e de composição muito complexa. São diversos os compostos orgânicos e de variado peso molecular, misturados em grande quantidade de água. A água é originária da umidade da madeira ou é formada durante o processo de degradação térmica dos seus constituintes [33,34].

O liquor pirolenhoso é uma mistura heterogênea e muito instável. Ele é separado por decantação, dividindo-se em duas frações distintas, devido à insolubilidade de grande parte dos seus componentes orgânicos. A fração superior é aquosa e de pH ácido, a qual recebe o nome de ácido pirolenhoso e a fração mais densa é o alcatrão [34].

O ácido pirolenhoso é uma mistura de vários ácidos orgânicos com uma série de outros constituintes solubilizados em água. Inúmeros compostos do ácido pirolenhoso ainda

não foram catalogados, no entanto, os ácidos fórmico e acético, os álcoois metílico e alílico, a acetona e o metil acetato são os mais abundantes [34].

De modo similar ao ácido pirolenhoso, o alcatrão é complexo e grande parte dos seus constituintes ainda são desconhecidos. Ele é comumente subdividido em três frações, de acordo com a faixa de destilação. Uma fração chamada óleos leves, que destila até 140°C, outra denominada de óleos pesados, na faixa de 140°C a 200°C e o piche, que é a fração residual. O piche é um material de difícil análise por ter na sua constituição grande variedade de compostos orgânicos de cadeia complexa [34]. A análise do liquor pirolenhoso é conhecida desde de o início do século: trata-se da identificação laboratorial com o auxílio de técnicas cromatográficas e espectrométricas.

A utilização de equipamentos de recuperação como aqueles esquematizados nas figuras 5 e 6, possibilita a recirculação dos gases não condensáveis como fonte de calor, por exemplo, na pré-secagem da madeira, além da recuperação do alcatrão. Os gases não condensáveis constituídos principalmente por CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e hidrocarbonetos (vide tabela 3), têm poder calorífico médio de 1.531 kcal/Nm<sup>3</sup> e peso específico de 1,78 kg/Nm<sup>3</sup>. O alcatrão decantado do liquor pirolenhoso também pode ser queimado diretamente em substituição ao óleo combustível, sem necessidade de modificações nos equipamentos. Seu calor específico é de 6.000 kcal/kg, que corresponde a cerca de 60% do poder calorífico do óleo combustível, isto devido à forte presença do oxigênio na formação de seus constituintes [23,35,36].

Foi desenvolvido pela ACESITA, Cia. Aços Especiais Itabira S.A., a maior siderúrgica a carvão vegetal do país, uma planta para o processamento integral da madeira. A figura 10 apresenta o fluxograma dos possíveis produtos obtidos do processamento da madeira, com a recuperação do alcatrão com o seu fracionamento e o aproveitamento dos gases quentes no processo. Essa planta funciona apenas em caráter experimental, produzindo carvão e alcatrão. Pesquisas laboratoriais propondo rotas químicas para isolar vários compostos do alcatrão de valor comercial já são disponíveis [31,33].

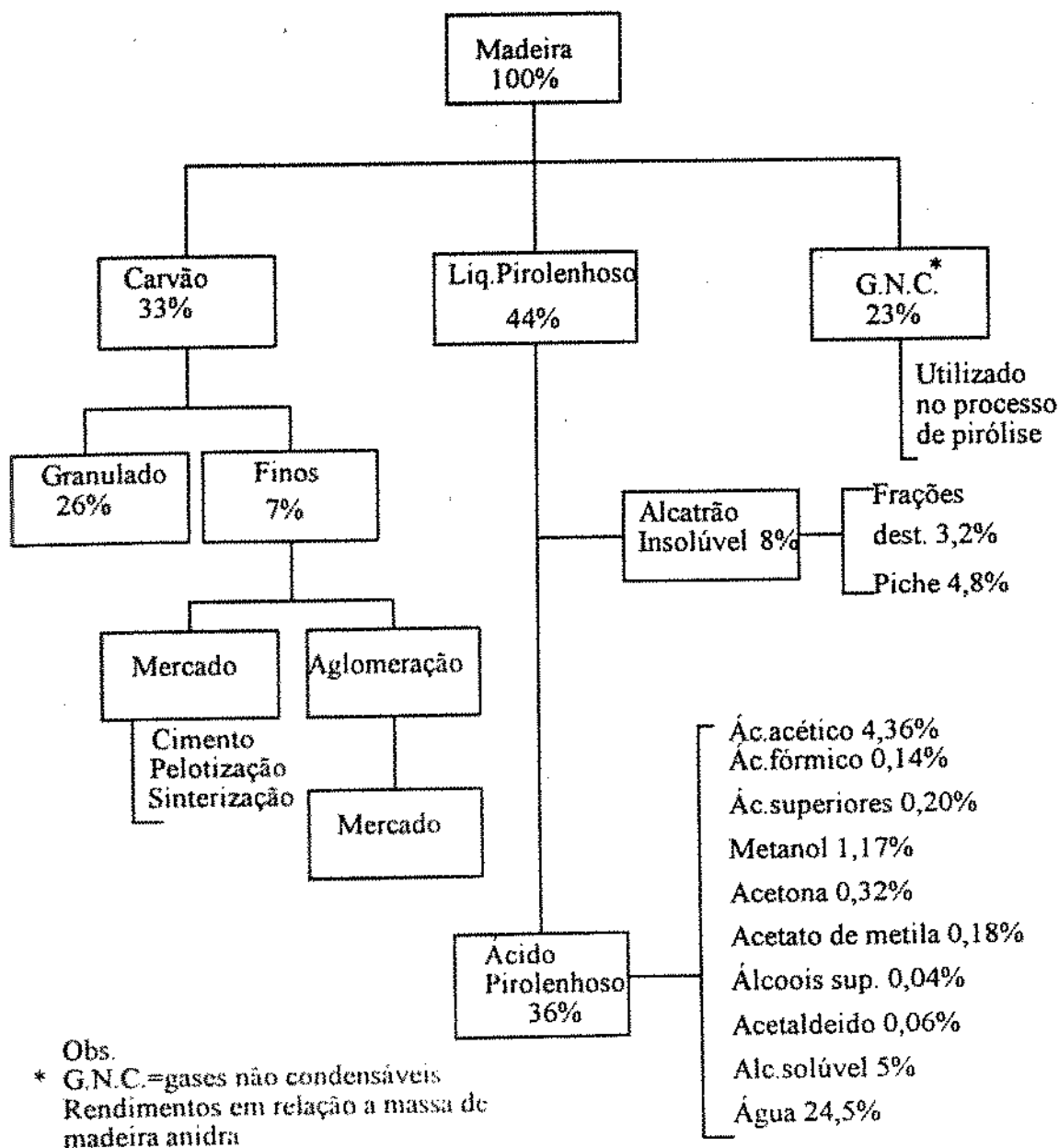


Figura 10 - Produtos obtidos na carbonização da madeira [31].

## **IV.Processamento do Alcatrão de Eucalipto: Parte Experimental.**

### **IV.1.A Matéria-Prima**

### **IV.2.Construção do Destilador/Polimerizador**

### **IV.3.Preparação das Amostras de Piches**

### **IV.4.Caracterização das Amostras de Piches**



#### **IV.Processamento do Alcatrão de Eucalipto: Parte Experimental.**

A parte experimental do trabalho foi desenvolvida no Laboratório de Combustíveis Alternativos (LCA), do Departamento de Física Aplicada da UNICAMP. O objetivo foi fracionar alcatrão de madeira para a obtenção de piches, utilizados na produção de eletrodos para a siderurgia; outras frações oleosas também foram produzidas durante o processamento, mas não foram analisadas.

Os estudos com piches no LCA iniciaram-se devido a necessidade de se desenvolver um ligante rico em carbono para preparar eletrodos grafiticos. Os protótipos de eletrodos foram produzidos com piches de variadas características. Os experimentos preliminares consistiram em processar o alcatrão de eucalipto em vidrarias. Uma série de testes foram realizados simulando diversas condições de processo, sendo que o fator limitante era o pequeno volume de material produzido. Baseado nessas experiências e com vistas a outras aplicações para os piches pensou-se no desenvolvimento de um equipamento em maior escala [37].

Assim, um equipamento foi projetado e construído, sendo denominado: "destilador/polimerizador de bancada". Nele prepararam-se as amostras de piche, que foram caracterizadas em seguida, de acordo com as normas existentes para os piches de carvão mineral [38].

A seguir são descritos os procedimentos realizados, desde a escolha da matéria-prima até a caracterização dos produtos.

##### **IV.1.A Matéria-Prima**

Foi processado o alcatrão insolúvel originário da carbonização de lenha de eucalipto, proveniente da planta piloto pertencente a ACESITA Energética S.A., na cidade de Turmalina, MG. Essa planta foi concebida para trabalhar de forma contínua, ela tem

capacidade de processar entre 45-50 t/dia de lenha seca, produzindo até 15 t/dia de carvão, recuperando o alcatrão, além de permitir a utilização dos gases não condensáveis no processo. É um forno do tipo retorta, construído em aço, com fonte de calor externa. Sua alimentação é feita na parte superior com a madeira cortada em toletes de 30 cm de comprimento [31].

O alcatrão insolúvel utilizado no experimento foi obtido da decantação do liquor pirolenhoso. Ele possui as seguintes características: teor de umidade 15%, densidade 1,163 g/cm<sup>3</sup>, poder calorífico 5.100 kcal/kg e viscosidade de 31,5 SSF, segundo dados fornecidos pelo produtor. Foram utilizados 100 litros desse material.

#### **IV.2. Construção do Destilador/Polimerizador**

Como ponto de partida, os primeiros piches foram preparados em vidrarias de laboratório. A montagem consistiu de uma manta aquecedora, com reostato para controle do aquecimento e um balão de 500 ml com tomada de temperatura e saída para os destilados. Os vapores emanados passaram por um condensador refrigerado a água e foram coletados em um quitassato, no qual se fez vácuo.

Partindo-se das deficiências do sistema descrito acima, procedeu-se a construção do equipamento que permitisse processar quantidades maiores, o controle mais preciso do aquecimento e a introdução de agitador, visando otimizar as condições de destilação do alcatrão.

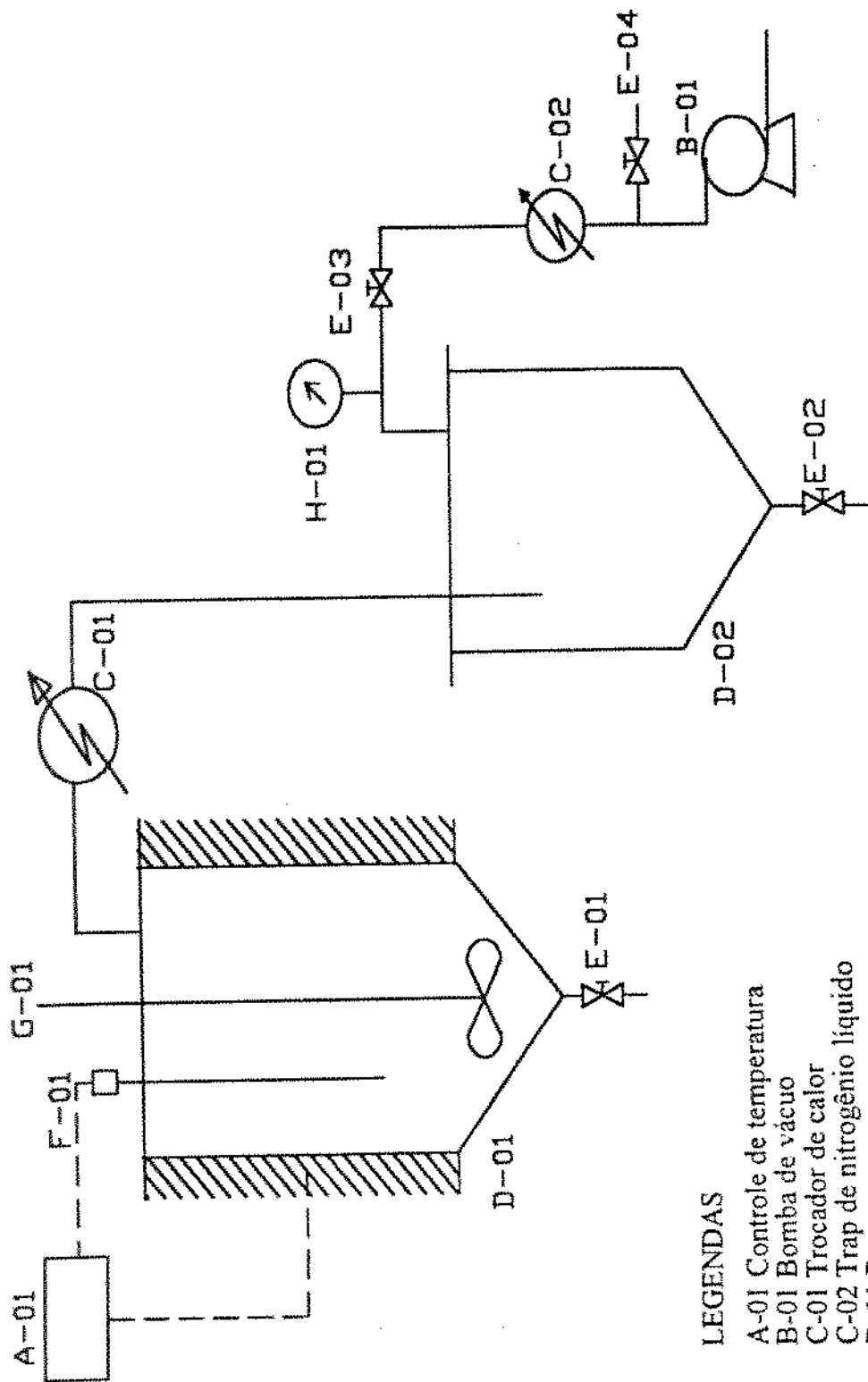
Inicialmente, foi definido o "lay out" do equipamento e o desenho dos componentes. A usinagem das peças foi executada pela oficina mecânica e as soldas, no Laboratório de Vácuo, ambos no Instituto de Física da UNICAMP, os demais componentes foram adquiridos de diversos fornecedores.

Um esquema do destilador/polimerizador é mostrado na figura 11. Ele é constituído por um reator (D-01) em aço inox-304, com 200 mm de diâmetro interno e 400 mm de

altura, provido de fundo cônico para facilitar a descarga do material. Externamente, um forno do tipo "coleira" o circunda e fornece o calor necessário ao processo. Esse forno é composto por duas resistências iguais de  $25 \Omega$  que podem ser ligadas em série ou em paralelo e permitem o uso de 110 ou 220 V. A potência menor é de 0,3 kW para 110 V e configuração em série, enquanto que a potência máxima atinge 4,0 kW em 220 V com resistências em paralelo. O forno está ligado a uma unidade de potência e a um controlador de temperatura micro-processado (A-01). Em D-01, são ligados também um agitador interno (G-01) e um termopar (F-01), ambos pela flange que serve de tampa ao reator.

O coletor de destilados (D-02), também construído em aço inox 304, tem 200 mm de diâmetro interno e 200 mm de altura. Ele possui saída para a bomba de vácuo (B-01) e comunica-se com o reator por meio de um trocador de calor (C-01). O controlador de temperatura (A-01) permite especificar a taxa de aquecimento; sua programação é feita com a introdução da temperatura final e o tempo desejado para alcançá-la. É possível executar até 16 segmentos entre rampas e patamares, com o controlador. Antes de processar o alcatrão, usou-se uma carga de óleo mineral para calibrar os parâmetros de controle, a banda proporcional (Pb), o tempo derivativo (td) e o tempo integral (ti). O método das "tentativas e erros" mostrou-se inadequado então foi usado o "Método de Ziegler-Nichols"[39,40,41].

O equipamento foi construído num rack padrão de 19 polegadas, com todas as peças em aço inox, inclusive tubos, válvulas e conexões, para resistir à corrosividade do alcatrão. Não apenas alcatrão de madeira pode ser processado nesse equipamento, mas também outros materiais, por exemplo; o alcatrão de carvão mineral.



**LEGENDAS**

- A-01 Controle de temperatura
- B-01 Bomba de vácuo
- C-01 Trocador de calor
- C-02 Trap de nitrogênio líquido
- D-01 Reator
- D-02 Coletor de destilados
- E-01, E-02, E-03, E-04 Válvulas
- F-01 Termopar
- G-01 Agitador
- H-01 Vacuômetro

Figura 11 - Esquema do Destilador/Polimerizador.

### IV.3.Preparação das Amostras dos Piches

Bateladas de aproximadamente 6 kg do alcatrão foram processadas. Três parâmetros de processo foram estudados: a temperatura final de processamento, a taxa média de aquecimento e a pressão. Em cada teste os rendimentos em destilados e piche foram registrados.

As temperaturas finais foram 250°C e 270°C. As experiências anteriores, em vidraria, mostraram o limite de 270°C, a partir do qual o piche se decompõe. A temperatura foi sempre medida no interior do líquido. A descarga do reator foi feita sempre à quente e pressão ambiente, com o piche ainda líquido, para facilitar a operação [42,43,44].

As taxas de aquecimento utilizadas ficaram na faixa de 2 a 5°C/minuto; o limite superior possibilitou um tempo de residência curto, cerca de uma hora.

A redução da pressão ajudou na expulsão de constituintes voláteis e no aumento do peso molecular médio dos piches obtidos. Como o alcatrão possui na sua constituição cerca de 15% de umidade, a metodologia usada foi manter o sistema à pressão ambiente até por volta dos 100°C, esvaziar o coletor dos destilados, fechar o sistema e proceder à redução da pressão, mantida perto de 500 mm de Hg.

Prepararam-se dez amostras de piches, variando-se as condições de processo, segundo descrito na tabela 5. As amostras P-01, P-02, P-04 e P-07 não constam porque seus processamentos foram interrompidas em estágios indesejados, tais como: vazamento na haste de agitação, alteração da pressão do sistema, entupimento de tubos e falta de energia elétrica durante o ensaio.

Em todos os experimentos o volume de material processado variou, devido a expulsão dos voláteis. A pressão e temperatura de cada experimento foram lidas diretamente na instrumentação, não necessitando de correções.

Tabela 5 - Condições de processo para obtenção de amostras.

<b>Amostras</b>	<b>Temperatura final (°C)</b>	<b>Taxa de aquecimento (°C/min.)</b>	<b>Pressão (mm Hg)</b>
P - 03	250	5	ambiente
P - 05	250	2	ambiente
P - 06	250	5	500
P - 08	270	2	ambiente
P - 09	270	2	ambiente
P - 10	270	3	ambiente
P - 11	270	2	500
P - 12	270	2	380
P - 13	270	2	380
P - 14	270	2	250

Os primeiros testes foram na temperatura de 250°C e os demais a 270°C, que corresponde a uma temperatura "crítica" para o material. Segundo constatado em testes prévios de vidraria, o piche sofre decomposição em temperaturas superiores, porém isto não descarta a possibilidade de testes a temperaturas mais altas, utilizando-se da boa homogeneização conseguida no polimerizador. Utilizaram-se taxas de aquecimento de 5, 3 e 2°C/minuto. A taxa de 5°C/minuto mostrou-se muito "brusca", a quantidade de material volatilizado foi elevada e a sua condensação total exigiu aumento na eficiência do sistema de resfriamento, sendo que a de 2°C/minuto foi a mais adequada. Foram utilizadas pressões de 500, 380, 250 e a pressão ambiente ( em Campinas é em média 725 mm Hg).

As amostras P-08 e P-09 apresentaram as mesmas condições, mas a P-08 não foi descarregada líquida e solidificou dentro do reator; tentou-se um reaquecimento para descarregá-la, sem sucesso. Finalmente, optou-se por não descartá-la e mesmo estando craqueada suas propriedades foram igualmente medidas. Semelhantemente, ocorreu com P-12 e P-13, ambas foram obtidas nas mesmas condições . Para P-12, assim como para as demais amostras obtidas à pressão reduzida, a redução da pressão aconteceu após a retirada da umidade do alcatrão, por volta de 100°C. P-13 teve dois processamentos distintos, primeiramente, foi desidratada à pressão ambiente e após resfriamento, começou-se novamente da temperatura ambiente e com pressão reduzida desde de o início até o fim do processo.

Do conjunto de amostras obtidas, pode-se fazer agrupamentos daquelas que tiveram apenas uma das condições de processo variando, esses grupos são listados na tabela 6. Posteriormente, serão comparadas as propriedades medidas com as variáveis de processo em cada grupo de amostras.

Tabela 6 - Agrupamento das amostras em relação as variáveis de processo.

<b>Grupo No.</b>	<b>Grupo de Amostras</b>	<b>Parâmetro Variado</b>
1	P-03, P-05	Taxa de Aquecimento
2	P-03, P-06	Pressão
3	P-08, P-09	Nenhum ( P-08 sofreu reaquecimento)
4	P-05, P-09	Temperatura
5	P-09, P10	Taxa de aquecimento
6	P-09, P-11, P-12, P-14	Pressão
7	P-12, P-13	Nenhum (P-13 sofreu desidratação prévia)



Na tabela 7, apresenta-se as massas iniciais e o que foi obtido em piche residual e destilados, além das perdas. Os rendimentos foram calculados em relação a massa de alcatrão utilizada em cada teste. Bateladas entre 6 e 9 kg foram processadas, com bom desempenho do equipamento. As perdas foram decorrentes do transbordamento na descarga do piche ainda quente. Os destilados foram estocados em frascos de vidro escuro e separados em duas frações, a aquosa retirada em 100°C e outra livre de água, retirada no final do processo. O piche foi armazenado em galões metálicos fechados. A análise dos valores percentuais indicaram um rendimento médio em piche de 60%, considerando-se que as perdas foram basicamente piche que vazou durante a descarga e 40%, aproximadamente, em destilados, água e óleos leves.

Tabela 7 - Massas de alcatrão e rendimentos mássico e percentual para cada teste.

Amostras	Massa de alcatrão (kg)	Massa de piche (kg) e (%)	Massa de destilados (kg) e (%)	Perdas de massa (kg) e (%)
P- 03	6,0	3,2 53	1,6 26	1,2 21
P - 05	6,0	3,7 62	2,2 37	0,1 1
P - 06	6,4	3,6 57	2,0 31	0,7 12
P - 08	6,9	3,3 48	3,4 49	0,2 3
P - 09	8,6	3,5 40	3,8 45	1,3 15
P - 10	8,9	3,6 40	3,4 38	1,9 22
P - 11	8,7	3,8 44	3,8 43	1,1 13
P - 12	7,7	3,6 47	3,5 45	0,6 8
P - 13	7,0	3,7 53	3,1 44	0,1 3
P - 14	5,9	3,4 59	2,3 40	0,1 1

#### **IV.4.Caracterização das Amostras de Piches**

As dez amostras de piche foram caracterizadas de acordo com normas utilizadas para piches de origem mineral, de carvão mineral e de petróleo. As propriedades físico-químicas medidas, seguindo as normas, englobam: ponto de amolecimento, densidade, conteúdo de cinzas, carbono Conradson, poder calorífico, insolúveis em quinolina, tolueno e acetona e análise elementar (C,H,N,O), estão descritas a seguir.

##### **a.Ponto de Amolecimento (PA)**

O ponto de amolecimento para piches é como o ponto de fusão para as substâncias puras: trata-se da temperatura na qual a mistura de compostos que o constitui amolece e flui. Existem vários métodos padronizados, nesse trabalho foi utilizado o "Método do Anel e Bola" [45].

Uma esfera de aço pressiona a amostra que está fixada sobre um anel encaixado numa estrutura fixa; o conjunto todo fica submerso em um banho de glicerina. O aquecimento é feito a uma taxa de 5°C/minuto, com um bico de Bunsen. Quando a amostra escoar e atinge a base metálica da estrutura de sustentação, a uma distância de 25,4 mm, a temperatura do banho nesse momento é definida como a temperatura de PA da amostra em questão [45].

Em se tratando de uma mistura de inúmeros compostos químicos, o piche apresenta uma faixa de fusão; registra-se apenas essa temperatura padronizada a fim de facilitar a medição.

Para a produção de eletrodo, os piches aglomerantes têm PA em torno de 110°C; enquanto que piches com PA mais baixo, na faixa dos 80°C, são usados para impregnação com a finalidade de reduzir sua porosidade. Na impregnação o piche deve ser capaz de penetrar pelos poros, sob efeito de elevação da temperatura e pressão [10,46].

Para os eletrodos contínuos (Söderberg), que necessariamente trabalham em condições de altas temperaturas (~ 1100°C) devido a necessidade de fundir e reduzir a alumina, piches com PA superiores a 110°C são preferíveis para reduzir a emissão de poluentes [10,46].

#### **b.Densidade**

A densidade é um número adimensional, medido em relação à água numa dada temperatura. Também existem vários métodos padronizados e o utilizado nesse trabalho é o "Metodo do Deslocamento" [47].

Uma amostra representativa do piche é pesada em balança analítica, primeiramente no ar, fixada por uma haste e depois pesada submersa em água destilada a 25°C. A razão entre as massas medidas da amostra no ar e na água é a densidade da amostra [47].

#### **c.Conteúdo de Cinzas**

As cinzas constituem a parte inorgânica da amostra. Queima-se uma porção representativa em cadinho de porcelana por duas horas a 900°C; repete-se esse procedimento até peso constante. Os resíduos são as cinzas, expressos como uma fração da amostra total [48].

Como são contaminantes, teores reduzidos de cinzas são desejáveis.

#### **d.Carbono Conradson**

Esse teste mede a fração coqueificável da amostra. Um sistema de três cadinhos fechados simula um ambiente deficiente em oxigênio, onde se processa o aquecimento da

amostra. Após alguns minutos, esfria-se o conjunto. A massa remanescente indica a porcentagem de carbono não volátil da amostra [49].

O resíduo do piche é a fração que fica retida no eletrodo após os sucessivos tratamentos térmicos; busca-se a elevação do teor carbono fixo dos piches para a fabricação de eletrodos [10,46].

#### **e. Insolúveis em Quinolina (IQ)**

Nesse teste utiliza-se um cadinho de porcelana com fundo poroso para a filtração. Uma amostra de 0,5 g é previamente digerida em um béquer com 25 ml de quinolina grau analítico por 20 minutos a 75°C, enquanto isso aquece-se um outro frasco com quinolina para lavagem. O cadinho é montado em um quitassato ligado a uma bomba de vácuo; a amostra é adicionada lentamente. Lava-se várias vezes com a quinolina, tolueno e acetona, nesta ordem. Finalmente, o cadinho com os IQ's são levados a uma estufa para secagem a 100°C. Pesa-se o cadinho; a porcentagem de IQ será a massa retida dividida pela massa da amostra vezes 100% [50].

Os IQ's são constituídos de partículas de coque arrastadas, insolúveis primários e a mesofase. A mesofase tem características de cristal líquido e é produzida dentro do piche durante a sua polimerização. A sua produção está relacionada com as condições de processo e a sua presença no piche o torna um material anisotrópico. Nos piches para eletrodo, é desejável baixos teores de IQ. Na produção de fibras de carbono a partir de mesofase, esta fração deve ser maximizada [10,46].

#### **f. Insolúveis em Tolueno (IT)**

Uma amostra de aproximadamente 1 g é pesada e colocada em um béquer, em seguida, acrescenta-se 60 ml de tolueno grau analítico e leva-se à estufa a 95°C por 25

minutos, para digestão da amostra. Um cadinho de alundum é umidecido com tolueno e a amostra transferida. O cadinho é adaptado num extrator com 100 ml de tolueno para lavagem, sobre uma placa de aquecimento por 18 h. Após esse tempo, o cadinho com o resíduo é secado em estufa a  $105 \pm 5^\circ\text{C}$ . O resíduo seco são os IT's, que divididos pela massa da amostra vezes 100%, dá a porcentagem de IT no piche [51].

Os IT's num piche, é a fração responsável pelo poder ligante do material. A norma seguida nesse teste é originariamente com benzeno; porém optou-se por usar o tolueno devido ao seu menor grau de toxidez [10,46].

#### **g. Insolúveis em Acetona (IA)**

Uma amostra de piche com cerca de 1 g é acondicionada num papel de filtro e colocada no extrator com acetona grau analítico; a lavagem se processa por 5 h. A massa remanescente é secada em estufa e constitui os IA's [52].

Nesse teste é medido o grau de polimerização da amostra. Esta propriedade geralmente não é medida para os piches comerciais, mas o seu conhecimento proporciona uma boa medida dos compostos pesados do piche.

#### **h. Poder Calorífico Superior (PCS)**

Essa propriedade foi medida em equipamento construído no LCA. Uma amostra de aproximadamente 1 grama é queimada numa bomba calorimétrica em atmosfera de oxigênio. Um registrador acoplado num termopar submerso em água, registra a variação de temperatura provocada pela queima. Através do gráfico é obtido o poder calorífico da amostra em kcal/kg [53].

A análise de PCS indica o calor liberado por unidade de massa da amostra, caso o piche vá ser queimado como fonte de energia em uma caldeira, por exemplo, é necessário o conhecimento dessa medida.

#### **i. Análise Elementar (AE)**

A AE foi realizada em um analisador PERKIN ELMER 2400; os constituintes elementares de uma amostra representativa são identificados. O equipamento detecta os elementos Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio, sendo o Oxigênio calculado por diferença.

#### **j. Resultados Obtidos da Caracterização**

Dois tipos de análises podem ser feitas: uma relacionando as propriedades dos piches de alcatrão de carvão mineral com as dos piches de alcatrão de madeira, outra relacionando as variáveis de processo com as propriedades das amostras de piche de alcatrão de madeira.

As dez amostras de piche foram submetidas a caracterização e medidas as propriedades físico-químicas descritas. As análises foram sempre feitas, pelo menos, em triplicatas. Na tabela 8 são mostradas algumas propriedades de piches comerciais de dois produtores, para efeito de comparações com as amostras de piches de alcatrão de madeira, listadas na tabela 9. Os desvios mostrados na tabela 8 são decorrentes da variedade das remessas e não pela diferença de medidas das propriedades de uma mesma amostra.

Para se proceder a comparação das variáveis de processo com as propriedades das amostras, serão usadas as tabelas 6 e 8. As amostras do grupo 1 tiveram variação na taxa de aquecimento, para P-05, obtida com a taxa de 2°C/minuto, o P.A., o carbono Conradson e o I.T. são maiores, em relação a P-03, obtida a 5°C/minuto. No grupo 5, também varia-se apenas a taxa de aquecimento, o P.A. e o carbono Conradson são maiores para P-09, obtida com taxa menor, mas o I.T. é ligeiramente inferior. Também, o I.A. é significativamente alto

para P-09, indicando um alto grau de polimerização. Taxa de aquecimento menor proporciona maior tempo de residência, elevando o P.A. e o carbono Conradson, características adequadas para a produção de eletrodos.

As amostras do grupo 2 e do grupo 6 tiveram variação na pressão. No grupo 2, a redução da pressão refletiu no aumento do P.A., carbono Conradson e do I.T.. No grupo 6, o P.A. e o carbono Conradson não apresentaram essa variação linear. A pressão de obtenção de P-09 > P-11 > P-12 > P-14. Para o P.A. verifica-se a seguinte ordem: P-09 > P-12 > P-11 > P-14 e para o carbono Conradson foi: P-12 > P-11 > P-09 > P-14, com variação de 7% entre o maior e o menor valor, já a variação de P.A. é de 30%. O I.T. aumentou com o abaixamento da pressão. Esperava-se, também, o aumento de P.A. e do carbono Conradson com a redução da pressão, devido ao maior arraste de voláteis, mas isto não aconteceu. A conclusão que se pode tirar nesse caso é que houve arraste de materiais importantes para a polimerização (monômeros).

A influência da temperatura é observada no grupo 4, a sua elevação possibilitou obter piche com P.A., carbono Conradson, I.T. e I.A. mais elevados. Pensando-se em novas condições de processo, o aumento de temperatura pode ser uma importante medida a fim de melhorar as características do piche para eletrodos ou para aquelas outras aplicações já descritas. A utilização de patamares de aquecimento poderá ser um procedimento importante na modificação das propriedades dos piches.

No grupo 3, ambas obtidas nas mesmas condições, porém P-08 sofreu reaquecimento, não é possível quantificá-lo. O seu efeito na amostra foi provocar um grande aumento do carbono Conradson, I.T., I.A. e na C/H, em relação a P-09.

No grupo 7, ambas também foram obtidas nas mesmas condições, mas P-13 sofreu desidratação prévia. Esse procedimento não mostrou diferença significativa nas propriedades, exceto no I.Q., que para a amostra desidratada foi o dobro da outra.



Tabela 8 - Características de piches para eletrodos [54,55].

Propriedades	Piche-85 USIMINAS	Piche-110 USIMINAS	Piche-55 AÇOMINAS	Piche-110 AÇOMINAS
P.A. (°C)	89±3	109±5	55±5	110±5
Densidade a 25°C	1,2-1,3	> 1,3	1,28-1,30	> 1,30
Cinzas (%)	< 0,30	< 0,30	< 0,3	< 0,25
C. Conradson (%)	> 42	> 50	-	-
I.Q. (%)	2-10	5-15	-	5-20
I.T. (%)	25±5	25-40	< 31	25-40



Comparando-se os piches comerciais (derivados de carvão mineral) da tabela 8, com as amostras de piches de madeira da tabela 9 é possível obter algumas informações sobre as suas viabilidades.

Os P.A.'s obtidos são comparáveis àqueles dos piches comerciais e muito provavelmente, valores mais elevados poderão ser conseguidos com patamares de aquecimento durante o processo. O piche 110 é o mais usado, porém existe a tendência de se usar piches com P.A.'s mais elevados afim de diminuir as emissões de voláteis durante os tratamentos térmicos a que são submetidos. A USIMINAS usa o método Mettler (ASTM D 3104-82), que produz resultados compatíveis com o método 'Anel e Bola' [54].

A densidade é igualmente comparável. Para ambos os materiais ela esta na faixa de 1,2-1,3.

Os piches minerais têm teores de cinzas menores que 0,3%. Para os piches de madeira as cinzas são inferiores a 0,15%; é de se esperar tal diferença em se tratando de materiais de distintas procedências.

O carbono fixo, medido pelo teste carbono Conradson, é para os piches minerais sempre superior a 50%. Para os piches de madeira todos os números encontrados foram inferiores a esse, com excessão da amostra P-08, que está em 60%. Esta característica deverá ser melhorada para os piches de madeira.

Os I.Q.'s para os piches de madeira são sempre inferiores a 1%, enquanto nos piches minerais são sempre superiores a 2%. I.Q.'s nos piches minerais são partículas de arraste, coque e carvões, que constituem os insolúveis primários, e a mesofase, que constitui os insolúveis secundários. Nos piches para eletrodo, tenta-se minimizar a formação de mesofase, ficando apenas os insolúveis primários. Esses, por sua vez apresentam a tendência de serem diminuídos nas novas coquerias em decorrência de modificação nos seus projetos. como por exemplo; barreiras que diminuem o arraste de partículas. Os I.Q.'s no piche de madeira é de natureza primária, visto que não formam mesofase.

Os I.T's são comparáveis entre os dois tipos de materiais. Nos piches minerais estão na faixa de 25 a 40% e nos piches vegetais analisados vão de 26 a 58%, com a média em torno de 30%. Essa é uma característica desejável, uma vez que os I.T.'s indicam o poder ligante dos piches.

A análise elementar dos piches de madeira mede os teores de C, H e N, o oxigênio é encontrado por diferença, supondo que esta diferença está bem próxima do valor real; o piche de madeira é um material muito oxigenado. Isto não acontece com os piches minerais, nos quais a percentagem de oxigênio fica no máximo em 4% contra os 20% em média do piche vegetal. O nitrogênio é mais abundante nos piches minerais, aproximadamente 1%, contra 0,6% do piche do vegetal. Diferença marcante é a inexistência de enxofre no piche vegetal, que não é mostrada aqui, mas é conhecida. Nos piches minerais chega a quase 1%. O enxofre é indesejável porque é um contaminante. Os piches minerais são mais ricos em carbono: chegam a 95%, contra os 70% do piche vegetal. Em hidrogênio são comparáveis, ficando ambos com 6 a 7%. Assim sendo a relação atômica C/H, que informa sobre a aromaticidade dos materiais é favorável aos piches minerais. Para eles, está em 1,7; para os piches vegetais ficou abaixo de 1,0 [10,44].

Os I.A.'s geralmente não são medidos para os piches minerais. Desta forma não é possível a comparação, mas como esta propriedade mede o grau de polimerização, será feita a comparação entre as amostras. P-08 apresentou o maior valor, 75,5%, como era esperado devido ao reaquecimento, que provocou a perda da plasticidade. Em seguida vem P-09, que apresenta o maior P.A. medido. As demais amostras também seguem uma relação com o P.A., não de forma linear, mas aceitável dentro dos erros experimentais.

Finalmente, o P.C.S., que não é mostrado para cada amostra porque apresentou grande semelhança, fato esperado em virtude da semelhança entre as A.E.'s. O valor médio encontrado é de  $(7.200 \pm 100)$  kcal/kg. Este valor é importante caso decida-se por queimar o piche.

## **V. Conclusões**

## Conclusões

Foi possível traçar um paralelo entre o processamento do carvão mineral e da lenha, na obtenção de insumos siderúrgicos. Por um lado, o carvão mineral coqueificável tem uso intenso na siderurgia mundial, possui plantas de pirólise de grande porte, tecnologicamente bem concebidas, trabalhando em regime permanente, proporcionando altos rendimentos em coque e integral aproveitamento dos voláteis produzidos durante o processo, sejam eles líquidos ou gasosos. Por outro lado, a pirólise da lenha para produção de carvão vegetal de uso siderúrgico, praticamente, só acontece em larga escala no Brasil, são empregados fornos pequenos em relação aqueles das coquearias, tecnologicamente obsoletos, trabalham em bateladas com baixíssimos rendimentos em carvão vegetal e sem o aproveitamento dos voláteis. São duas realidades bem distintas que chegam em um mesmo produto final, o aço.

Existem vários fatores que fazem a siderurgia brasileira a carvão vegetal prosseguir suas atividades até os dias atuais e ser responsável por 30% da produção nacional de aço e quase toda a produção de ferro-ligas. Em termos de qualidade, o carvão vegetal é superior ao coque de carvão mineral, possui cerca de 1,35 vezes menos cinzas e não tem enxofre. Isto o torna uma matéria-prima por excelência, sem contaminantes para as ligas finas e produz aço de ótima qualidade e desta forma, sempre terá mercado.

O Brasil, contrariamente aos outros países que dispõem de grande parque siderúrgico, não abandonou a sua siderurgia a carvão vegetal porque tem vastas áreas e grandes florestas naturais. Porém as florestas que outrora circundavam as usinas, hoje se encontram bem distanciadas, com excessão daquelas empresas que praticaram os reflorestamentos e têm garantia de, pelo menos, parte do que necessitam. Pode até parecer não ter sentido continuar utilizando as formas obsoletas de carbonização, mas quando a matéria-prima é barata e abundante, os investimentos no processo são muito baixos, ou seja, enquanto se tiver muita lenha os fornos podem ser ineficientes.

A opção pela implantação da siderurgia a carvão mineral no país teve suas componentes políticas, visto que a dependência brasileira de carvão mineral coqueificável é total. Entretanto, se pensarmos em volumes de produção, as plantas a coque são mais concentradas, com alta produtividade. Por exemplo, os altos-fornos a coque são maiores do que os altos-fornos a carvão vegetal, devido a maior resistência mecânica do primeiro.

A produção de carvão vegetal decresce gradativamente a cada ano, como mostrado na figura 7; porém a participação do carvão vegetal de reflorestamentos tem sido crescente. Tal cenário mostra que o consumo de matas naturais para produzir carvão está caindo. Trata-se de uma nova realidade. As matas naturais estão longes, encarecendo o carvão com o frete, ao passo que as plantações de eucaliptos são planejadas de forma que o transporte seja mínimo. Também os órgãos públicos de proteção ao meio-ambiente têm intensificado a fiscalização.

A importância da biomassa na matriz energética brasileira é muito grande, não somente da lenha e do carvão vegetal, mas outros produtos como a cana-de-açúcar, os resíduos agrofloretais, etc, e seus usos deverão continuar. As tecnologias de aproveitamento racional da matéria-prima existem e devem ser aplicadas. A parte experimental realizada vai nesse sentido. Analisamos um único sub-produto, o piche, dentre inúmeros que podem ser produzidos a partir do alcatrão de madeira, visando sua aplicação como ligante, com bons resultados. Outras aplicações provavelmente podem ter. A siderurgia a carvão vegetal, se acompanhar as inovações tecnológicas, poderá manter e ampliar sua participação na produção nacional de aços e ferro-ligas.

A parte experimental mostra uma possibilidade para a aplicação do piche de alcatrão de madeira, a sua utilização com ligante na fabricação de eletrodos, no entanto muitos outros derivados do alcatrão e do ácido pirolenhoso podem ser recuperados e transformados em produtos de grande valor.

O piche de madeira tem algumas características que devem ser melhoradas, por exemplo: o carbono Conradson e o teor de carbono devem ser aumentados, o teor de

oxigênio deve ser diminuído. Em linhas gerais, isto melhora o piche para o seu uso na fabricação de eletrodos e em outras aplicações. Isto poderá ser alcançado com o uso de patamares de aquecimento e outras mudanças no processo. Algumas vantagens do piche vegetal está na ausência de enxofre e nos baixíssimos teores de cinzas e I.Q.

Foi possível construir um equipamento versátil, que será de extrema valia para as futuras pesquisas do Laboratório de Combustíveis Alternativos no estudo de novos materiais, sejam eles de origem vegetal ou mineral. As potencialidades de variação de temperatura, taxas de aquecimentos e pressões são grandes.

Pensamos, que com incentivos na linha de pesquisas em materiais carbonosos o país poderar avançar muito no melhor aproveitamento de suas matérias-primas, descobrindo e aprimorando suas utilizações.

Nossa idéia é continuar estudando esses materiais e poder contribuir para o aumento do conhecimento na área.



## **VI. Referências Bibliográficas**

## VI.Referências Bibliográficas

1. Oliveira,A. Energia e Sociedade. *Ciência Hoje*, SBPC, Rio de Janeiro, RJ, 5 (29), 1987, p.30-8.
2. Bôa Nova,A.C. Capítulo II - Energia e modo de produção. In: *Energia e Classes Sociais no Brasil*. São Paulo, edições Loyola, 1985, p.43-79.
3. Mantoux,P. O Ferro e a Hulha. In: *A Revolução Industrial no Século XVIII*. São Paulo, Hucitec/UNESP, 1985, p.267-310.
4. \_\_\_\_\_, BP Statistical Review of World Energy, England, British Petroleum Company, June 1991, 37p.
5. \_\_\_\_\_, Balanço Energético Nacional 1992 (Ano Base 1991), Brasília, DF, Ministério da Infra-Estrutura, 1992, 140p.
6. Vasconcelos de Sá,L.;Araújo,F.S.S. As propriedades do piche e as condições operacionais. In: *Anais do II Encontro de Carboquímica*. ABM, Salvador, BA, 1989, p.191-202.
7. Realino de Paula, M. Piche para a indústria de alumínio. In: *Anais do I Encontro de Carboquímica*. Vitória, ES, ABM, 1988, p.57-68.
8. Langsch,J.E. Influência do IQ em mesofase na qualidade da pasta Sodeberg. In: *Anais do III Encontro de Carboquímica*, Guarujá, SP, ABM, 1990, p.97-112.
9. Zander,M. Recent advances in pitch characterization. *Fuel*, Butterworth & Co. (Publishers) Ltd, London, England, 11(66), 1987, p.1459-66.
10. Kremer,H.A. Recent developments in electrode pitch and coal tar tecnology. *Chemistry and Industry*, 10, 1982, p.702-13.
11. Bartle,K.D.;Collin,G.;Stadelhofer,J.W.;Zander,M. Recent Advances in the Analysis of Coal -derived Products. *J.Chem.Tech.Biotechnol.*, Society of Chemical Industry, 25, 1979, p.531-51.
12. Singer,L.S. Carbon fibres from mesofase pitch. *Fuel*, IPC Business Press, London, England, 10(60), 1981, p.839-47.
13. Romey,I.;Hein,M. carbon fibres from coal -tar pitch. *Fuel*, IPC Business Press, London, England, 10(60), 1981, p. 848-50.

14. Rhee,B. new developments with pitch-based carbon fibres. *High Temperatures-High Pressures*, Pion, Great Britain, 22, 1990, p.267-74.
15. Lin,C.H. Taiwan's Carbon Fiber Industry Today and Prospects. In: *International Symposium on Carbon*, 1990, Tsukuba, 1990, vol.II, p.666-73.
16. Bridgwater,A.V.,Bridge,S.A. A Review of Biomass Pyrolysis Technologies. In: Bridgwater,A.V.;Grassi,G. (editores) *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*. London, Elsevier Applies Science, 1991, p.11-92.
17. Churin,E. Upgrading of Pyrolysis Oils by Hidrotreatment. In: Bridgwater,A.V. and Grassi,G. (editores) *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization*. C.E.C., Elsevier Applied Science, London, England, 1991, p.103-18.
18. Rick,F.;Vix,U. Product Standards for Application for Pyrolysis Products for Use as Fuel in Industrial Firing Plants. In: Bridgwater,A.V. and grassi,G. (editores) *Biomass Liquids Upgrading and Utilization*. C.E.C., Elsevier Applied Science, London, England, 1991, p. 177-218.
19. Olsen,G. Research on Tar Cracking and Application of Tar. In: Ferrero, G.L.;Maniatis,K.;Buekens,A.;Bridgwater,A.V. (editores) *Pyrolysis and Gasification*. C.E.C., Elsevier Applied Science, London, England, 1989, p.479-85.
20. \_\_\_\_\_, *Anuário Estatístico da Indústria Siderúrgica Brasileira 1992*, Rio de Janeiro, RJ, IBS, 1992, 30p.
21. Baer,W. *Evolução Histórica: Do Período Colonial aos Dias Atuais*. In: *Siderurgia e Desenvolvimento Brasileiro*. Rio de Janeiro, RJ, Zahar Editores, 1970, p.71-110.
22. Gomes,F.M. *História da Siderurgia no Brasil*. Belo Horizonte, MG, Editora Itatiaia LTDA, 1983, 409p.
23. \_\_\_\_\_, *Uso de Energia na Indústria de Ferro-Gusa Não Integrada em Minas Gerais*. Belo Horizonte, MG, CEMIG, 1988, 270p.
24. \_\_\_\_\_, *Anuário Estatístico da ABRACAVE 1992*, Belo Horizonte, MG, ABRACAVE, 1992, 12p.
25. Araújo,L.A. *Siderurgia*. São Paulo, SP, Editora FTD S.A., 1967, cap.1, p.7.
26. Eisenhut,W. High-Temperature Carbonization. In: Elliott,M.A. (editor) *Chemistry of Coal Utilization*. John Willey & Sons, New York, 1981, cap.14, p.850.
27. Deglise,X.;Magne,P. Pyrolysis and Industrial Charcoal. In: Hall,D.O.;Overend,R.P. *Biomass*. Jonh Wiley & Sons Ltd., 1987, cap.10, p.221-35.

28. Borges, M.H.; Almeida, M.R.; Magalhães, J.G.R. Bosques Homogeneos para la Produccion de Energia. In: Congresso Florestal Mundial, México, 1984, 15p.
29. Gomes, P.A.; Oliveira, J.B. Teoria da Carbonização da Madeira. In: Penedo, W.R. (organizador) Uso da Madeira para Fins Energéticos. Belo Horizonte, MG, CETEC, 1980, Série de Publicações Técnicas, V.1, p.27-42.
30. Almeida, M.R.; Resende, M.E.A. O Processo de Carbonização de Madeira. In: Penedo, W.R. (organizador) Uso da Madeira para Fins Energéticos. Belo Horizonte, MG, CETEC, 1980, Série de Publicações Técnicas, V.8, p.141-156.
31. Resende, M.E.A. et alii. Desenvolvimento da Tecnologia de Fabricação do Carvão Vegetal. In: Anais do V Congresso Brasileiro de Energia, Rio de Janeiro, RJ, 1987, V.1/3, p.49-71.
32. Gomes, P.A.; Barbosa, I.A. Recuperação de Alcatrão Vegetal. Brasília, DF, STI/CIT, 1985, Documento 23, 18p.
33. Carazza, F.; Resende, M.E.A.; Almeida, M.R.; Duarte, V.M.N. Carboquímica Vegetal: Aproveitamento do Liquor Pirolenhoso. In: Anais do V Congresso Brasileiro de Energia. Rio de Janeiro, RJ, 1987, V.1/3, p.60-72.
34. Hawley, L.F. Wood Distillation. New York, The Chemical Catalog Company, Inc., 1923, 150p.
35. Veado, J.T. et alii. Tecnologia Avançada para a Produção de Carvão Vegetal. *Meturgia*, ABM, São Paulo, SP, 33(239), 1977, p.596-602.
36. Juvillar, J.B. Tecnologia de Transformação da Madeira em Carvão. In: Penedo, W.R. (organizador) Uso da madeira para Fins Energéticos. Belo Horizonte, MG, CETEC, 1980, Série de Publicações Técnicas, V.1, p.67-82.
37. Coutinho, A.R.; Luengo, C.A. Preparing and Characterizing Electrode Grade Carbons from Eucalyptus Pyrolysis Products. In: Anais Advanced in Thermochemical Biomass Conversion. Interlaken, May 1992, 12p. (em impressão).
38. Coutinho, A.R. Síntese e Caracterização de Eletrodos Grafíticos a partir da Pirólise de Eucalyptus saligna. Tese de Doutorado, IFGW/UNICAMP, Campinas, SP, 1991, 140p.
39. Ziegler, J.G.; Nichols, N.B. Optimum Settings for Automatic Controllers. *Transactions A.S.M.E.*, 64, 1942, p.759-769.
40. Kinney, T.B. Tuning process controllers. *Chemical Engineering*, 19, 1983, p.67-72.

41. \_\_\_\_\_, Medição de temperatura no controle de processos. *Revista C&I*, 138, 1983, p.18-23.
42. Rocha,J.D.;Coutinho,A.R.;Luengo,C.A. Estudo Comparativo entre Piches de Origem Vegetal e Mineral. In: *Anais I Encontro de Carboquímica*. Vitória, ES, ABM, 1988, p.117-126.
43. Coutinho,A.R.;Rocha,J.D.;Luengo,C.A. Obtenção e Caracterização de Piche de Biomassa. In: *Anais II Encontro de Carboquímica*. Salvador, BA, ABM, 1989, p.89-95.
44. Pasa,V.M.D.;Resende,M.E.A.;Yoshikawa,S.H.;Otani,C.;Carazza,F. Estudo comparativo do carvão e do alcatrão vegetal obtidos por diferentes processos na Acesita Energética. In: *Anais II Encontro de Carboquímica*. Salvador, BA, ABM, 1989, p.241-56.
45. \_\_\_\_\_, ASTM D36-70 Softening Pointer of Asphalts and Tar Pitches (Ring and Ball Apparatus).
46. Nair,C.S.B. Analysis of Coal tar Pitches. In: Karr,C,Jr. (editor) *Analytical Methods for Coal Products*. Academic Press, Inc., New York, 1978, cap.33, vol.II, p.495-559.
47. \_\_\_\_\_, ASTM D71-72a Specific Gravity of Solid Pitch and Asphalt (Displacement Method).
48. \_\_\_\_\_, ASTM D2415-66 Ash in Coal Tars and Pitches.
49. \_\_\_\_\_, ASTM D2416-73 Coking Value of Tar and Pitch (Modified Conradson).
50. \_\_\_\_\_, ASTM D2318-66 Quinoline-Insoluble (QI) Content of tar and Pitch.
51. \_\_\_\_\_, ASTM D2317-66 Benzene-Insoluble (BI) Content of Tar and Pitches.
52. \_\_\_\_\_, DIN 53700 Testing of Plastics; Determination of Acetone Soluble Matter in Phenolic Mouldings.
53. Ciampi,G.J.S. Desenvolvimento de um Calorímetro para a Determinação do Conteúdo Energético de Combustíveis Sólidos. Dissertação de Mestrado, FEM/UNICAMP, Campinas, SP, 1992, 84p.
54. \_\_\_\_\_, Produtos Químicos, USIMINAS ( Catálogo dos produtos carboquímicos da USIMINAS, com suas características), julho de 1989, 43p.
55. \_\_\_\_\_, Catálogo de Produtos Carboquímicos. AÇOMINAS, 19p.