

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR Gino Capobianco  
..... E APROVADA  
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 08/07/2005

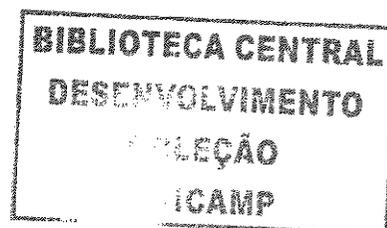
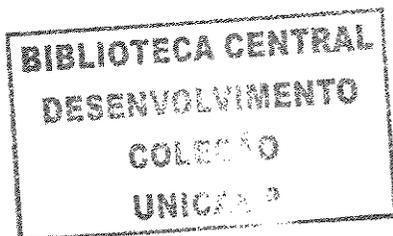
Carlos A Luengo  
.....  
ORIENTADOR

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

**Desenvolvimento de peneiras moleculares de  
carbono a partir de recursos de biomassa  
renováveis**

Autor: **Gino Capobianco**  
Orientador: **Carlos Alberto Luengo**

14/2005



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PLANEJAMENTO DE SISTEMAS ENERGÉTICOS**

**Desenvolvimento de peneiras moleculares de  
carbono a partir de recursos de biomassa  
renováveis**

Autor : **Gino Capobianco**  
Orientador: **Carlos Alberto Luengo**

Curso: Planejamento de Sistemas Energéticos

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Doutor em Planejamento de Sistemas Energéticos.

Campinas, 08 de julho de 2005  
S.P. - Brasil

UNIDADE / BC  
Nº CHAMADA  
T/UNICAMP  
0173d  
EX  
COMBO BCI 66217  
PROC. 16-86-05  
C  D   
PREÇO 14,00  
DATA 10/12/05  
\* CPD

lib ID 373506

0173d Capobianco, Gino

**Sott** Desenvolvimento de peneiras moleculares de carbono a partir de recursos de biomassa renováveis /Gino Capobianco. — Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Carlos Alberto Luengo

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Peneiras moleculares. 2. Carbonização. 3. Adsorção. 4. Plasma (Gases ionizados). I. Luengo, Carlos Alberto. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Titulo em Inglês: Development of carbon molecular sieves starting from renewable biomass resources.

Palavras-chave em Inglês: Carbon molecular sieves, Carbonization, Adsorption e Plasma

Área de concentração: Planejamento de Sistemas Energéticos

Titulação: Doutor em Planejamento de Sistemas Energéticos

Banca examinadora: Arnaldo César da Silva Walter, Mário Oscar Cencig, David Mendez Soares e Gilberto Petraconi Filho.

Data da defesa: 08/07/2005

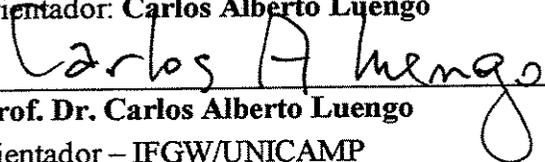
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**PLANEJAMENTO DE SISTEMAS ENERGÉTICOS**

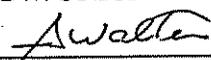
**TESE DE DOUTORADO**

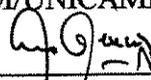
**Desenvolvimento de Peneiras Moleculares de**  
**Carbono a partir de Recursos de Biomassa**  
**Renováveis**

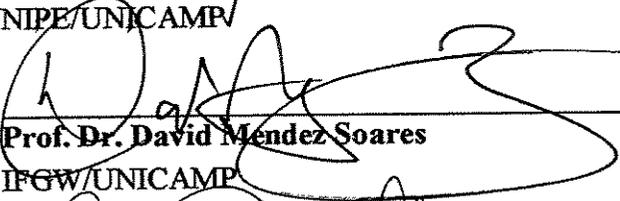
Autor : **Gino Capobianco**

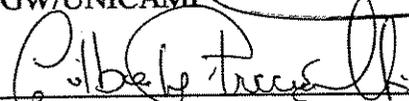
Orientador: **Carlos Alberto Luengo**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo**  
orientador – IFGW/UNICAMP

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Arnaldo César da Silva Walter**  
DE/FEM/UNICAMP

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Mário Oskar Cencig**  
NIFE/UNICAMP

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. David Mendez Soares**  
IFGW/UNICAMP

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Gilberto Petraconi Filho**  
CTAMTA/São José dos Campos

Campinas, 08 de Julho de 2005

200524918

## **DEDICATÓRIA**

Ao meu filho Giulio e a Jan pela sua paciência e compreensão

Ao meu pai, por todos seus ensinamentos

Em memória de minha mãe e de meu filho Bianco

## **AGRADECIMENTOS**

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

Aos professores Aparecido dos Reis Coutinho e Choyu Otani, pelas suas valorosas contribuições durante toda esta pesquisa e além do incessante estímulo.

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

Aos professores, e funcionários do LNLS/ LME, pelas orientações para as caracterizações dos precursores e produtos deste trabalho.

Aos amigos e companheiros de trabalho da empresa Multivácuo que me incentivaram e me apoiaram na execução deste trabalho.

A Fapesp projeto PIPE n °01/02780-6 pelo apoio financeiro e auxílios concedidos.

Aos funcionários do departamento financeiro da FEM, pelas orientações e pelos auxílios concedidos, para participações em congressos e eventos nacionais.

Aos Professores e funcionários do Planejamento de Sistemas Energéticos, em especial aos Prof. Arnaldo e Enio , pela sua compreensão, orientação e incentivos durante toda execução deste trabalho.

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

Aos companheiros do LMC-Laboratório de Materiais Carbonosos da UNIMEP- Universidade Metodista de Piracicaba, pelas análises de área superficial específica e que me incentivaram e me apoiaram durante a execução deste trabalho.

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

Aos amigos Heitor, Dilcio, Juan e amiga Ceres que sempre me incentivaram e orientaram nos momentos difíceis.

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

**Salmo: 121.1-2**

“Elevo os meus olhos para os montes; de onde virá o meu socorro?”.

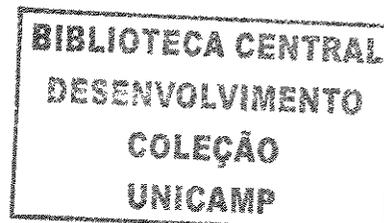
O meu socorro vem do Senhor, que fez o céu e a terra “.

## Resumo

Capobianco, Gino, Desenvolvimento de peneiras moleculares de carbono a partir de recursos de biomassa renováveis. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999.139p. Tese (Doutorado)

Este trabalho consiste no estudo de um processo híbrido para obtenção de peneiras moleculares de carbono (PMC) a partir de madeiras e ou resíduos agrícolas tais como: casca de macadâmia e mesocarpo do coco verde que são insumos de origem renovável. A seguir descrevem-se as seguintes etapas do processo: seleção e conformação da matéria-prima; carbonização e pré-ativação (envolvendo tecnologias convencionais de ativação física ou química) e finalmente a obtenção de PMC em um reator de plasma com catodo oco para ativação. O estudo incluiu o projeto e construção de equipamentos para sua implementação em uma unidade piloto, a realização dos testes operacionais, a apreciação da influência dos parâmetros de processo (monitorados com caracterizações dos precursores em cada etapa) até a obtenção das PMC. Também a avaliação de possíveis aplicações em indústrias energo intensivas (eletro-metal e químicas), realizou-se através de estudo de caso (a remoção de metais pesados nos efluentes industriais), comparando o desempenho das PMC com os de amostras comerciais disponíveis no mercado. Finalmente, para análise da viabilidade técnico-econômico-financeira, foram realizados um levantamento da evolução da exportação e importação de carvão ativado (CA) no Brasil, sua demanda e oferta, assim como aquelas dos principais consumidores (setor industrial e setores ligados ao saneamento básico e saúde). Observa-se a que o país é auto-suficiente na produção do CA convencional, entretanto a produção de CAs com características e propriedades específicas, tipo PMC, ainda é incipiente, sendo necessário à importação de 3.000 toneladas/ano. Então, para a realização dos cálculos considera-se a capacidade de atender inicialmente, até 10 % da demanda nacional, correspondente a uma planta industrial de 300 toneladas/ano. As PMC produzidas podem ser utilizadas nas mais diversas aplicações, tais como: tratamento de efluentes líquidos e gasosos, tanques de sorção para remoção e recuperação de solventes orgânicos, entre outras. Por isso este projeto insere-se, no desenvolvimento de novas tecnologias para o país.

Palavras Chaves: Peneiras moleculares de carbono, carbonização, ativação, adsorção e plasma.



## **Abstract**

Capobianco, Gino, Desenvolvimento de peneiras moleculares de carbono a partir de recursos de biomassa renováveis. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999.139p.Tese (Doutorado)

*This work is presented an study of a hybrid process to obtain carbon molecular sieves (CMS) from pine wood or agricultural residues such as macadamia shell or green coconut mesocarp, all of them are renewable precursors. This process embraces the following stages: selection and conformation of the raw material, carbonization and pré-activation, involving conventional physical or chemical activation technologies, finally activation using the hollow cathode plasma technology to obtain the CMS. The experimental part included design and equipment construction for implementation in a pilot unit, including operational tests, studies of the influence of process parameters, monitored with characterizations of the precursors in each stage, until obtaining CMS. To evaluate possible applications in intensive energy industries such as metal-electric industries or chemistries it was developed a case study in which the CMS efficiency for the removal of heavy metals in the industrial effluents was compared with that obtained using samples commercially available. For analyzing the techno economic feasibility, it was obtained the historical evolution of export and import quantities of activated carbon (AC) in Brazil, the evolution of demand and offer, as well as those of main consumer sections, industrial section and those related to basic sanitation and health. Through this analysis, it was observed that the country is self-sufficient in the production of the conventional AC, however the production of AC with special characteristic and properties, like CMS, is still incipient, being needed to import around 3.000 ton/year. Thus, the calculations are for a manufacturing capacity capable to attend up to 10% of the demand, corresponding to an industrial plant with a capacity for CMS production of 300 ton/year. The produced CMS has several applications, such as: treatment of liquid and gas effluents, sorption tanks for removal and recovery of wasted organic solvents, among others. So, this whole work, may be thought as the development of a new technology for the country.*

Key words: carbon molecular sieves, carbonization, activation, adsorption and plasma

# ÍNDICE

<b>1-INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1-Objetivos .....	3
1.2-Estruturação do trabalho .....	4
<b>Capítulo 2 .....</b>	<b>5</b>
<b>2-MATERIAIS CARBONOSOS ATIVADOS .....</b>	<b>5</b>
2.1-Histórico .....	5
2.2-Produção dos materiais carbonosos ativados .....	6
2.3-O processo de carbonização .....	7
2.4-O processo de ativação .....	8
2.4.1-A ativação química .....	9
2.4.3-A ativação física .....	9
2.4.3-A ativação por plasma .....	10
2.4.4-Influência dos parâmetros de processo na ativação por plasma .....	12
2.5-Classificação dos carvões ativados .....	14

2.6-Peneiras moleculares de carbono.....	15
2.7-Aplicações das PMC.....	18
2.8- Breves considerações .....	19
<b>3-METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>20</b>
3.1-Sistema de conformação e secagem .....	23
3.1.1-Conformação das matérias-primas.....	23
3.1.2-Corte de madeira .....	23
3.1.3-Secagem .....	27
3.2-Sistema de carbonização e pré-ativação.....	29
3.2.1-Forno elétrico basculante.....	29
3.2.2-Injeção de gases.....	30
3.2.3-Controle de temperatura e de alimentação do forno .....	31
3.3-Sistema de tratamento e recuperação dos voláteis.....	32
3.3.1-Recuperação do alcatrão .....	33
3.3.2-Lavador de Gases .....	35
3.3.3-Exaustão de gases do processo .....	36
3.4-Sistema de ativação a plasma.....	37
3.4.1-Reator a plasma de catodo oco .....	37
3.4.2-Potência da descarga e polarização da amostra.....	40
3.4.3-Mecanismo de ativação por plasma .....	42
3.5-Metodologia experimental .....	44
3.5.1-Matéria prima: conformação e secagem .....	44
3.5.2-Carbonização e ativação .....	44
3.5.3-Ativação em atmosfera de CO <sub>2</sub> .....	45
3.5.4-Ativação em plasma de catodo oco .....	45
3.6-Técnicas de caracterização.....	46

3.6.1-Análise imediata .....	46
3.6.2-Porosidade por adsorção a gás.....	47
3.6.3-Picnometria por gás hélio .....	47
3.6.4-Porosimetria de mercúrio.....	48
3.6.5-Microscopia eletrônica de varredura-MEV .....	48
3.7- Principais aspectos do capítulo 3 .....	48
<b>4-ANÁLISE E AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>50</b>
4.1- Resultados da etapa preliminar.....	50
4.2- Resultados dos ensaios realizados na unidade piloto de carbonização e ativação .....	56
4.2.1- Conformação e secagem .....	56
4.2.2-Carbonização .....	57
4.2.3-Análise imediata.....	57
4.2.4-Análise de densidades real, aparente e volumétrica.....	58
4.2.5-Análise de microscopia eletrônica de varredura.....	59
4.3- Ativação física .....	62
4.3.1-Resultado da análise da área superficial específica.....	62
4.3.2- Análise de volume e diâmetro de poros.....	63
4.4- Ativação Química.....	65
4.4.1- Resultados do planejamento experimental para ativação química com ZnCl <sub>2</sub> .....	66
4.5- Ensaio com reator de plasma de catodo oco .....	69
4.5.1- Condições operacionais de realização das experiências de ativação no reator a plasma de catodo oco.....	69
4.5.2- Análise dos resultados do processo de ativação a plasma .....	70
4.6- Avaliação comparativa dos CA produzidos com CA (nacional) e PMC (importada) comerciais.....	74
4.6.1-Análise das ASE da série de amostras .....	74

4.6.2- Análise morfológica da série de amostras .....	75
4.7- Aplicações das PMC em indústrias energo-intensivas.....	81
4.7.1-Aplicações em tratamentos de efluentes para remoção de metais pesados .....	82
4.8- Breve resumo do capítulo 4 .....	88

**5-ASPECTOS DE VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA  
PARA IMPLANTAÇÃO DE UMA UNIDADE INDUSTRIAL  
DE PMC ..... 90**

5.1-Série histórica da exportação e importação de carvão ativado no Brasil.....	90
5.2- Evolução do consumo de CA no país.....	92
5.3- Análise da viabilidade técnico-econômica.....	98
5.3-Planilha de cálculos de investimento e custo.....	99
5.4. Cálculo do “PAYBACK” .....	103
5.5-Análise de sensibilidade do projeto.....	104
5.6-Alternativa de Financiamento.....	105
5.7- Planilha de fluxo de caixa.....	107
5.8- Comparação dos indicadores com a variação de preços.....	108

**6-CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA  
TRABALHOS FUTUROS..... 111**

6.1-Conclusões .....	111
6.2-Sugestões para trabalhos futuros .....	113

**7-REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS..... 114**

**9-ANEXOS..... 120**

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Desenho esquemático do Processo de Produção de PMC.....	21
Figura 3.2.a- Cortadora de madeira.....	24
Figura 3.2.b- Cortador de madeira II .....	25
Figura- 3.3c- Detalhes da alimentação e saída .....	26
Figura 3.4a- Cestos para secagem das amostras .....	27
Figura 3.4b- Disposição dos cestos no interior da estufa .....	27
Figura 3.5- Tipos de conformações das matérias primas.....	28
Figura 3.6- Desenho esquemático do Forno Elétrico Basculante .....	29
Figura 3.7- Desenho esquemático do Sistema de Injeção de Gases.....	30
Figura 3.8- Detalhes do sistema de controle de temperatura.....	31
Figura 3.9- Desenho esquemático do Sistema de Controle de Processo .....	32
Figura 3.10- Sistema de tratamento dos gases de pirólise, .....	33
Figura 3.11- Desenho esquemático do recuperador de alcatrão.....	34
Figura 3.12- Desenho esquemático do Lavador de Gases.....	35
Figura 3.13- Sistema de tratamento em um teste operacional,.....	36
Figura 3.14- Desenho esquemático do reator a plasma. ....	37
Figura 3.15- Aparato experimental. ....	38
Figura 3.16- Detalhe do anodo oco e saída para o sistema de vácuo.....	39
Figura 3.17- Curva da tensão em função da corrente de descarga em um plasma de oxigênio ....	40
Figura 3.18- Amostra polarizada no potencial flutuante. ....	41
Figura 3.19- Regime de descarga anômala.....	42
Figura 3.20- Amostra de carbono porosa inserida num volume de plasma.....	43
Figura 4.1- Comportamento do grau de burn-off em função do tempo de ativação.....	51

Figura 4.2- Comportamento da ASE em função do tempo de ativação.....	52
Figura 4.3- Comportamento da ASE em função do grau de burn-off.....	53
Figura 4.4- Variação na concentração elementar do CA em função do tempo de ativação.....	54
Figura 4.7- Fluxograma das etapas do processo de obtenção da PMC.....	56
Figura 4.8- Resultados comparativos das densidades medidas pela porosimetria de mercúrio e pela picnometria a hélio (amostras carbonizadas no sistema piloto a 500°C).....	58
Figura-4.9- Micrografia do briquete carbonizado (vista transversal).....	59
Figura 4.10-Vista transversal da amostra de pinus carbonizada a 500°C.....	60
Figura 4.11- vista de topo da amostra de macadâmia carbonizada a 500°C.....	60
Figura 4.12- vista de topo da amostra do mesocarpo de coco carbonizado a 500°C.....	61
Figura 4.13-Vista longitudinal da amostra do mesocarpo de coco carbonizado a 500°C.....	61
Figura-4.14- Resultados das ASE-BET e DR na ativação física com CO <sub>2</sub> .....	63
Figura 4.15- Determinação de volume total de poros e volume de microporos.....	64
Figura 4.16- Resultados de ASE-BET e ASE-DR, das amostras ativadas pelo processo assistido por plasma.....	72
Figura 4.17 - Volume de microporos em função das condições de ensaios das amostras tratadas em plasma de catodo oco.....	73
Figura4.18-a- Vista de topo do CA a partir da casca da babaçu.....	75
Figura 4.18-b- Vista do detalhe do CA a partir da casca da babaçu.....	76
Figura 4.19-a- Vista em corte longitudinal da PMC comercial.....	76
Figura 4.19-b- Detalhe da superfície da PMC comercial.....	77
Figura 4.20. Micrografia da amostra P01 em corte transversal interno.....	77
Figura 4.21. Micrografia da amostra P03 em corte longitudinal, interno.....	78
Figura 4.22. Micrografia da amostra P05 em corte longitudinal.....	78
Figura 4.23. Micrografia da amostra P07, vista de topo.....	79
Figura 4.24-: Resultado da remoção de antimônio obtido com os testes com os carvões granulares e a resina mista.....	83
Figura 4.25: Resultado da remoção de níquel obtido com os testes com os carvões granulares e a resina mista.....	85
Figura 4.26: Resultado da remoção de cobre obtido com os testes com os carvões granulares e a resina mista.....	85

Figura 4.27: Resultado da remoção de ferro obtido com os testes com os carvões granulares e a resina mista.....	86
Figura 4.28: Resultado da remoção de cromo obtido com os testes com os carvões granulares e a resina mista.....	87
Figura-5.1 –Evolução das exportações e importações no período de 1989 a 2004 .....	92
Figura 5.2- Comparação dos preços FOB entre a importação e exortação; .....	94
Figura5.3-Distribuição da demanda CA importados entre os estados no período de 1989-1996..	95
Figura-5.4-Distribuição da demanda CA importados entre os estados no período de 1998-2004.	97
Figura 5.5- Diagrama dos equipamentos da planta industrial .....	98
Figura 5.6- Gráfico do Ponto de Equilibrio em função do nível de utilização e preço de venda.	109
Figura- 5.7- Gráfico da Taxa interna de retorno em função do nível de utilização e preço de venda.....	109
Figura5.7- Gráfico do Payback em função do nível de utilização e preço.....	110

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1-Condições de tratamento das amostras de carvão em plasma de catodo oco.....	46
Tabela-4.1-Resultados da análise Imediata .....	53
Tabela 4.2- Resultados da Análise Elementar em função do tempo de ativação.....	54
Tabela 4.3- Resultados dos ensaios de carbonização.....	55
Tabela 4.4- Ensaios de carbonização na unidade piloto .....	57
Tabela 4.5-Análise imediata dos precursores carbonosos.....	57
Tabela 4.6- Ensaios de ativação física .....	62
Tabela 4.7- Comparação dos volumes versus diâmetros médios de poros.....	64
Tabela 4.8- Matriz de planejamento.....	65
Tabela 4.9- Ensaios de ativação química no planejamento fatorial $2^3$ , em dois níveis e três fatores .....	66
TABELA 4.10- Estimativa dos efeitos principais de interação .....	67
Tabela 4.11- Resultados de caracterizações das experiências de ativação no reator a plasma de catodo oco.....	69
Tabela 4.12- Resultados de ASE-BET e ASE-DR das amostras comerciais e produzidas.....	74
Tabela 4.13- Condições de operação das amostras granuladas.....	82
Tabela 4.14: Condições operacionais dos testes com a resina mista .....	83
Tabela 4.15-Resultados obtidos com os testes de carvão granulado e resina mista.....	84
Tabela-5.1- Importação e exportação no período de 1989-2004,.....	91
Tabela 5.2-Cálculo do índice de crescimento das exportações no país .....	92
Tabela5.3- Países Importadores de CA em 1997 .....	96
Tabela 5.4- Planilha de cálculos de investimento e custos.....	99
Tabela 5.5- Cálculo do Tempo de retorno do investimento .....	103

Tabela 5.6-Comparação dos preços de venda e ponto de equilíbrio.....	104
Tabela 5.7-Comparação da viabilidade econômica.....	105
Tabela 5.9-DRE e capacidade de pagamento .....	106
Tabela 5.10- Fluxo de Caixa para o Cenário I.....	107
Tabela-5.11- Fluxo de caixa para o Cenário II.....	108

## Nomenclatura

### LETRAS LATINAS

ASE= Área Superficial específica.....	[m <sup>2</sup> /g]
ASE-BET= método de análise BET utilizando N <sub>2</sub> a 77 K	[m <sup>2</sup> /g]
ASE-DR= método de análise DR utilizando CO <sub>2</sub> a 273 K	[m <sup>2</sup> /g]
BO- Burn-off (perda de massa)	[%]
D- difusibilidade ou mobilidade	[%]
DMP=Diâmetro médio de microporos determinado pelo método DR	[nm]
DP= Diâmetro médio de poro determinado pela isoterma de N <sub>2</sub>	[nm]
k= número de experimentos	
P- permeabilidade	[%]
p= pressão do gás	[Torr]
RI=Variável codificada do grau de impregnação	[%]
S- solubilidade	[%]
T= Variável codificada da temperatura de ativação	
t= Variável codificada do tempo de ativação	
VMP= Volume total de microporos determinado pelo método DR	[cm <sup>3</sup> /g]
VTP= Volume total de poros determinado pela isoterma de N <sub>2</sub>	[cm <sup>3</sup> /g]

### LETRAS GREGAS

$\tau$ = diâmetro molecular

$\eta$ = rendimento

## **ABREVIACÕES**

AC- Antes de Cristo

BET-Brunauer, Emmett, Teller

BNDES- Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social

CA-carvão ativado

CTA-Centro Técnico Aeroespacial

DR-Dubinin-Raduskevic

EUA-Estados Unidos da América

FOB-Free on Board

ITA-Instituto Tecnológico de Aeronáutica

LNLS-Laboratório Nacional Luz Sincrotron

LPP-Laboratório de Plasma e Processos

LV-low vácuo ( baixo vácuo)

MEV- microscopia eletrônica de varredura

NME-número máximo de experimentos

PMC-peneiras moleculares de carbono

# Capítulo 1

## 1-INTRODUÇÃO

Os materiais carbonosos ativados são caracterizados por apresentarem grande área superficial e elevado volume de poros. Sua principal propriedade é adsorver moléculas tanto na fase gasosa como líquida. Devido sua estrutura microporosa altamente desenvolvida, são aplicados na separação de impurezas da água, no tratamento de resíduos industriais, na recuperação de solventes, no controle e purificação do ar atmosférico, na purificação de produtos químicos, entre outras aplicações. Os processos convencionais de produção destes materiais empregam como matéria-prima os carvões de origem mineral ou vegetal, os quais são geralmente pré-tratados passando por um processo de carbonização e seguidos por processos de ativação física ou química [LOZANO-CASTELLÓ, 2002].

Estudos realizados por Nguyen (1995) e Bello (2001) mostraram que uma grande variedade de carvões ativados (CA) com estrutura microporosa mais uniformes, apresentando poros inferiores a 2,0 nm tem sido aplicados como peneiras moleculares de carbono (PMC). Comparadas com derivados cerâmicos, as PMC oferecem como vantagens, tais como: a capacidade de serem quimicamente inertes (exceto em processos de oxidação), atuar como suporte catalítico, como membranas porosas em processos seletivos de diversos materiais como: tratamento de efluentes, purificação de bebidas, carbonato de sódio, ácido orgânicos, entre outras, além da separação e estocagem de gases [HU, 1994, SICAR, 1996].

Segundo o Ministério de Comércio Exterior estima-se que a produção brasileira de CA exceda as 54.000 ton/ano, das quais cerca de 3.000 ton/ano são exportados para países da América Latina, Europa e EUA, a um preço FOB entre US\$ 0,6/kg a US\$ 1,5/kg. Os CA

produzidos no país são utilizados em fábricas de bebidas, nas estações de tratamento de água, nas usinas de açúcar e álcool, e em diversos processos de filtração. Para aplicações mais específicas, tais como: colunas de adsorção, filtros para salas limpas, tratamento de água para hemodiálise, purificação e separação de produtos químicos e farmacêuticos, onde a pureza e o controle de tamanhos de poros dos CA são fatores essenciais, requerendo destes um elevado poder de adsorção, especificamente os de estruturas nanométricas, os CA especiais são importados, pois, a produção nacional é ainda incipiente para atender esta demanda. É importante salientar que o Brasil importa cerca de 2.000 ton/ano a um preço FOB entre US\$ 7/kg a US\$ 10/kg, e dependendo do tipo de CA, o preço FOB atinge valores de US\$ 20/kg a US\$ 90/kg [ALICEWEB, 2004].

Neste contexto, identifica-se a necessidade de desenvolver tecnologias inovadoras para substituir estas importações. Portanto, a principal motivação deste estudo é a obtenção de CA, com características e propriedades específicas similares aos CA especiais importados, utilizando-se de precursores nacionais e de origem renovável, tais como madeira de pinus (madeira de reflorestamento) e resíduos agrícolas/industriais como mesocarpo do coco verde da baía<sup>1</sup> e endocarpo da noz macadâmia. Para tanto foram utilizados métodos de ativação física ou química, seguidas de ativação por plasma. Para realização dos ensaios foram projetados e construídos:

- Uma unidade piloto de carbonização e ativação, constituída de um forno elétrico basculante com capacidade nominal de 10 kg de material precursor/ batelada;
- Um sistema de tratamento e recuperação dos gases de pirólise, constituído de um condensador de alcatrão, um lavador de gás e um conjunto de exaustão e queima dos gases não condensáveis;
- Para a ativação a plasma foi utilizado um reator de plasma de cátodo oco disponível no laboratório de processos a plasma, do Instituto de Física-ITA-CTA em São José dos Campos-SP.

---

<sup>1</sup> **Nome popular:** coco verde da baía; **nome científico:** *cocos nucifera* L; **família botânica:** Palmae; **origem:** Ásia.

## 1.1-Objetivos

O presente trabalho tem como principais objetivos:

- A preparação de CA com poros de dimensões nanométricas e alto poder de adsorção, a partir de matérias primas nacionais de origem renovável;
- Dominar o processo de ativação física, química e ativação pela tecnologia de Plasma de cátodo oco para obtenção das PMC;
- Caracterizar os CA obtidos, avaliando suas características estruturais, propriedades físico-químicas e suas possíveis aplicações;
- Avaliar os aspectos técnicos e econômicos para implantação de uma unidade produtiva de obtenção das PMC no país.

## **1.2-Estruturação do trabalho**

Este primeiro capítulo apresentou uma pequena introdução ao tema e os seus principais objetivos. A seqüência do trabalho foi elaborada da seguinte forma:

- O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica das principais técnicas utilizadas para obtenção de CA;
- O capítulo 3 descreve o projeto, dimensionamento, construção e operação do sistema de carbonização e ativação das matérias primas. A descrição das metodologias experimentais e as técnicas de caracterização utilizadas no desenvolvimento dos CA;
- O capítulo 4 apresenta os resultados e discussões dos experimentos de carbonização, ativação e caracterização dos CA produzidos, avaliando-se as possíveis aplicações;
- O capítulo 5 apresenta a análise de alguns aspectos de viabilidade técnico-econômico-financeira para implantação de uma unidade industrial de CA;
- Finalmente no capítulo 6 são apresentadas as conclusões e propostas para trabalhos futuros.

## Capítulo 2

### 2-MATERIAIS CARBONOSOS ATIVADOS

#### 2.1-Histórico

As propriedades adsorptivas do CA já eram exploradas desde a Antigüidade por diversos povos: os egípcios, em 1500 anos A.C., já empregavam o CA para propósitos medicinais e purificadores e os antigos hindus também conheciam as propriedades adsorptivas do CA para a purificação da água que bebiam [BANSAL, 1988]. Hipócrates e seus discípulos recomendavam o uso do carvão pulverizado para remover odores desagradáveis. O uso de CA para propósitos industriais, entretanto, iniciou-se somente no final do século XVIII. O químico sueco Karl Wilhelm Scheele foi o primeiro a descobrir, em 1773, o fenômeno da adsorção de gases sobre a superfície do carvão. Doze anos após, o cientista russo Saint Petersburg descobriu que o CA quando imerso em solução de ácido tartárico descolorizava pela adsorção dos contaminantes orgânicos presentes. Essa descoberta conduziu à primeira aplicação industrial do CA para a indústria do açúcar na Inglaterra em 1794, quando foi empregado como agente descolorizador do xarope de açúcar [JANKOWSKA, 1991].

A Primeira Guerra Mundial, em 1914, introduziu um problema extremamente grave à humanidade com o invento das armas químicas pelos alemães. Essas armas entraram no cenário mundial pela primeira vez em 1915, quando os soldados alemães utilizaram essas armas para eliminar soldados britânicos e franceses no oeste, e soldados russos ao leste. Nikolai Zelinsk, professor da Universidade de Moscou, foi o primeiro quem sugeriu o uso de CA em máscaras antigases. A casca de coco foi o principal material utilizado para produzir esses CA. As trágicas

experiências vivenciadas na Primeira Guerra Mundial conduziram à ampliação das pesquisas sobre as possibilidades das aplicações dos CA. Essas pesquisas apontaram uma diversificação bastante grande de aplicação do material para as mais diversas áreas de interesse [JANKOWSKA, 1991].

Nas últimas três décadas, indústrias investiram intensamente na utilização do carvão tanto na sua forma convencional como na sua forma avançada (fabricação de diamantes sintéticos, fibras de carbono, compósito carbono-carbono, PMC) [NASSAU, 1978, DONNET, 1982, DILLON, 1993, BELLO, 2001]. O CA constitui-se de um material amorfo, altamente poroso, caracterizado pela presença de um grande número de microporos e por uma área superficial específica elevada, acima de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , que fornece ao material a capacidade de adsorção tanto para as fases líquidas como gasosas. Devido a essas características, os CA são empregados nas mais diversas áreas da ciência e tecnologia, tais como: agente purificador, descolorizador, desodorizador, desclorificador e desintoxicador de águas potáveis, em setores como estações de tratamento de água e esgoto [COUTINHO, 2000]. São usados também para purificar o ar em ambientes fechados, como restaurantes, indústrias químicas, hospitais, em indústrias alimentícias, farmacêuticas, químicas, petrolíferas, nuclear, automobilística, tecnologia de vácuo e em tratamento de gases especiais [SIRCAR, 1996, EVANS, 1999].

## **2.2-Produção dos materiais carbonosos ativados**

As principais propriedades do CA produzido dependem do tipo e das propriedades da matéria-prima empregada. Na Europa, as principais matérias-primas empregadas para se produzir carvões-ativados são a madeira, a serragem, a casca de coco, o carvão vegetal, a turfa, o carvão de turfa, a lignita, a antracita e o semicoque de lignita. Nos EUA, a lignita e os derivados de petróleo são as principais matérias-primas utilizadas. Na literatura são encontrados diversos tipos de materiais naturais e sintéticos empregados na obtenção de CA, tais como: cascas de nozes, caroço de diversas frutas, betume, liga de carbureto, entre outros [KINGLE, 1984].

No Brasil, as principais empresas produtoras de CA estão situadas no Estado do Paraná, as quais produzem CA tanto para o mercado nacional como para o mercado internacional, exportando para países da América do Sul, do Norte e países da África. Como matérias - primas, empregam resíduos de *Pinnus Ellioti* e nó de Araucária após a extração da resina, sendo processadas por meio de moinho de bolas para a obtenção do carvão ativado pulverizado. Para o carvão ativado granulado, usa-se a casca de coco da babaçu, do dendê e do coco da baía, todos já previamente pirolisadas e provenientes dos estados do Maranhão, Piauí, Pará e Bahia, sendo processados em moinhos de rolos. Alguns tipos de carvões ativados fabricados por empresas e laboratórios de diversos países são apresentados em uma tabela, a qual mostra a relação entre o estado da arte, matéria - prima empregada, processo de ativação e sua respectiva aplicação (**vide anexo I**).

### **2.3-O processo de carbonização**

O processo de carbonização consiste em uma das etapas mais importantes da fabricação do CA. Nesta etapa, o controle dos parâmetros, temperatura de carbonização, taxa de aquecimento e de saída dos voláteis são os principais fatores que influenciam e promovem a formação inicial da estrutura porosa do CA. Estes parâmetros devem ser conduzidos de forma controlada e cuidadosa. Um exemplo de como o controle dos parâmetros afeta os resultados, é que durante a carbonização, quando se aumenta a temperatura rapidamente, o controle das reações exotérmicas torna-se mais difícil, comprometendo o estabelecimento da estrutura porosa homogênea, pois uma grande quantidade de material volátil se desprende em um curto espaço de tempo, produzindo poros de dimensões maiores que os usualmente formados [BANSAL, 1988].

A carbonização normalmente é conduzida em fornos rotatórios, a temperaturas da ordem de 500° a 800°C, sob um contínuo fluxo de gás inerte. Durante o processo de tratamento térmico, uma série de reações químicas ocorre sobre o elemento carbono, com a destruição da matéria orgânica e da ligação dos átomos de carbono resultando na formação de um grânulo homogêneo do produto da policondensação e da polimerização. Primeiramente, ocorre a alteração da estrutura cristalina inicial da matéria-prima, transformando-a em uma matriz carbonosa apresentando aumento significativo de microporos, em temperaturas da ordem de 600 - 700°C.

Posteriormente, verifica-se produção de substâncias voláteis na massa do material solidificado, resultando um sistema de poros ramificados. O objetivo do processo de carbonização é, portanto, produzir grânulos e grãos de porosidade, com a estrutura ordenada do material carbonoso. Um bom produto de carbonização deve possuir as seguintes propriedades: baixo teor de material volátil, baixo teor de cinzas, alto teor de elemento carbono, porosidade definida e suficiente resistência mecânica. Estas características têm efeito crucial na reatividade final do produto carbonizado com os agentes ativadores. Esta reatividade, então, aumenta o grau de porosidade e reduz a ordenação compacta do carbono [JANKOWSKA, 1991].

## **2.4-O processo de ativação**

O produto da carbonização apresenta estrutura porosa e área superficial específica fracamente desenvolvida, sendo a ativação o processo que desenvolve e amplia ainda mais a estrutura porosa. Então, o objetivo do processo de ativação é aumentar o volume e alargar o diâmetro dos poros, previamente definidos pelo processo de carbonização, além de criar novos poros [AFZAL, 1993].

A estrutura de poros, tamanhos e distribuição do material carbonizado é pré-estabelecida pela própria escolha da matéria-prima empregada e pelo processo de carbonização. A ativação tem a função de remover numa primeira fase os carbonos desarranjados, expondo os anéis aromáticos à ação de agentes ativadores e desenvolvendo a estrutura microporosa. Na fase seguinte, há a formação dos mesoporos e dos macroporos [REINOSO, 1998].

Atualmente, há três formas de ativação do material carbonoso: a ativação química, a ativação física e a ativação por plasma. As duas primeiras formas de ativação já têm a tecnologia dominada, enquanto que a ativação por plasma é ainda um método recente e que está em processo de pesquisa e desenvolvimento.

### 2.4.1-A ativação química

Geralmente, o processo de ativação química é conduzido da seguinte forma: inicialmente, a matéria-prima empregada (madeira, serragem, casca de coco, caroço de frutas, casca de nozes) é impregnada com agentes ativadores e desidratantes, como vários reagentes tipos ácidos, básicos ou sais. Em seguida, o material é pirolizado em temperaturas da ordem de 400°C à 600°C em ausência de ar e, depois, é resfriado e lavado para retirar os agentes ativadores que normalmente ficam sobre o material, os quais podem ser normalmente recuperados. Os principais agentes ativantes utilizados são: ácido fosfórico, cloreto de zinco, ácido sulfúrico, sulfeto de potássio, hidróxido de triciano de potássio, carbonatos de metais alcalinos, cloreto de cálcio, magnésio, e outros [AHMADPOUR, 1996].

### 2.4.3-A ativação física

A ativação física necessita de duas etapas para o processo: a etapa de carbonização, que promove o desenvolvimento inicial da estrutura porosa, e a ativação propriamente dita, que desenvolve as qualidades desejadas do carvão ativado, resultando no aumento da área superficial específica e uma grande rede de poros [BAÇAOU, 1998].

A ativação, normalmente, é conduzida em temperaturas elevadas da ordem de 800° à 1100°C, na presença de gases oxidantes, tais como o vapor d'água, CO<sub>2</sub> e ar, ou uma mistura destes. São empregados geralmente fornos rotatórios ou múltiplos, que tanto aquecem as amostras como produzem os agentes ativadores, como o vapor d'água [CHILTON, 2003].

A gaseificação do material carbonizado com o vapor d'água ou CO<sub>2</sub> dá-se pelas seguintes reações endotérmicas:



Desde que as reações do carbono com vapor d'água e com dióxido de carbono são ambas endotérmicas, verifica-se que o processo pode ser conduzido com alto controle das condições do forno. A taxa de reação entre o carbono e água é intensa, mas pode ser freada injetando um fluxo de hidrogênio; o carvão passa a adsorver o hidrogênio em sua superfície e este passa a disputar espaço com o vapor d'água, reduzindo a taxa de ativação pelo vapor d'água. A ativação com CO<sub>2</sub> envolve menor consumo de energia de ativação, mas exige altas temperaturas. Atualmente, os processos industriais utilizam gás de combustão que envolve mistura de CO<sub>2</sub> com vapor d'água [JANKOWSKA, 1991].

### **2.4.3-A ativação por plasma**

O processo assistido a plasma para esta aplicabilidade específica aglomera o controle de um vasto conjunto de parâmetros internos e externos, propiciando gerar um meio ou um estado da matéria (plasma) originalmente com inúmeras espécies de partículas carregadas e neutras, reativas e não reativas. Como efeito, essas espécies interagem fisicamente e quimicamente de maneira distinta com amostras de estruturas diferentes gerando produtos de reações de várias espécies. É a extrema versatilidade de alterar a natureza destas reações e as condições operacionais dos processos que possibilita os diversos propósitos práticos de aplicação de tecnologia de plasma. Além dessa versatilidade, a modificação de superfícies assistida por plasma ilustra muitas outras importantes vantagens sobre outras técnicas [BAE, 2001] tais como:

- Uniformidade e reprodutibilidade;
- Diversidade de gases reagentes;
- Modificação superficial seletiva com minimização ou maximização de variações nas propriedades do material suporte;
- Menor perda de massa comparada aos processos convencionais [GARCIA, 1998].

Ao mesmo tempo, devido à complexidade do plasma como um meio de muitas espécies, a quantidade de reações químicas geradas e a interdependência funcional de parâmetros externos

(potência, fluxo) sobre parâmetros internos do plasma (energia e densidade das partículas), estes processos não são completamente compreendidos tornando sua otimização uma tarefa trabalhosa tanto por métodos empíricos, como por simulações numéricas ou previsões teóricas providenciais. No entanto, fundamentados em vários trabalhos teóricos e experimentais, compreende-se que os fatores importantes para avaliar os efeitos do plasma sobre superfícies de materiais carbonosos podem ser resumidos nos seguintes itens:

- Composição e parâmetros de plasma;
- Condições no contorno entre o plasma e a superfície do material (potencial de polarização da amostra);
- Espécie, quantidade e condições de vínculo entre átomos, íons, radicais e grupos funcionais que são introduzidos na estrutura do material pelo processo a plasma;
- Mudança nas características físicas da superfície do material (tal como rugosidade e porosidade).

O tratamento de superfícies de materiais sólidos, via plasma, resulta em grandes alterações na superfície, desde o ponto de vista químico, como também da sua microestrutura [HOLLAHAN, 1974].

Trabalhos realizados com certos tipos de materiais carbonosos mostraram que o efeito de tratamentos em diferentes tipos de plasma sobre a superfície do material resultou grandes alterações. A maioria dos tratamentos apresentou poucas alterações nas características químicas de sua superfície, no entanto, tratamentos com plasma a ar (air-plasma) mostraram que a superfície é altamente oxidada [DONNET, 1986]. Pesquisas realizadas com esses mesmos materiais submetidos a diferentes tipos de plasma (ar, amônia, argônio e hidrogênio), mostraram grandes alterações em suas superfícies. Análises microscópicas, como microscopia de tunelamento e espectroscopia de elétron, mostraram que em relação aos plasmas de ar, amônia e argônio, a estrutura grafitica das superfícies foi completamente destruída, assim como ocorreram modificações químicas nas superfícies. Por outro lado, o plasma de hidrogênio pouco modificou as características químico-estruturais da superfície. Assim, certos tipos de plasma causam

“defeitos” nas estruturas dos materiais carbonosos, resultando na criação de “regiões de ativação”, ou pólos de ativação na superfície interior da própria matriz-carbonosa [DONNET, 1994].

#### **2.4.4-Influência dos parâmetros de processo na ativação por plasma**

O tratamento por plasma em superfícies carbonosas apresenta-se bastante atrativo devido a ser um processo “seco”, processo de operação sob regime de baixas temperaturas e baixas pressões de gases, quando comparado aos processos convencionais de ativação. Outra vantagem é por se constituir um processo, cujos parâmetros envolvidos em tratamentos das superfícies dos materiais carbonosos podem ser rigorosamente controlados, propiciando assim, a modificação das propriedades físicas e químicas de superfícies com microestruturas diferentes, como os planos grafiticos basais, superfícies prismáticas de grafites, superfícies de carbonos vítreos, fibras de carbono e outros [KATOH, 1996].

Na síntese de peneiras moleculares a partir de materiais carbonosos (e também de polímeros) este processo possibilita um aumento na área superficial pela remoção de camadas fracamente ligadas ou mais reativas formando poros cuja distribuição de tamanho e eficiência de produção é função dos seguintes parâmetros:

- **Natureza do gás** - A natureza do gás altera não somente a afinidade por reações químicas ou físicas num processo de tratamento a plasma, mas também as condições de operação da descarga, pois cada espécie possui um potencial de ionização diferente. Isto significa que, mantendo-se os demais parâmetros fixos, a descarga elétrica opera com característica “tensão versus corrente” diferente quando a natureza do gás é alterada. Certos gases, como o Argônio e Nitrogênio, são quase sempre utilizados numa mistura com outros gases para facilitar a ignição da descarga (diminuir a tensão de ruptura da descarga) e manter a descarga operando em regimes estáveis (com pouca flutuação de corrente). Este procedimento torna o volume de plasma mais uniforme e mais denso, permitindo taxas de corrosão e deposição mais uniformes e mais elevadas [MATSUYAMA, 1995, KATOH, 1997].

- **Potência da descarga e polarização da amostra** - O efeito mais importante da potência da descarga sobre os processos de corrosão química assistida a plasma é a de alterar a taxa de corrosão da amostra (perda de massa por unidade de área por unidade de tempo) permitindo otimizar o tempo de processo [HASCÍK, 2000], [CHEN, 1997], [SPRANG, 1995].
- **Tempo de tratamento** - A principal preocupação com o efeito do tempo de tratamento num processo de corrosão química de materiais carbonosos assistida a plasma é a degradação do material, gerando perdas de massa elevadas (elevado grau de “burn off”) [NAKAHARA, 1994], [GARCIA, 1998]. O tempo de tratamento é um parâmetro relevante em processos de síntese de peneiras moleculares, pois o aumento na área superficial de materiais carbonosos ocorre pela remoção de camadas fracamente ligadas ou mais reativas formando poros/depressões cuja distribuição de tamanho e eficiência de produção é função direta do tempo de tratamento [VALENTE, 2001].
- **Fluxo de gases** - Uma das grandes vantagens dos processos de corrosão de materiais carbonosos assistida a plasma em relação aos processos convencionais (tratamento eletroquímico com reagentes úmidos), é a facilidade de operar o reator com a utilização de vários gases simultaneamente num único processo com um rigoroso controle de fluxo de cada espécie. Neste caso a pressão total na câmara de processos é a soma das pressões parciais de cada gás sendo o predomínio de reações seletivas ou preferenciais entre o plasma e a amostra balizada pelo controle independente de fluxo de cada gás. Devido à natureza e função de cada gás (reativo e não reativo), a predominância seletiva de reações levando-se em conta o tempo de tratamento, conduz a resultados interessantes, como a variação da distribuição de poros (volume de poros em função do diâmetro) não somente no deslocamento da distribuição (variação da posição do pico da distribuição) como também da largura da distribuição (poros com diâmetros maiores ou menores) [VALENTE, 2001].

## 2.5-Classificação dos carvões ativados

Os parâmetros que envolvem o comportamento, as características das superfícies e as propriedades dos CA são extremamente complexos. Normalmente, os carvões ativados são classificados pela forma e pelo tamanho das partículas. Podem ser classificados em: CA pulverizados, CA granulados, CA esféricos e CA impregnados [BANSAL, 1988].

Os CA pulverizados têm uma fina granulometria, da ordem de 100  $\mu\text{m}$  e um diâmetro médio de 15 a 25  $\mu\text{m}$ . Apresentam área superficial externa extremamente elevada e uma distância de difusão pequena. A taxa de adsorção é grande e os problemas referentes à transferência de massa são pequenos. São empregados preferencialmente para adsorção de substâncias na fase aquosa, e geralmente adicionadas diretamente na fase líquida, sendo necessário após o uso serem separados por meio de filtração, decantação ou por outro tipo de separação física.

Os CA granulados têm um tamanho de partículas de carbono superior aos carvões pulverizados e conseqüentemente possuem uma área superficial externa inferior. São empregados, preferencialmente, para a adsorção de gases e vapores, mas também são utilizados em estações de tratamento de água e para a descolorificação e separação de componentes de sistemas aquosos.

Os CA esféricos foram desenvolvidos por Katori e colaboradores (1975) e Nagai e colaboradores (1977) e obtidos a partir de piches. Apresentam alta resistência mecânica e excelente capacidade de adsorção de  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_2$ .

Os CA impregnados podem conter vários tipos de impregnantes inorgânicos, tais como: iodo e prata, cátions de alumínio, manganês, zinco, ferro e lítio, e impregnantes orgânicos tais como piridina, acetona e amina terciária podem ser preparados. Suas aplicações dependem do tipo impregnante e podem ser utilizados como suporte catalítico, em reatores de adsorção, filtros para gases e líquidos [REINOSO, 2004].

## 2.6-Peneiras moleculares de carbono

As peneiras moleculares, também conhecidas como membranas moleculares, são finas barreiras geralmente constituídas de um material poroso, que permitem passagem de certas substâncias na fase líquida ou gasosa, ou seja, apresenta uma permeabilidade diferenciada para tais componentes [RAO, 1991].

No caso de misturas gasosas são quatro fatores determinantes do grau de permeabilidade para membrana [RAO, 1993], os quais agem simultaneamente no processo de difusão do gás pela membrana:

- Peso das moléculas dos componentes da mistura gasosa;
- Tamanho e forma das moléculas envolvidas, que concernem à membrana as características de peneira molecular. A utilização prática de dispositivos que se baseiam neste fator requer *fino controle da estrutura de poros do material constituinte da membrana, da ordem do tamanho das moléculas entre 0,4 nm – 2,0 nm*. O grau de permeabilidade depende da maior ou menor barreira de admissão nos microporos no processo de difusão, que é dito ativado. Associado ao tamanho e forma da molécula define-se o conceito de difusibilidade ou mobilidade [D] da molécula no meio microporoso;
- Condensação parcial de algum componente da mistura, com a exclusão de outros e subsequente transporte das moléculas condensadas através do poro. A utilização prática de dispositivos que se baseiam neste mecanismo requer a ocorrência de mesoporos (2 a 50 nm) na membrana e o processo de adsorção é regido pela equação de Clayperon. Associado a condensabilidade de um par gás/sólido define-se o conceito de solubilidade [S] do par. A adsorção e a liquefação são fenômenos cuja origem é de mesma natureza as interações moleculares de Van der Waals. Portanto, é de se esperar uma correlação crescente entre a capacidade de adsorção de um dado adsorvente e a temperatura de ebulição para diversos gases [BRUNAUER, 1945];
- Adsorção seletiva dos componentes mais fortemente adsorvidos da mistura gasosa. A molécula ao colidir com a superfície adsorvente perde a sua energia cinética que é

transferida a estrutura atômica do sólido na forma de fótons (calor de adsorção). Dá-se então o fenômeno de adsorção com a molécula gasosa ficando retida por certo tempo próximo à superfície adsorvente numa distância energeticamente estável. Nesta situação, a molécula gasosa está sujeita ao potencial da superfície que difere de ponto a ponto da mesma. Portanto substâncias diferentes podem ter uma mobilidade bastante diferente dependendo do par gás-sólido e proporcionar uma permeabilidade diferenciada através da membrana. A utilização prática de dispositivos que se baseiam neste mecanismo é a mais flexível e atrativa escolha para separação prática de misturas gasosas [RAO, 1993].

Nos quatro mecanismos citados, um gradiente de concentração das espécies difundindo através da membrana, será a força motora para o transporte das moléculas desta espécie. Para estudar o fenômeno de separação de substâncias em membranas define-se a permeabilidade [P] como sendo produto da difusividade [D] pela solubilidade [S]:

$$P = D \times S \quad (2.3)$$

Assim, um gás para apresentar permeabilidade ótima deveria ter alta difusividade e alta solubilidade. Num estudo do comportamento dos gases [RAO, 1991] utilizando o inverso do diâmetro molecular ( $1/\tau$ ) que é função crescente da difusividade dos mecanismos 1 e 2 em função da temperatura crítica ( $T_c$ ) do gás que é função crescente da solubilidade segundo os mecanismos 3 e 4, mostrou que quando um gás apresenta altos valores de  $1/\tau$  resulta em baixos valores de  $T_c$ , dando idéia da complexidade de generalização associada ao fenômeno de permeabilidade e da necessidade de se estabelecer um estudo específico para a aplicação de interesse.

Os parâmetros de escolha do material da membrana devem apresentar: permeabilidade adequada, facilidade de fabricação, possibilidade de desenvolver estrutura microporosa adequada e devem apresentar ainda estabilidade sob condições de esforço mecânico ou químico. Os materiais utilizados comumente são: polímeros orgânicos; acetato de celulose; borracha de silicone; éster de celulose; cerâmicos metais e polímeros inorgânicos resistentes a altas temperaturas e condições químicas agressivas; líquidos e fibras de carbono associadas a outros materiais carbonosos.

Quanto à geometria e estrutura da membrana [LEE, 1987], o princípio básico de funcionamento das membranas baseia-se na passagem, sob pressão, do fluxo da mistura que se pretende separar, paralelamente a superfície da mesma. O componente da mistura que tem maior permeabilidade flui mais rapidamente para a zona de baixa pressão. As membranas são normalmente construídas em módulos dispostos em série. Desta forma, o fluido que sai do último módulo, do lado da alta pressão, apresenta enriquecimento dos componentes menos permeáveis, enquanto o fluxo no lado de baixa pressão apresenta o enriquecimento dos componentes mais permeáveis. Quanto mais fina a membrana, menor o gradiente de pressão necessário no processo, maior o fluxo e é maior a produtividade. Diversos tipos de membranas foram desenvolvidos. Cada tipo apresenta suas peculiaridades próprias. Os principais tipos são:

- **Membrana assimétrica** - apresentam uma estrutura porosa heterogênea, geralmente com elevação gradual do grau de porosidade ao longo da sua espessura;
- **Membrana Composta** - construído em multicamadas de fina camada do polímero seletor sobre ou suportado por uma camada de material substrato sem propriedades seletora;
- **Membrana homogênea** - constituída por poros uniformes;
- **Membrana líquida** - constituída por uma substância líquida suportada por um meio poroso para assumir forma estável.

## 2.7- Aplicações das PMC

As PMC são atualmente aplicadas em vários processos químicos, principalmente na separação de misturas gasosas como: na síntese da amônia, na separação de gases  $N_2$  e  $O_2$  pelo processo PSI, na separação de hidrogênio em refinarias de petróleo, nos regeneradores catalíticos em poços de gás natural [RAO, 1993] como também podem ser aplicadas em processos de separação de líquidos como: [GOEMA, 2005].

- **Osmose reversa** - O processo ocorre quando uma solução é pressurizada contra uma membrana preferencialmente permeável ao solvente, e é aplicada uma pressão que exceda a diferença de pressão osmótica. A água é normalmente o solvente na maioria dos casos, e os solutos rejeitados pela membrana podem ser sais ou compostos orgânicos. A seletividade da membrana resulta da maior permeabilidade da água do que o soluto, assim os materiais utilizados para fabricação destas membranas são normalmente polímeros moderadamente hidrofílicos. As principais aplicações de membranas de osmose reversa são em plantas de dessalinização da água do mar e tratamento de efluentes.
- **Ultrafiltração** - é o processo usado para separar macromoléculas de um solvente de acordo com o tamanho e forma da macromolécula e a morfologia e natureza química da membrana. As membranas usadas em ultrafiltração são microporosas tal que solventes e solutos com moléculas relativamente pequenas podem fluir através da membrana, enquanto macromoléculas são retidas. Substâncias que são separadas efetivamente por ultrafiltração incluem colóide, polímero solúvel e dispersões. As principais aplicações de membranas em ultrafiltração são na recuperação da tinta em pintura a pó eletrostática (indústrias automotivas), concentração de proteínas do leite para reduzir o custo de transporte da fazenda à indústria laticínio e também, no tratamento de efluentes (remoção de material orgânico).

- **Microfiltração** - Semelhante a ultrafiltração, porém lidando não com macromoléculas, mas com partículas maiores, empregando então membranas com porosidade maior (macroporos). As aplicações típicas são no tratamento de água na indústria de semicondutores a microfiltração de sangue.
- **Diálise** - Processo que utiliza membranas não microporosas para filtrar substâncias delicadas que podem ser separadas por diálise. Este processo opera em condições brandas (pressão e temperatura ambiente), as custas de perda de produtividade no fluxo de separação. As aplicações típicas são na área biomédica/imunológica, por exemplo, hemodiálise. Outras aplicações são: na recuperação de rayon e na remoção de álcool de cerveja e vinhos;
- **Diálise Donnan, eletrodiálise e síntese eletroquímica** - Diálise Donnan e eletrodiálise ocorre pela interação entre íons e membranas trocadoras de íons. Na síntese eletroquímica, a separação de íons pela membrana é usada em uma ou mais reações para formar novos compostos. Todos estes processos envolvem o uso de membranas trocadoras de íons contendo alta concentração de carga fixada. As membranas repelem íons similares (co-íons), mas permitem que íons de carga oposta (contra - íons) passem através dela.

## 2.8- Breves considerações

Neste capítulo foram apresentados os seguintes tópicos:

- Um histórico da utilização do carvão ativado, desde a antiguidade até os dias de hoje;
- As principais etapas e teorias básicas envolvidas na obtenção da PMC;
- A complexidade dos fenômenos de interação gás - sólido;
- As aplicações destes tipos de materiais.

## Capítulo 3

### 3-METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS

As diversas etapas de preparação dos carvões ativados produzidos foram realizadas tendo-se como base planejamentos de experimentos, sendo as variáveis que influenciam estes processos, estudadas e otimizadas para obtenção de carvões ativados com capacidade máxima de adsorção. Técnicas multivariadas de otimização como planejamentos fatoriais e metodologia de superfície de resposta, (**vide anexo II**) foram empregadas neste trabalho [BARROS NETO, 2003].

Inicialmente foram realizados estudos preliminares em uma retorta de quartzo, com capacidade de 100 gramas de madeira por batelada, para determinação dos principais parâmetros de processo, tais como: temperatura de processo, taxa de aquecimento, fluxo dos gases, e avaliar a influência entre os principais efeitos, tendo-se como parâmetros balizadores do processo, a qualidade dos CA e das PMC em função do poder de adsorção, rendimentos em massa e distribuição de tamanhos de poros, entre outros. Os resultados desse estudo são mostrados no capítulo 4. De posse desses dados, foi possível projetar uma unidade piloto, com capacidade de processar 10 kg de madeira por batelada e com uma produção nominal de 1 kg de PMC por dia. As principais etapas do processo são ilustradas na figura 3.1.

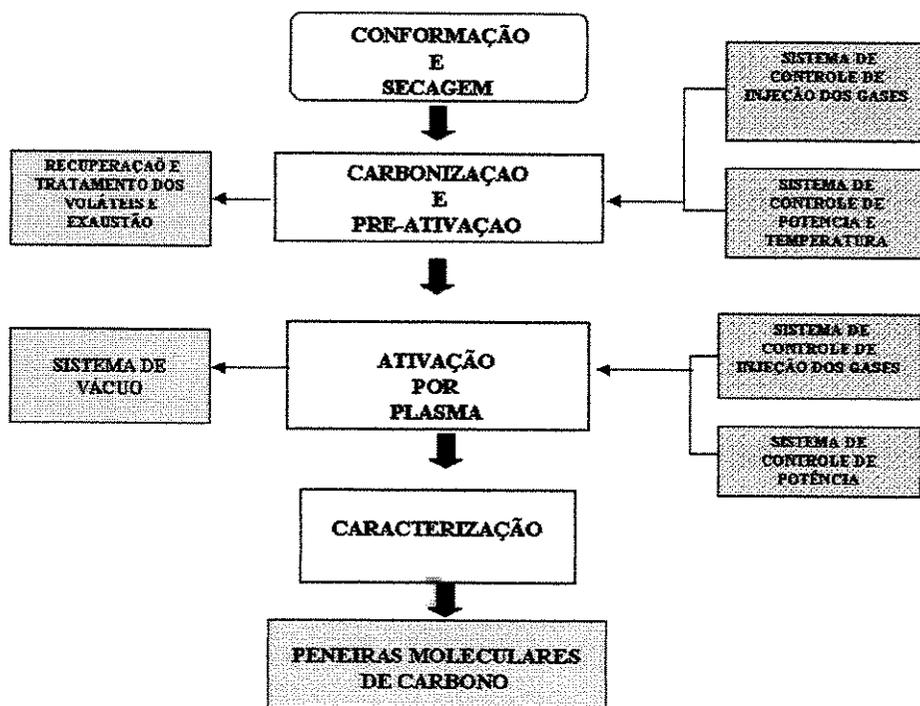


Figura 3.1- Desenho esquemático do Processo de Produção de PMC

As considerações adicionais a respeito do fluxograma mostrado na figura 3.1 são que na etapa de carbonização, foram implementados alguns equipamentos para inibir a emissão de poluentes gasosos e particulados para atmosfera, tais como:

- Sistema de recuperação de gases de pirólise;
- Sistema de tratamento de gases;
- Sistema fechado da água de refrigeração;
- Sistema de tratamento dos efluentes.

O material precursor dos carvões ativados, que consistiram de matérias primas de origem de biomassa, foram submetido a secagem, moagem e separação granulométrica, para posterior utilização no processo de carbonização.

Os processos de carbonização e de ativação física foram realizados em retorta de aço inox-310, fixada no interior de um forno elétrico tubular e basculante de 9 kW de potência, que opera na vertical, em temperaturas de 800 °C a 1000 °C. A capacidade de processamento da retorta é de 10 kg/batelada de matéria prima carbonizada. A carbonização foi realizada em atmosfera inerte e controlada de N<sub>2</sub>, enquanto que o processo de ativação física foi realizado em atmosfera oxidante, de CO<sub>2</sub> e/ou vapor d' água. As variáveis de processo de produção dos CA nanoestruturados foram: temperatura de ativação, tempo de residência das amostras no interior do forno e fluxo de gás ativante.

Foi realizado um segundo processo de ativação, denominado de ativação química, que consiste na mistura da matéria prima (biomassa) com agente químico (cloreto de zinco), sendo carbonizada em atmosfera inerte e posteriormente, submetida a processo de lavagem em solução ácida, até remoção do excedente de cloreto de zinco.

Uma terceira etapa de ativação, denominada de ativação a plasma, foi realizada visando otimizar a distribuição de poros na faixa de 2,0 - 5,0 nm. Esta etapa foi realizada em reator a plasma de catodo oco, alocado no LPP - Laboratório de Plasma e Processos do ITA, em São José dos Campos - SP.

### **3.1-Sistema de conformação e secagem**

Neste trabalho foram selecionadas algumas matérias primas, com características e formas diferenciadas, com objetivo de avaliar o aproveitamento tanto de resíduos agroindústrias como de madeiras de origem renovável, como precursores de PMC. Foram utilizadas neste estudo as seguintes matérias primas:

- Madeira de pinnus;
- Mesocarpo do coco da baía;
- Endocarpo dos nós de macadâmia;
- Carvão pulverizado com aglomerante.

#### **3.1.1-Conformação das matérias-primas**

As matérias primas foram conformadas em diversos tamanhos de partículas, na forma cúbica, variando entre 2 a 5 mm de aresta, na forma de varetas cilíndricas com diâmetros de 2 mm a 10mm e comprimentos de 2mm a 100 mm e também na forma granulada com tamanhos de grãos entre 0,8 mm a 2,0 mm.

#### **3.1.2-Corte de madeira**

Foram desenvolvidos três tipos de equipamento: dois tipos de picadores de madeira, um específico para corte de madeiras na forma cilíndrica e outro para madeiras de seção reta retangular e uma briquetadeira.

Estes equipamentos são utilizados para o processamento e conformação de diferentes tipos matérias primas, tais como: madeiras, casca de coco, casca de macadâmia, carvão em pó, serragens, entre outros. A capacidade média de processamento pode variar de 1 a 5 kg/hora dependendo do tipo de material. O objetivo principal desta etapa é obter precursores uniformes tanto nas formas granuladas (retangular, cilíndrica) como na forma peletizada com diâmetros uniformes na faixa de 2mm, e comprimento da ordem de 100 mm, de acordo com a necessidade específica e na aplicação que serão destinados.

O primeiro cortador de madeira foi desenvolvido para cortes específicos de madeiras na forma cilíndrica, mostrado na figura 3.2a. Este equipamento é constituído de um motor trifásico 220V de 0,37 kW, redutor de velocidade. O sistema de corte é realizado por meio de duas facas cilíndricas, sendo a primeira fixa com 4 orifícios por onde é introduzida a madeira e a segunda móvel, as varetas cilíndricas entram pela parte superior do equipamento e os pedaços cortados saem pela parte inferior. Este cortador tem capacidade de processar 1-2 kg de madeira por hora de diâmetros entre 1mm a 5mm e comprimentos de 2mm a 10mm.



Figura 3.2.a- Cortadora de madeira

A figura 3.2-b ilustra o segundo cortador de madeiras que foi desenvolvido para o corte de madeiras, retangulares, varetas com diâmetros entre 5mm a 20 mm e comprimentos de 5 a 100 mm. O equipamento é constituído de: um motor trifásico 220V, potência 0,37 kW; um redutor de velocidade; e um sistema de corte com duas facas, uma fixa e a outra móvel; a madeira é introduzida pela parte superior através de uma canaleta até a zona de corte, e a madeira cortada sai pela parte inferior.

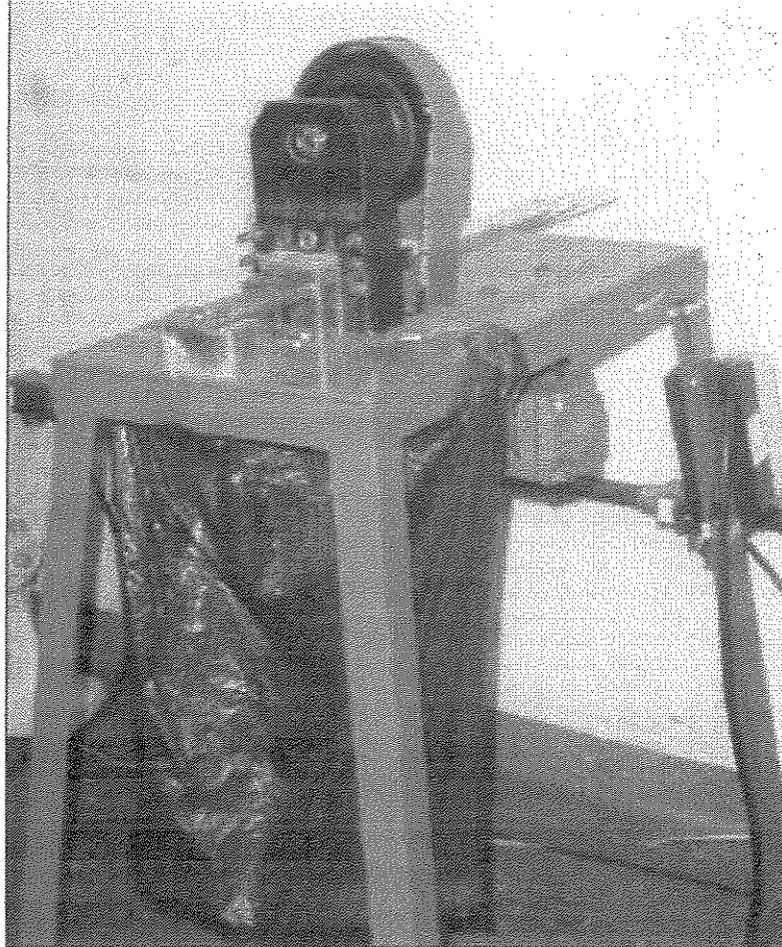


Figura 3.2.b- Cortador de madeira II

As figuras 3.3a à 3.3c apresentam a briquetadeira e seus principais componentes. O equipamento é constituído de: motor trifásico 220V de 2,2 kW; redutor de velocidade; caixa de engrenagem; eixo de transmissão; matriz perfurada com flange de fixação; um reservatório cônico de alimentação.

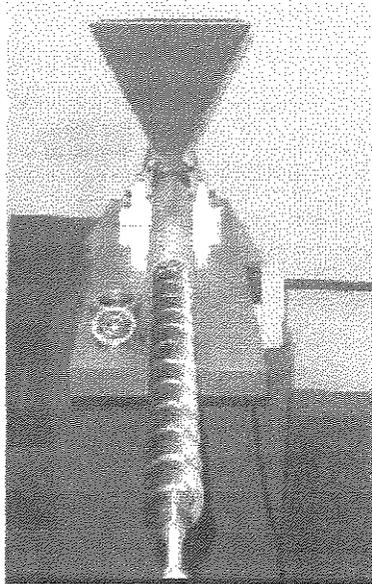


Figura 3.3a- Detalhes de montagem do equipamento

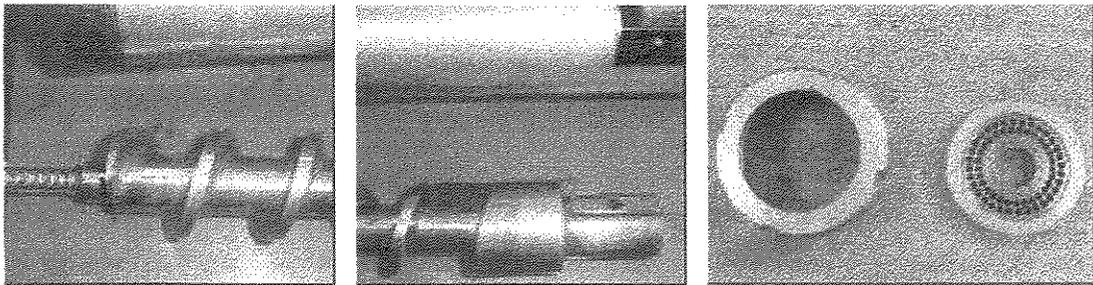


Figura 3.3b- Detalhes do eixo de transmissão e a matriz perfurada com o flange de fixação.

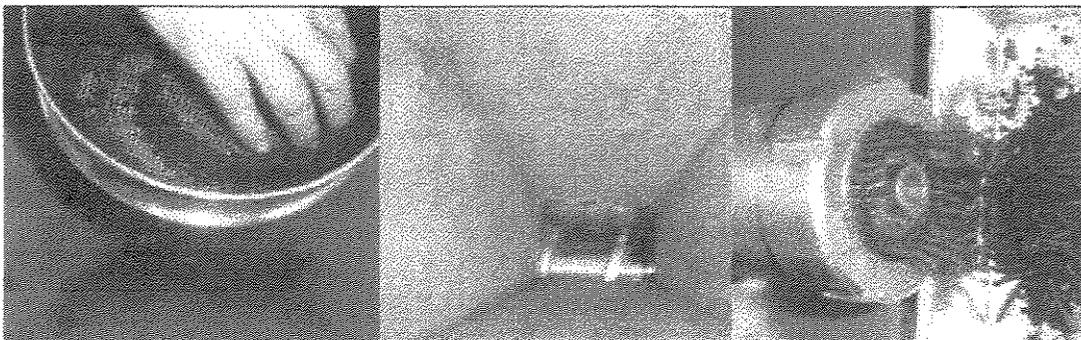


Figura- 3.3c- Detalhes da alimentação e saída

### 3.1.3-Secagem

A secagem é realizada através de uma estufa elétrica de 220V, com capacidade para 50 litros de volume útil, com recirculação de ar e temperatura máxima de trabalho 300 °C. As figuras 3.4-a e 3.4-b mostram os detalhes do sistema de secagem.

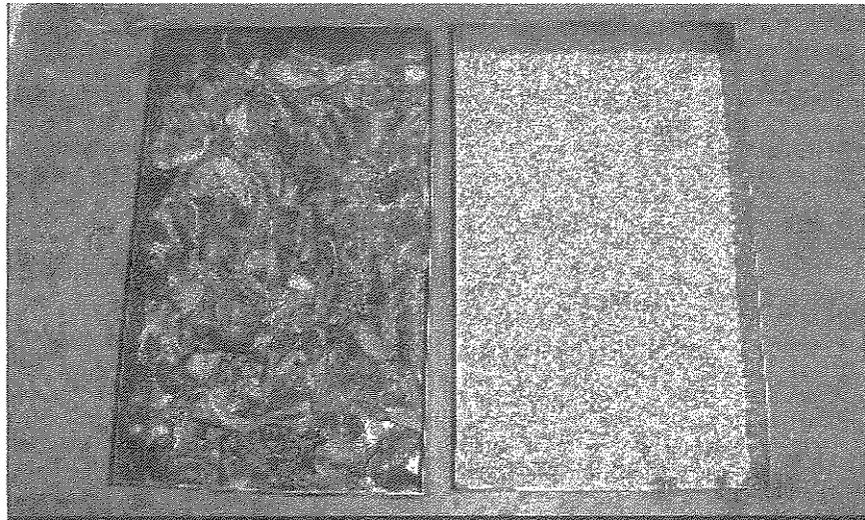


Figura 3.4a- Cestos para secagem das amostras

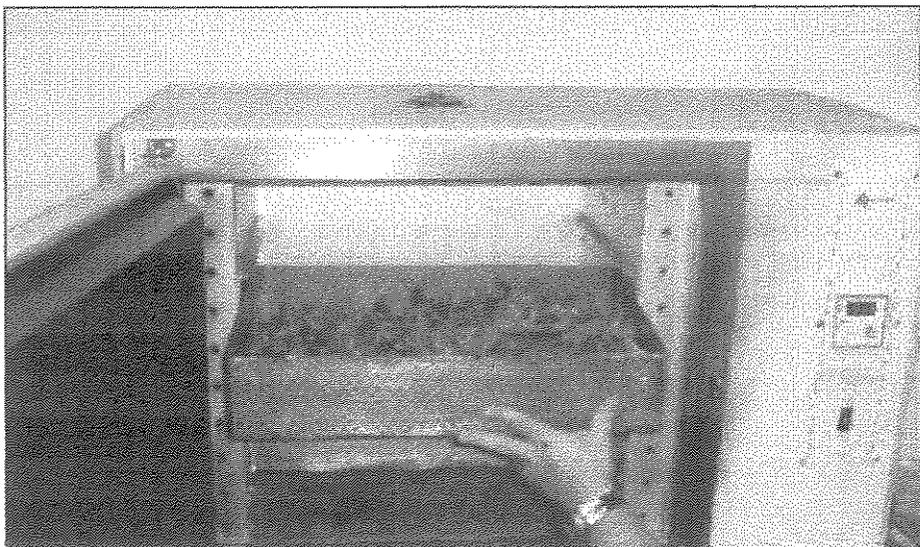


Figura 3.4b- Disposição dos cestos no interior da estufa.

A figura 3.5 apresenta exemplos dos diversos tipos de conformações possíveis que são obtidas nesta etapa de preparação de matérias primas.

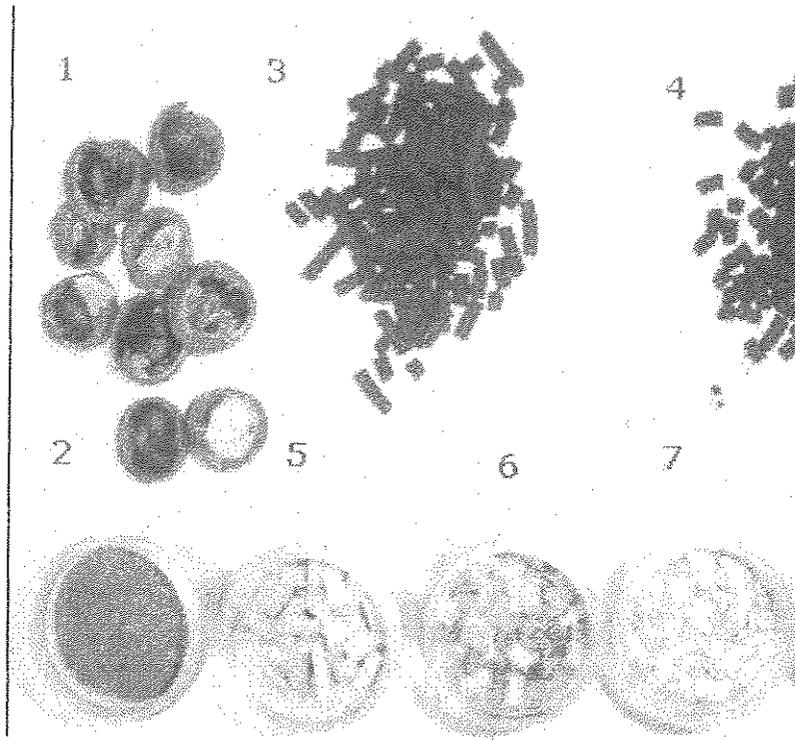


Figura 3.5-Tipos de conformações das matérias primas

- 1- Casca de macadâmia in natura
- 2- Casca de macadâmia moída
- 3 e 4- Briquete de carvão de capim elefante
- 5 a 7- Madeira de pinus em diversas configurações.

### 3.2-Sistema de carbonização e pré-ativação

Este sistema é composto por um forno elétrico com retorta de aço inox e periféricos, além de sistemas acessórios de limpeza e recuperação de voláteis. Estes itens são a seguir detalhados quanto à sua especificação.

#### 3.2.1-Forno elétrico basculante

Este forno é apresentado esquematicamente na figura 3.6 e possui as seguintes características: uma retorta de aço inox 310, com volume útil de 50 litros (2), placas cerâmicas com resistências configuradas em um sistema de trifásico com potencia nominal 9 kW (3), isoladas termicamente com material refratário e mantas cerâmicas revestido em aço (4), um sistema basculante (180°) com uma manivela, um suporte alongado (5) e uma talha (6) para auxiliar no carregamento e descarregamento do sistema.

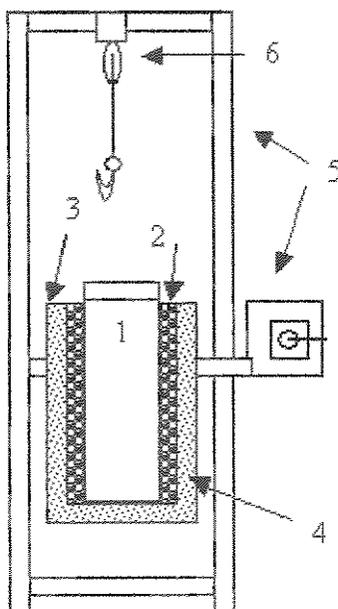


Figura 3.6- Desenho esquemático do Forno Elétrico Basculante

### 3.2.2-Injeção de gases

O sistema de injeção de gases é esquematicamente apresentado na figura 3.7 e consiste em dois tubos confeccionados em aço inox 310 (1) ligado a uma câmara de distribuição de gás (2) alocados no interior da retorta (3) do forno basculante (4). A entrada dos gases (5) é composta de um manômetro (5a) e uma válvula globo (5b). Os gases são introduzidos pelo flange superior da retorta (6) através de um dos tubos ligados na câmara interna. A saída dos voláteis é composta pelo tubo de inox 310 (7) alocado no centro do flange superior e uma válvula globo (7 a) .O sistema de vácuo (8) é composto de um vacuômetro (8 a) e uma válvula globo (8b), o qual será utilizado eventualmente para efetuar a devolatilização dos produtos da pirólise antes do processo de pré-ativação física. O sistema de controle de fluxo de gases é constituído de um gerador de vapor, o gás inerte  $N_2$  e um gás oxidante ( $CO_2$ ) que serão utilizados no processo de pré-ativação.

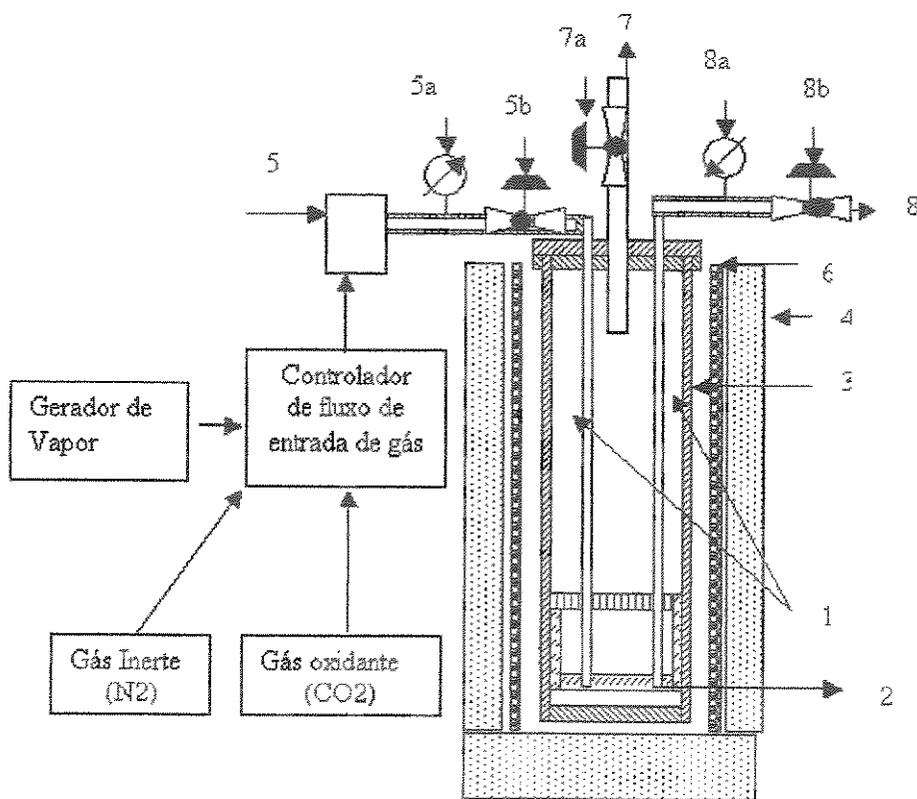


Figura 3.7- Desenho esquemático do Sistema de Injeção de Gases

### 3.2.3-Controle de temperatura e de alimentação do forno

Ao forno está acoplado um sistema de controle de temperatura e programação de rampas de aquecimento e resfriamento (taxa de aquecimento de  $1,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a  $10,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Além desse equipamento, para auxiliar a monitoração da temperatura do processo foram colocados medidores de temperatura que indicam as temperaturas interna e externa da parede do reator, respectivamente. O volume interno do reator foi dimensionado para a carbonização de 10,0 kg de madeira seca, por batelada. Observa-se na figura 3.8 três tipos de tubulações no flange superior, apresentam as seguintes funções: as duas tubulações laterais são, respectivamente, a da direita para entrada de gases no interior da retorta e a da esquerda utilizada para leituras das temperaturas internas durante o processo. A tubulação central é utilizada para as saídas dos gases de pirólise que é acoplada ao sistema de recuperação dos gases.

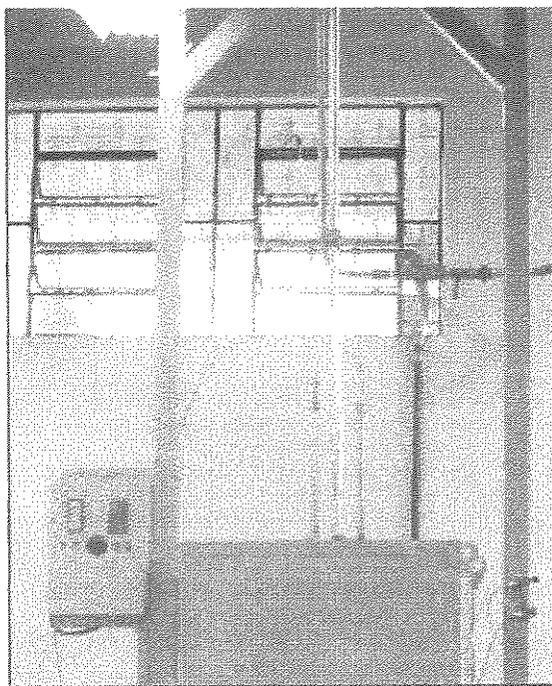


Figura 3.8-Detalhes do sistema de controle de temperatura

O sistema de controle de temperatura é esquematicamente ilustrado na figura 3.9 e é constituído de um controlador e programador de temperatura (1) com possibilidade de escolher diversas taxas de aquecimento e patamares de temperatura com precisão, uma fonte trifásica de potência de 20 kW (2), um indicador de temperatura com três canais para termopares (3) TC - temperatura de controle, T1 - temperatura externa, T2 - Temperatura interna para o monitoramento e controle do processo.

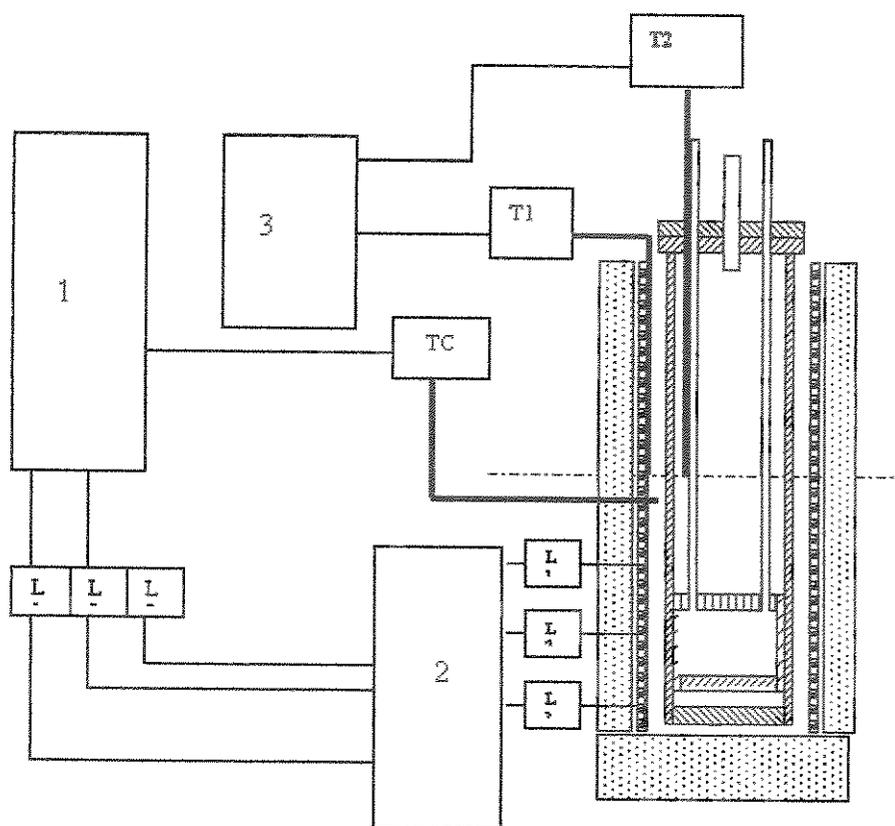


Figura 3.9-Desenho esquemático do Sistema de Controle de Processo

### 3.3-Sistema de tratamento e recuperação dos voláteis

O sistema de tratamento e recuperação dos voláteis está dividido em 3 etapas: recuperador de alcatrão, lavador de gases e o sistema de exaustão dos gases do processo. O sistema foi projetado de maneira a se obter um melhor rendimento na recuperação do alcatrão. É constituído

de um sistema que opera em circuito fechado de água, sendo a recirculação feita por bomba centrífuga, um reservatório de 500 litros, um condensador de alcatrão, lavador de gás acoplado com um sistema de exaustão e queimador (flare), como é mostrado na figura 3.10.

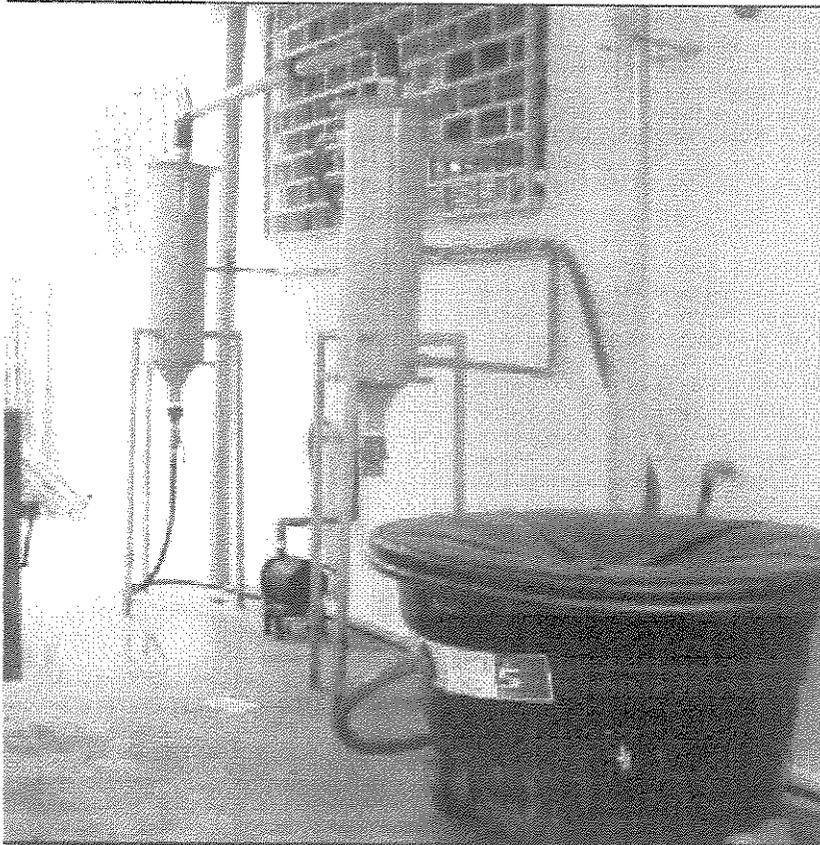


Figura 3.10-Sistema de tratamento dos gases de pirólise,

O reservatório de água de recirculação à frente, seguido pelo condensador de alcatrão, lavador de gás e o sistema fechado de resfriamento de água ,com a bomba centrífuga abaixo.

### 3.3.1-Recuperação do alcatrão

A recuperação do alcatrão é realizada pela condensação dos vapores voláteis produzidos na unidade de carbonização e pré-ativação, e ocorre em uma câmara refrigerada, conforme é mostrado na figura 3.11. A condensação ocorre através da alimentação dos voláteis (1) na parte superior de uma câmara de condensação (2), onde são expandidos e resfriados através de uma camisa de resfriamento (3), alimentada com água na parte inferior (4).

A saída dos vapores não condensáveis é realizada através de um duto de saída (5) com abertura posicionada da parte inferior da câmara, conectado à uma flange superior (6) no topo do recuperador, forçando os vapores a atravessarem toda a extensão da câmara, entrando em contato com chicanas (7) proporcionando maior tempo de residência aos voláteis. O condensado é retirado através de uma válvula esférica (8) conectada a um flange inferior (9) na base do recuperador. Para controle da condensação é utilizada uma válvula esférica para controle da vazão de água de resfriamento (10) na saída da camisa de resfriamento e da válvula esférica para controle da vazão dos vapores não condensáveis (11) assim como a temperatura destes vapores (12).

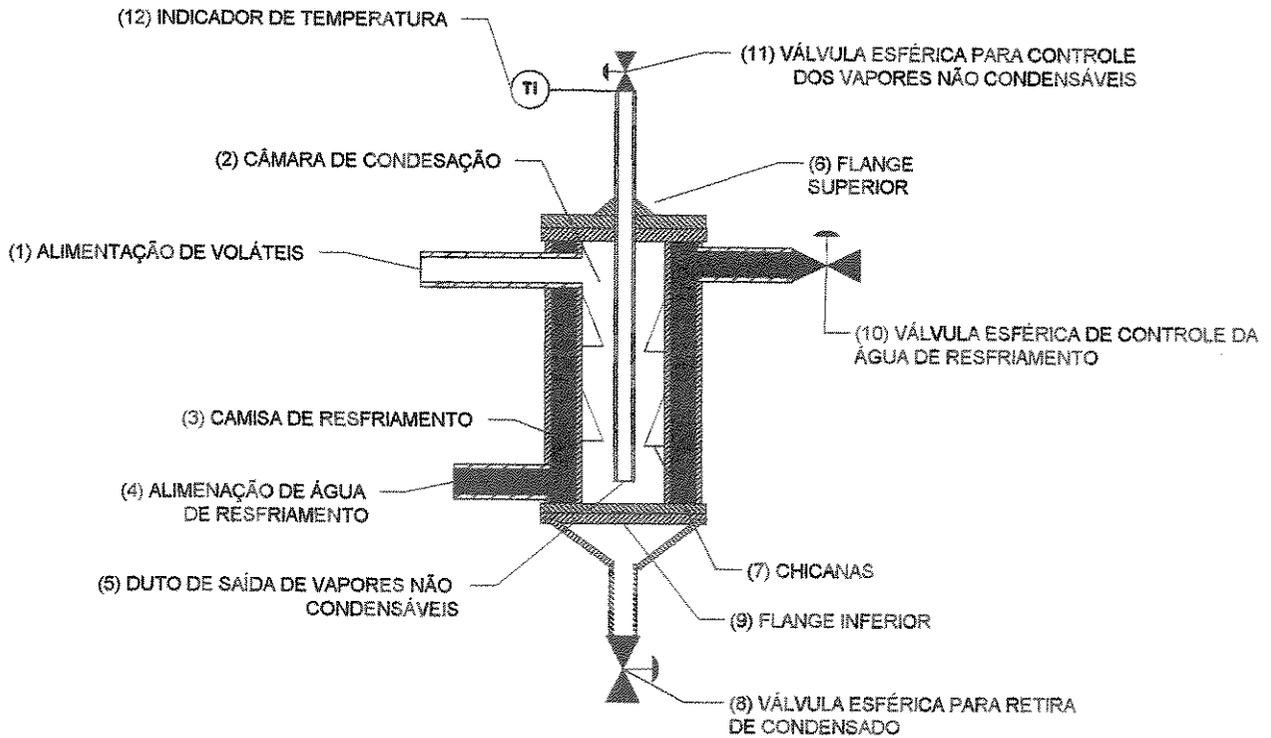


Figura 3.11 – Desenho esquemático do recuperador de alcatrão.

### 3.3.2-Lavador de Gases

A figura 3.12 apresenta o desenho esquemático do lavador de gás que é constituído dos seguintes componentes:

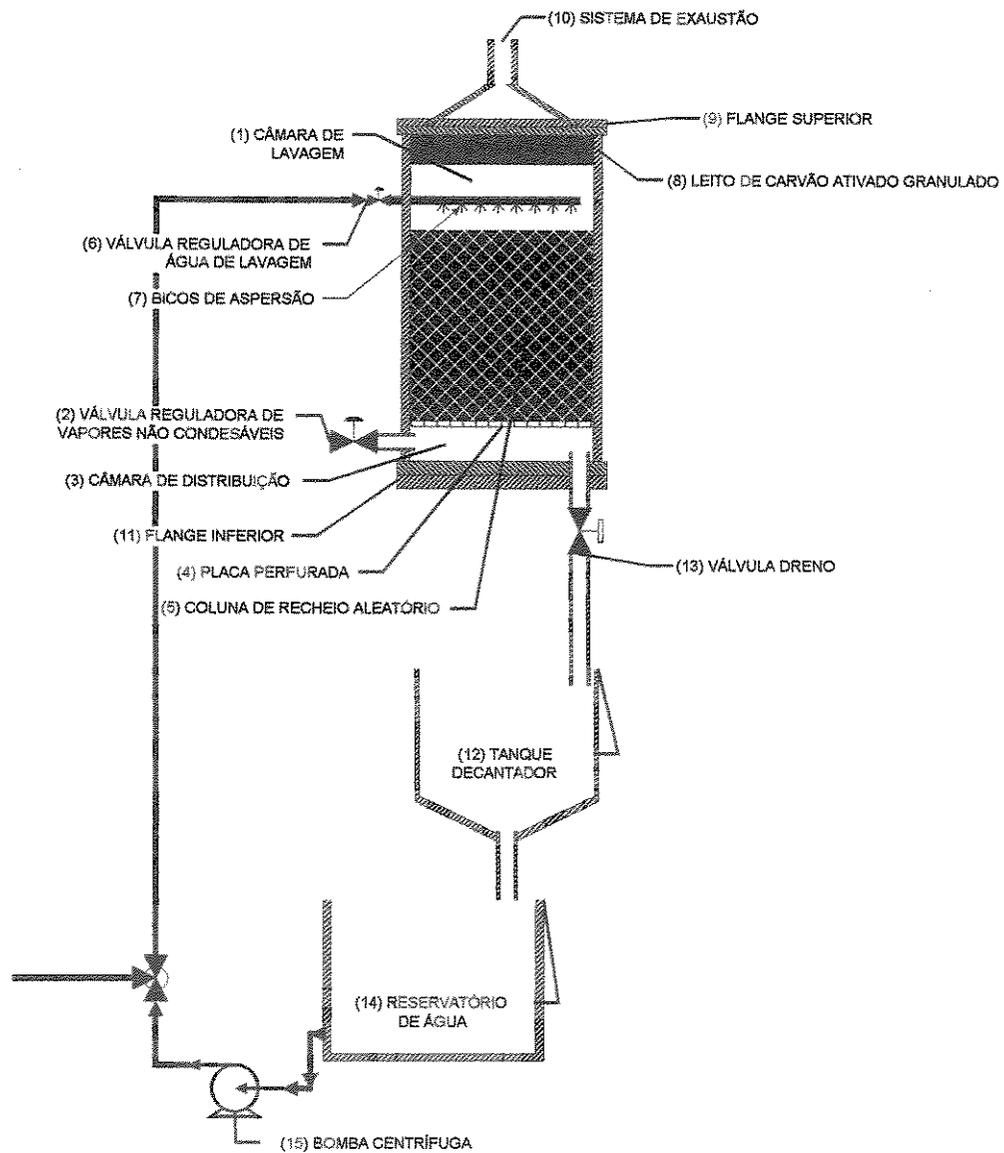


Figura 3.12- Desenho esquemático do Lavador de Gases

Uma câmara (1) que é alimentada com os vapores não condensáveis pela base do lavador, e a vazão dos gases é controlada por uma válvula reguladora (2). Os vapores são expandidos em uma câmara de distribuição (3) através de uma placa perfurada (4) ao longo da base de uma coluna de recheios aleatórios (5). Nesta coluna ocorre a lavagem da corrente gasosa (vapores não condensáveis) por uma corrente de água de lavagem que é alimentada pelo topo do lavador, regulado através de uma válvula reguladora (6) e atomizados através de bicos de aspersão (7) sobre a coluna de recheio. Os gases lavados passam por um sistema de filtragem que consiste de um leito de carvão ativado granulado (8) e conduzidos através do flange superior (9) ao sistema de exaustão (10). A saída da água de lavagem é realizada pelo flange inferior (11) para um tanque decantação (12) através de uma válvula dreno (13). Esta água opera em sistema fechado com auxílio de um reservatório de água com capacidade de 500 litros (14) e uma bomba de recirculação de água (15) que funciona tanto para a refrigeração do sistema de recuperação do alcatrão (16) como para o sistema da lavagem de gases.

### 3.3.3-Exaustão de gases do processo

O tratamento dos gases não condensáveis ocorre no lavador de gases e a exaustão e queima dos gases tratados pela tubulação acoplada no flange superior do lavador. A figura 3.13 mostra a queima destes gases no flare em um teste operacional do sistema no processo de carbonização e o sistema fechado de resfriamento e lavagem.

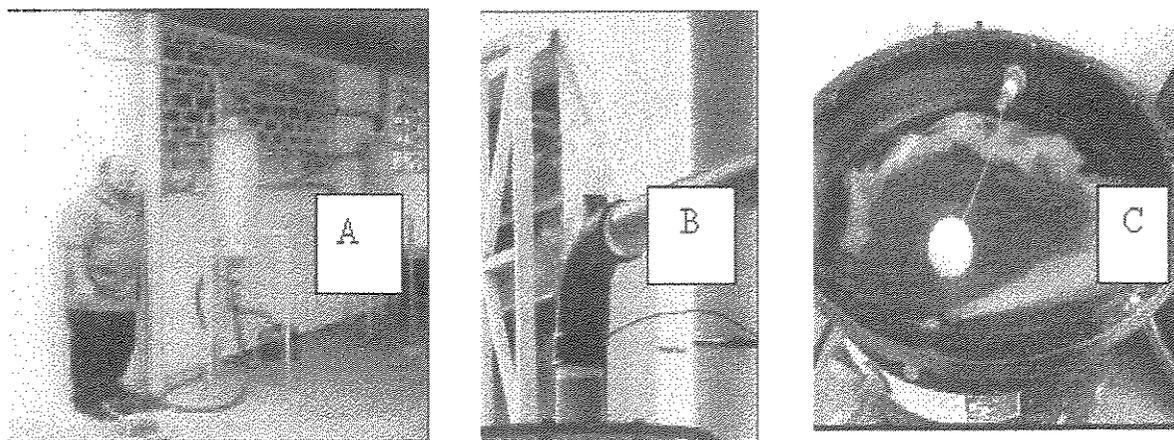


Figura 3.13-Sistema de tratamento em um teste operacional,

com o recuperador e lavador (A), queimador (B) e o sistema de recirculação de água(C).

### 3.4–Sistema de ativação a plasma

#### 3.4.1-Reator a plasma de catodo oco

A figura 3.14 mostra o desenho esquemático do reator a plasma utilizado para o processo de ativação das amostras, visando o controle das dimensões dos poros.

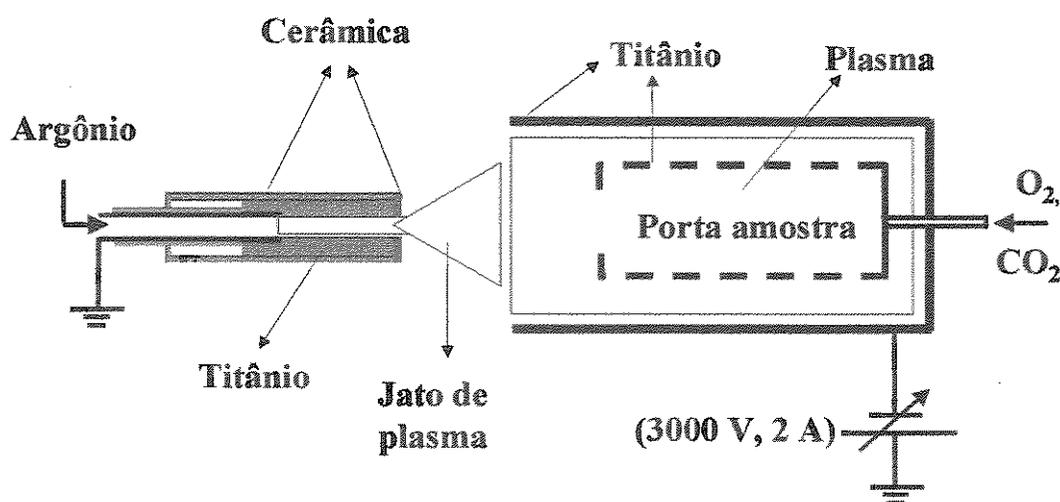


Figura 3.14- Desenho esquemático do reator a plasma.

A descarga neste reator opera em regime de arco (correntes entre 0,1 e 2 A) utilizando-se um anodo oco, ou seja, um eletrodo cilíndrico de titânio com um furo central de 3 mm totalmente recoberto por um tubo de cerâmica.

Para o catodo, também constituído por um cilindro de titânio, foram utilizados três dimensões diferentes, de modo a ajustar uma pressão apropriada de trabalho e gerar um plasma adequado ao objetivo do processo. Os diâmetros internos utilizados foram de 6, 9 e 15cm, com comprimentos respectivos de 9, 15 e 30 cm.

O porta - amostra é uma gaiola de titânio cilíndrica cujo volume ocupa em torno de 40% do volume interno do catodo. A base frontal ao jato de plasma e a superfície lateral são

totalmente perfuradas com furos de 4 mm de diâmetro. Na base oposta é adaptado o sistema de entrada do gás reativo ( $O_2$  e  $CO_2$ ) exatamente pelo suporte da porta - amostra.

Com a gaiola em potencial flutuante (sem polarizar) e pressões de operação entre 20 Pa e 100 Pa forma-se, devido aos efeitos de catodo oco, um plasma uniforme e de alta densidade de portadores de carga ( $10^{17} m^{-3}$ ) em todo o volume interno do catodo, ocupando inclusive o interior de todo o porta - amostra. É neste volume de plasma que foram expostas a amostra de carvões para serem tratadas.

Inicialmente previu-se a inclusão de um sistema que tornasse possível rotacionar o porta - amostra para promover um tratamento uniforme. Entretanto, nesta fase tornou-se mais importante a constatação do princípio de funcionamento do processo. Por este motivo, a quantidade de amostra por experimento foi reduzida e não houve a necessidade de promover movimentos das partículas de carvão em tratamento.

A figura 3.15 mostra o aparato experimental utilizado nos experimentos de ativação das amostras de carvão, e a figura 3.16 mostra o detalhe do anodo.

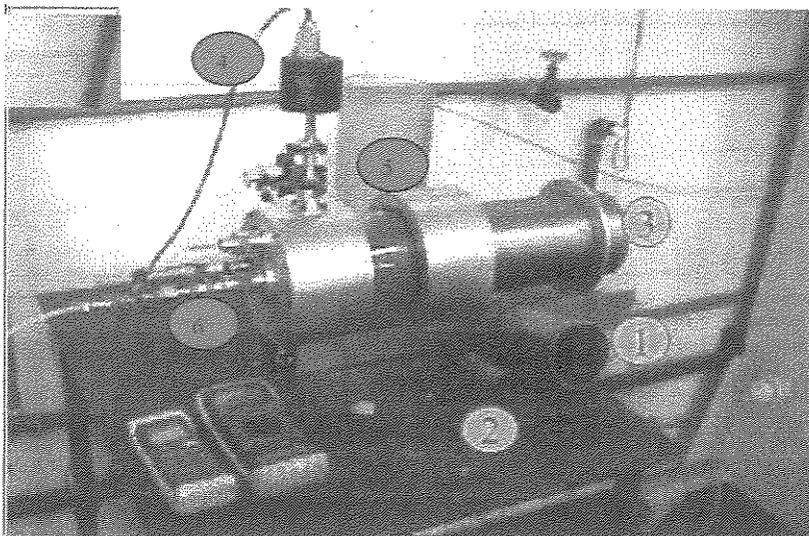


Figura 3.15-Aparato experimental.

1,2,3 – catodos ocos de 3 diâmetros diferentes (9, 6 e 15 cm, respectivamente); 4 – sensor de pressão; 5 – visor em pyrex; 6 – polarização e suporte do anodo oco.

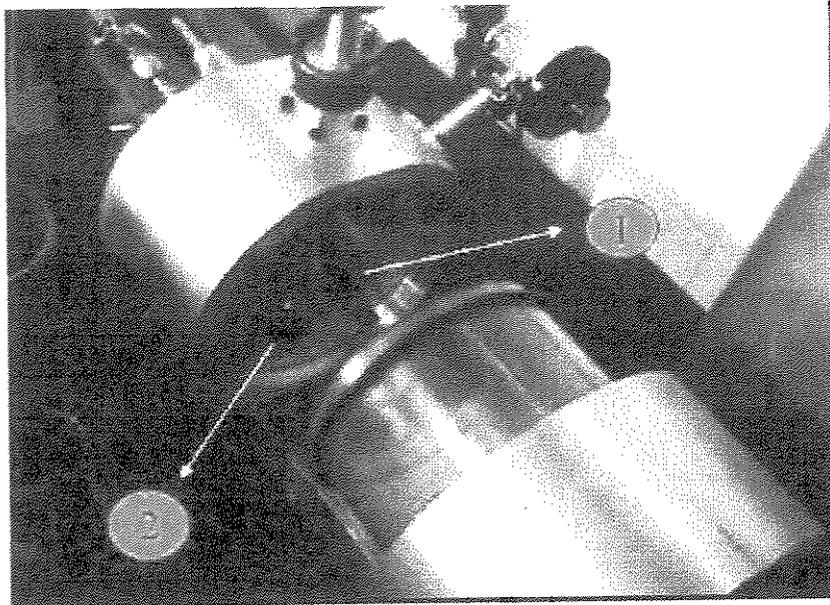


Figura 3.16-Detalhe do anodo oco e saída para o sistema de vácuo.

1-Anodo oco feito em titânio com cavidade de 3mm de diâmetro; 2-saída para o sistema de vácuo.

Para a configuração do reator adaptada às necessidades deste projeto, tornou-se necessária a realização de caracterização da descarga. A figura 3.17 mostra a curva característica da descarga para três valores de pressão do gás oxigênio. Observa-se que ocorre uma queda da resistividade da descarga para pressões mais elevadas. Este efeito ocorre devido a um aumento da eficiência do catodo permitindo que a descarga opere com tensões mais baixas e correntes mais elevadas. Existe um limite mínimo de corrente da descarga, em torno de 50 mA, em que a densidade de plasma torna-se muito baixa e a descarga deixa de ser auto-sustentada. Deve-se, portanto operar o reator em condições que mantenha a corrente em valores superiores a 50mA.

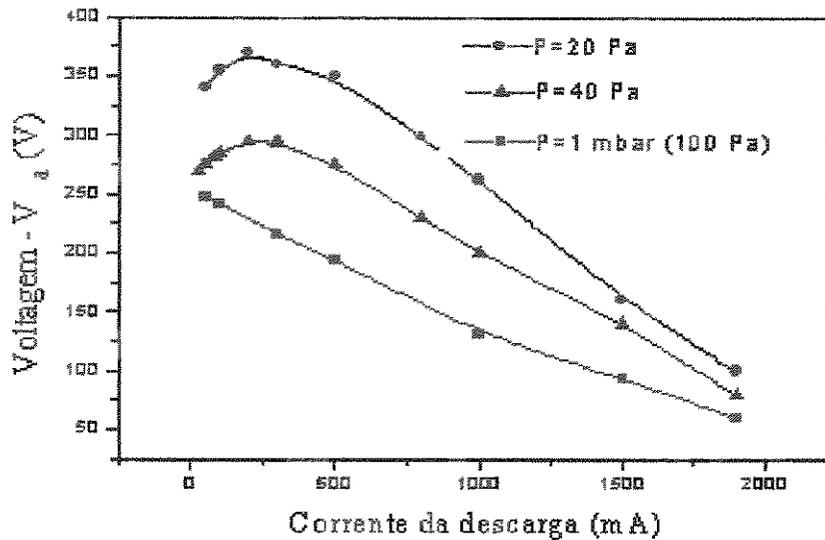


Figura 3.17—Curva da tensão em função da corrente de descarga em um plasma de oxigênio

### 3.4.2-Potência da descarga e polarização da amostra

Se a amostra é flutuante (polarizada no potencial flutuante), todos os portadores de carga (negativas e positivas) participam do processo de ativação (figura 3.18). A variação da potência da descarga (principalmente da corrente) e a escolha por campos alternados ou contínuos têm forte influência sobre a densidade destes portadores de carga (densidade de plasma). Mas variando-se a densidade de plasma a espessura da bainha (que envolve a amostra) também se altera, influenciando as energias de impacto dos portadores de carga sobre a amostra (alguns eV). Os efeitos se propagam na superfície da amostra interferindo na taxa de remoção de átomos por impacto de íons e na taxa de corrosão química [SPRANG, 1995]. Um plasma originalmente de um gás reativo como  $O_2$ ,  $H$ ,  $CF_4$ ,  $SF_6$  ou não reativo como o  $Ar$  e  $He$ , incorpora também o material pulverizado ou volatilizado da amostra ( $C$ ,  $H_2O$ , impurezas) gerando um plasma de muitas espécies carregadas e neutras. Polarizando a amostra em relação ao eletrodo aterrado da descarga (figura 3.19), pode-se selecionar o sinal da carga das espécies (entre íons negativos e elétrons, e íons positivos) predominantes no processo de corrosão e alterar também a energia de impacto sobre a amostra.

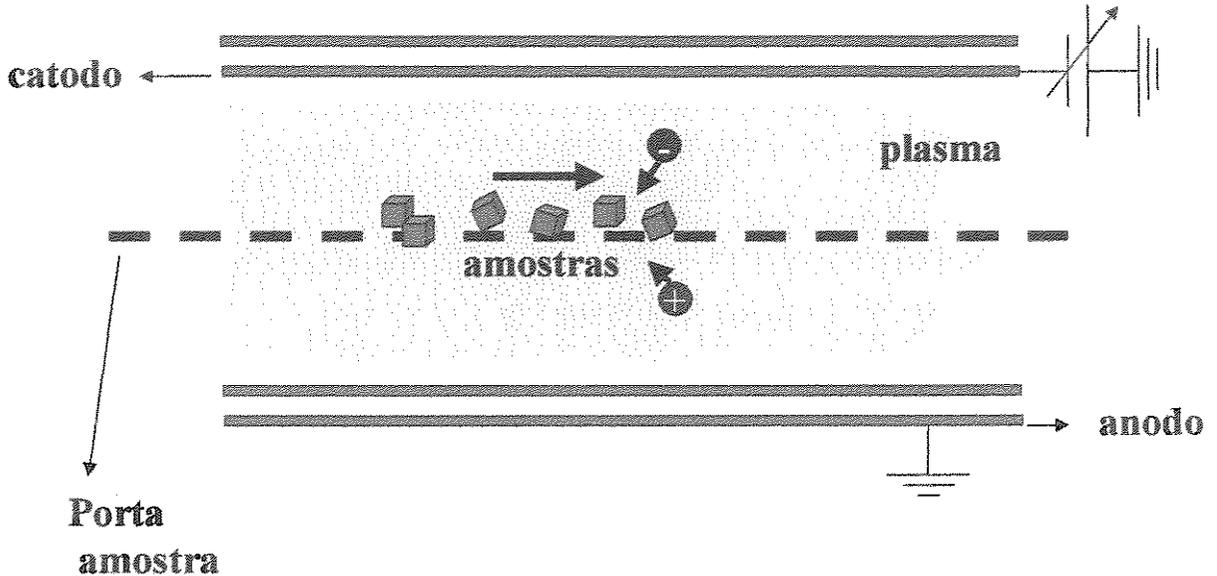


Figura 3.18-Amostra polarizada no potencial flutuante.

Neste caso o volume de plasma gerado pelos efeitos de catodo oco deve ser uniforme para promover um tratamento uniforme. Neste regime a descarga opera com pressões na faixa de 0,1 a 10 Pa e é chamado de luminescente.

Se a amostra é polarizada com o potencial do catodo, dependendo da pressão do gás (acima de 100 Pa), o plasma envolve totalmente a amostra (descarga anômala) permitindo um tratamento superficial uniforme seletivamente devido ao impacto de íons positivos de alta energia imposta pela queda de potencial na região do catodo. Devido a eficiência dos íons no transporte de energia e quantidade de movimento (massa elevada em relação aos elétrons), a temperatura da amostra (catodo) pode atingir valores superiores a 500<sup>o</sup>C o que também favorece o aumento da taxa de corrosão química [KERSTEN, 1997], [IZUMI, 1996]. Em processos que não existem um sistema específico para controlar a temperatura da amostra, este parâmetro pode ser monitorado pela variação da potência da descarga. Estes aspectos são muito importantes no caso de tratamento de uma quantidade de amostra muito grande (grandes volumes) e geometria complexa, principalmente em processos semicontínuos em que uma quantidade pré-determinada de amostra escoia pela região de plasma exigindo um tempo de tratamento muito curto.

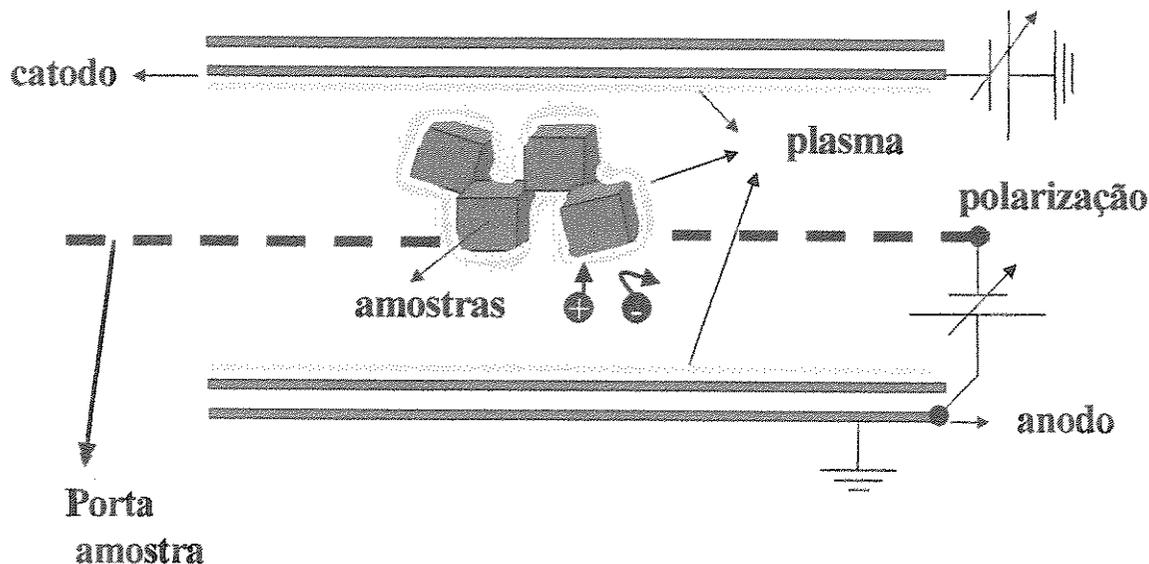


Figura 3.19-Regime de descarga anômala

A amostra polarizada negativamente em relação ao anodo (terra) pela polarização do porta amostra. Neste caso o plasma envolve totalmente a amostra promovendo um tratamento uniforme em altas temperaturas. Neste regime a descarga opera com pressões acima de 100 Pa.

### 3.4.3-Mecanismo de ativação por plasma

A figura 3.20 ilustra uma amostra porosa inserida na região de plasma. Devido ao impacto de íons positivos e negativos, elétrons e fótons na superfície da amostra, a espessura de tratamento (camada ativada) é maior no contorno da amostra do que no contorno dos poros. Ao contrário do que a intuição sugere, um plasma a baixa pressão não penetra nos poros da amostra, pois as dimensões destes poros são muitos menores do que espessura da região de bainha (da ordem de décimos de milímetros), o que impossibilita a existência de plasma dentro dos poros. Podemos imaginar em gerar um poro, por exemplo, aproximando os eletrodos (catodo e anodo da descarga) à distância da ordem de micrometros, bem antes de atingir esta distância às bainhas formadas na superfície do catodo e do anodo já estariam superpostas. Como a bainha é uma região de elevado gradiente de potencial, a densidade de portadores com cargas opostas, também são diferentes, então a bainha não exibe um comportamento de plasma, como efeito a corrente da descarga se anula ou decresce drasticamente gerando uma descarga escura [CHAPMAN, 1980]. Assim, os efeitos de corrosão no interior dos poros num processo de tratamento a plasma não se

devem ao impacto de portadores de carga, mas sim devido a reações químicas geradas por partículas altamente reativas como hidrogênio atômico, oxigênio atômico, etc [KRUGER, 1999].

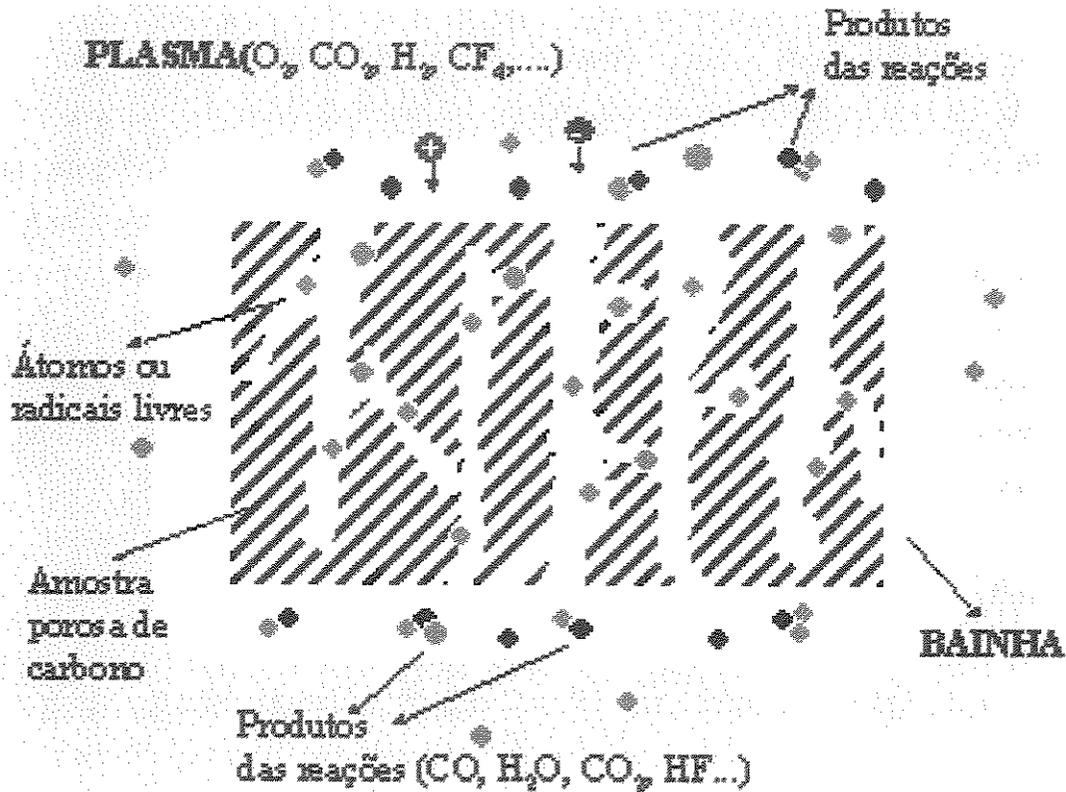


Figura 3.20-Amostra de carbono porosa inserida num volume de plasma.

Ilustrando os efeitos de difusão de átomos e radicais livres no interior da amostra através dos poros. Devido ao impacto de íons positivos e negativos, elétrons e fótons na superfície da amostra a espessura de tratamento (camada ativada) é maior no contorno da amostra.

### **3.5-Metodologia experimental**

#### **3.5.1-Matéria prima: conformação e secagem**

Foram utilizadas as seguintes matérias primas: a madeira de Pinnus com diferentes conformações, granulada em forma cilíndrica com diâmetros de 2mm-5 mm e comprimentos variando entre 2mm –5 mm granulada em forma de cúbica (5X5X5), casca de macadâmia na forma *in natura* e moída, com granulometria de 20 mesh (0,85mm) utilizada para os testes preliminares de ativação química e o carvão em pó de capim elefante, resíduo proveniente de uma planta piloto da Coopersucar para obtenção de Bióleos, localizada em Piracicaba utilizado para os testes preliminares no equipamento de briquetagem. A secagem foi realizada em estufa a 110°C por aproximadamente de 2 - 8hs, dependendo do tipo de matéria prima utilizada, antes de serem processadas.

#### **3.5.2-Carbonização e ativação**

Na primeira etapa de carbonização foi utilizado um sistema experimental, com capacidade de processar 100 g de amostra em base seca. A madeira foi conformada na forma de cubos e o reator utilizado foi um tubo de quartzo, com um fluxo de 150-300 ml/min de N<sub>2</sub> e taxa de aquecimento na faixa de 1-5°C/min a uma temperatura de 850 °C.

Na segunda etapa a madeira foi conformada em cubos e varetas. A carbonização foi realizada no reator de aço inox, em atmosfera inerte, utilizando-se gás nitrogênio (N<sub>2</sub> comercial), com fluxo de 500 ml/min para cada kg de madeira processada no interior do reator. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 1°C/min na primeira etapa da carbonização até por volta de 300°C, no sentido de promover uma degaseificação lenta da madeira, de modo a minimizar a abertura prematura de macro e mesoporos na matriz carbonosa. Após essa etapa a taxa de aquecimento foi aumentada para 5°C/min até temperatura máxima de 850°C. Foram realizados diversos ensaios testando a operacionalidade do sistema. Uma parte das amostras foi ativada no reator a plasma do Laboratório de Plasma do ITA, em São José dos Campos, e a outra parte das amostras produzidas foi utilizada para realizar os testes de ativação com CO<sub>2</sub>.

### **3.5.3-Ativação em atmosfera de CO<sub>2</sub>**

O processo de ativação foi também realizado em duas etapas, após o processo de carbonização a 850°C. Na primeira etapa, utilizando-se o reator de tubo de quartzo e a madeira na forma de cubos, os ensaios foram realizados com tempo de 1 – 2 – 3 horas. O fluxo de CO<sub>2</sub> foi variado entre 150 ml a 300 ml por minuto. Na segunda etapa, também no reator de quartzo, a ativação foi realizada em atmosfera oxidante a temperatura de 850°C, utilizando gás CO<sub>2</sub> (comercial), com fluxo de 300ml/min para cada kg de madeira processada. Foram realizados diversos ensaios utilizando amostras em forma de cubos e varetas com comprimentos de 10, 20 e 40cm, com tempo de ativação de 1, 2, 3, 4 e 5 horas.

### **3.5.4-Ativação em plasma de catodo oco**

Foram realizados alguns testes preliminares para definir os melhores parâmetros de processo em condições de tratamento diferenciados, com o intuito de determinar as condições ótimas do processo, ou seja, as que permitem produzir materiais com maiores áreas da superfície específica e verificar os efeitos das janelas do processo (fluxo de gás, potência do plasma, natureza do gás, tempo e temperatura de tratamento) sobre as propriedades dos carvões ativados por plasma. As condições experimentais usadas no processamento a plasma de catodo oco para produção de peneira molecular de carbono são especificadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1-Condições de tratamento das amostras de carvão em plasma de catodo oco.

Condições/ ensaios	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09
<b>Conformação das amostras</b>	<b>cubos</b>	<b>cubos</b>	<b>cubos</b>	<b>cubos</b>	<b>cubos</b>	<b>cubos</b>	<b>varetas</b>	<b>varetas</b>	<b>varetas</b>
<b>Diâmetro interno do catodo oco (mm)</b>	60	60	60	150	90	150	60	60	60
<b>Pressão do gás (Torr)</b>	0,5	0,5	0,7	0,6	0,2	0,6	0,2	0,2	0,8
<b>Fluxo de gás de arraste-Ar (sccm)</b>	19	19	19	9	-0-	9	-0-	15	50
<b>Fluxo de CO2 (sccm)</b>	00	23	00	00	0	40	15	00	50
<b>Fluxo de O2 (sccm)</b>	23	00	35	40	07	00	00	15	00
<b>Tempo de tratamento (min)</b>	5	5	3	10	10	10	3	3	2
<b>Tensão da descarga (VAC)</b>	800	800	900	450	380	450	800	1200	300
<b>Corrente da descarga (A)</b>	0,12	0,12	0,14	1,5	1	1,5	0,15	0,15	1
<b>Temperatura (°C)</b>	500	500	600	200	400	200	600	600	800

**Cubos-** partindo de amostras de CA granulados, na forma de cubos, ativados por 1h sob fluxo de CO<sub>2</sub> de 150ml/min.

**Varetas-** partindo de amostras carbonizadas 850°C, na forma de varetas com arestas de 5mm e comprimento de 60mm.

### 3.6-Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização das amostras utilizadas nesta etapa são descritas a seguir:

#### 3.6.1-Análise imediata

Consiste na determinação dos teores de componentes voláteis, cinzas e carbono fixo dos materiais carbonosos. As análises foram realizadas segundo a norma ASTM D-1762-84 [ASTM, 1995], adaptada para a análise dos precursores das PMC a partir de carvão vegetal. As amostras foram moídas até atingir granulometria de 60 mesh; foram pesados aproximadamente 1 g em cadinhos de porcelana com tampa, previamente calcinados a 950°C. Os cadinhos abertos foram colocados em estufa a 110°C por 2 horas e resfriados em dessecador por 1 hora e logo pesados, para cálculo da umidade. Em seguida os cadinhos tampados foram colocados em um forno mufla a 950°C, deixados por 2 minutos sobre a porta do forno (aberta) onde a temperatura atinge

300°C; por mais 3 minutos na entrada do forno (500°C) e finalmente introduzidos no fundo do forno com a porta fechada (950°C) por 6 minutos. Após este tempo foram resfriados em dessecador por 1 h e pesados para o cálculo dos voláteis. Para o cálculo das cinzas os cadinhos abertos foram introduzidos no forno mufla a temperatura de 750°C e deixados por 6 horas, resfriados em dessecador por 1h em seguida pesados. O teor de carbono fixo em base seca foi determinado pela diferença das percentagens dos teores de voláteis e cinzas.

### **3.6.2-Porosidade por adsorção a gás**

As estruturas porosas das amostras foram determinadas por técnicas de adsorção de gases ( $N_2$  à 77K) e ( $CO_2$  à 298K). O equipamento utilizado foi o adsortometro - Nova 1200 da Quantachrome. A primeira técnica, baseada na adsorção de  $N_2$  à 77K, foi utilizada para as determinações: da ASE, através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [LOWELL, 1991], o volume total de poros, o diâmetro de poro médio e a distribuição de tamanhos de poros na faixa entre 50 nm-20 nm, através da construção de uma isoterma, em que se varia a pressão parcial de 0,1 a 0,98 em função do volume de  $N_2$  adsorvido na amostra. A segunda técnica, baseada na adsorção de  $CO_2$  à 298K, foi utilizada para determinações: da ASE de microporos; volume de microporos e distribuição de tamanhos de poros, na faixa de poros menores que 20 nm, através do método de Dubinin-Raduskevich-DR [SING, 1985].

### **3.6.3-Picnometria por gás hélio**

A determinação de densidade do sólido depende do tipo de material que esta sendo estudado. A densidade verdadeira, que é definida com sendo a razão entre a massa de um sólido e o volume que este ocupa, excluindo os poros e espaços vazios entre partículas [LOWELL, 1991], foi medida utilizando o picnômetro a hélio da Quantachrome. O equipamento consiste na injeção do gás hélio em uma cela de volume conhecido e calibrado, depois é introduzido na cela uma certa quantidade de amostra, e então novamente introduz-se o gás hélio e assim pela diferença entre o volume da cela vazia e o volume da cela com a amostra, determina-se a densidade da amostra ( $cm^3/g$ ).

### **3.6.4-Porosimetria de mercúrio**

A porosimetria por intrusão de mercúrio é uma técnica utilizada para a descrição quantitativa da estrutura porosa de um sólido, fornecendo indicações dos valores de: densidade real e aparente, área superficial total, volume de poros e distribuição dos poros de acordo com seu diâmetro. O equipamento é constituído basicamente de um tubo onde se coloca a amostra sob vácuo. Introduce-se no tubo o mercúrio, que entra em contato com a amostra à uma pressão suficientemente baixa para que não penetre em seus poros. Em seguida coloca-se o tubo em uma câmara, submergindo-o em um óleo, onde se aplica uma pressão progressiva através de um êmbolo. O equipamento mede o volume de mercúrio que penetrou no material em função da pressão aplicada. O equipamento é acoplado ao microcomputador e através de uma placa de aquisição de dados e um programa é possível obter diversos resultados gráficos. As análises de porosimetria foram realizadas utilizando o porosímetro Autosorb-60 da Quantachrome.

### **3.6.5-Microscopia eletrônica de varredura-MEV**

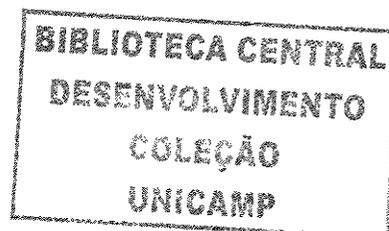
As análises de MEV que fornecem indicações da estrutura morfológica do material foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), Campinas-SP. O microscópio eletrônico de Varredura utilizado foi o MEV-JSM 5900 LV que além de fornecer as micrografias, possui um sistema para micro-análise com detectores de Raio - X acoplados sistema de energia dispersiva (EDS), que fornece indicações da composição química e os elementos presentes no material (**Vide anexo III**).

## **3.7- Principais aspectos do capítulo 3**

Neste capítulo foram apresentadas as principais metodologias aplicadas nesta pesquisa bem como os detalhes do projeto, englobando o desenvolvimento e a construção dos equipamentos, apresentados nos seguintes itens:

- Fluxograma das etapas do processo de obtenção de PMC;

- Descrição das matérias primas e do sistema de conformação e secagem;
- O sistema de carbonização e pré-ativação acoplado com sistema de tratamento dos gases de pirólise e exaustão;
- O sistema de Plasma, seus equipamentos e algumas considerações teóricas da tecnologia de Plasma;
- Planilha de experimentos com a descrição dos parâmetros utilizados para o estudo da influência do processo a plasma, nas propriedades fisico-químicas e estruturais da PMC;
- Finalmente, a descrição das técnicas e metodologias de caracterização adotadas neste trabalho.



## Capítulo 4

### 4-ANÁLISE E AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os principais resultados da caracterização das amostras produzidas, incluindo-se a matéria prima, os carvões, carvões ativados e peneiras moleculares. Os resultados e discussões de cada etapa do processo estão divididos em cinco etapas:

- Ensaios realizados na etapa preliminar;
- Ensaios realizados na unidade piloto de carbonização;
- Ensaios de ativação física;
- Ensaios de ativação química;
- Ensaios realizados no reator de plasma de catodo oco.

#### 4.1- Resultados da etapa preliminar

Primeiramente foram realizados ensaios preliminares no reator de quartzo com capacidade de processar 100 g de madeira. As amostras de madeira de pinnus foram conformadas na forma granulada, na forma de cubos com 5 mm de arestas. Essas amostras foram levadas para secagem em estufa elétrica por 2 horas a uma temperatura de 110°C; após a secagem foram pesadas aproximadamente 100g e transferidas para a retorta de quartzo que foi introduzida num forno tubular vertical. As amostras foram carbonizadas até a temperatura de 850°C com um fluxo de 150ml/min de N<sub>2</sub>. Em seguida, atingida a temperatura de 850°C, iniciou-se o processo de ativação com o fechamento do fluxo de N<sub>2</sub> e introdução do CO<sub>2</sub> como gás ativante, com um fluxo de 150ml/min. Foram realizados diversos ensaios com os mesmos parâmetros iniciais,

apenas variando o tempo de 0 (amostra apenas carbonizada) a 3 horas de ativação. Os resultados das caracterizações desses ensaios para este estudo e as determinações dos principais parâmetros de processo são mostrados a seguir:

A figura 4.1 mostra o comportamento da perda de massa, também denominado o grau de “burn-off” (BO), em função do tempo de ativação.

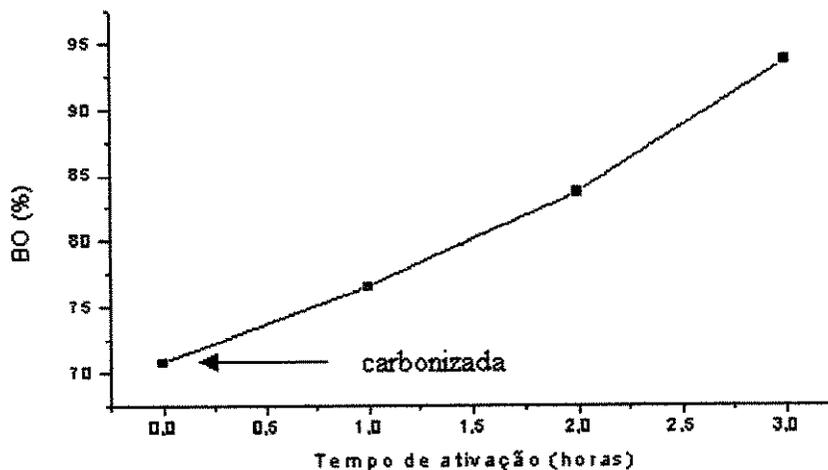


Figura 4.1 - Comportamento do grau de burn-off em função do tempo de ativação

Observa-se que a perda de massa para o tempo de ativação de 3 horas foi aproximadamente de 25% em relação à amostra carbonizada, atingindo quase 95% de perda em relação à massa inicial. Este resultado é um indicativo que o tempo de ativação física com  $\text{CO}_2$  é um fator importante e que deve ser considerado no levantamento do projeto da unidade piloto, pois provoca uma significativa perda no rendimento do processo, fato que pode ser explicado pela gaseificação oxidativa, que produz a abertura de novos poros em consequência da elevada temperatura de  $850^\circ\text{C}$  -  $950^\circ\text{C}$  necessária para utilizar o  $\text{CO}_2$  como agente ativante.

A figura 4.2 apresenta o comportamento da área superficial específica (ASE) em função do tempo de ativação. A ASE é um dos principais parâmetros que classifica o material quanto à

aplicabilidade como material adsorvente, pois quanto maior for este valor, mais sítios ativos para aprisionamento de compostos na sua superfície o material apresentará.

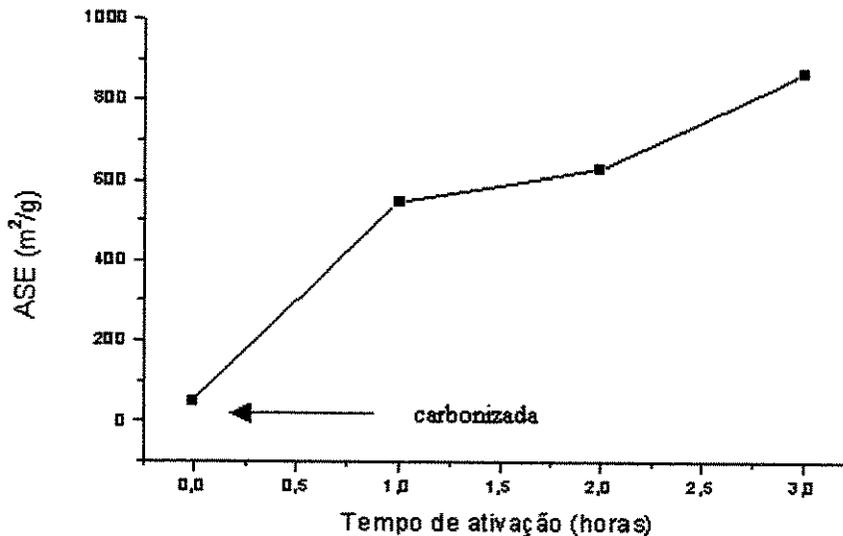


Figura 4.2- Comportamento da ASE em função do tempo de ativação

Observa-se um aumento acentuado da ASE na primeira hora de ativação, indicando que a desobstrução e abertura dos poros ocorrem com uma maior intensidade durante este período. Entre a primeira e terceira hora do processo de ativação, verifica-se uma elevação na ASE, atingindo 870 m<sup>2</sup>/g após três horas de tratamento.

Por outro lado, a figura 4.3 mostra a evolução da ASE em função do grau de burn-off das amostras, o que reafirma o aumento da ASE devido à perda de massa das amostras e a conseqüente abertura de poros.

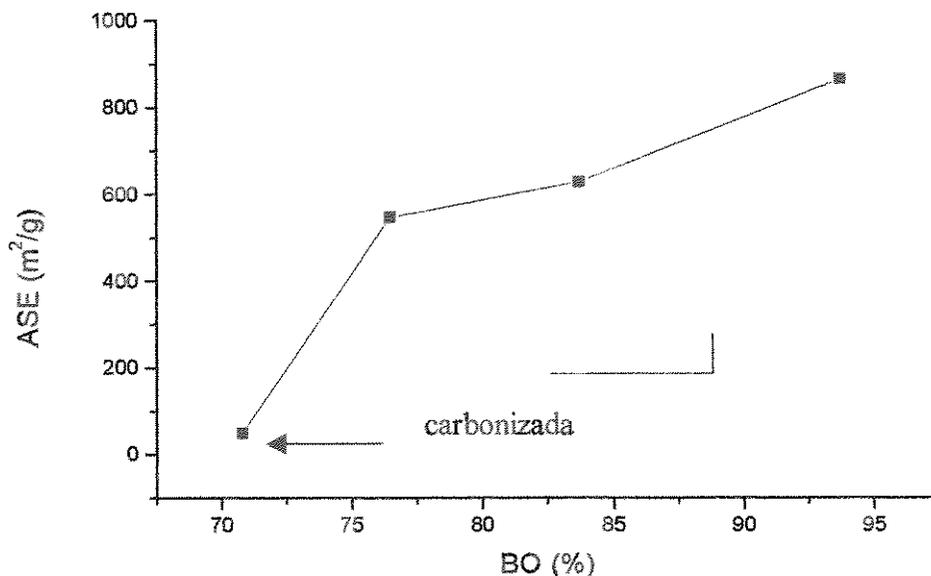


Figura 4.3- Comportamento da ASE em função do grau de burn-off.

Pode-se notar que o aumento da ASE em função do BO nas primeiras 2 horas foi mais significativa, apresentado um gradiente na faixa de 600 m<sup>2</sup>/g e um BO na faixa de 12% em relação à amostra carbonizada.

A influência do tempo de ativação na composição do produto final foi monitorada pela análise imediata, pela determinação dos teores de voláteis, cinzas e carbono fixo e da umidade. Os resultados que são mostrados na tabela 4.1 indicam valores praticamente constantes nos teores de carbono fixo, de voláteis e cinzas, em função do tempo de ativação.

Tabela-4.1-Resultados da análise Imediata

Teor/condições	Carbonizada a 850C	Ativada 1 h	Ativada 2h	Ativada 3h
% H <sub>2</sub> O	1,66	9,73	6,23	7,98
% Voláteis*	6,13	9,30	7,98	8,64
% cinzas*	2,67	3,63	3,87	3,75
% C F*	91,20	87,07	88,15	87,61

\* Resultados calculados em base seca

Na tabela 4.2 são apresentados os resultados da análise elementar dos CA. Observa-se que o teor de carbono total representa 88%, em média, da composição da amostra e é praticamente o

mesmo do valor médio determinado para o CF pela análise imediata. Isto significa que todo elemento carbono presente na amostra é praticamente fixo à estrutura carbonosa.

Tabela 4.2- Resultados da Análise Elementar em função do tempo de ativação

Teor/condições	carbonizada	Ativada 1 h	Ativada 2h	Ativada 3h
C (%)	88,81	87,07	87,76	88,85
H (%)	0,90	0,79	0,81	0,84
N (%)	0,62	0,81	0,57	0,70
Cinzas (%)	1,51	1,33	0,97	1,15
O (%)*	8,16	10,00	9,89	8,46

\*Percentagem de Oxigênio calculada por diferença

Apesar da impossibilidade de se ter à determinação quantitativa exata da composição elemental dos carvões tratados em diferentes condições, devido ao fato de que as flutuações observadas não serem significativas na qualidade do produto. A figura 4.4 apresenta a representação gráfica dos resultados.

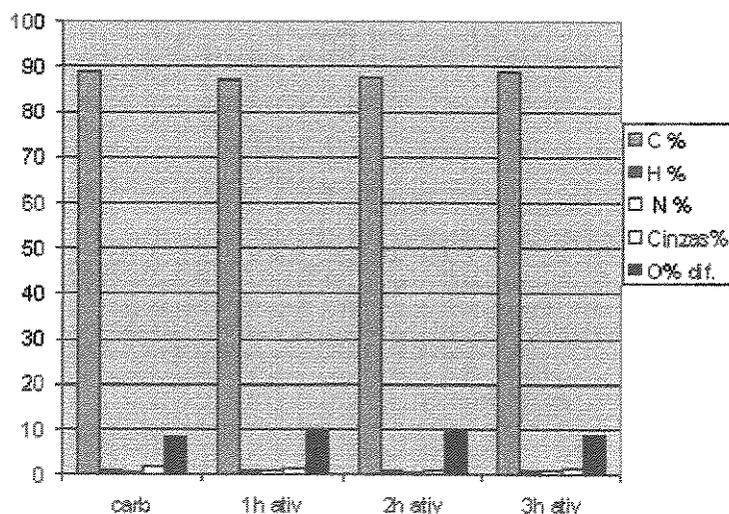


Figura 4.4- Variação na concentração elemental do CA em função do tempo de ativação

A análise comparativa dos teores de vários elementos em função das condições de ativação mostra que o tempo de ativação não produz mudanças significativas na composição. A

ativação pode ser feita indistintamente na faixa de tempo testado sem produzir prejuízos na qualidade do carvão.

Um dos fatores mais importantes em termos de produção de carvão ativado é o de perda de massa na carbonização e na ativação. Esse fator, mais conhecido como “Burn off” (BO), é o que dita a produtividade do processo e da matéria-prima e é, em geral, uma função direta da capacidade adsorvente do carvão ativado. Isto é decorrente do fato de que os sítios-ativos para adsorção, no carvão ativado, são produzidos pela reação química de oxidação que produz a formação de CO ou CO<sub>2</sub> com conseqüente gaseificação da matéria. Foram realizados diversos ensaios de carbonização com objetivo de testar a operacionalidade do sistema e também na obtenção de amostras para serem tratadas e ativadas utilizando a metodologia de plasma. Verificou-se que o sistema de carbonização apresenta boa reprodutibilidade com um rendimento em massa ( $\eta\%$ ) médio em carvão na faixa de 30%. Alguns exemplos dos resultados desses ensaios de carbonização são mostrados na tabela 4.3.

Tabela 4.3- Resultados dos ensaios de carbonização

Ensaio	Condições	BO %	$\eta$ %
01	Carbonizada	69,1	30,9
02	Carbonizada	71,4	28,6
03	Carbonizada	70,6	29,4
04	Carbonizada	72,0	28,0
05	Carbonizada	70,1	29,9
06	Carbonizada	72,3	27,7
07	Carbonizada	73,9	26,1
08	Carbonizada	71,1	28,9
09	Carbonizada	70,0	30,0
10	Carbonizada	70,4	29,6
	Média	71,1±1,3	29,0±1,3

## 4.2- Resultados dos ensaios realizados na unidade piloto de carbonização e ativação

Os ensaios de caracterização foram efetuados de maneira a identificar tanto os precursores e produtos de cada etapa do processo. A figura 4.7 mostra o fluxograma das várias etapas do processo.

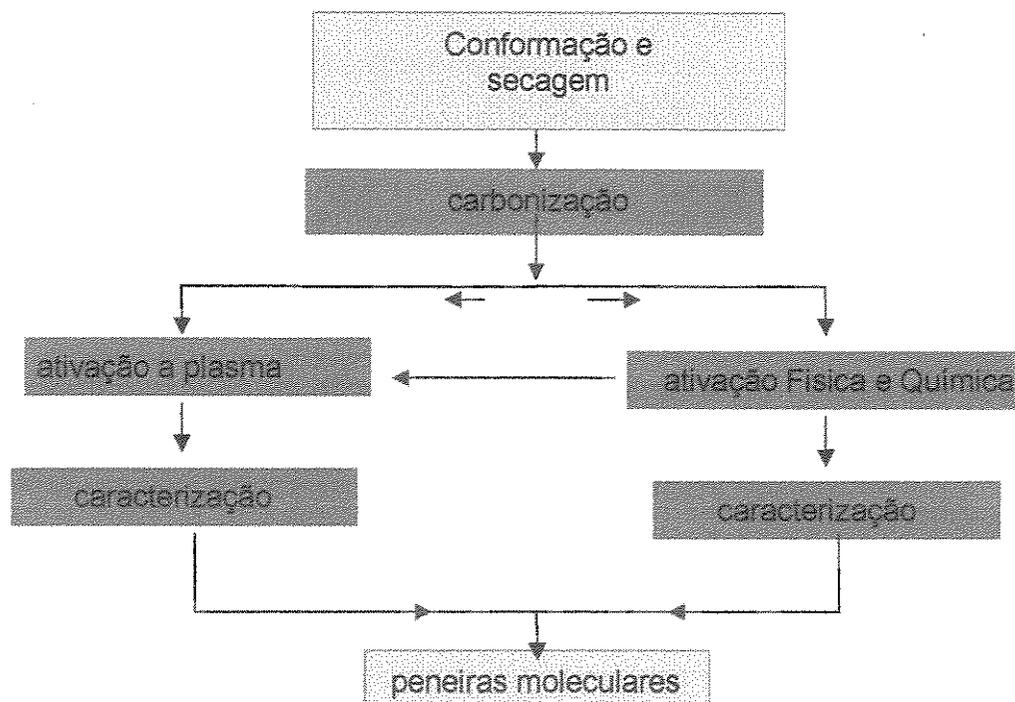


Figura 4.7- Fluxograma das etapas do processo de obtenção da PMC

### 4.2.1- Conformação e secagem

A etapa de conformação e secagem as matérias primas foram utilizadas da seguinte forma: madeira de pinus com conformações cúbica, cilíndrica na forma granulada para os testes de carbonização e ativação física; a casca de macadâmia na forma conchas para os testes de carbonização e na forma de granulada para ativação química; mesocarpo de coco em pequenos pedaços para teste de carbonização e o carvão em pó de capim elefante para testes na briquetadeira.

#### 4.2.2-Carbonização

Os ensaios de carbonização foram realizados no sistema piloto com capacidade de processar 10kg de matéria-prima por batelada, com um fluxo de nitrogênio de 600 ml/min, taxa de aquecimento de 2° C/min e temperatura de 500°C. A tabela 4.4 apresenta os resultados dos ensaios de carbonização realizados com três diferentes tipos de matéria prima. Comparando os rendimentos obtidos, observa-se que o sistema piloto de carbonização mostrou-se adequado para o tratamento de diferentes tipos de matérias primas com rendimentos ( $\eta$ ) na faixa de 30%, obtendo se em média 3 kg de carvão por batelada.

Tabela 4.4- Ensaio de carbonização na unidade piloto

MATÉRIA PRIMA	Conformação	$\eta$
Madeira de Pinnus	Granulada, na forma cilíndrica de dimensões 2mmX2mm.	27%
Casca de macadâmia	In natura, em forma de conchas	32%
Mesocarpo de coco	In natura, cortados em pedaços 100mmX50mm	27%

#### 4.2.3-Análise imediata

Os resultados da análise imediata dos precursores tratados no sistema piloto de carbonização apresentaram um teor de carbono fixo acima de 95%, mostrados na tabela 4.5.

Tabela 4.5-Análise imediata dos precursores carbonosos.

AMOSTRA	CONDICÕES	TEMPERATURA °C	UMIDADE %	*VOLATEIS %	*CINZAS %	*CARBONO FIXO %
Pinnus	Carbonizada	500	0,15	0,16	3,34	96,50
Macadâmia	Carbonizada	500	0,10	0,33	2,57	97,10
Mesocarpo	Carbonizada	500	0,05	0,44	3,20	96,36
Capim elefante	Carbonizada	850	0,21	0,46	2,33	97,21

\*Resultados em base seca.

#### 4.2.4-Análise de densidades real, aparente e volumétrica

Lowell e Shields (1991) definem três tipos principais de densidade: densidade real, aparente e volumétrica.

- **Densidade real:** razão entre a massa de um sólido e o volume que este ocupa, excluindo os poros e espaços vazios entre partículas;
- **Densidade aparente:** razão entre a massa do sólido e o volume que esta massa ocupa, incluindo o volume dos poros;
- **Densidade volumétrica:** razão entre a massa do sólido e o volume que este ocupa, incluindo o volume de poros e espaços vazios entre partículas.

A figura 4.8 apresenta os resultados de densidades volumétrica e aparente determinadas pela porosimetria de mercúrio e densidade verdadeira determinada por picnometria a Hélio.

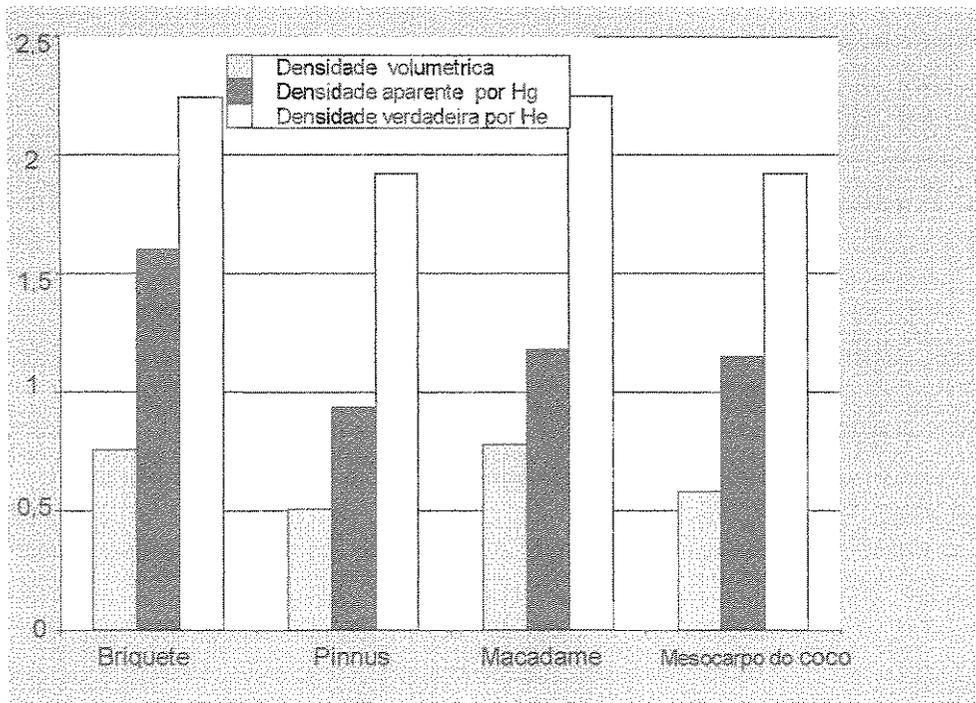


Figura 4.8- Resultados comparativos das densidades medidas pela porosimetria de mercúrio e pela picnometria a hélio (amostras carbonizadas no sistema piloto a 500°C).

Analisando os resultados da densidade observar-se que os precursores analisados apresentaram maiores valores na densidade verdadeira, indicativo que no processo de carbonização ocorreram mudanças na estrutura do CA, com abertura de novos poros, principalmente na faixa dos microporos, pois estas medidas foram feitas com gás Hélio, que possui um tamanho de molécula na faixa de 2,3 Å.

#### 4.2.5-Análise de microscopia eletrônica de varredura

A figura 4.9 mostra a estrutura de um briquete do carvão de capim elefante carbonizado a 850°C.

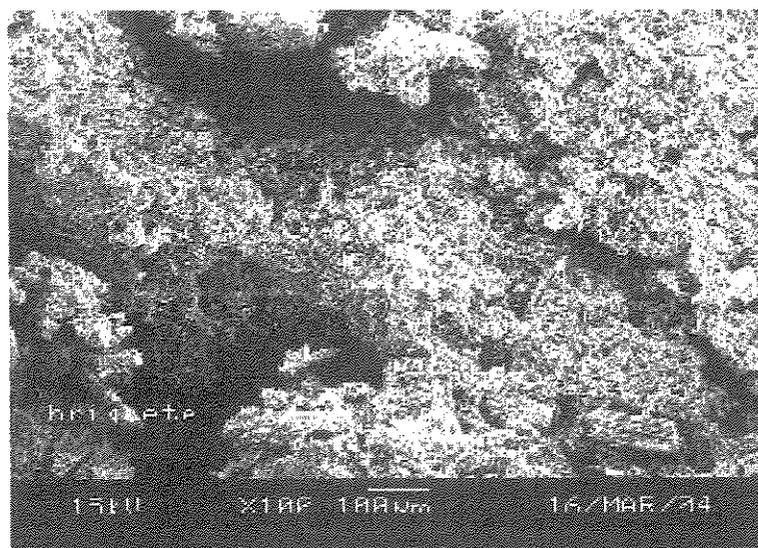


Figura-4.9- Micrografia do briquete carbonizado (vista transversal)

Pode-se observar uma estrutura compacta, porosa, com diferentes tamanhos de poros e micelas cruzadas com diversos tamanhos de partículas.

A amostra de madeira de pinus carbonizada a 500°C apresenta uma estrutura compacta e organizada com micelas e canais transversais como é mostrado na figura 4.10.

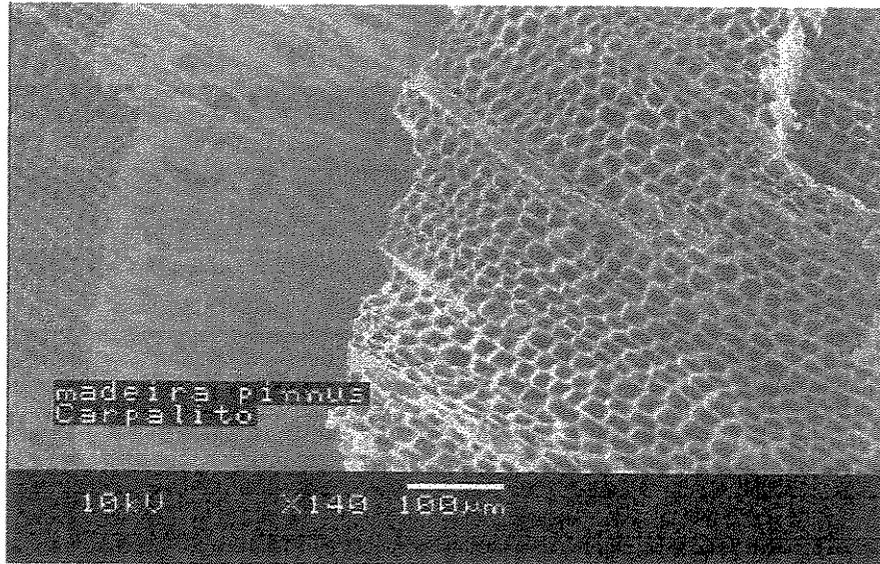


Figura 4.10-Vista transversal da amostra de pinus carbonizada a 500°C

A figura 4.11 mostra a micrografia da casca de macadâmia, apresentando uma estrutura heterogênea com poros de tamanhos diversos.

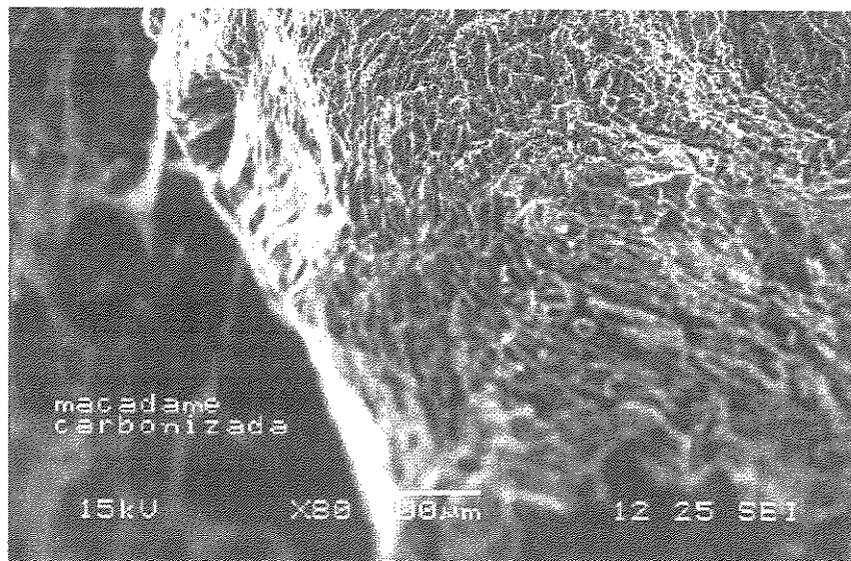


Figura 4.11- vista de topo da amostra de macadâmia carbonizada a 500°C

A amostra do mesocarpo de coco possui uma estrutura fibrosa com diferentes tamanhos de poros pode-se observar na figura 4.12.

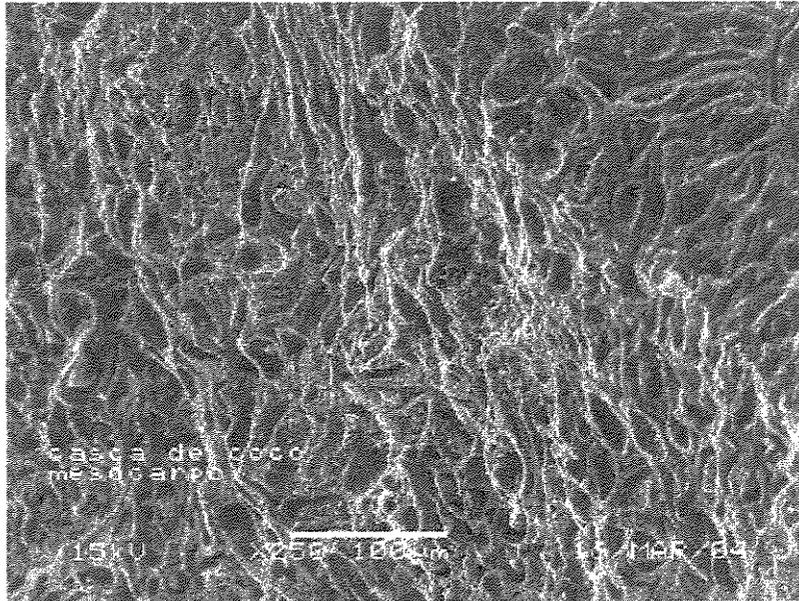


Figura 4.12- vista de topo da amostra do mesocarpo de coco carbonizado a 500°C

Os detalhes na vista longitudinal, mostrados na figura 4.13, apresenta uma estrutura desordenada apresentando micelas transversais e uma distribuição de tamanhos de poros heterogêneos.

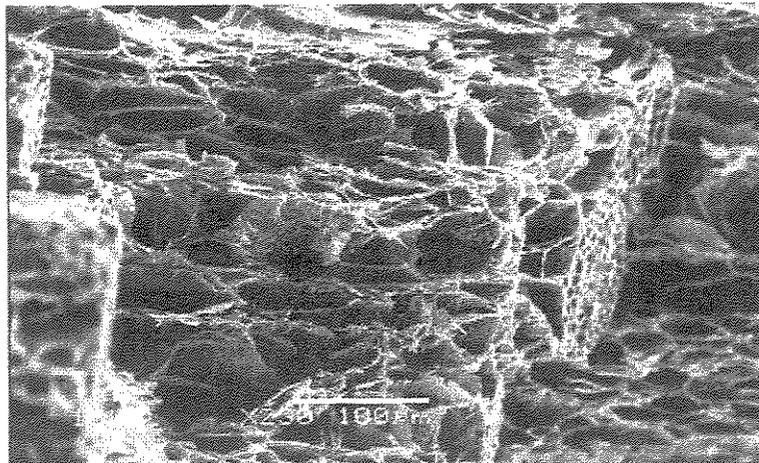


Figura 4.13-Vista longitudinal da amostra do mesocarpo de coco carbonizado a 500°C

### 4.3- Ativação física

Os ensaios de ativação física com o gás CO<sub>2</sub> foram realizados para a madeira de pinnus nas seguintes condições: um fluxo de CO<sub>2</sub> de 300ml/min, taxa de aquecimento 5°C/min a temperatura de 850°C e tempos de ativação de 1 a 3 horas de ativação.

Foi realizado um ensaio de ativação, para amostra de casca de macadâmia carbonizada, com o vapor d'água nas seguintes condições de processo: pressão de vapor 3 bar; temperatura de 105°C superaquecido na temperatura de processo a 850°C; com vazão de água 75ml/min e os resultados são mostrados na tabela 4.6.

Tabela 4.6- Ensaio de ativação física.

Matéria prima	conformação	Fluxo	Tempo de ativação	η
Madeira de pinnus	2mmx2mm	300ml/min CO2	1h	29%
Madeira de pinnus	2mmX2mm	300ml/min CO2	2h	26%
Madeira de pinnus	2mmX2mm	300ml/min CO2	3h	18%
Macadâmia	conchas	75 ml/min H2O	1h	22%

Comparando os resultados dos rendimentos da tabela 4.6, no caso da madeira de pinnus, observa-se que o tempo de ativação é um fator importante e inversamente proporcional ao rendimento em carvão ativado.

#### 4.3.1-Resultado da análise da área superficial específica

Foram realizadas determinações de ASE pelo método BET e pelo método DR para os ensaios em triplicata e os resultados são apresentados na figura 4.14.

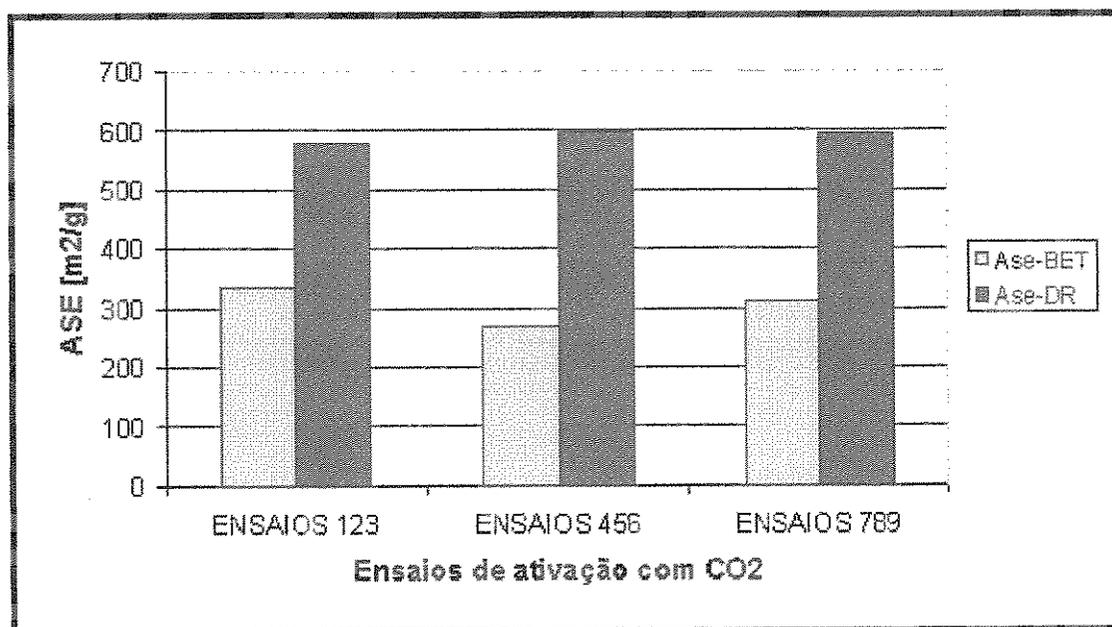


Figura-4.14- Resultados das ASE-BET e DR na ativação física com CO<sub>2</sub>

Comparando os resultados observados na figura 4.14 as amostras ativadas com CO<sub>2</sub> nas mesmas condições de processo e variações no tamanho de partículas, não se observam nestas condições grandes variações nos resultados ASE-BET (N<sub>2</sub> a 77 K), pois apresentaram valores na faixa de 300 m<sup>2</sup>/g, como também para os resultados da ASE-DR (CO<sub>2</sub> a 298K) que apresentaram valores na faixa de 600 m<sup>2</sup>/g. Pela análise da ASE comprova-se também que o sistema de carbonização e ativação mostrou-se adequado para obtenção de precursores para PMC.

#### 4.3.2- Análise de volume e diâmetro de poros

O volume total de poros e o diâmetro médio na faixa até 50nm são determinados pela análise de adsorção gasosa utilizando N<sub>2</sub> a 77K e pela construção de uma isoterma completa de N<sub>2</sub> com pressões parciais variando de 0,01 P/P<sub>0</sub> a 0,98 P/P<sub>0</sub>. O volume de microporos e diâmetro médio de microporos na faixa abaixo de 20nm são determinados pela mesma análise, mas utilizando o CO<sub>2</sub> a 273K pelo método DR (CO<sub>2</sub> a 293K). Os resultados destas análises, para os ensaios em triplicatas, são mostrados na figura 4.15 e a tabela 4.7 apresenta a relação entre o volume e diâmetro de poros.

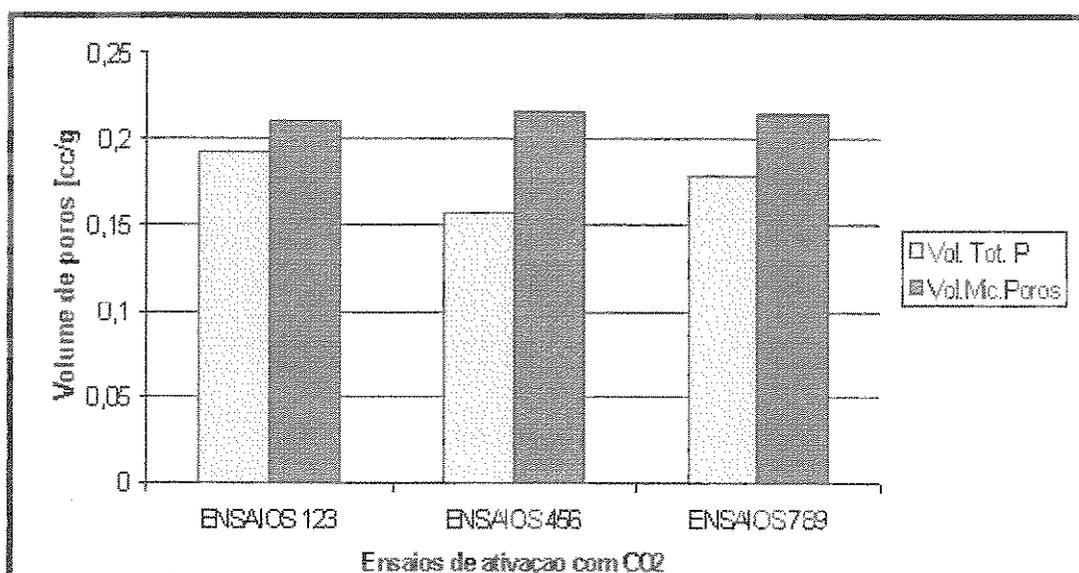


Figura 4.15- Determinação de volume total de poros e volume de microporos

Tabela 4.7- Comparação dos volumes versus diâmetros médios de poros

MEDIAS Ensaio	VTP [cm <sup>3</sup> /g]	DP [nm]	VMP [cm <sup>3</sup> /g]	DMP [nm]
1-2-3	0,19	22,74	0,21	1,04
4-5-6	0,16	23,44	0,22	1,02
7-8-9	0,18	22,99	0,22	1,02

VTP – volume total de poros determinado pela isoterma de N<sub>2</sub>

DP - diâmetro médio de poros determinado pela isoterma de N<sub>2</sub>

VMP – Volume total de microporos determinado pelo método DR (CO<sub>2</sub> a 293K)

DMP - Diâmetro médio de microporos determinado pelo método DR (CO<sub>2</sub> a 293K)

Comparando os resultados obtidos na figura 4.15, pode observar que as amostras ativadas com CO<sub>2</sub> apresentaram um volume de microporos acima de 0,20 cm<sup>3</sup>/g e que os diâmetros médios dos poros mostrados na tabela 4.7 apresentam dimensões nanométricas da ordem de 1,0 nm. Enquanto que o volume total de poros abaixo de 50 nm está na faixa entre 0,15cm<sup>3</sup>/g a 0,20cm<sup>3</sup>/g e apresentam diâmetro médio de poro na faixa entre 20 nm a 25 nm.

#### 4.4- Ativação Química

Neste tópico, serão apresentados os principais resultados da ativação química obtidos no planejamento experimental. Os ensaios foram realizados com a casca de macadâmia moída em uma granulometria entre 0,85mm - 1,25mm, utilizando o Cloreto de Zinco como agente ativante. Três variáveis de processo foram identificadas em estudos em literatura [AMADPOUR, 1997; HAYASHI, 2000; HU, 2001], em ensaios preliminares, como capazes de influenciar a capacidade de adsorção do carvão ativado. Foi utilizado um planejamento fatorial  $2^3$  completo, com experimentos em triplicata no ponto central, de forma a realizar o teste de curvatura e estimar os erros experimentais, totalizando assim 11 experimentos. Os níveis das variáveis foram 30 e 90 minutos para o tempo de ativação, 500 °C e 700°C para a temperatura máxima de ativação, e razões de impregnação 0,75 e 1,25 (ZnCl<sub>2</sub>/macadâmia). As três réplicas foram realizadas no nível central, 60 minutos para o tempo de ativação, 600 °C para temperatura de ativação e razão de impregnação 1,00 (ZnCl<sub>2</sub>/ macadâmia). Os experimentos foram realizados em ordem aleatória e seguindo a convenção usual, com objetivo de facilitar os cálculos, aumentar a precisão, garantir a ortogonalidade e generalizar as expressões para o cálculo dos coeficientes do polinômio costuma-se codificar as variáveis de forma que os dois valores extremos dos fatores são identificados com -1 (nível baixo) e +1 (nível alto) e as réplicas 0 (nível central). As condições experimentais de cada ensaio estão resumidas na tabela 4.8.

Tabela 4.8- Matriz de planejamento

Fatores	Unidade	Código das variáveis	-1	0	+1
Temperatura de ativação	°C	T	500	600	700
Tempo de ativação	minutos	t	30	60	90
Razão de impregnação	ZnCl <sub>2</sub> /Macadâmia (m/m)	RI	0,75	1,00	1,25

#### 4.4.1- Resultados do planejamento experimental para ativação química com $ZnCl_2$

Os resultados preliminares deste estudo são apresentados na tabela 4.9, pois, o estudo foi realizado no intuito de otimizar o processo e maximizar a ASE-BET, com valores acima de 1000  $m^2/g$  e volume de poros na faixa de 0,4-0,8  $cm^3/g$ , comparável aos comercializados no mercado internacional.

Tabela 4.9- Ensaio de ativação química no planejamento fatorial  $2^3$ , em dois níveis e três fatores

Ensaio	T [°C]	t [min]	RI ( $ZnCl_2$ /macadâmia)	ÁREA-BET [ $m^2/g$ ]	ÁREA-DR [ $m^2/g$ ]	$\eta$ [%]
01	-	-	-	740,33	881,56	52,2
02	+	-	-	1046,47	1036,80	52,6
03	-	+	-	1054,19	636,91	62,7
04	+	+	-	971,92	979,52	44,0
05	-	-	+	1386,27	678,93	69,1
06	+	-	+	1279,01	801,14	52,9
07	-	+	+	1408,08	948,31	48,0
08	+	+	+	1226,23	224,40	47,1
09	0	0	0	1283,88	170,35	50,9
10	0	0	0	1283,59	296,21	46,4
11	0	0	0	1353,00	233,28	48,7

Os resultados obtidos foram tratados estatisticamente, usando o planejamento de experimento e são apresentados utilizando-se variáveis codificadas das respostas para facilitar os cálculos e as análises estatísticas. Os efeitos principais e as interações, bem como as estimativas dos desvios padrões de cada efeito ( $S_{efeito}$ ) e a curvatura para as respostas estudadas e os respectivos erros são mostrados na tabela 4.10. Estão destacados em negrito os efeitos estatisticamente significativos, com nível de 95% de confiança.

TABELA 4.10- Estimativa dos efeitos principais de interação

Efeitos	BET	DR	R%
Média dos efeitos	1139,06 ± 14,14	773,45 ± 22,25	53,58 ± 0,80
Curvatura	335,52 ± 54,15	1080,33 ± 85,21	-9,82 ± 1,52
<b>Efeitos principais</b>			
T - °C	-16,31 ± 28,28	-25,96 ± 44,50	-8,85 ± 0,80
t – min	52,09 ± 28,28	-152,32 ± 44,50	-6,25±
RI %	371,67 ± 28,28	-220,50 ± 44,50	1,40 ± 0,80
<b>Efeitos de Interação</b>			
Tt	-115,75 ± 28,28	-164,69 ± 44,50	-0,95 ± 0,80
TRI	-128,25 ± 28,28	-274,89 ± 44,50	0,30 ± 0,80
tRI	-67,57 ± 28,28	-1,36 ± 44,50	-7,20 ± 0,80
TtRI	78,46 ± 28,28	-258,37 ± 44,50	8,60 ± 0,80
$t_{(2, 0,95)} \times S_{efeito}$	121,68	191,50	6,85

BET=variável codificada dos efeitos para resposta ASE-BET; DR= variável codificada dos efeitos para resposta ASE\_DR; R%= variável codificada dos efeitos para resposta rendimento.

T=variável codificada dos efeitos da temperatura, t= variável codificada dos efeitos do tempo, RI=variável codificada dos efeitos da razão de impregnação, Tt=variável codificada dos efeitos das interações entre a temperatura e tempo; TRI= variável codificada dos efeitos das interações entre a temperatura e razão de impregnação; TtRI= variável codificada dos efeitos das interações entre a temperatura , tempo e razão de impregnação;

Analisando os principais efeitos e interações para respostas mostradas na tabela 4.10, observa-se que para as respostas:

- **BET(variável codificada da resposta ASE-BET)** - que apenas o RI apresenta um efeito significativo estatisticamente favorecendo o aumento da resposta ASE-BET. Os efeitos das interações estatisticamente significativos foram, TtRI que favorece o aumento da ASE-BET, e a interação TRI que apresenta um efeito antagônico, isto é, este efeito de interação provoca a diminuição da resposta ASE.
- **DR(variável codificada da resposta ASE-DR)** - o efeito estatisticamente significativo foi o RI apresentando um efeito antagônico, quanto maior o RI provoca a diminuição da

resposta ASE-DR. Os efeitos das interações estatisticamente significativas foram, a TRI e TtRI também apresentaram efeitos antagônicos provocando a diminuição da ASE-DR.

- **R% (variável codificada do  $\eta$ )** - o efeito significativo estatisticamente foi a T apresentando um efeito antagônico quanto maior a temperatura menor o Rendimento, quanto as interações que apresentaram significância estatística foram tRI apresentando o efeito antagônico e a interação TtRI favorecendo o aumento do rendimento.

Neste estudo preliminar foi possível desenvolver o processo de obtenção de CA com poros de dimensões nanométrica, identificar quais são os parâmetros do processo mais adequados para obter ASE-BET acima de 1000 m<sup>2</sup>/g e também avaliar quais são os parâmetros significativos estatisticamente e os seus efeitos que podem favorecer ou inibir a formação de um determinado tipo de PMC.

## 4.5- Ensaio com reator de plasma de catodo oco

### 4.5.1- Condições operacionais de realização das experiências de ativação no reator a plasma de catodo oco

Conforme já descrito anteriormente, no capítulo 3, foi realizada uma série de experimentos visando à confirmação da possibilidade de produzir Peneira Molecular de Carbono pelo processo de ativação assistido por plasma frio. A matéria-prima e os parâmetros do processo utilizados nessas experiências foram apresentados na Tabela 3.1 (página 49), porém com complementação de resultados das caracterizações é formulada a Tabela 4.11. Nesses tratamentos, a quantidade de amostras utilizada foi o suficiente e necessária para realização de caracterizações, isto é, no máximo 5,0g.

Tabela 4.11- Resultados de caracterizações das experiências de ativação no reator a plasma de catodo oco

Condições/ ensaios	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09
Tipo de catodo utilizado ( $\Phi$ mm)	12,5	12,5	12,5	150	90	150	12,5	12,5	12,5
Conformação das amostras	cubos	cubos	cubos	cubos	cubos	cubos	varetas	Varetas	varetas
Pressão do gás (Torr)	0,5	0,5	0,7	0,6	0,2	0,6	0,2	0,2	0,8
Fluxo de gás de arraste-Ar (sccm)	19	19	19	9	0	9	0	15	50
Fluxo de CO <sub>2</sub> (sccm)	00	23	00	00	0	40	15	00	50
Fluxo de O <sub>2</sub> (sccm)	23	00	35	40	07	00	00	15	00
Tempo de tratamento (min)	5	5	3	10	10	10	3	3	2
Tensão da descarga (VAC)	800	800	900	450	380	450	800	1200	300
Corrente da descarga (A)	0,12	0,12	0,14	1,5	1	1,5	0,15	0,15	1
Potência elétrica fornecida (W)	96	96	126	675	380	675	120	180	300
Temperatura (°C)	500	500	600	200	400	200	600	600	800
<b>BO em relação ao carvão</b>	16	9	20	7	5	3	9	20	15
<b>BO em relação à madeira</b>	80	79	81	79	78	78	72	75	76
<b>Volume dos microporos (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0,27	0,24	0,01	0,26	0,4	0,27	0,28	0,15	0,24
<b>ASE-DR- medida com CO<sub>2</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	720	650	20	720	1100	720	790	410	660
<b>ASE-BET- medida com N<sub>2</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	205	390	200	390	180	380	10	5	2

**Cubos**- partindo de amostras de CA granulados, na forma de cubos, ativados por 1h sob fluxo de CO<sub>2</sub> de 150ml/min.

**Varetas**- partindo de amostras carbonizadas 850°C, na forma de varetas com aresta de 5X5mm e comprimento de 60mm.

Muitos são os aspectos que diferenciam o processo a plasma de ativação do convencional. Dentre estes a Tabela 4.11 evidencia os seguintes fatos:

- Utilização de baixos fluxos de gás ativante em relação ao processo convencional de ativação térmica;
- Tempo de processamento menor que o normalmente utilizado para o processo convencional, tendo sido 10 min o intervalo máximo de tempo utilizado neste conjunto de experimentos contra pelo menos 1,0 hora necessário para ativação térmica;
- Temperatura de processamento menor que a convencional;
- Grau de “burn off” (BO) menor que o convencional;
- Necessidade de vácuo no processo a plasma contra pressão atmosférica do convencional.

#### **4.5.2- Análise dos resultados do processo de ativação a plasma**

A análise dos parâmetros dos processos listados na tabela 4.11, tendo-se como base os valores de BO e os resultados das caracterizações quanto a ASE-BET e ASE-DR e volume de microporos, pode-se identificar os seguintes aspectos relevantes e importantes que podem balizar as condições operacionais de um processo produtivo:

- A comparação entre as amostras P01 (BO = 16%) e P02 (BO = 9%) mostra que o plasma de oxigênio é mais eficiente que o de CO<sub>2</sub> para ativar os microporos, porém produz maior BO;
- A comparação entre as amostras P01 (BO = 16%) e P03 (BO = 20%) mostra que quanto maior o fluxo de gás injetado (ambos com oxigênio) maior será a pressão da câmara e, em consequência, maior será a potência exigida para manter a descarga. Esta condição produz maior taxa de corrosão e, portanto, um maior BO. Entretanto a condição de oxidação do P03 é muito intensa de maneira a produzir um desgaste nas paredes da amostra, diminuindo a porosidade da amostra. A condição de tratamento P03 é inadequada para a produção de PMC;

- As amostras P04 (ativação com  $O_2$  e BO = 7%) e P06 (ativação com  $CO_2$  e BO = 3%) foram geradas com a utilização de catodo com 150mm de diâmetro e diferem entre si somente pelo fato de terem sido ativados com gases diferentes, e novamente confirmam a diferença da atividade dos gases produzindo taxas diferentes de BO. É interessante lembrar que ambas as amostras apresentaram praticamente os mesmos valores de ASE devido a microporos e mesoporos, mesmo apresentando valores diferentes de BO;
- As amostras P05 e P07 foram as únicas tratadas a pressão mais baixa (0,2 Torr) e somente com o gás ativante de oxigênio, isto é, sem a presença de argônio como gás de arraste e são essas as que apresentaram os melhores resultados em termos de ASE e volume de microporos. Tendo sido essas amostras geradas a partir de carvão previamente ativado (P05) e não ativado (P07) pôde-se inclusive verificar que a influência do tipo de precursor é menor que os parâmetros de processo de ativação a plasma desenvolvido neste estudo;
- A comparação entre P08 ( $p = 0,2$  Torr de  $O_2 + Ar$ ) e P09 ( $p = 0,8$  Torr de  $CO_2 + Ar$ ) mostra em primeiro lugar a diminuição de microporosidade como resultado do processo de sputtering provocado pelos íons de Ar em maior proporção na amostra P08 por este ter sido operado a menor pressão.

Os resultados da análise da ASE das amostras utilizando-se como adsorbato o gás  $N_2$  (ASE-BET) e  $CO_2$  (ASE-DR) foram ordenados levando-se em consideração o fator ascendente da ASE de microporos e são apresentados graficamente na figura 4.16.

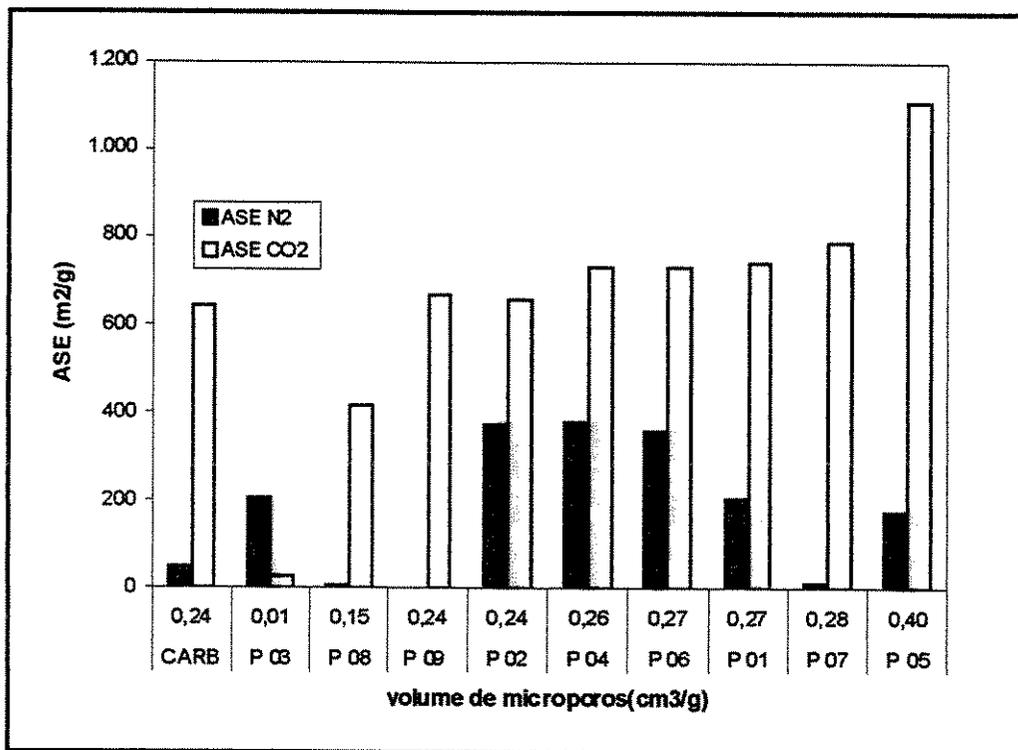


Figura 4.16- Resultados de ASE-BET e ASE-DR, das amostras ativadas pelo processo assistido por plasma.

A análise da figura 4.16 mostra que o processo desenvolvido permite, com algumas variações no parâmetro, produzir carvões ativados ou peneiras moleculares com características significativamente diferentes, partindo-se inclusive de dois tipos de matérias-primas: carvão ativado por 1h com CO<sub>2</sub> (150ml/min) a 850°C utilizados para experimentos P01 a P06, e carvão sem ativação utilizado para experimentos P07 a P09. Essa versatilidade do processo é extremamente interessante, pois com ajustes adequados dos parâmetros, utilizando-se o mesmo equipamento, pode-se produzir uma diversidade de materiais adequados para campos abrangentes de aplicações.

Entre os diferentes tratamentos realizados o processo P05 foi o que produziu a amostra de maior valor de ASE média. O valor da ordem de 1100 m<sup>2</sup>/g de ASE partindo-se do material com 700 m<sup>2</sup>/g torna o processo promissor para obtenção de PMC, principalmente levando-se em consideração o fato de ter tido um BO de 5 % em relação à massa do CA precursor.

A título comparativo construiu-se um gráfico com os valores integrados de volume de microporos de todas as amostras obtidas e é apresentado na figura 4.17.

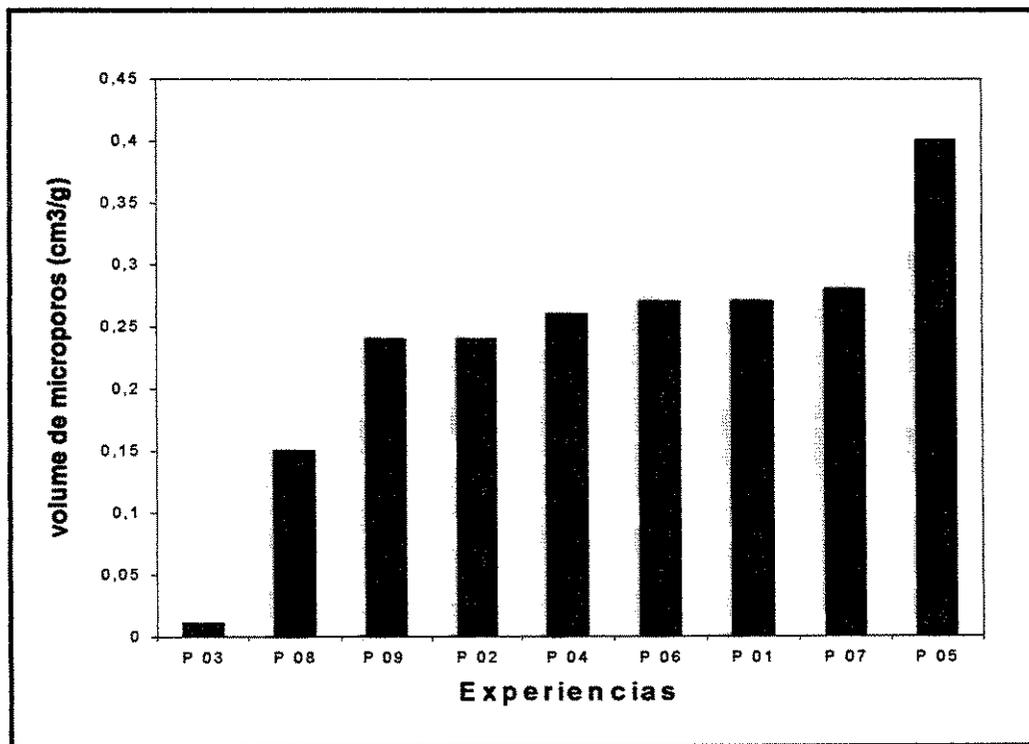


Figura 4.17 - Volume de microporos em função das condições de ensaios das amostras tratadas em plasma de catodo oco

O gráfico da figura 4.17 confirma a característica microporosa das amostras tratadas por plasma de catodo oco, principalmente a da amostra tratada na condição P05, cujo comportamento do volume de microporos explica o elevado valor da ASE-DR de microporos apresentado por essa amostra.

#### 4.6- Avaliação comparativa dos CA produzidos com CA (nacional) e PMC (importada) comerciais

Foram realizadas análises comparativas de duas amostras comerciais e das amostras tratadas pelo processo a Plasma. A primeira de um carvão ativado (CA) de procedência nacional, produzido a partir da casca da babaçu, que é utilizado em filtros de purificação de água e de purificação do ar. A segunda de uma peneira molecular de carbono (PMC) importada, produzida a partir do carvão mineral, utilizada na separação de N<sub>2</sub> do ar atmosférico. Análises morfológicas das amostras foram também realizadas com a utilização da MEV.

##### 4.6.1-Análise das ASE da série de amostras

Os resultados comparativos das ASE-BET/DR das amostras assistidas pelo processo de ativação a plasma, da amostra de CA de babaçu nacional e da PMC importada são apresentados na tabela 4.12.

Tabela 4.12- Resultados de ASE-BET e ASE-DR das amostras comerciais e produzidas

Amostras comerciais	ASE-BET (m <sup>2</sup> /g)	ASE-DR (m <sup>2</sup> /g)
CA de babassu	592	754,0
P01	205	720
P03	200	20
P05	180	1100
P07	10	790
PMC importada	1,7	460,0

Observa-se que a PMC importada apresenta uma ASE-BET muito baixa na faixa de 1,7 m<sup>2</sup>/g em relação as demais amostra analisados com N<sub>2</sub> a 77 K, contudo quando analisados pelo Método de DR com CO<sub>2</sub> a 273 K, pelo qual determina-se o volume de microporos (poros com diâmetro inferiores a 2 nm) a PMC importada apresentou uma ASE-DR na faixa 460 m<sup>2</sup>/g. Estes resultados indicam que: a PMC apresenta uma distribuição de poros concentrada apenas na faixa de microporos, enquanto que o CA de babaçu nacional apresenta uma ASE-BET de 560 m<sup>2</sup>/g e ASE-DR na faixa de 750 m<sup>2</sup>/g, é um indicativo que a distribuição de tamanho de poros

concentra-se tanto na faixa de mesoporos (diâmetro de poros entre 2nm a 50 nm) como de microporos. No caso das amostras assistidas pelo processo de Plasma é interessante ressaltar que ocorreram significativas mudanças na estrutura porosa na matriz carbonosa das amostras. A amostra P07, por exemplo, apresentou resultados similares a PMC importada, a amostra P05 apresentou um ASE-DR bem superior aos demais, indicativo que nestas condições de tratamento a plasma ocorreram a formação de novos poros concentrados na faixa de microporos (diâmetros < 2nm).

#### 4.6.2- Análise morfológica da série de amostras

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do CA de babaçu nacional são mostradas nas figuras 4.18-a e 4.18-b, que apresentam respectivamente, uma estrutura desordenada e compacta com orifícios não uniformes de diversos tamanhos (4.18-a) e estrutura dos poros (4.18-b).

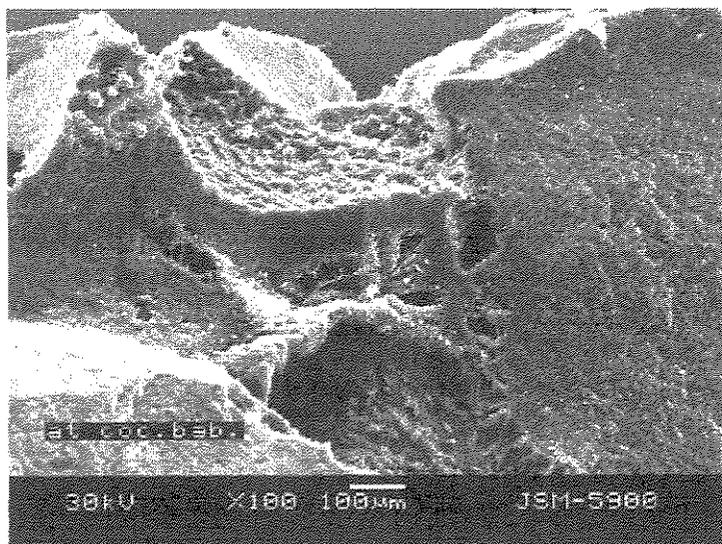


Figura4.18-a- Vista de topo do CA a partir da casca da babaçu

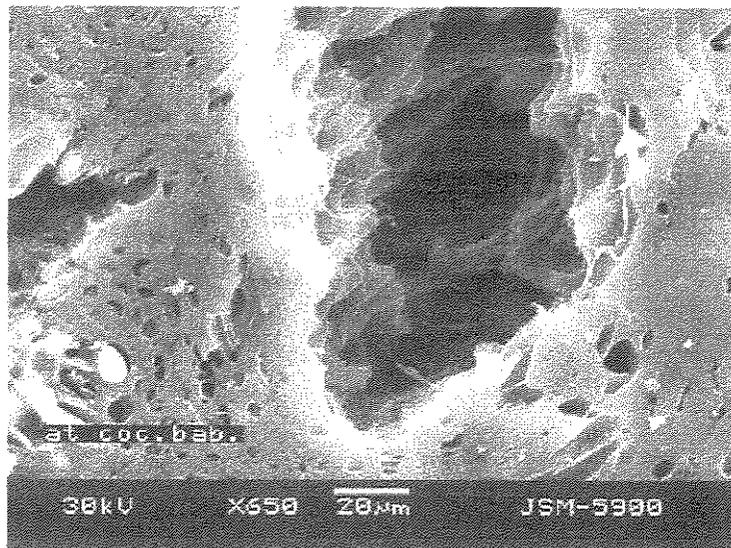


Figura 4.18-b- Vista do detalhe do CA a partir da casca da babaçu

As figuras 4.19-a e 4.19-b mostram as micrografias de PMC comercial, apresentando respectivamente a superfície de uma partícula granular e o detalhe de uma determinada região da superfície. Pode-se observar que o material é composto de grãos compactados com uma granulometria na faixa de (1-20µm) cuja porosidade superficial não pode ser detectada por MEV.

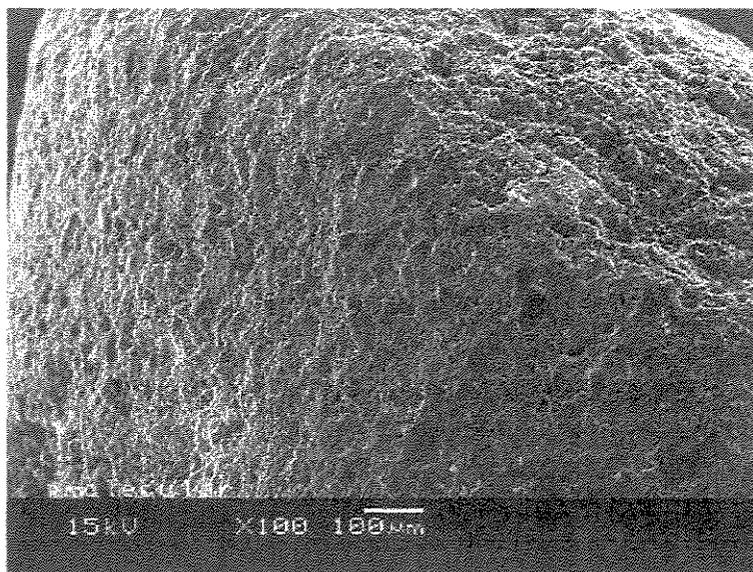


Figura 4.19-a- Vista em corte longitudinal da PMC comercial

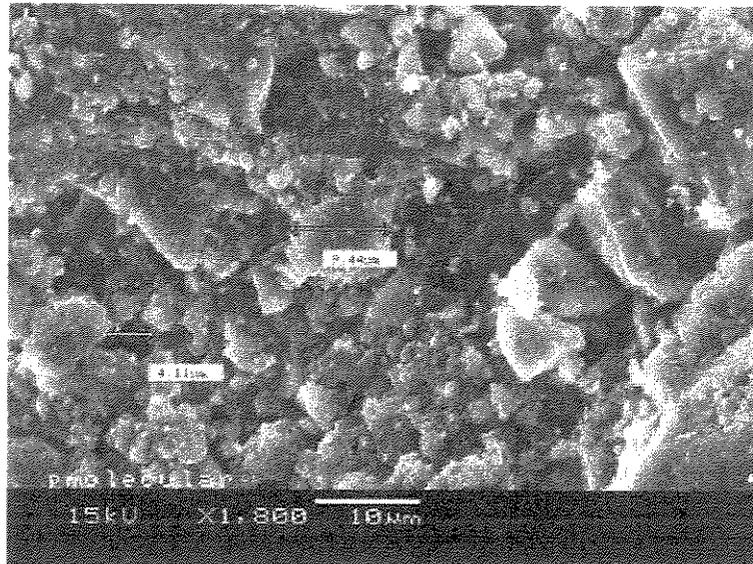


Figura 4.19-b- Detalhe da superfície da PMC comercial

As análises morfológicas das amostras tratadas pelo processo por plasma mostraram-se muito semelhantes. Todas as amostras apresentam cavidades que acompanham as fibras da madeira carbonizadas, que são estruturas macroporosas que não contribuem para a promoção de adsorção de gases. Devido a estes fatos, são apresentadas as micrografias mais representativas na seqüência de figuras 4.20 - 4.23.

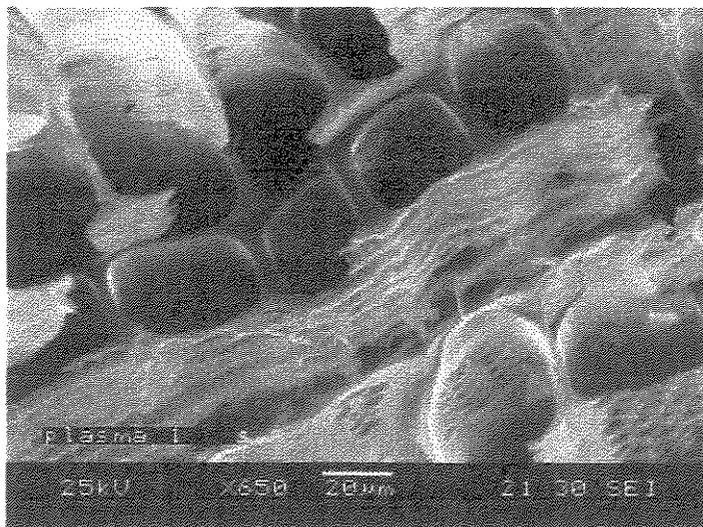


Figura 4.20. Micrografia da amostra P01 em corte transversal interno

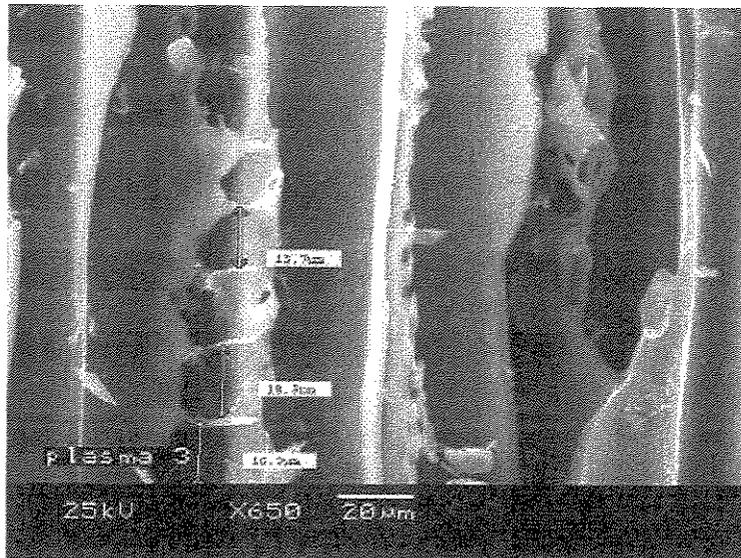


Figura 4.21. Micrografia da amostra P03 em corte longitudinal, interno

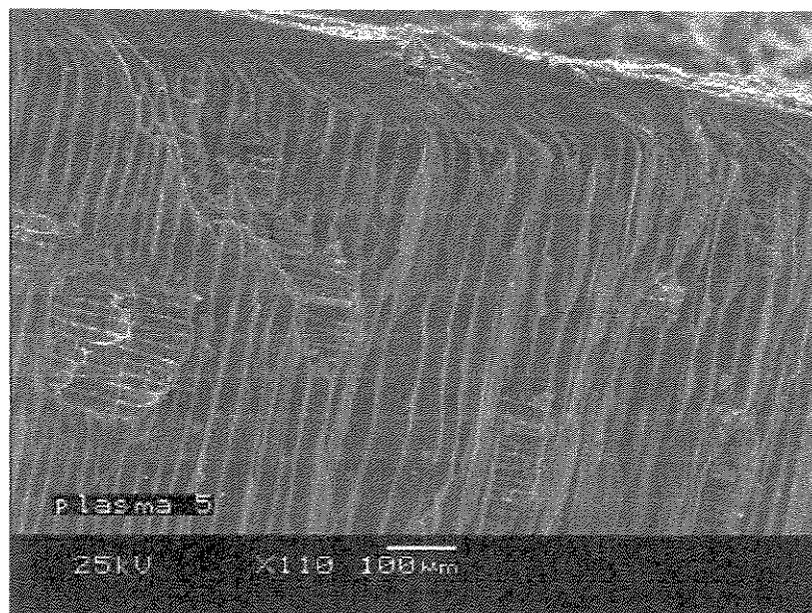


Figura 4.22. Micrografia da amostra P05 em corte longitudinal

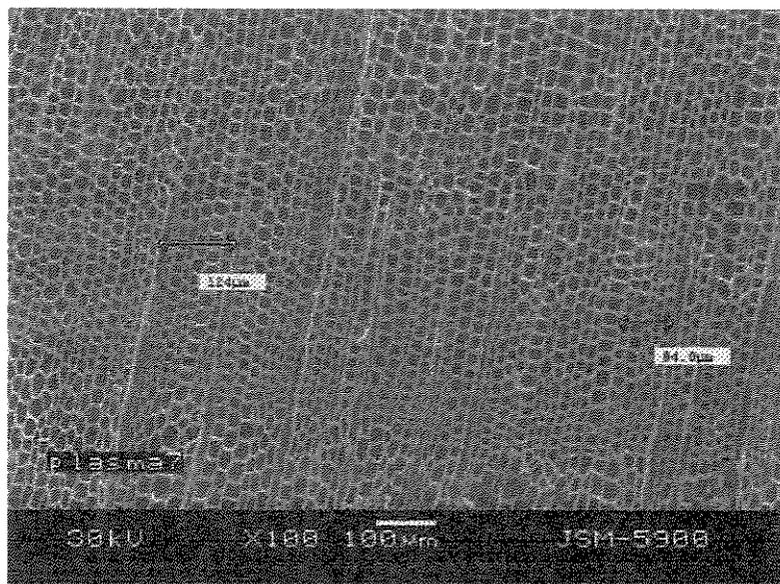


Figura 4.23. Micrografia da amostra P07, vista de topo.

A micrografia da figura 4.20 corresponde à morfologia superficial da amostra P01 e mostra a corrosão excessiva localizada produzida por plasma que praticamente destruiu a parede da micela do carvão.

A figura 4.21 representa a micrografia da amostra P03 que teve a sua estrutura de microporos e mesoporos destruídos pelo processo a plasma. Observa-se que o material apresenta a parede da micela muito delgada indicando que o processo de corrosão, neste caso, retirou o material da superfície indiscriminadamente produzindo uma superfície lisa sem cavidades.

As figuras 4.22 e 4.23 são micrografias correspondentes às amostras que apresentaram os maiores valores de ASE. Pode-se verificar nestes casos que a estrutura macroscópica do carvão manteve-se praticamente intacta, o que confere ao material uma estrutura de cavidades macroscópicas com as paredes recheadas de microporos, como havia sido colocado como meta ao analisar a micrografia do carvão original.

As ativações em reator a plasma de catodo oco feitas em condições variadas de pressão, tipos de gases, fluxo de injeção de gases, duração do processo, potência elétrica fornecida e a geometria do catodo oco permitiram confirmar a hipótese inicial da possibilidade de ativar o material carbonoso, por meio do mecanismo de corrosão produzida por gases oxidantes ionizados e/ou excitados. Os principais resultados das caracterizações das amostras produzidas foram a obtenção de PMC com ASE de microporos de  $1100\text{m}^2/\text{g}$  e ASE de mesoporos de  $200\text{m}^2/\text{g}$  e outro com ASE de microporos de  $800\text{m}^2/\text{g}$  e ASE de mesoporos de  $10\text{m}^2/\text{g}$ . Além disso, o processo a plasma mostrou muitas vantagens sobre o processo convencional de ativação das quais os mais relevantes são : os baixos valores de burn off (5% e 9% de perda de massa, respectivamente, em relação a do carvão original para os dois PMC citados), curta duração dos processos (10 e 3 min, respectivamente, para os dois PMC), baixo fluxo de gás injetado (7 sccm de  $\text{O}_2$  e 15 sccm de  $\text{CO}_2$ , respectivamente para os dois PMC) e baixa temperatura de processamento (400 e  $600^\circ\text{C}$ , respectivamente, para os dois PMC).

#### **4.7- Aplicações das PMC em indústrias energo-intensivas**

As atividades industriais produzem volumes significativos de efluentes líquidos que são dispostos em corpos hídricos, sem o tratamento necessário. Os impactos ambientais gerados pelo descarte irregular contribuem significativamente para a escassez da água, fonte de vida de espécies animais e vegetais, na degradação de ambientes naturais e na ocorrência de inúmeras doenças na população urbana. Como os métodos clássicos normalmente utilizados no país são ineficientes, muitas tecnologias têm sido implementadas como o objetivo de reciclar e reduzir o volume de resíduos, sólidos e águas de processo. Apesar do aumento da conscientização ambiental, o setor industrial não domina o conhecimento de novas técnicas e materiais existentes. Enquanto a maior parte das empresas utiliza processos de baixa eficiência, outra emprega sistemas de alto custo e praticamente nenhuma delas otimiza as estações de tratamento de efluente de que dispõem [ANDRADE, 1999].

O desenvolvimento deste trabalho tem por objetivo contribuir para obtenção de materiais carbonosos com estruturas nanométricas, tipo PMC. Adaptando às necessidades específicas da aplicação, as PMC poderão ser utilizadas em campos muito variados da indústria como também na proteção do meio ambiente, desde que a seleção do precursor seja adequada e o método de preparação do carvão com ASE, distribuição de tamanho de poros e composição de substância química sejam especificamente definidos para cada tipo de aplicação. Na maioria dos casos, o papel do carvão ativado é eliminar substâncias por meio da adsorção e suas aplicações são:

- Em colunas de adsorção, no processo de desodorização e branqueamento de óleos, gorduras, glicerina entre outros;
- Tanques de adsorção no tratamento dos efluentes industriais ou em tratamento dos efluentes que passaram pelos processos convencionais ou alternativos, mas e que ainda apresentem níveis elevados e inaceitáveis de carga poluente.
- Purificação, separação e estocagem de gases.

#### 4.7.1-Aplicações em tratamentos de efluentes para remoção de metais pesados

Indústrias do setor químico, mineiro-metalúrgico e metal mecânico geram grandes volumes de efluentes, muitas vezes contaminadas por resíduos sólidos, poeiras, produtos químicos, águas oleosas e íons tóxicos do processo produtivo. O alto volume de efluentes gerados torna necessário o desenvolvimento de técnicas que visem ou a eliminação desses poluentes, a fim de que as atividades industriais não interfiram no equilíbrio do ecossistema natural. Neste contexto foram realizados alguns ensaios com CA produzidos nesta pesquisa, em um estudo de caso para remoção de metais pesados na recuperação de soluções de Acido Sulfúrico utilizado na reciclagem de baterias automotivas. Os principais parâmetros analisados e os resultados deste estudo são mostrados a seguir.

Como os carvões granulares são mais adequados para serem usados em escala industrial, para comparar o desempenho das amostras obtidas neste trabalho foram testadas duas amostras de carvões comerciais, uma delas nacional fornecida pelas Indústrias Químicas Carbomafra S.A e outra amostra importada fornecida por uma empresa francesa (PICA S/A).

As condições adotadas para a realização dos testes estão apresentadas na Tabela 4.13. A Tabela 4.14 apresenta as condições de um teste realizado com uma resina mista (catiônica e aniônica) fornecida pela empresa Despurifil (Fabricada pela Rohm and Haas). Os resultados obtidos com estes ensaios estão mostrados na Tabela 4.15 e nas Figuras 4.29 a 4.33.

Tabela 4.13- Condições de operação das amostras granuladas

Variáveis	Ensaio 01	Ensaio 02	Ensaio 03	Ensaio 04
Fabricante do carvão	Amostra 1	Amostra2	PICA S.A.	Carbomafra
Tipo de carvão	CA-MV-1	CA-MV-2	PICACHEM 6	Carbono 119
Diâmetro coluna (cm)	2,50	2,50	2,50	2,50
Altura do leito (cm)	30,00	30,00	30,00	30,00
Volume do leito (cm <sup>3</sup> )	147,26	147,26	147,26	147,26
Vazão (ml/min)	3,50	3,50	3,50	3,50
Tempo de contato (min)	42,00	42,00	42,00	42,00
Temperatura (oC)	24,6 - 30,3	24,0 - 30,0	24,0 - 30,0	24,0 - 30,0
Granulometria (Mesh)	1,4 - 2,0 mm	1,4 - 2,0 mm	12x20	12x40
pH	0,90	0,90	0,90	0,90

Tabela 4.14: Condições operacionais dos testes com a resina mista.

Variáveis	Ensaio 01RS
Fabricante da resina	Rohm and Haas
Fornecedor da resina	Despurifil
Tipo de resina	Mista*
Diâmetro coluna (cm)	2,50
Altura do leito (cm)	40,00
Volume do leito (cm <sup>3</sup> )	196,3
Vazão (ml/min)	3,50
Tempo de contato (min)	56,0
Temperatura (oC)	24,6 - 30,3
PH	1,00

\*Resina composta por 60% aniônica (Amberlite IRA402) e 40% catiônica (Amberlite IR120Na)

Analisando-se a Tabela 4.15, bem como a Figura 4.24, observa-se que o melhor resultado para a remoção de antimônio (Sb) foi alcançado com o carvão CA-MV-2 com um volume de ácido testado de 500 ml, baixando a concentração de Sb de 1,56 para 0,51 ppm. Este valor é próximo ao especificado (0,42 ppm). Após os 500 ml a concentração do Sb começou a aumentar devido, provavelmente, a saturação da coluna. A resina não teve um bom desempenho na remoção de antimônio.

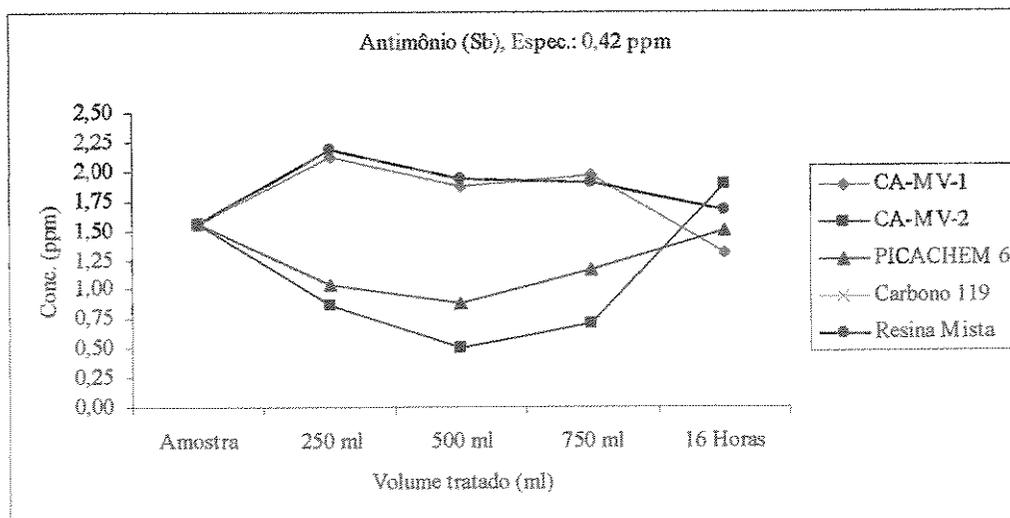


Figura 4.24-: Resultado da remoção de antimônio obtido com os testes com os carvões granulares e a resina mista.

Tabela 4.15-Resultados obtidos com os testes de carvão granulado e resina mista

Metal	Adsorvente	Amostra	250 ml	500 ml	750 ml	16 Horas
<b>Antimônio (Sb)</b> em ppm	CA-MV-1 (amostra 1)	1,56	2,13	1,87	1,96	1,31
	CA-MV-2 amostra 2)	1,56	0,86	0,51	0,71	1,88
	PICACHEM 6 (PICA S/A)	1,56	1,04	0,88	1,17	1,5
	Carbono 119 (Carbomafra)	1,56	1,57	0,92	1,42	1,54
	Resina Mista (Despurifil)	1,56	2,19	1,94	1,90	1,67
<b>Níquel (Ni)</b> em ppm	CA-MV-1 (amostra 1)	1,30	0,96	0,95	0,95	0,91
	CA-MV-2 (amostra2)	1,30	1,07	0,99	0,94	2,26
	PICACHEM 6 (PICA S/A)	1,30	1,09	1,04	1,00	1,02
	Carbono 119 (Carbomafra)	1,30	1,14	1,15	0,95	0,95
	Resina Mista (Despurifil)	1,30	0,39	0,39	0,47	0,62
<b>Cobre (Cu)</b> em ppm	CA-MV-1 (amostra 1)	14,20	13,40	13,36	13,68	13,16
	CA-MV-2 (amostra2)	14,20	11,00	12,48	13,72	13,72
	PICACHEM 6 (PICA S/A)	14,20	14,34	14,72	13,57	13,65
	Carbono 119 (Carbomafra)	14,20	13,56	13,29	14,01	13,85
	Resina Mista (Despurifil)	14,20	60,57	35,09	18,74	12,04
<b>Ferro (Fe)</b> em ppm	CA-MV-1 (amostra1)	22,60	14,79	12,20	11,52	10,29
	CA-MV-2 (amostra2)	22,60	25,60	19,10	12,84	26,95
	PICACHEM 6 (PICA S/A)	22,60	13,22	17,90	10,36	14,17
	Carbono 119 (Carbomafra)	22,60	15,47	8,57	8,53	11,59
	Resina Mista (Despurifil)	22,60	16,34	15,55	11,36	9,25
<b>Prata (Ag)</b> em ppm	CA-MV-1 (amostra1)	0,05	0,07	0,07	0,06	0,08
	CA-MV-2 (amostra2)	0,05	0,05	0,04	0,04	0,08
	PICACHEM 6 (PICA S/A)	0,05	0,09	0,06	0,09	0,06
	Carbono 119 (Carbomafra)	0,05	0,08	0,08	0,05	0,06
	Resina Mista (Despurifil)	0,05	0,12	0,06	0,07	0,05
<b>Cromo (Cr)</b> em ppm	CA-MV-1 (amostra 1)	0,16	0,22	0,21	0,21	0,23
	CA-MV-2 (amostra2)	0,16	0,33	0,27	0,25	0,40
	PICACHEM 6 (PICA S/A)	0,16	0,25	0,18	0,17	0,18
	Carbono 119 (Carbomafra)	0,16	0,31	0,31	0,23	0,23
	Resina Mista (Despurifil)	0,16	1,09	0,65	0,43	0,39
<b>Chumbo (Pb)</b> em ppm	CA-MV-1 (amostra 1)	-	-	-	-	-
	CA-MV-2 (amostra2)	-	6,92	7,24	7,61	6,92
	PICACHEM 6 (PICA S/A)	-	5,27	5,47	6,02	5,33
	Carbono 119 (Carbomafra)	-	-	-	-	-
	Resina Mista (Despurifil)	-	2,17	1,77	2,14	2,61

No caso do níquel, porém, observa-se claramente na Figura 4.25 e na Tabela 4.15 que a resina mista foi a mais eficiente na remoção desse metal, conseguindo baixar a sua concentração de 1,30 para 0,39 ppm (a especificação é 0,15 ppm) até os 500 ml de ácido acumulado. Após este volume, começou a haver um aumento na concentração do níquel. Os carvões granulares apresentaram desempenhos semelhantes na remoção do níquel.

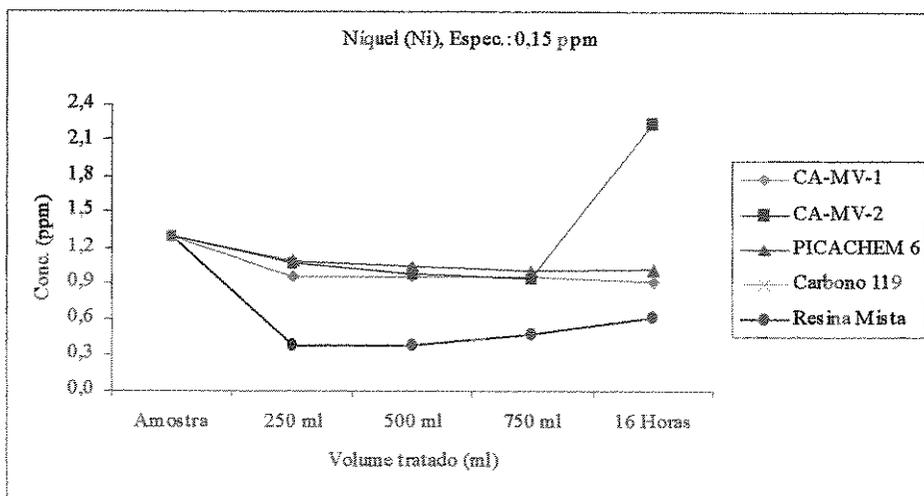


Figura 4.25: Resultado da remoção de níquel obtido com os testes com os carvões granulares e a resina mista.

Os carvões granulares apresentaram no caso do cobre, uma taxa de remoção muito baixa, ficando distante da especificação (0,08 ppm) como é mostrado na figura 4.31.

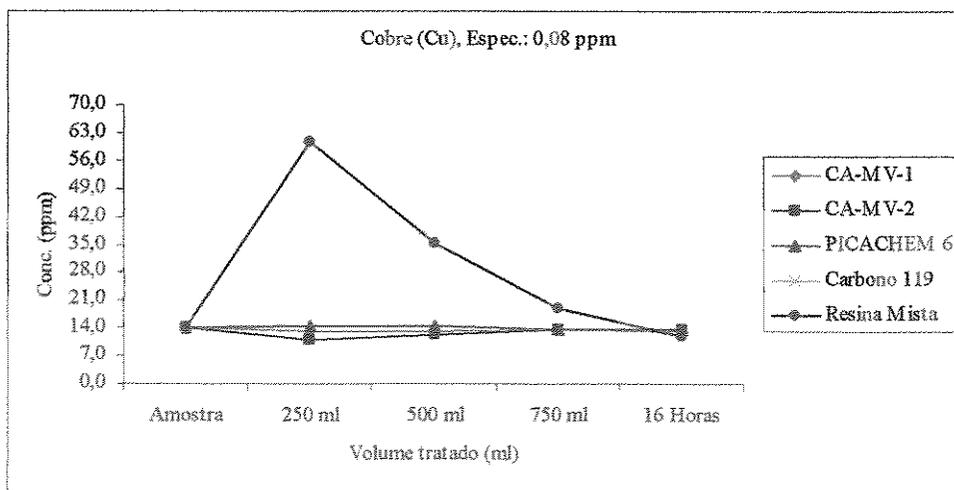


Figura 4.26: Resultado da remoção de cobre obtido com os testes com os carvões granulares e a resina mista.

O melhor resultado foi alcançado com o carvão CA-MV-2 (Figura 4.31) em que ocorreu uma redução de 14,20 para 11,0 ppm com um volume de ácido acumulado de 250 ml. A resina mista apresentou um desempenho estranho no caso do cobre, em que ocorreu um aumento significativo da concentração de 14,20 para 60,57 ppm (com 250 ml) e, depois, uma queda chegando a 12,0 ppm com as 16 horas de permanência na coluna. Estas resinas, segundo os fornecedores, não apresentam cobre em sua formulação.

Com os carvões granulares, o ferro se observou uma acentuada remoção na maioria dos casos (Figura 4.27). O melhor desempenho foi obtido com o carvão CA-MV-1, em que se observou uma diminuição de 22,60 para 11,52 ppm até os 750 ml de ácido tratado (especificação: 12,50 ppm). A resina mista também teve um bom desempenho na remoção do ferro, deixando a concentração desse metal abaixo da especificação com 750 ml de ácido tratado.

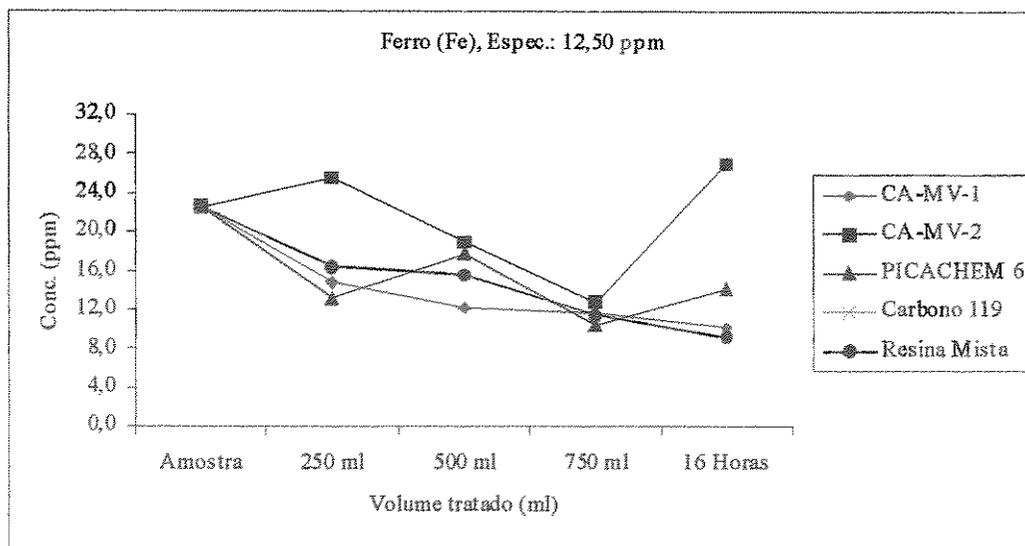


Figura 4.27: Resultado da remoção de ferro obtido com os testes com os carvões granulares e a resina mista.

Conforme se pode observar na Figura 4.28 (ou Tabela 15), o cromo também não foi removido em nenhum dos casos, ficando inclusive com uma concentração acima da inicial. No caso da resina, observou-se que, como no caso do cobre, este apresentou um aumento acentuado no início (250 ml) e, depois, uma queda chegando a 0,39 ppm com as 16 horas de permanência na coluna.

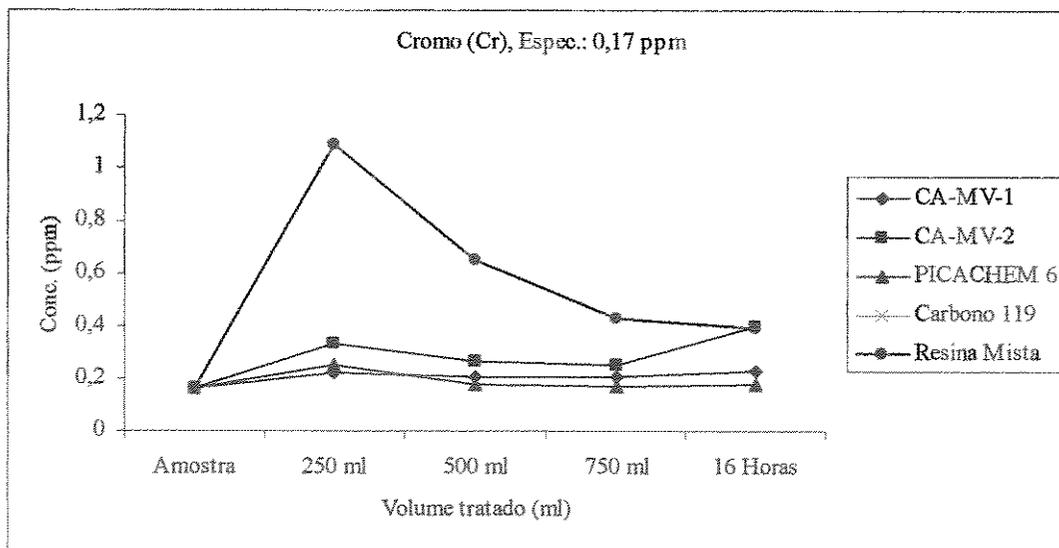


Figura 4.28: Resultado da remoção de cromo obtido com os testes com os carvões granulares e a resina mista.

O fato dos carvões ativado granular não terem apresentado um desempenho adequado na remoção da maioria dos metais se deve ao baixo pH do meio ( $< 1,0$ ). Segundo vários pesquisadores da literatura, quando o pH é muito baixo, a concentração dos íons  $H^+$  é muita elevada e, com isso, há uma competição entre os íons  $H^+$  e os íons  $M^{2+}$  para a adsorção em sítios por troca iônica, conduzindo a uma remoção baixa desses íons metálicos. Nesses casos, ocorre uma força eletrostática de repulsão entre o adsorvente (carvão ativado) e o adsorbato (íon metálico). A taxa de remoção dos metais pesados estudados por carvão ativado só é elevada para pH acima de 2,0. Uma opção seria, de acordo com a literatura, aumentar a força dos sítios ácidos dos carvões com um tratamento com ácido nítrico ou fosfórico. [REINOSO, 2004]

No caso da resina mista, pode-se afirmar que ela não é uma resina específica para ser aplicada em um meio tão ácido. Esta resina é formada por 60% aniônica (Amberlite IRA402, que é uma resina fortemente básica com elevada capacidade de remover ânions) e 40% catiônica (Amberlite IR120Na, que é uma resina fortemente ácida com elevada capacidade de remover cátions). De qualquer forma, esta resina apresentou um bom desempenho para a remoção de ferro e de níquel, sendo que este último ficou com uma concentração um pouco acima do especificado. Nas condições das experiências realizadas, pode-se concluir que:

- O melhor resultado para a remoção de antimônio (Sb) foi alcançado com o carvão granular CA-MV-2 com um volume de ácido testado de 500 ml, baixando a concentração de Sb de 1,56 para 0,51 ppm (espec.: 0,42 ppm);
- A resina mista foi a mais eficiente na remoção do níquel, conseguindo baixar a sua concentração de 1,30 para 0,39 ppm (a especificação é 0,15 ppm) até os 500 ml de ácido acumulado;
- Os adsorventes usados (carvões e resina mista) apresentaram uma taxa de remoção de cobre muito baixa, ficando distante da especificação (0,08 ppm). O melhor resultado foi alcançado com o carvão CA-MV-2 (redução de 14,20 para 11,0 ppm);
- Com o ferro se observou uma acentuada remoção na maioria dos casos, ficando abaixo da especificação (12,5 ppm). O melhor desempenho foi obtido entre os carvões granulares, o melhor desempenho foi obtido com o carvão CA-MV-1 (diminuição de 22,60 para 11,52 ppm até os 750 ml). A resina também apresentou um desempenho semelhante na remoção do ferro;
- Em todos os adsorventes usados não houve remoção de cromo.

#### **4.8- Breve resumo do capítulo 4**

O capítulo 4 apresentou os resultados das caracterizações dos ensaios em cada etapa do processo, resumidos nos seguintes tópicos:

- O item 4.1 apresentou os resultados dos ensaios realizados na fase inicial com determinações dos parâmetros de processo, avaliação dos rendimentos e características físico-químicas dos precursores carbonosos;
- Os itens 4.2 a 4.4 apresentaram os resultados dos ensaios na unidade piloto com os testes de operacionalidade do sistema de pré-ativação e os ensaios dos diferentes tipos de matérias primas. São determinadas as características físico-químicas, estruturais, nas etapas de carbonização, ativação física e ativação química;

- O item 4.5 apresentou os resultados dos ensaios de ativação a plasma, que foram realizados com intuito de determinar os melhores parâmetros de processo para obtenção de materiais carbonosos com elevada área superficial e distribuição de poros concentrados na faixa nanométrica com diâmetros inferiores a 2 nm;
- O item 4.6 apresentou os resultados comparativos das amostras de CA nacional, PMC importada e as amostras de PMC obtidas no processo de ativação a plasma. As análises das amostras assistidas por plasma apresentaram resultados interessantes, que a partir de um mesmo precursor é possível obter produtos com diferentes distribuições de poros e área superficial específica. O processo mostrou-se adequado com vantagens pela sua versatilidade operacional, baixo consumo de gases, curta duração do processo e baixas temperaturas de operação, quando comparado aos processos convencionais de ativação.
- Finalmente o item 4.7 apresentou os resultados dos ensaios de remoção de metais pesados em efluentes industriais. Os ensaios foram realizados com as PMC produzidas pelo processo a plasma e foram comparados com CA nacional (Carbomafra-119) e CA importado (PICACHEM-6) e pelo método de troca iônica com uma resina (Rohm and Hass). Os resultados mostram que as PMC obtidas foram adequadas para serem usadas em escala industrial, obtendo melhor resultado para remoção de antimônio (Sb), cobre (Cu) e ferro (Fe).

## **Capítulo 5**

### **5-ASPECTOS DE VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA PARA IMPLANTAÇÃO DE UMA UNIDADE INDUSTRIAL DE PMC**

Estima-se que o Brasil produza cerca de 54.000 ton/ano de CA dos quais, cerca de 3.000 ton/ano são exportados para países da América Latina, Europa e EUA, a um preço FOB entre US\$ 0,6/kg a US\$ 1,5/kg. Os CA produzidos no país são utilizados: em fábricas de bebidas, nas estações de tratamento de água, nas usinas de açúcar e álcool, e na filtragem em geral. Para aplicações mais específicas, tais como: colunas de adsorção, filtros para salas limpas, hemodiálise, purificação e separação de produtos químicos e farmacêuticos, cuja pureza e controle de tamanhos de poros dos CA são fatores essenciais e requerem carvões de alto poder de adsorção, especificamente os de estruturas nanométricas. Estes tipos de CA especiais são importados, em sua totalidade. É importante salientar que anualmente são importadas cerca de 2.000 ton/ano a um preço FOB entre US\$ 3/kg a US\$ 4/kg, dependendo do tipo de CA, o preço FOB atinge valores até US\$ 90/kg.

#### **5.1-Série histórica da exportação e importação de carvão ativado no Brasil**

Neste tópico foram realizados os levantamentos da quantidade de CA destinados a exportação como a quantidade que o país importa anualmente, a partir de 1989 a 2004, com pesquisas na base de dados do Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior (MDICE)/ -Secretaria do Comércio Exterior (SECEX).

Foram avaliados: os preços FOB praticados na exportação e importação do produto, com detalhamento dos países importadores e os principais Estados brasileiros exportadores e importadores de CA. A tabela 5.1 apresenta o resumo da serie histórica. [ALICE-WEB, 2004].

Tabela-5.1- Importação e exportação no período de 1989-2004,.

TEMPO	QUANTIDADE		PREÇO FOB			
	IMPORTAÇÃO	EXPORTAÇÃO	IMPORTAÇÃO		EXPORTAÇÃO	
	[toneladas]	[toneladas]	[US\$]		[US\$]	
[anos]			Total	US\$ por kg	Total	US\$ por kg
1989	641,16	981,89	1818020	0,88	970370	0,99
1990	1239,04	1052,47	4077289	3,29	1054399	1,00
1991	988,03	1446,06	3012422	3,05	1550368	1,07
1992	810,49	1543,80	2532565	3,12	1571785	1,02
1993	950,55	1352,08	2796453	2,94	1435158	1,06
1994	1160,32	1095,60	3844439	3,31	1151652	1,05
1995	1672,10	902,14	4530864	2,71	1021498	1,13
1996	1832,63	1815,88	5519125	3,01	1654364	0,91
1997	16547,51	2806,76	6871514	0,42	2094372	0,75
1998	2073,88	3418,74	5708205	2,75	2834317	0,83
1999	1519,61	2081,65	3968140	2,61	1763768	0,85
2000	1581,55	1358,84	4010095	2,54	957654	0,70
2001	2366,49	1972,63	5519894	2,33	1465917	0,74
2002	1923,20	2323,51	4277901	2,22	1559460	0,67
2003	1914,60	3228,38	4691441	2,45	2150270	0,67
2004	2050,85	2000,27	4434602	2,16	1223681	0,61

As importações de 1989 a 1996 foram em média 1200 toneladas/ano, em 1997 a importação de CA apresentou um acréscimo significativo atingindo 16.547 toneladas, e a partir de 1998 as importações passaram para 2000 ton/ano em média. Quanto às exportações, a tabela 5.2 apresenta o cálculo da taxa de crescimento nestes últimos 7 anos , que foi em média de 1,5% anuais em volume.

Tabela 5.2-Cálculo do índice de crescimento das exportações no país

	$i = [(V_n/V_o)^{1/n}] - 1$						
	1989-2004	1989-2003	1989-2002	1989-2001	1989-2000	1089-1999	1989-1998
Vn	2000,27	3228,38	2323,51	1972,63	1358,84	2081,65	3418,74
Vo	981,89	981,89	981,89	981,89	981,89	981,89	981,89
N	16	15	14	13	12	11	10
i =	1,2	2,5	1,5	1,1	0,5	1,3	2,7
<b>Quantidade média exportada (1998-2004)</b>							<b>2.340 ton</b>
<b>Taxa média de crescimento (1998-2004)</b>							<b>1,5 %</b>

Vn= valor correspondente ao final da série

Vo= Valor correspondente ao início da série

n= números de período.

## 5.2- Evolução do consumo de CA no país

A figura 5.1 apresenta o gráfico a evolução das importações e exportações no período de 1989-2004, comparando as quantidades de CA que foram destinadas à exportação e importadas.

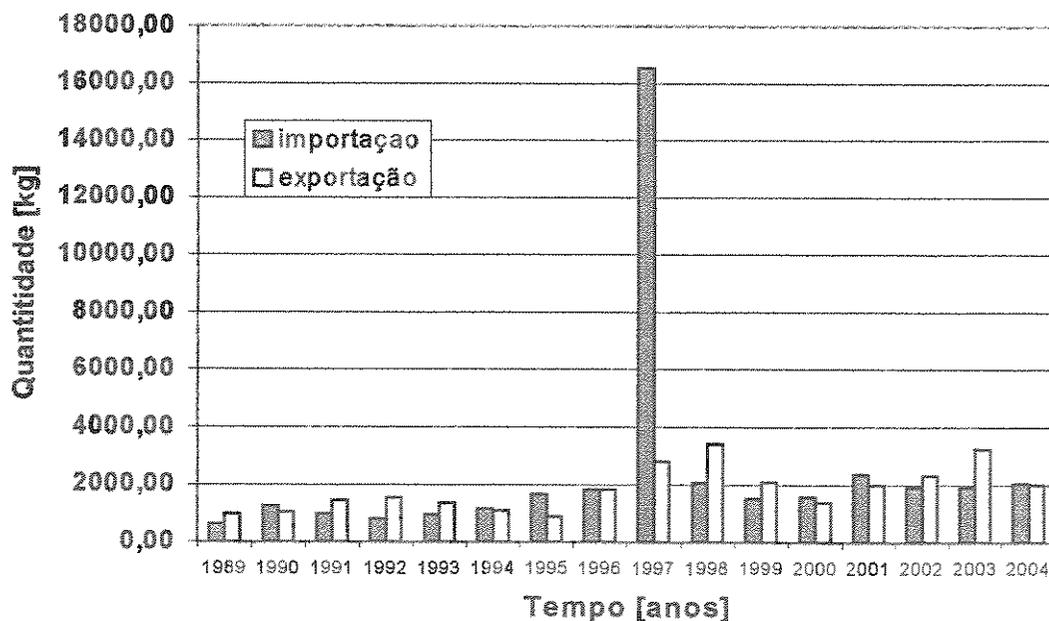


Figura-5.1 --Evolução das exportações e importações no período de 1989 a 2004

Observa-se que a quantidade de CA que foi importada e exportadas, praticamente manteve-se na mesma proporção durante este período, com exceção de 1997, em que a importação deste produto apresentou um significativo acréscimo. Este aumento foi consequência do triste episódio ocorrido em Caruaru no ano de 1996, onde ocorreram várias mortes de pacientes hemolíticos, que recorreram aos serviços de hemodiálise naquela localidade. A fatalidade deste acontecimento teve repercussão nacional, pois a água usada nestes centros de tratamento é geralmente obtida da rede de abastecimento público. Vários reservatórios do Estado de São Paulo, Paraná, Pernambuco, dentre outros, utilizados no abastecimento público apresentam – ou são propensos – a formação de florações tóxicas de cianobactéria, sendo que o gênero *Cylindrospermopsis ssp.* vem sendo o mais observado durante eventos de florações nestes reservatórios, quando testadas em bioensaios com camundongos, mostraram ser neurotóxicas. [MENDONÇA, 1999].

Então, a partir deste incidente, foram adotadas medidas preventivas, em que toda rede de abastecimento de água no país passou a utilizar o carvão ativado em suas estações de tratamento de água, para garantia de que o abastecimento de água seja de qualidade e isenta de substâncias tóxicas, pois são mais de 58.000 brasileiros que recorrem aos serviços de hemodiálise em uma das 578 unidades distribuídas em todo Brasil, sendo 289 situados na região sudeste. E os próprios centros passaram a tratar com carvões ativados especiais, para garantir a qualidade da água consumida pelos pacientes hemolíticos, a fim de que a triste tragédia ocorrida em Caruaru no ano de 1996 não venha a se repetir. Com relação aos serviços de hemodiálise, esses carvões especiais, que são empregados em suas estações de tratamento de água, são, na maioria dos casos, importados e estes centros de hemodíálises chegam a pagar até US\$ 20/kg.

Neste contexto, a figura 5.2 apresenta os valores médios das importações e exportações no período de 1989 a 2004, observa-se que os valores gastos na importação atingem um montante três vezes maior que os CA exportados pelo país.

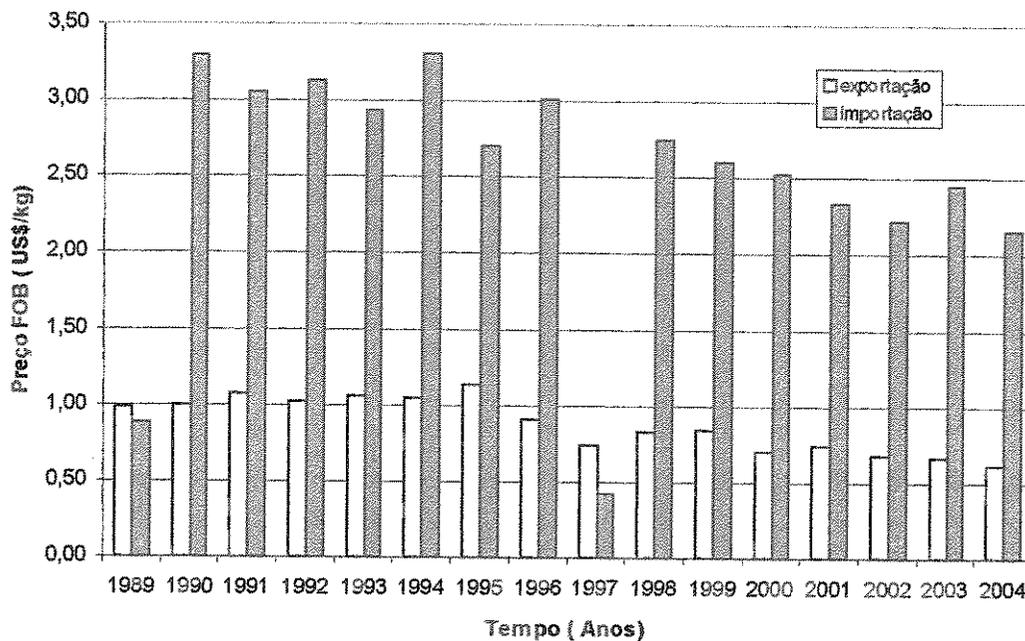


Figura 5.2- Comparação dos preços FOB entre a importação e exortação;

A quantidade de CA importado entre os anos 1989-1996 foi de 9.300 toneladas e os cinco principais estados importadores neste período são mostrados na figura 5.3 [ALICEWEB, 2004]:

- Em primeiro lugar está o estado de São Paulo, que foi responsável por 67% das importações em todo país;
- O segundo estado da Bahia com 13%;
- O terceiro lugar foi o estado de Minas Gerais com 9%;
- Seguidos do estado do Rio de Janeiro e Paraná com 3%;
- Apenas 5% para os demais Estados.

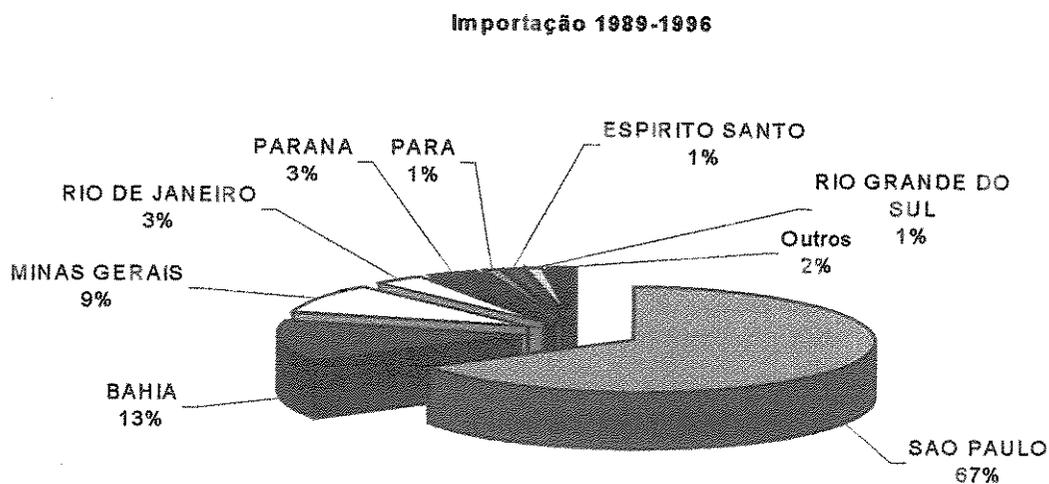


Figura 5.3-Distribuição da demanda CA importados entre os estados no período de 1989-1996

Realizando-se esta mesma pesquisa no ano de 1997 observa-se que a quantidade de CA importada neste ano foi de 16.500 toneladas, com um aumento na demanda de quase duas vezes mais que no período de 1989 - 1996. Os principais países importadores, como a participação do mercado e os preços FOB praticados, são apresentados na tabela 5.3.

- Em primeiro lugar os Estados Unidos com 57% a 0,44 US\$/kg;
- Em segundo lugar a Colômbia com 37% a 0,05US\$/kg;
- Os demais países com apenas 6% a um preço médio de 3,00 US\$/kg.

Tabela 5.3- Países Importadores de CA em 1997

Países importadores	Kg	US\$	US\$/kg	%
ALEMANHA	137530	453428	3,30	0,83
CHILE	13000	18551	1,43	0,08
CHINA	32000	41505	1,30	0,19
COLOMBIA	6054609	331944	0,05	36,59
ESPAÑA	7000	13660	1,95	0,04
ESTADOS UNIDOS	9415185	4142934	0,44	56,90
FILIPINAS	100500	187935	1,87	0,61
FRANCA	162741	468455	2,88	0,98
HONG KONG	8000	11169	1,40	0,05
INDONESIA	247000	302455	1,22	1,49
ITALIA	27891	62155	2,23	0,17
JAPAO	13672	197963	14,48	0,08
MEXICO	8500	10450	1,23	0,05
PAISES BAIXOS (HOLANDA)	53814	227725	4,23	0,33
REINO UNIDO	253869	381155	1,50	1,53
SRI LANKA	10000	13200	1,32	0,06
SUICA	2202	6830	3,10	0,01
Total	16547513	6871514	0,41526	100,00

E importante ressaltar que em consequência do incidente ocorrido em 1996, devido aos fatos citados anteriormente, provocou uma mudança no consumo de CA no país. E assim, apesar de que o preço médio praticado em 1997 ser em média de 0,40 US\$/kg, observa-se que os preços dos CA especiais permaneceram em alta, como se pode notar os CA importados de países como:

- Alemanha com 137 toneladas a 3,30US\$/kg;
- Holanda com 54 toneladas a 4,23 US\$/kg;
- Japão com 14 toneladas a 14,48 US\$/kg.

Esta mudança é observada nas importações no período entre janeiro de 1998 a outubro 2004, que foi de 13.430 toneladas, com um aumento da demanda cerca de 30% em relação ao período anterior a 1997. A figura 5.4 apresenta o gráfico com os principais estados importadores. Nota-se

que o Estado de São Paulo apresenta a maior demanda, com 53% das importações, contudo observa-se também uma maior distribuição da demanda entre os demais Estados.

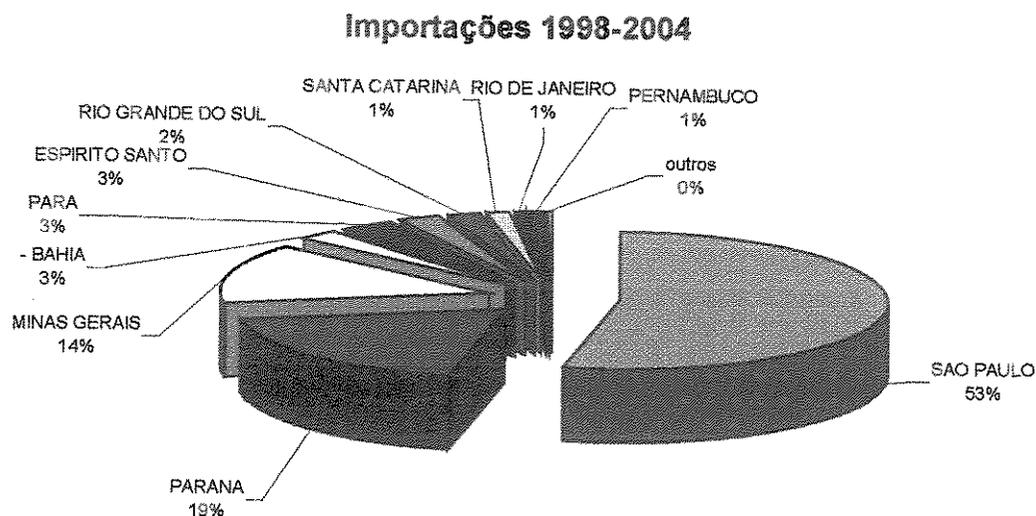


Figura-5.4-Distribuição da demanda CA importados entre os estados no período de 1998-2004

Embora este mercado de CA especiais ainda seja incipiente no país, é um mercado promissor, o qual pode ser explorado, com investimentos tanto nos meios acadêmicos como principalmente no setor produtivo, com pesquisas no sentido de promover as inovações tecnológicas e parcerias com universidades, institutos e órgãos de fomentos com a iniciativa privada.

Neste contexto, identifica-se a necessidade de desenvolver tecnologias inovadoras para substituir estas importações. Conforme os resultados da pesquisa de mercado observou-se a produção no Brasil de PMC é também incipiente, sendo necessário a importação de quase 100 % deste produto para atender a demanda nacional. Neste sentido, este trabalho utilizou métodos de ativação física e química, seguidas de ativação a plasma, além de aprimorar as técnicas convencionais de ativação, adequando para obtenção de produtos de melhor qualidade igualando aos comercializados internacionalmente.

### 5.3- Análise da viabilidade técnico-econômica

Conforme este cenário de possibilidades comerciais, foi realizado uma análise técnico-econômica de investimento de uma pequena planta com capacidade de produção 25.200kg/mês de PMC, considerando atender na faixa de 10% da demanda nacional. Trabalhando 24 horas diárias com 4 paradas ao mês durante o ano todo. Para atender esta produção é necessários um equipamento de briquetagem, com capacidade de 500 kg/h, um moedor de madeira similares aos desenvolvidos neste trabalho (ver Cap. 3), porém, com capacidade 5 vezes maior para preparação da matéria prima, uma estufa contínua para secagem com capacidade de 50kg/h e as unidades de carbonização, pré-ativação física e a unidade de plasma com capacidade de processamento para 50kg/h. A figura 5.5 apresenta o diagrama dos principais componentes da planta industrial.

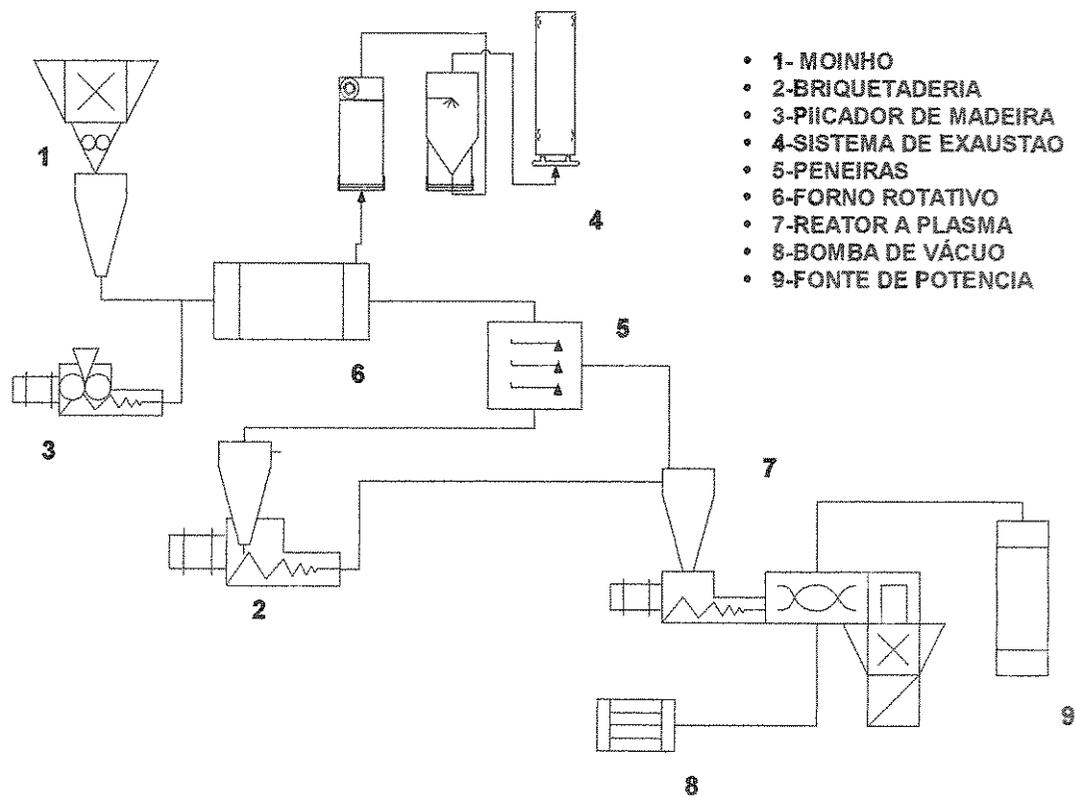


Figura 5.5- Diagrama dos equipamentos da planta industrial

### 5.3-Planilha de cálculos de investimento e custo

A tabela 5.4 apresenta a toda a planilha de cálculos de investimento, considerando um horizonte de vida útil do investimento de 10 anos, elaborados segundo técnicas e metodologias de análise de investimento [HOLANDA, 1983, MACHADO, 2002].

Tabela 5.4- Planilha de cálculos de investimento e custos

CP – Investimento fixo em ativos tangíveis					
Item	Discriminação	Qtde.	Capacidade (kg/h)	Potência (KW)	Custo R\$
1	Moinho	1	200	7	25.000,00
2	Briquetadeira	1	200	7	40.000,00
3	Picador de Madeira	1	200	7	25.000,00
4	Sistema de Exaustão	1		3,5	150.000,00
5	Peneira	1	50	3,5	25.000,00
6	Forno a gás	1	200		120.000,00
7	Reator de plasma	2	50	50	100.000,00
8	Bomba de vácuo	1		10	150.000,00
9	Fonte de potência	1		50	50.000,00
10					
11					
<b>Sub Totais =&gt;</b>		<b>10</b>		<b>0,00</b>	<b>685.000,00</b>
12	Instal. Industriais (10% custo capital)				68.500,00
13	Móveis Equipamentos Diversos				5.000,00
<b>Total do CP =&gt;</b>					<b>758.500,00</b>

10%

CF - Custos Fixo			
	Descrição	%	Valores - R\$
13	Depreciação industrial	10%	75.850,00
14	Pró-labore (R\$ 10.000,00 por sócio (2)/ano)		240.000,00
15	Honorários contábeis (2 sal.mín./mês)*ano		6.720,00
16	Amortização do deferido	10%	7.850,00
17	Aluguel/ano		30.000,00
18	Outras despesas/ano		6.000,00

**Total do CF =>****366.155,00****CV - Custos Variáveis****Descrição****Valores - R\$**

19	Matéria prima/ano (R\$/ton)	42.336,00	R\$ 20,00
20	Combustíveis e gases industriais/ano	12.000,00	28%
21	Mão de obra/ano (16 trabalhadores,3 turnos, salário R\$-700,00)	134.400,00	
22	Encargos sociais (Mão de Obra/ano)	147.840,00	110%
23	Energia elétrica/ano (taxa R\$/MW)	109.731,89	R\$ 131,00
24	Embalagens/ano (100sacos 30kg/R\$)	10.080,00	R\$ 100.80
25	Despesas gerais/ano	53.223,79	10%
<b>Total do CV =&gt;</b>		<b>509.611,68</b>	

**CI - Custo de Implementação****Descrição****Valor - R\$**

26	Custo capital	758.500,00	
27	10% do Custo Capital	75.850,00	10%

**CT - Custo total (CF + CV)****Descrição****Valor - R\$**

28	CF - Custo Fixo	366.155,00	
29	CV - Custo Variável	509.611,68	
<b>Total do CT =&gt;</b>		<b>875.766,68</b>	

**Preço de Venda****Descrição****Valores**

30	Custo total - R\$	875.766,68	
31	Produção nominal - Kg/ano	302.400	
32	Custo unitário - R\$/Kg	2,89	
33	Despesas de venda + Lucro - R\$/Kg	3,19	110%
34	Preço de venda - R\$/Kg	6,08	

Ponto de Equilíbrio	
Descrição	Valores
35 Preço Unitário	6,08
36 Produção nominal - Kg/ano	302.400
37 Receita bruta - R\$/ano	1.838.592,00
38 Ponto de Equilíbrio (%) (CF/receita bruta-CV*100)	27,55
39 Produção no PE (t/ano)	83.316

Custo Industrial e Despesas Operacionais	
Descrição - (Custo Industrial)	Valor -R\$/ano
40 Depreciação industrial	75.850,00
41 Madeiras	42.336,00
42 Gases e combustíveis	12.000,00
43 Mão-de-obra industrial	282.240,00
44 Energia elétrica	109.731,89
45 Embalagem	10.080,00
<b>Total =&gt;</b>	<b>532.237,89</b>

Custo Industrial e Despesas Operacionais	
Descrição - (Despesas Operacionais)	Valor -R\$/ano
46 Pró-labore/ano	240.000,00
47 Honorários contábeis/ano	6.720,00
48 Amortização do diferido/ano	7.585,00
49 Despesas administrativas/ano	27.289,52
50 Despesas comerciais/ano	31.934,27
51 Aluguel do galpão/ano	30.000,00
<b>Total =&gt;</b>	<b>343.528,79</b>

**Capital de Giro - NECESSIDADES**

	Descrição	Valor -R\$/ano
52	Estoques	30.000,00
53	Caixa mínimo/ano	30.000,00
54		
55		
56		
57		
	<b>Sub Total =&gt;</b>	<b>60.000,00</b>

**Capital de Giro - COBERTURAS**

	Descrição	Valor -R\$/ano
58	Capital próprio	40.000,00
59	Duplicatas	40.000,00
60		-
61		-
62		-
63		-
	<b>Sub Total =&gt;</b>	<b>80.000,00</b>

**Total do CAPITAL DE GIRO =>**

**140.000,00**

**Investimento Total**

	Descrição	Valor
64	Investimento fixo	758.500,00
65	Gasto de implantação	75.850,00
66	Capital de giro	140.000,00
67		
68		
69		
	<b>Total =&gt;</b>	<b>974.350,00</b>

## 5.4. Cálculo do “PAYBACK”

A tabela 5.5 mostra a planilha para o cálculo do tempo de retorno do investimento, considerando uma taxa de juros de longo prazo (TJLP) de 15 %.

Tabela 5.5- Cálculo do Tempo de retorno do investimento

### Unidade de Produção de PMC

Plano de Investimento (Moeda: Real)

Capacidade do Reator (kg/h)	50
Capacidade do Reator (kg/dia) 24h	1.200
Capacidade do Reator (kg/mes) 21 dias	25200
Capacidade do Reator (kg/ano)	302400

#### Investimento

Valor do Investimento	974.350,00
Taxa de juros/ano (%)	15

Rendimentos - Venda de Serviços	Valor Unitário	Unidade	Valor Mensal
Valor médio do serviço (R\$/Kg)	6,08	302.400	1.838.592,00
Faturamento / ANO			1.838.592,00

Custo de Operação	Valor Unitário	Unidade	Valor Mensal	
Mão de Obra: 24h				
Operário - (14 operacional + 2 administrativo) / ano			134.400,00	
Encargos Sociais / ano			147.840,00	110%
Insumos (R\$/ton)			54.336,00	
Manutenção (R\$/ton)			183.859,20	10%
Consumo elétrico kWh/ano			109.731,89	
Despesas gerais			53.223,79	
Impostos sobre serviços (% do Fat)			551.577,60	30%
Total Despesas / ano			1.234.968,48	
Lucro Líquido / anual (antes do Imposto Renda)			603.623,52	
Imposto de Renda / ano			150.905,88	25%
Lucro Líquido Real / anual			452.717,64	
Pay Back (ano)			3,5 anos	

## 5.5-Análise de sensibilidade do projeto

Para análise de sensibilidade do projeto foram considerados dois cenários: o primeiro considerando a planta operando com sua capacidade máxima e com a venda de toda produção e, o segundo, considerando a planta operando apenas com 50% da sua capacidade nominal e também com a venda total. São mantidas as mesmas condições (16 trabalhadores/3turnos/salário unitário de R\$ 700,00/mês) de operação da planta para os dois cenários. A tabela 5.6 mostra a comparação destes dois cenários. Observa-se que para o cenário I, o custo unitário é de R\$ 2,88/kg e o preço de venda de R\$ 6,08/kg. Para o cenário II observa-se que o custo unitário passou para R\$ 5,56/kg e o preço de venda para R\$ 11,70 correspondente a um acréscimo de 92,4%, estes preços de venda foram estimados em função do ponto de equilíbrio em torno de 28% da receita de potencial de produção para os dois cenários.

Tabela 5.6-Comparação dos preços de venda e ponto de equilíbrio

<b>Preço de Venda</b>				
Descrição	Unidades	Cenário I	Cenário II	Taxas
<b>Custo total</b>	R\$	864.060,00	840.337,88	
<b>Produção nominal</b>	kg/ano	300.000	151.200	
<b>Custo unitário</b>	R\$/kg	2,89	5,56	
<b>Lucro</b>	R\$/kg	3,19	614	110%
<b>Preço de Venda</b>	R\$/kg	6,08	11,70	
<b>Ponto de equilíbrio</b>				
Descrição	Unidades	Cenário I	Cenário II	Taxas
<b>Preço Unitário</b>	R\$/kg	6,08	11,70	92,4%
<b>Receita bruta (RB) -</b>	R\$/ano	1.838.592,00	1.769.040,00	
<b>Ponto de Equilíbrio (CF/RB -CV*100)</b>	(%)	27,5	28,3	
<b>Produção no PE</b>	(t/ano)	83.316	42.756	

A tabela 5.7 mostra os resultados do "Payback", VPL e TIR, observa-se que para estas condições de operação os dois cenários apresentaram viabilidade econômica, com preços de venda aceitáveis, comparados com aos preços praticados no mercado internacional.

Tabela 5.7-Comparação da viabilidade econômica

Cenário	Investimento	Receita líquida	Pay-Back	VPL** (15%)	TIR (%)
Cenário I	R\$ 974.350,00	R\$ 452.717,64	3,5 anos	R\$ 1.632.099,53	21,0%
Cenário II	R\$ 974.350,00	R\$ 444.210,84	3,6 anos	R\$ 1.538.856,86	20,0%

\*\*A industria química considera um retorno de 15% anuais como aceitável.

## 5.6-Alternativa de Financiamento

Quanto às formas de financiamento do investimento, uma alternativa seria através do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social-BNDES que oferece uma forma atrativa, com taxas de juros de longo prazo (TJLP) e financia até R\$ 10 milhões, através dos seus planos de financiamento apropriados para pequenas empresas. No caso "BNDES Automático" para a realização de projetos de implantação e aquisição de equipamentos nacionais e o capital de giro associado[BNDES, 2004].

As condições de financiamento por este programa incluem até 90% do capital, com prazo de até 6 anos para amortizar o empréstimo. A taxa de juros é determinada pela TJLP e os acréscimos de risco, ou seja:

$$\text{Taxa de Juros} = \text{TJLP} + \text{Spread Básico} + \text{Spread de risco} \quad (\text{eq.5.1})$$

O Spread Básico é geralmente de 4% ano; o Spread de risco está fixado em 1,5%; a TJLP varia trimestralmente, cuja avaliação para o período de 01.10.2004 a 31.12.2004, fixado em 9,75%, obtido através da seguinte ponderação [BNDES, 2004]:

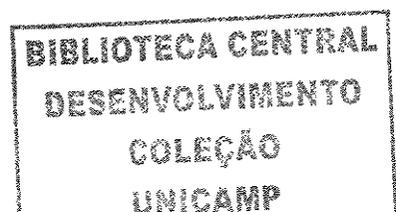
$$\text{TJLP} = \frac{\text{I}(2004) \times 3 \text{ meses} + \text{I}(2005) \times 9 \text{ meses}}{12 \text{ meses}} + \text{R} \quad (\text{eq.5.2})$$

Onde:

I(2004)= meta de inflação fixada pelo Conselho Monetário Nacional-CMN para o ano 2004

I(2005)= meta de inflação fixada pelo CMN para o ano de 2005

R= Prêmio de risco



Está-se assumindo que para um financiamento de 80% do capital com prazo de 6 anos, a taxa de juros corresponde a 15% ao ano.

Com todas as informações sobre estrutura de custos, despesas financeiras e de capital de risco, pode realizar a Demonstração do Resultado de Exercício (DRE) e a capacidade de pagamento do empreendimento para os dois casos, mostrados na tabela 5.9.

Tabela 5.9-DRE e capacidade de pagamento

Descrição	Valores (R\$/ano)		taxa
	Cenário I	Cenário II	
Receita Bruta	1.838.592,00	1.769.040,00	
(-) Impostos faturados na venda (IPI,PIS,CONFINS)	551.577,60	530.712,00	
(=) Receita líquida	1.287.014,40	1.238.328,00	
(-) Custo industrial	532.237,89	500.029,89	
(=) Lucro bruto (LB)	754.776,51	738.298,11	
(-) Despesas Operacionais	343.528,79	340.307,99	
(=) lucro operacional (LO)	411.247,72	397.990,12	
(-) Despesas financeiras	118.870,70	118.870,70	
(=) Lucro antes do Imposto de renda	292.377,02	279.119,42	
(-) Imposto de Renda pessoa jurídica (IRPJ)	73.094,26	69.779,86	25%
(=) Lucro de exercício (LE)	219.282,77	209.339,57	
(+) Depreciação industrial	75.850,00	75.850,00	
(+) Amortização do diferido	7.585,00	7.585,00	
(=) Capacidade de Pagamento	Total 302.717,77	292.774,57	
<b>% Capacidade de Pagamento/Investimento</b>	<b>31,7%</b>	<b>30,0%</b>	

Conforme mostra a tabela 5.9 observa se que a capacidade de pagamento nos cenários I e II está em torno de 30% do investimento total, valores que indicam que o empreendimento pode cumprir seus compromissos de pagamento, restando ainda um caixa suficiente para operar regularmente a planta, mesmo operando com 50% de sua capacidade.

## 5.7- Planilha de fluxo de caixa

Os cálculos do fluxo de caixa foram realizados para os dois cenários, considerando sistema francês de financiamento - (Tabela Price) de 80% do investimento (capital de giro associado ao investimento fixo) com pagamento até 6 anos e 1 ano de carência. Nas tabelas 5.10 e 5.11 encontram-se os citados fluxos de caixas para os dois cenários, inclusive com os indicadores de investimento, ou seja, TIR, payback e VPL.

Tabela 5.10- Fluxo de Caixa para o Cenário I

ANO	ENTRADAS			SAÍDAS					SALDO DE CAIXA
	LO	D+A	total	amortização do empréstimo			IRPJ		
				principal	Juros	parcela		saldo	
0	0	0	0	0	0		779.480,00		(974.350,00)
1	411.247,72	83.435,00	494.682,72	88.485,26	118.870,70	207.355,96	690.994,74	73.094,26	214.232,51
2	411.247,72	83.435,00	494.682,72	101.979,26	105.376,70	207.355,96	589.015,49	76.467,76	210.859,01
3	411.247,72	83.435,00	494.682,72	117.531,09	89.824,86	207.355,96	471.484,39	80.355,72	206.971,05
4	411.247,72	83.435,00	494.682,72	135.454,59	71.901,37	207.355,96	336.029,81	84.836,59	202.490,18
5	411.247,72	83.435,00	494.682,72	156.111,41	51.244,55	207.355,96	179.918,40	90.000,79	197.325,97
6	411.247,72	83.435,00	494.682,72	179.918,40	27.437,56	207.355,96	0,00	95.952,54	191.374,23
7	411.247,72	83.435,00	494.682,72				0,00	102.811,93	391.870,79
8	411.247,72	83.435,00	494.682,72	-	-		0,00	102.811,93	391.870,79
9	411.247,72	83.435,00	494.682,72	-	-		0,00	102.811,93	391.870,79
10	411.247,72	83.435,00	494.682,72	-	-		0,00	102.811,93	391.870,79
	<b>TIR= 21</b>			<b>PAYBACK = 3,5 ANOS</b>			<b>VPL= R\$ 1.632.099,53</b>		

Os indicadores de investimento para o cenário I sinalizam que o projeto nestas condições mostrou-se viável economicamente, como é apresentado na tabela 5.10, no entanto é um cenário tecnicamente inadequado para ser implantado, pelo fato do nível de utilização 100% ser muito elevado.

Tabela-5.11- Fluxo de caixa para o Cenário II

ANO	ENTRADAS			SAÍDAS					SALDO DE CAIXA
	LO	D+A	total	amortização do empréstimo			saldo	IRPJ	
				principal	juros	parcela			
0	0	0	0	0	0		779.480,00		(974.350,00)
1	397.990,12	83.435,00	481.425,12	88.485,26	118.870,70	207.355,96	690.994,74	69.779,86	204.289,31
2	397.990,12	83.435,00	481.425,12	101.979,26	105.376,70	207.355,96	589.015,49	73.153,36	200.915,81
3	397.990,12	83.435,00	481.425,12	117.531,09	89.824,86	207.355,96	471.484,39	77.041,32	197.027,85
4	397.990,12	83.435,00	481.425,12	135.454,59	71.901,37	207.355,96	336.029,81	81.522,19	192.546,98
5	397.990,12	83.435,00	481.425,12	156.111,41	51.244,55	207.355,96	179.918,40	86.686,39	187.382,77
6	397.990,12	83.435,00	481.425,12	179.918,40	27.437,56	207.355,96	0,00	92.638,14	181.431,03
7	397.990,12	83.435,00	481.425,12				0,00	99.497,53	381.927,59
8	397.990,12	83.435,00	481.425,12	-	-		0,00	99.497,53	381.927,59
9	397.990,12	83.435,00	481.425,12	-	-		0,00	99.497,53	381.927,59
10	397.990,12	83.435,00	481.425,12	-	-		0,00	99.497,53	381.927,59
	<b>TIR= 20%</b>			<b>PAYBACK=3,6 ANOS</b>			<b>VPL= R\$ 1.538.856,88</b>		

A tabela 5.11 mostra os indicadores de investimento para o cenário II, que sinalizam como cenário I, que o investimento é economicamente viável, e também apresenta ser tecnicamente adequado com um nível de utilização de 50%.

### 5.8- Comparação dos indicadores com a variação de preços

As figuras 5.6 a 5.8 representam o comportamento destes indicadores em função do preço de venda. A figura 5.6 apresenta o comportamento do Ponto de Equilíbrio PE em função do nível de utilização. Pode se observar que a partir de R\$ 7,50 o nível de utilização atinge níveis aceitáveis de 60 a 80 % para um PE na faixa de 25 % a 35%.

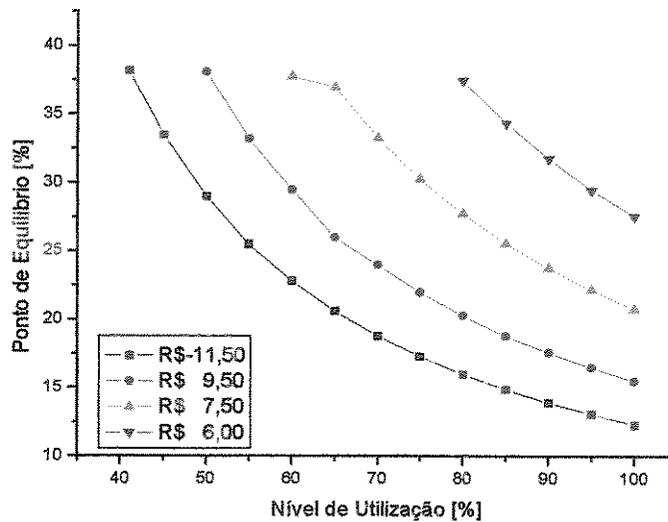


Figura 5.6- Gráfico do Ponto de Equilíbrio em função do nível de utilização e preço de venda.

A figura 5.7 apresenta o comportamento da taxa interna de Retorno TIR em função do nível de utilização e preço de comercialização. Pode se observar que, para uma faixa de 60% a 80% de nível de utilização, os preços aceitáveis se situam de R\$ 9,50, para uma taxa de retorno em torno de 20%.

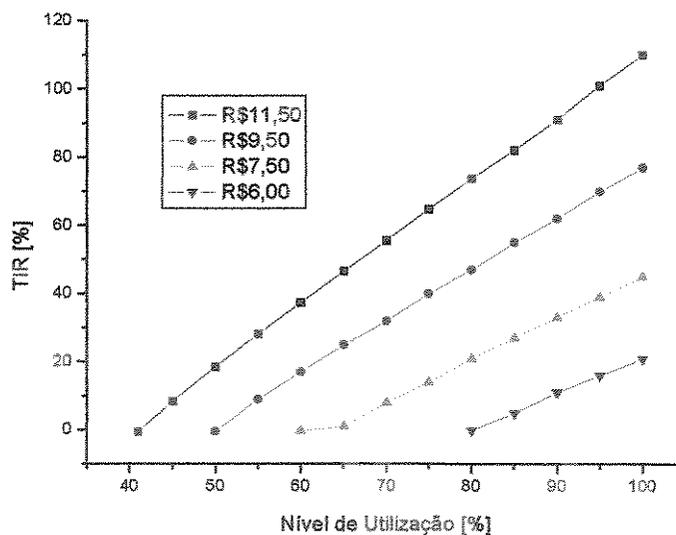


Figura- 5.7- Gráfico da Taxa interna de retorno em função do nível de utilização e preço de venda.

A figura 5.8 apresenta os PayBack em função do nível de utilização e preço de venda. Observa-se também que a partir do preço de venda R\$ 7,50 e possível ter um Payback aceitável na faixa de 1,0 a 2,5 anos, trabalhando até 80% do nível de utilização .

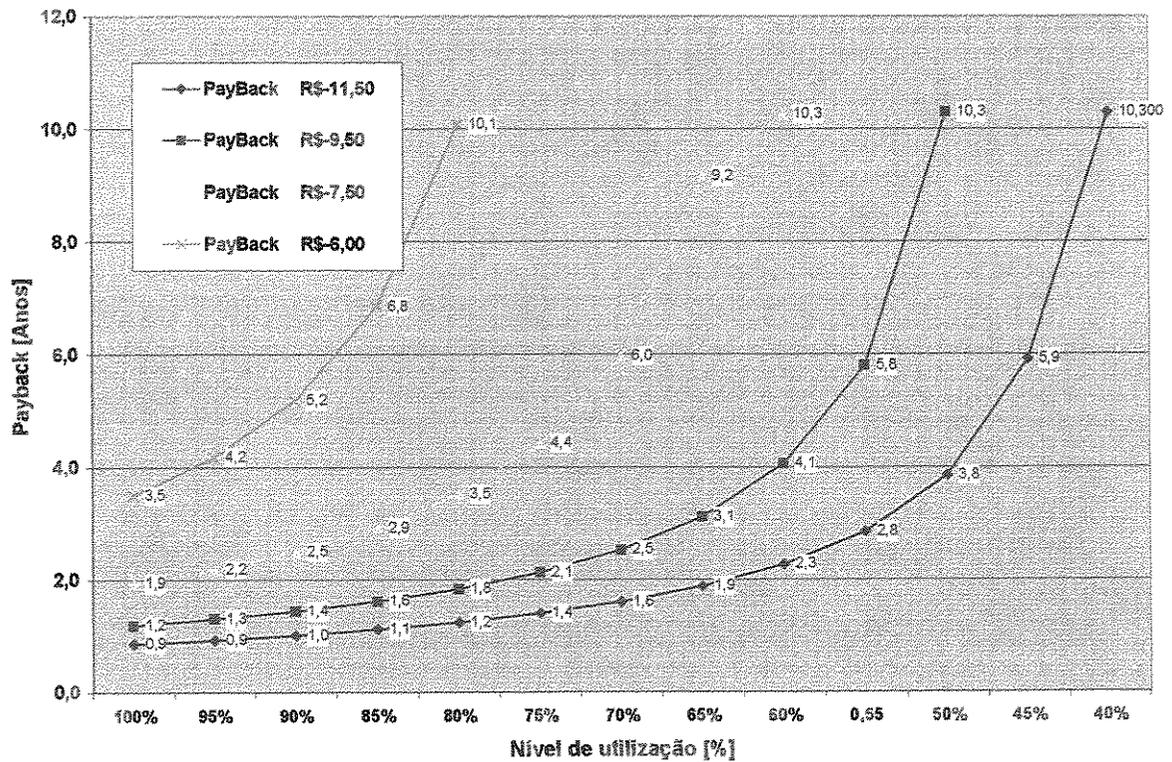


Figura5.7- Gráfico do Payback em função do nível de utilização e preço.

## Capítulo 6

### 6-CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

#### 6.1-Conclusões

Os resultados mostraram que a infra-estrutura construída é adequada para obtenção de PMC a partir de diferentes tipos de matéria-prima, seja ela de madeiras de origem renovável ou no aproveitamento de resíduos da agroindústria. As análises dos produtos obtidos no processo indicaram que é possível sua aplicação em indústrias energo-intensivas, principalmente na área de tratamento de água e efluentes industriais. Quanto aos aspectos de viabilidade técnico-econômica, quanto o potencial de mercado, apresentados no capítulo 5, indicaram que o investimento é rentável e passível de ser implementado no país. Procurou-se destacar, neste trabalho, o planejamento integrado para a obtenção de PMC, a partir de resíduos de biomassa, o desenvolvimento do processo e das metodologias de caracterização, e da transformação desses resíduos, em produtos de maior valor agregado. A seguir foram apresentados os resultados obtidos durante a fase de implementação e dos ensaios de carbonização e ativações permitindo concluir que:

- O sistema de carbonização com retorta de aço inox projetado e construído para processamento de 1,0 kg de madeira em batelada apresenta-se operacional e com capacidade de produção de 100 kg/mês de carvão vegetal com qualidade adequada para ser usado na produção de Carvão Ativado e Peneira Molecular de Carbono.

- Associadas às características favoráveis de utilização da matéria-prima (madeira), que é material de fonte renovável, o processo desenvolvido nesta pesquisa produz uma quantidade relativamente grande de **materiais voláteis** na carbonização (cerca de 75% da massa inicial). Estes materiais, de certa forma inconvenientes, foram recuperados e tratados para minimizar a poluição ambiental. O projeto de construção do sistema de recuperação de voláteis, assim como o estudo da transformação de recuperados em “commodities”, foi um dos grandes desafios deste trabalho. O alcatrão recuperado foi utilizado como ligante no sistema de briquetagem dos finos de carvões e como insumo para desenvolvimentos de outros trabalhos ligados ao bio-óleo e biocombustíveis.
- Em decorrência das formas geométricas da matéria-prima (madeira de pinus) trabalhadas, pôde-se produzir carvões ativados e peneiras moleculares de formas físicas diferentes, o que mostra a capacidade de atender os pedidos de confecção de carvões ativados granulares ou em bastões de formas e tamanhos variados. Os resultados da viabilidade técnica da aplicação de plasma frio de catodo oco na produção de peneiras moleculares de carbono comprovado pelos resultados da distribuição e tamanho de poros uniformes com dimensões nanométricas e ASE-DR de microporos da ordem de  $1100\text{m}^2/\text{g}$ , Este é um resultado extraordinário considerando-se que os processos não utilizando plasma forneceram valor de ASE-DR de microporos inferiores a  $800\text{m}^2/\text{g}$  para a matéria prima estudada.
- Os desenvolvimentos realizados no campo da produção de Carvão Ativado por processo térmico convencional, assim como por processo por plasma estão sendo assimilados Apesar de ter-se alcançado os objetivos com sucesso não se pode, até o momento, precisar quanto ao fator custo de produção e de investimento para a implantação do sistema de ativação via plasma, pois a amostra produzida foi em quantidade ínfima se considerar os níveis de necessidades para uma aplicação real. Assim, para que se possa consolidar a tecnologia completa de produção de PMC será necessária e obrigatória a continuidade desta pesquisa em trabalhos futuros.

## **6.2-Sugestões para trabalhos futuros**

Como sugestões para trabalhos futuros, recomenda-se um estudo mais detalhado na análise de viabilidade técnico-econômica para a implantação da primeira planta industrial de PMC no país, envolvendo os seguintes itens:

- Estudos relacionados a tecnologia do plasma, no sentido de obter-se dados técnicos para o aumento de escala, com desenvolvimento de uma unidade em escala piloto, objetivando a otimização no processo, com análises detalhadas dos parâmetros de processo, na diversificação dos precursores para obtenção das PMC com propriedades físico-químicas e estruturais adequadas para cada tipo de aplicação;
- Estudos e, na análise de mercado, quanto as suas aplicações nos setores indústrias e domésticos avaliando a sua aceitação, com preços atrativos, em substituição as PMC importadas. Assim como na busca novos nichos de mercado, como na estocagem e separação de gases;
- Além disso, a busca de parcerias com empresas públicas ou privadas, instituições e universidades bem como o apoio de órgãos de fomento governamentais.

## 7-REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

A.S.T.M., Philadelphia D 1762-84: Standart Test Methods for Proximate Analysis of Wood Chacoal , Philadelphia, 1995.

AFZAL M., MAHMOOD F., M. SALEEM M., Thermodynamics of adsorption of organic vapors on metal-loaded active carbon, **Carbon**, **31**, Issue 5, Pages 757-764, 1993.

AHMADPOUR, A.; DO,D.D., The preparation of activated carbons from coal by chemical and physical activation. IN: CARBON, VOL. 34, NO. 4, PP.471-479,1996.

ALICEWEB, Secretaria do Comércio Exterior, Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior, SECOMEX, <http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br>

ALVES, B.R., CLARK, A.J., **Carbon** **24**, 287, 1986

ANDRADE, L. e PFEIFFER, W. Metais Pesados: Características e Interações com o Meio Ambiente. **Cadernos Didáticos da UFRJ – 33**. Rio de Janeiro, 1999. 46 p

BAÇAOUI, A.; YAACOUBI, A.; DAHBI, A.; BENNOUNA, C.; AYELE, J.; MAZET, M., **Environmental technology**, **19**, pp. 1203-1212, 1998

BAE, B., CHUN, B.H. AND KIM, D., Surface characterization of microporous polypropylene membranes modified by plasma treatment, **Polymer**, **42**, 7879-7885, 2001.

BNDES-Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, Taxa de Juros de Longo Prazo, <http://www.bndes.gov.br>

BANSAL, R. C.; DONNET, J.B.; STOECKLI, F.. **Active Carbon**. New York: Marcel Dekker Inc.,1998

BARROS NETO,B,SCARNINIO,I,S,BRUNS,E,R, Como fazer experimentos -Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, 2ªed.,401 pgs,ed.Unicamp,Campinas,2003.

BELLO G., GARCÍA, R., ARRIAGADA R., SEPÚLVEDA-ESCRIBANO A, RODRÍGUEZ-REINOSO F., Carbon molecular sieves from Eucalyptus globule charcoal, **Microporous and Mesoporous Materials**, V.56, issue 2, p.139-145,2002

BRUNAUER,S., The adsorption of gases and vapors, vol.1 prince universit press,1945.

C. NGUYEN AND D. D. DO, Preparation of carbon molecular sieves from macadamia nut shells, **Carbon**, **33**, Issue 12, p.1717-1725,1995

CHAPMAN,B., **Glow discharges processes**, J. Wiley-Sons, New York, 1980.

CHILTON NG, MARSHALL, W.E, RAO,R.M.,BANSODE, R.R.,LOSSO, J.L., Activated carbon from pecan shell: process description and economic analysis, *Industrial Crop and products*, 17, p.209-217, 2003.

CHOMA, J., JARONIEC, M., PIOTROWSKA, J., **Carbon** **26**, N°1, 113, 1961.

COUTINHO, A.R.; BARBIERI, F.C.; PAVANI, P.A., In: 2º Encontro brasileiro de adsorção, maio de 1998, Florianópolis, Santa Catarina. Anais de trabalhos apresentados, Leonel T. Pinto (editor), p.139-144, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil, 2000.

DILLON,F., THOMAS,K.M., MARSH,H., The influence of matrix microstructure on the mechanical proprieties of CFRC composites, **Carbon**,**31**, (8), p.1337-148, 1993.

DOBROWOLSKY, R., JARONIEC, M., KOLMULSKI, M., **Carbon** **25**, 503,1987.

DONNET, J.B., WANG, W.D., VIDAL, A., WANG, M.J., **Carbon**, **32**, p.199-206, 1994.

DONNET,J.B., Structure and reactivity of carbons: from carbon black to carbon composites, **Carbon** **20**, (4), p.266-282, 1982.

DUARTE, L., C., JUCHEM, P. L., PULZ G. M., BRUM T.M. M., CHODUR N., A LICCARDO,A., FISCHER, A. C., ACAUAN R. B., Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros, *Pesquisas em Geociências*, 30(2), p, 3-15, 2003.

- DUBININ, M.M., *Carbon* **25**, 593, 1987;
- EVANS, M. J. B., HALLIOP, E, MACDONALD, J. A. F, The production of chemically-activated carbon, *Carbon*,**37**, Issue 2, p.269-274, 1999.
- GARCIA, A. B. ET AL, Modification of the surface properties of an activated carbon by oxygen plasma treatment, *Fuel*, **77/6** – 613-624, 1998.
- GOEMA, catalogos técnicos sobre membranas, 2005, [http:// www.goema.com.br](http://www.goema.com.br)
- HASCIK, S. ET AL. Dry etching of carbon layers in various etch gases, *Vacuum*, **58**, 434-439, 2000.
- CHEN, S-H ET AL., Oxygen/nitrogen separation by plasma chlorinated polybutadiene/polycarbonate composite membrane, *Journal of Membrane Science*, **124**, 273-281, 1997
- HOLANDA, NILSON, **Planejamento e projetos**, ed.12<sup>a</sup>, 402p, Edições Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1983
- HOLLAHAN, J.R., BELLA, A.T., **Techniques and Applications of Plasma Chemistry**, 403p, Ed. John Wiley & Sons, NY, 1974.
- HU Z., VANSANT E. F., Carbon molecular sieves produced from walnut shell, *Carbon* **33**, Issue 5, p.561-567,1995
- HU, Z., SRINIVASAN, M. P., Mesoporous high-surface-area activated carbon, **Microporous and Mesoporous Materials**, **V 43**, Issue 3, Pages 267-275, 2001
- IZUMI, Y., ET AL., Heating effects on modifying carbon surface by reactive plasma, **Applied Surface Science**, **100/101**, 179-183, 1996.
- JANKOWSKA H, SWIATKOWSKI A. AND CHOMA J., **Active Carbon** , 1991, Ellis Horwood Limited
- JARONIEC, M., CHOMA, J., SWIATKOWSKI, A., *et al.*, *Chem. Engin. Sci.* **43**, 3151, 1987.

KANEKO, K., NAKAHIGASHI, Y., NAGATA, K., *Carbon* **26**, 327, 1988

KATOH, M. ET AL., Differences between effects of ions in plasma on the edge surface of carbon material and those on the basal surface, *Surface and Coating Technology*, **92**, 230-234, 1997.

KATOH, M. ET AL., Investigation of characteristics of carbon materials with various structures modified by plasmas using plasma diagnostics and material-surface analysis, *Applied Surface Science*, **100/101**, 226-231, 1996.

KATORI, K., NAGAI, H., SHUKI, Z., AND AMAGI, U.S. *Patent* **3,909,449**, Sept. 30, 1975

KERSTEN, H. STEFFEN, H. BEHNKE, J.F., Investigations on plasma-assisted surface cleaning of aluminium contaminated with lubricants, *Surface and Coating Technology*, **86/87**, p. 762-768, 1996.

KINGLE (VON), H. BADER, E., *Aktinye Promyhlennoe Primenenie*, Active Carbons and their Commercial Application, Khimiya, Leningrad, 1984.

KRAEHENBUEHL, F., STOECKLI, H.F., *et. All*, *Carbon* **24**, 483, 1986

KREBS, C., SMITH, J.M., *carbon*. **23**, 223, 1985

KREBS, C., SMITH, J.M., *Carbon*. **23**, 223, 1985.

KRUGER, P., KNES, R. FRIEDRICH, J., Surface cleaning by plasma-enhanced desorption of contaminants (PEDC), *Surface and Coating Technology*, **112**, 240-244, 1999.

LEE, E.K. *Encyclopedia of Physical Science and technology*, vol8, 20, 1987

LOSANO-CASTELLÓ, D., CAZOLA-AMORÓS, D., LINARES-SOLANO, A., Can highly activated carbons be prepared with a homogeneous micropore size distribution?, *Fuel processing technology*, 77-78, p.325-330, 2002

LOWELL, S., SHIELDS, J., *Powder Surface Area and Porosity*. 3a.Ed. Londres: Chapman & Hall, 1991.

- MACHADO, J.A.P., *Projetos econômicos: uma abordagem prática de elaboração*, São Paulo, ed Nobel, p. 182, 2002.
- MARTIN-MARTINEZ, J.M., RODRIGUEZ-REINOSO, F., Molina-Sabio, M., *et. All, Carbon*, **24**, 255, 1986
- MATSUMURA, Y., YAMABE, K., TAKAHASHI, H., *Carbon* **24**, 15, 1985.
- MATSUYAMA, H., TERAMOTO, M. AND HIRAI, K., Effect of plasma treatment on CO<sub>2</sub> permeability and selectivity of poly(dimethylsiloxane) membrane, *Journal of Membrane Science*, **99**, 139-147, 1995
- MENDONÇA, D.F.P.; BOUVY, M.; MARINHO, M. E.; MOURA, A.N. Microfitoplâncton e condições limnológicas em reservatórios de cinco bacias hidrográficas do Estado de Pernambuco: ênfase ao gênero *Cylindrospermopsis*. In: VIII Reunião Brasileira de Ficologia. Porto de Galinhas-PE, 1999, p. 120.
- NAGAI, H., KATORI, K., AND SHUKI, Z., Y., U.S. **Patent 4,045,368**, Aug. 30, 1977
- NAKAHARA, M., SND SANADA, Y., Structural changes of a pyrolytic graphite surface oxidized by electrochemical and plasma treatment, *Journal of Materials Science* **29**, 3193-3199, 1994.
- NASSAU, K., NASSAU, J., The history and present status of synthetic diamond, *Journal of Crystal Growth* **46**, Issue 2 , p.157-172, 1979.
- RAO, M.B., Carbon, Diffusion through carbon micropores-4 years later, *Carbon* **29**, issue 6, p.813-815, 1991
- RAO, M.B., SIRCAR, S., Nanoporous carbon membranes for separation of gas mixtures by selective surface flow, *J. Membrane Science*, **85**, p. 245-264, 1993
- REINOSO, F. R.; SÁBIO, M. M.; Textural and Chemical Characterization of microporous Carbons. *Advances in Colloid and Interface Science* **76**, p. 271–294, 1998.

REINOSO, F.R., **Absorbentes en la solución de algunos problemas ambientales**, programa CYTED, ISBN: 84-96023-20-6, Madrid, España, 2004.

RODRIGUEZ-REINOSO, F., MARTIN-MARTINEZ, J.M., Molina-Sabio, M., *et. al.*, **Carbon** 23, 255, 1986

SING, K.S.W., et all., *Pure and Appl. Chem.* Vol. 57, nº4, p. 603, 1985.

SIRCAR, S., GOLDEN, T. C., RAO M. B., **Activated carbon for gas separation and storage**, **Carbon** 34, Issue 1, p.1-12, 1996.

SPRANG, N., THEIRICH, D. AND ENGEMANN, J., **Plasma and ion beam surface treatment of polyethylene**, **Surface and Coatings Technology**, 74/75, 689-695, 1995.

SPRANG, N., THEIRICH, D. AND ENGEMANN, J., **Plasma and ion beam surface treatment of polyethylene**, **Surface and Coatings Technology**, 74/75, 689-695, 1995.

VALENTE, C.O., **Ativação de feltros de PAN em plasma de oxigênio**, Tese de Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2001.

VILLEGAS, J. P., CALAHORRO, C. V., GARCIA A. B., SERRANO, V. G., **Characterization study of char and activated carbon prepared from raw and extracted rockrose**, **Carbon** 31, 7, p. 1061-1069, 2003.

VOUDRIAS, E.A., LARSON, R.A., SNOEYINK, V.L., **Carbon** 24, 503, 1987

## **9-ANEXOS**

**ANEXO I - FABRICANTES DE CARVAO ATIVADO**

**ANEXO II- PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E OTIMIZAÇÃO**

**ANEXO III - MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA-EDS**

**ANEXO IV - ATIVIDADES COMPLEMENTARES**

## ANEXO I – FABRICANTES DE CARVÃO ATIVADO

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	PAIS DE ORIGEM	APLICAÇÃO	REFERÊNCIA
AG-5 (Comercial)	Carvão ativado comercial da Hajnówka, obtido a partir do piche, ativado com vapor d'água.	Polónia	Adsorção da fase gasosa	CHOMIA, 1961
Y-25 (Comercial)	Produto da Hokuetsu Tonso Corporation.	Japão	Adsorção de Benzeno e Metanol	MATSUMURA, 1986
BPL (Comercial)	Carvão Ativado do tipo BPL; Carvão Betuminoso da Pittsburgh Activated Carbon Corporation.	EUA	Adsorção de Fenol	KRESS, 1986
Merck (Comercial)	Carvão Ativado Comercial; Tamanho de Partículas da ordem de 1,5 mm da Merck.	Alemanha	Adsorção em fase líquida	DOBROWOLSKY, 1987.
ASC (Comercial)	Carvão Ativado Comercial Padrão com uma similar distribuição do tamanho de grãos da Calgon Corporation, Pittsburgh.	EUA	Carvão Ativado Impregnado com cobre e cromo	ALVES, 1986.
F-400 (Comercial)	Matéria-Prima- Carvões Betuminosos com teores de cinzas da ordem de 4-8%; Calgon Corporation, Pittsburgh.	EUA	Tratamento de Água	VOUDRIAS, 1987.
Hydraffin 71 (Comercial)	Lurgi-Bayer	Alemanha	Adsorção da Fase Gasosa	JARONIEC, 1987.
AX-21 (Comercial)	Carvão Ativado de piche de petróleo com capacidade de adsorção extremamente alta produzida e fornecida pela Anderson Development Co., Michigan.	EUA	Adsorção da Fase Gasosa	CARROT, 1987.
SKT, AG (Comercial).	Carvão Ativado Comercial Soviético.	URSS	Recuperação de Solventes Orgânicos	DUBININ, 1987
P10, P15, P20 (Comercial)	Carvão Ativado de Fibras de Carbono da Osaka Gás e Unicha. São obtidas através da fusão, fiação e ativação do alcatrão de piche destilado.	Japão	Adsorção de NO, SO2 e NH3	KANEKO, 1988.
C,M (Laboratorial)	Dois produtos agrícolas botanicamente similares, caroço de ameixa e de péssego, são utilizados como matéria-prima para a fabricação de carvões ativados; Há a carbonização da matéria-prima a temperaturas da ordem de 1073 à 1123K durante 2 horas, seguidas pela ativação com CO2 a 1073, 1098 ou 1123 K durante 8 a 16 horas.	Espanha	Adsorção de N2, i-butano (Fase Gasosa), p-nitrofenol e azul metilén (Fase Líquida).	RODRIGUES, 1986
D (Laboratorial)	Carvão Ativado de Caroço de Oliva carbonizado à 1123K em Nitrogénio e Ativado com CO2 à 1098K.	Espanha	Adsorção de N2 e Pré-Adsorção de n-nonano	MARTIN, 1986

CEP (Laboratorial)	Carbonos da série CEP resultam da ativação de madeiras macias com baixo teor de cinzas. A Ativação com CO <sub>2</sub> é conduzida à 1123K num reator fluidizado.	Suécia	Adsorção de CH <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , N <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub>	KRAEHEBUEHL, 1986
Carbono 119 (comercial) CARBOMAFRA	Os Carbonos Ativados granulados são produzidos a elevadas temperaturas(860-950°C), utilizando o processo físico de ativação com Vapor d'água. são de origem vegetal, obtidos a partir de fontes renováveis de matérias-primas	Brasil	Filtros de decloração de águas domésticas e industriais, tratamento de efluentes,	Catálogo da Carbomafra
Carbonato de cálcio v( comercial) BRASILAC	A Série dos carbonatos resultam da ativação física com vapor utilizando o carvão vegetal como matéria prima.	Brasil	Tratamento, purificação e desodorização de líquidos na indústria alimentícia.	Catálogo da Brasilac
CAG (comercial) BAHIA CARBON	Os carvões ativado granulados a partir da casca de coco(100%) são produzidos a elevadas temperaturas 1 200 °C com ativação química a vapor d' água.	Brasil	Tratamento Tratamento, purificação e desodorização de líquidos	Catálogo da Bahia Carbon

# PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E OTIMIZAÇÃO

[BARROS NETO, 2003]

NÃO HÁ ANÁLISE QUE POSSA SALVAR UM EXPERIMENTO MAL  
PLANEJADO

## PLANEJAMENTOS FATORIAIS

Problema Comum → Determinar a influência de uma ou mais variável  
sobre uma outra variável de interesse

Como a RESPOSTA depende dos FATORES

### Etapas no planejamento de um experimento

- Determinar quais são os fatores e a(s) resposta(s) de interesse para o sistema em estudo
- Definir o objetivo do estudo
- Se a resposta é ou não afetada pelos fatores
- Para que níveis dos fatores a resposta será ótima
- Dentro de que níveis pode-se variar os fatores sem que a resposta se altere

**MÉTODO TRADICIONAL → ALTERAR UM FATOR DE CADA VEZ**  
**PLANEJAMENTO FATORIAL → VARIA TUDO AO MESMO**  
**TEMPO**

## **PLANEJAMENTOS FATORIAIS DE DOIS NÍVEIS**

**Investigações preliminares → se a resposta é ou não afetada**

**Simplex de executar**

**Podem ser ampliados**

**EXEMPLO: Remoção de Cr por macroalgas**

**Escolha dos FATORES e dos NÍVEIS**

<b>FATORES</b>	<b>NÍVEIS</b>	
	<b>(-)</b>	<b>(+)</b>
<b>1. Tempo de retenção</b>	<b>2</b>	<b>6</b>
<b>2. Tipo de tratamento</b>	<b>alga seca e moída (ASM)</b>	<b>alga seca (AS)</b>

**Planejamento fatorial → requer a execução de experimentos para todas**  
**as possíveis combinações dos níveis dos fatores**

**Repetições autênticas → estimativa do erro aleatório**

## RESULTADOS

Ensaio	Fatores/Níveis		Remoção(%)		Média
	Tempo	Tratamento			
1	-	-	57	61	59
2	+	-	92	88	90
3	-	+	55	53	54
4	+	+	66	70	68

### CÁLCULO DOS EFEITOS

Efeito principal do tempo → média dos efeitos do tempo para os dois tratamentos

$$\begin{aligned}
 T_p &= (1/2) \{(90-59) + (68-54)\} & T_p &= \frac{1}{2}(y_{m2} + y_{m4}) - \frac{1}{2}(y_{m3} + y_{m5}) \\
 & & &= (1/2) (31 + 14) \\
 & & &= 22,5
 \end{aligned}$$

$$T_p = \frac{1}{2}(y_{m2} + y_{m4}) - \frac{1}{2}(y_{m3} + y_{m1})$$

$$T_p = y_{m+} - y_{m-}$$

A remoção de Cr sobe em 22,5%, em média, quando o tempo passa de seu nível inferior (2 horas) para o seu nível superior (6 horas)

A existência de interação → interpretação conjunta

### Efeito principal do Tratamento

$$\begin{aligned} \text{Tr} &= (1/2) \{(54-59) + (68-90)\} \\ &= (1/2) \{(-5) + (-22)\} \\ &= -13,5 \end{aligned}$$

$$\text{Tr} = y_{m+} - y_{m-} = \frac{1}{2}(y_{m3} + y_{m4}) - \frac{1}{2}(y_{m1} + y_{m2})$$

Ao trocarmos o tratamento ASM pelo tratamento AS, a remoção cai, em média, 13,5%

### Efeito de interação Tempo x Tratamento

Se não houvesse interação → efeito do tempo seria o mesmo para os tratamentos

O efeito do tempo

+31 → tratamento 1 (ASM)

+14 → tratamento 2 (AS)

$$\text{Tp Tr} = (1/2) (14 - 31) = -8,5$$

$$\text{Tp Tr} = \frac{1}{2}(y_{m4} - y_{m3}) - \frac{1}{2}(y_{m2} - y_{m1})$$

$$\text{Tp Tr} = \frac{1}{2}(y_{m1} + y_{m4}) - \frac{1}{2}(y_{m2} + y_{m3})$$

## ESTIMATIVA DO ERRO EXPERIMENTAL

Repetições autênticas

Experimentos em ordem aleatória

### Estimativa conjunta da variância da resposta

$$s^2 = (v_1 s_1^2 + v_2 s_2^2 + \dots + v_n s_n^2) / (v_1 + v_2 + \dots + v_n)$$

$s_i$  = estimativa do desvio padrão para o ensaio  $i$

$v_i = m_i - 1$  = número de graus de liberdade de  $s_i^2$ , a estimativa da variância do  $i$ -ésimo ensaio

### Desvio padrão do efeito

$$s(\text{efeito}) = (s^2 / 2)^{1/2}$$

Ex:

$$s^2 = (1 \times 8 + 1 \times 8 + 1 \times 2 + 1 \times 8) / (1+1+1+1)$$

$$s^2 = 6,5$$

$$s = 2,55$$

### Desvio padrão do efeito

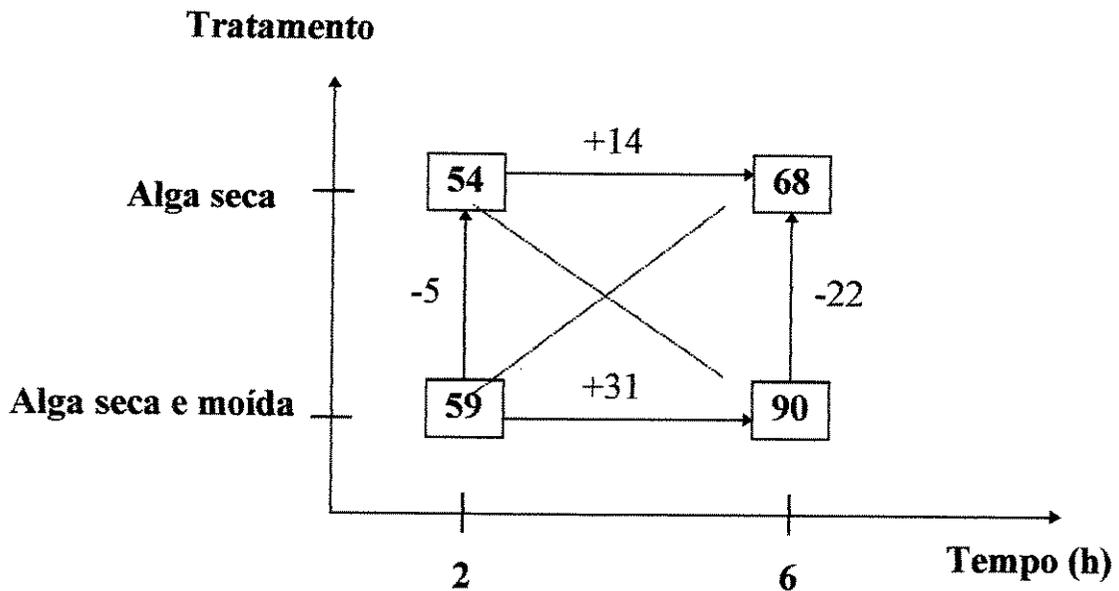
$$s(\text{efeito}) = (s^2 / 2)^{1/2} = 1,8$$

## INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

	Estimativa ± erro padrão
<b>Média global</b>	<b>67,7 ± 0,9</b>
<b>Efeitos principais</b>	
<b>Tempo</b>	<b>22,5 ± 1,8</b>
<b>Tratamento</b>	<b>-13,5 ± 1,8</b>
<b>Efeito de interação</b>	
<b>Tempo x Tratamento</b>	<b>-8,5 ± 1,8</b>

Intervalo com 95% de confiança para os efeitos =  $t \times s = 2,776 \times 1,8 = 5,0$

### Interpretação conjunta



A elevação do tempo de retenção aumenta a remoção de Cr, mas esse efeito é muito mais pronunciado com o tratamento ASM do que com o tratamento AS (+31% contra +14%)

A troca do tratamento ASM pelo tratamento AS diminui a remoção, e esse efeito é muito mais pronunciado a 6 horas de reação que a 2 horas (-22% contra -5%)

As maiores remoções (90%, em média) → ASM, 6 horas

No Planejamento  $2^2$

$$\eta(x_1, x_2) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2$$

$\beta_0$  → valor populacional da média global das respostas

$\beta_1, \beta_2, \beta_{12}$  → valores populacionais dos dois efeitos principais e do efeito de interação

$$y(x_1, x_2) = \eta(x_1, x_2) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2$$

a menos de um erro aleatório  $\varepsilon(x_1, x_2)$

Estimativas dos parâmetros a partir dos experimentos:

$$\hat{y}(x_1, x_2) = \hat{\eta}(x_1, x_2) = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2$$

**A equação pode ser escrita como um produto escalar:**

$$\hat{y}(x_1, x_2) = [1 \quad x_1 \quad x_2 \quad x_{12}]^* \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_{12} \end{bmatrix}$$

Para o primeiro ensaio

$$\hat{y}(-1, -1) = [1 \quad -1 \quad -1 \quad 1] * \begin{bmatrix} 67,75 \\ 11,25 \\ -6,75 \\ -4,25 \end{bmatrix} = 59$$

**Equação Matricial para o cálculo de todas as estimativas:**

$$\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{Xb}$$

$$\begin{bmatrix} 59 \\ 90 \\ 54 \\ 68 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} 67,75 \\ 11,25 \\ -6,75 \\ -4,25 \end{bmatrix}$$

## UM FATORIAL 2<sup>3</sup>

Inclusão do fator quantidade de alga (-) → 1g, (+) → 2g

Ensaio	Fatores/Níveis			Remoção(%)		Média
	Tempo	Tratamento	Massa alga (g)			
1	-	-	-	56	52	54,0
2	+	-	-	85	88	86,5
3	-	+	-	49	47	48,0
4	+	+	-	64	62	63,0
5	-	-	+	65	61	63,0
6	+	-	+	92	95	93,5
7	-	+	+	57	60	58,5
8	+	+	+	70	74	72,0

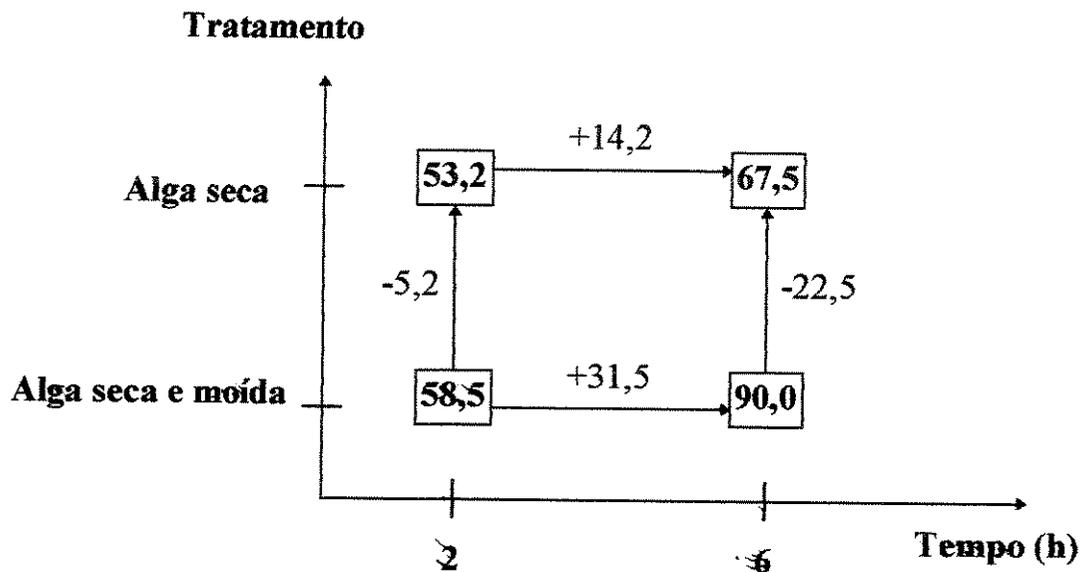
### Coefficientes de contraste

Média	1	2	3	12	13	23	123	R(%)
+	-	-	-	+	+	+	-	54,0
+	+	-	-	-	-	+	+	86,5
+	-	+	-	-	+	-	+	48,0
+	+	+	-	+	-	-	-	63,0
+	-	-	+	+	-	-	+	63,0
+	+	-	+	-	+	-	-	93,5
+	-	+	+	-	-	+	-	58,5
+	+	+	+	+	+	+	+	72,0

## Efeitos

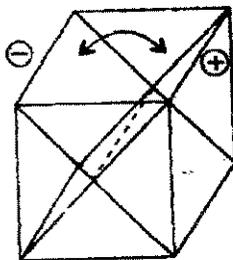
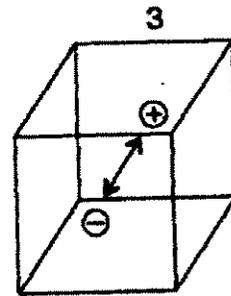
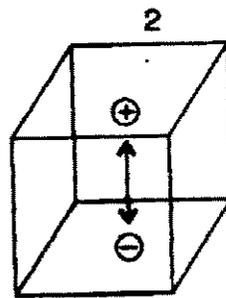
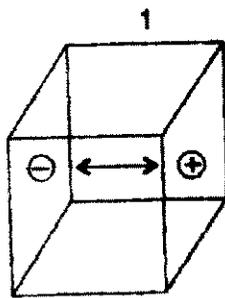
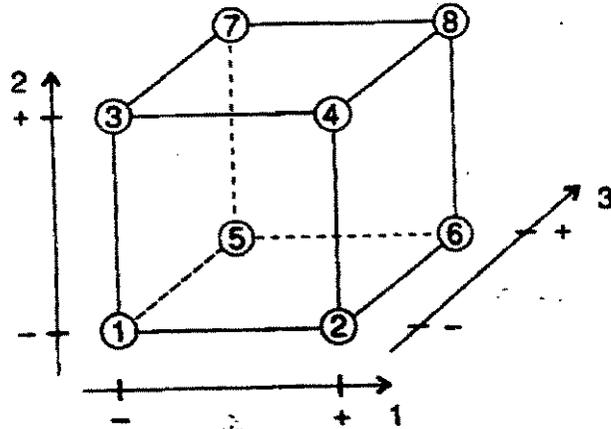
	<b>Estimativa <math>\pm</math> erro padrão</b>
<b>Média global</b>	<b>67,3 <math>\pm</math> 0,55</b>
<b>Efeitos principais</b>	
<b>Tempo (Tp)</b>	<b>22,9 <math>\pm</math> 1,1</b>
<b>Tratamento (Tr)</b>	<b>-13,9 <math>\pm</math> 1,1</b>
<b>Massa de alga (Ma)</b>	<b>8,9 <math>\pm</math> 1,1</b>
<b>Efeito de interação de dois fatores</b>	
<b>Tempo x Tratamento (Tp x Tr)</b>	<b>-8,6 <math>\pm</math> 1,1</b>
<b>Tempo x Massa de alga (Tp x Ma)</b>	<b>-0,9 <math>\pm</math> 1,1</b>
<b>Tratamento x Massa de alga (Tr x Ma)</b>	<b>0,9 <math>\pm</math> 1,1</b>
<b>Efeito de interação de três fatores</b>	
<b>Tp x Tr x Ma</b>	<b>0,1 <math>\pm</math> 1,1</b>

## Interpretação conjunta

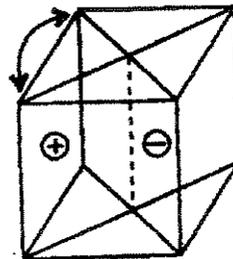


# Interpretação Geométrica dos Efeitos em Planejamento $2^3$

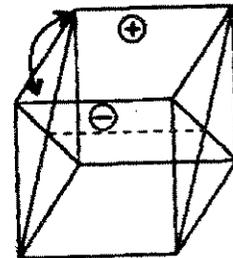
## NORMA



12



13



23

### ANEXO III

## PRINCÍPIOS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada em várias áreas do conhecimento. O uso desta técnica vem se tornando mais freqüente por fornecer informações de detalhe, com aumentos de até 300.000 vezes. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no mineral, sob condições de vácuo (Fig. 2). A incidência do feixe de elétrons no mineral promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *auger* e absorvidos, assim como de raios X característicos e de catodoluminescência (Reed, 1996). A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE – *secondary electrons*) e retroespalhados (BSE – *backscattering electrons*) emitidos pelo material analisado.

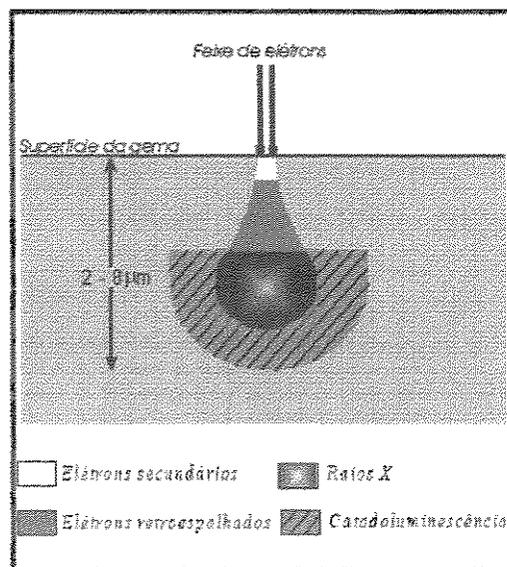


Figura 2 – Representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feixe de elétrons com a superfície do material.

A imagem de SE fornece detalhes da superfície ionizada do material em tons de cinza. Os tons mais claros podem representar as faces do material orientadas para o detector, bem como defeitos da metalização e bordas do

material. A resolução obtida em imagens de SE corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidente (Fig. 2), e que pode variar de acordo com as especificações do equipamento utilizado na análise. Outro condicionante de resolução para a imagem de SE são as condições de calibração do aparelho, tal como a intensidade da corrente e condições de vácuo. A imagem de BSE (*backscattering electrons*) é gerada pela emissão de elétrons retro-espalhados e demonstra diferenças composicionais na região ionizada do material. Esta região possui formato de “pêra” e se estende desde a superfície até alguns micrômetros no interior do mineral (Fig. 2). O volume da região ionizada depende do número atômico ( $Z$ ) médio da zona de interação do mineral com o feixe de elétrons. As imagens BSE são representadas em tons de cinza, onde os tons claros correspondem às porções constituídas por elementos com  $Z$  médio relativamente maior do que aquelas com tons mais escuros. Contudo, a resolução da imagem de BSE é menor que a de SE, pois as regiões de *back-scattering* abrangem uma área maior que aquelas de liberação de elétrons secundários na superfície analisada. Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (*Energy Dispersive System*), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, como o tempo de contagem, por exemplo. Dentre as vantagens do sistema EDS, destacam-se os perfis e mapas químicos que possibilitam o estudo da clivagem, inclusões sólidas, etc. O perfil químico determina a variação da composição da amostra ao longo de uma linha pré-estabelecida, como por exemplo, borda-núcleo-borda. O mapa químico quantifica a composição de uma área do material exposta ao feixe de elétrons. Desta forma, este mapa pode representar a distribuição dos elementos químicos em determinado material. Uma das desvantagens do sistema EDS é a limitação da análise pelo  $Z$  médio da região ionizada, pois apenas os elementos com  $Z$  superior a 4 são detectados e quantificados por esta técnica. Uma das vantagens da utilização do MEV/ EDS é

a rapidez e facilidade na preparação das amostras, que depende do objetivo da pesquisa. As amostras podem ser brutas, polidas ou até mesmo lapidadas, desde que as características morfológicas ou inclusões a serem estudadas (clivagem, fraturas, inclusões sólidas, etc.) estejam expostas na superfície analisada, possibilitando sua interação com o feixe de elétrons. Deve-se levar em conta, que a superfície de certos materiais, como fosfatos ou gemas orgânicas, pode ser danificada pelo feixe de elétrons. Os materiais não condutores de corrente elétrica para serem analisados no MEV/EDS devem ser previamente metalizados. A metalização consiste na precipitação, a vácuo, de uma película micrométrica de material condutor (*e.g.*, ouro ou carbono) sobre a superfície do material, possibilitando a condução da corrente elétrica. [DUARTE, 2003].

## **ANEXO IV**

### **ATIVIDADES COMPLEMENTARES**

#### **A-Treinamento no laboratório de microscopia eletrônica do laboratório nacional de luz síncrotron – LNLS**

- Treinamento no microscópio eletrônico de varredura-MEV, para realização das micrografias dos precursores apresentados neste relatório.
- Treinamento no MEV utilizando a técnica do Espectrômetro de energia dispersiva - EDS.

#### **B-Curso de planejamento experimental**

- Realizado na Faculdade de Engenharia Química-FEQ-UNICAMP, minicurso, administrado pelo Prof.Dr. Roy Edward Bruns.

#### **C-Treinamento no reator do Plasma**

- Realizado no Laboratório de processos e Plasma-ITA-CTA, treinamento o aprendizado das técnicas e metodologias de operação no reator a plasma.

#### **D-Participação em eventos e congressos**

- Participação em congresso CARBONO 2004 -II Congresso Brasileiro de Carbono, que foi realizado de 19-21 de maio de 2004 em Vitória-ES. Tendo três trabalhos enviados e aceitos para apresentação e publicação nos anais, sendo eles:
  - *“Preparação de carvões ativados com poros de dimensões nanométricas”*;
  - *“Síntese e caracterização de materiais carbonosos para armazenamento de gás natural”*;
  - *“Caracterização da porosidade e de grupo funcionais na superfície de carvões ativados”*.
  
- Participação em encontros:
  - Coutinho, A. R., Alberto Carlos Pereira, Otani, C., Petraconi, G., Capobianco, G., Mendez, M. O. A., Maciel, H. S., Urruchi, W. M. I., Campos, M. F., Furini, R. Síntese e caracterização de materiais carbonosos ativados para armazenamento de gás natural In: Rio Oil and Gas Conference, 2004, Rio de Janeiro
  
  - Capobianco, G., Coutinho A.R, Luengo, C., Preparação De Carvoes Ativados Com Poros De Dimensoes Nanometricas A Partir De Precursores De Biomassa In: Agramer, 2004, Campinas

#### D- PATENTE

- PI-0100257-0- PROCESSO DE OBTENÇÃO DE MICROTUBOS DE CARBONO E MICROTUBOS ATIVADOS DE CARBONO, A PARTIR DE PICHE DE ALCATRÃO DE EUCALÍPTO.