

ANÁLISE DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL PARA SIDERURGIA¹

Tiago Ramos Ribeiro²
Pedro Guimarães Naso³
Cyro Takano⁴
Marcelo Breda Mourão⁵

Resumo

A crescente busca por formas de energia mais limpas e renováveis têm colocado o carvão vegetal como possível alternativa ao coque na siderurgia brasileira. Isto porque a utilização de carvão vegetal possui um balanço nulo de emissões de CO₂. No entanto, um grande problema para a utilização de carvão vegetal é o carvoejamento que é majoritariamente conduzido em fornos de alvenaria sem controle do processo. Com base nisso, o presente trabalho tem por objetivo apresentar os fundamentos do processo de pirólise da madeira visando um entendimento maior do carvoejamento. A madeira é composta de três macromoléculas orgânicas, a celulose, a hemicelulose e a lignina, que possuem comportamentos distintos durante a pirólise. O rendimento em massa, as emissões gasosas e o comportamento térmico destas moléculas durante pirólise serve de base para o estudo da carbonização da madeira. A partir disto foi possível traçar o perfil térmico e o rendimento em massa do carvoejamento em função da temperatura, estabelecendo uma região ótima de trabalho.

Palavras-chave: Carvão vegetal; Pirólise; Carvoejamento.

ANALYSIS OF CHARCOAL PRODUCTION PROCESS FOR IRON MAKING

Abstract

The growing demand for alternative and renewable energy source put charcoal as a possible alternative in comparison with coke in the Brazilian iron making industry. This is for the use of charcoal has a null net emission of CO₂. The main issue concerning the charcoal use is the process of charcoal making, which is mainly conducted in ancient technology furnaces. With this panorama, the objective of this work is to present the charcoal making process fundamentals, aiming a better understanding of it. Wood is composed of three macromolecules, cellulose, hemicelluloses and lignin, which have different pyrolysis behaviors. Mass yield, gaseous emissions and thermal behavior of these molecules during pyrolysis serve as a basis for investigate the wood carbonization. With these data, it was possible to plot the thermal profile and the mass yield of charcoal production process in function of temperature, indicating an optimum condition for processing the wood.

Key words: Charcoal; Pyrolysis; Charcoal production.

¹ Contribuição técnica ao 41º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 12º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 12 a 26 de setembro de 2011, Vila Velha, ES.

² Membro da ABM. Eng. Metalúrgico. Mestrando do Depto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. Email: tiago.ramos00@gmail.com.

³ Eng. Metalúrgico pelo Depto de Depto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. Email: pedrognaso@gmail.com.

⁴ Membro ABM. Livre Docente. Professor Associado do Depto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

1 INTRODUÇÃO

A crescente busca por formas de energia mais limpas e renováveis, aliada à conscientização mundial em relação ao efeito estufa têm colocado o carvão vegetal como possível alternativa ao coque na siderurgia brasileira. Isto porque a utilização de carvão vegetal possui um balanço nulo de emissões de CO₂, uma vez que todo CO₂ emitido é reabsorvido e fixado pelas florestas plantadas que também restituem O₂ para a atmosfera pela fotossíntese. A Tabela 1 fornece um balanço comparativo de emissão de CO₂, O₂ e SO₂ para produção de 1 tonelada de aço utilizando carvão vegetal e coque metalúrgico.

Tabela 1. Emissões “Net” para produção de 1 t de aço utilizando carvão vegetal e coque metalúrgico⁽¹⁾

	Carvão Vegetal	Coque Metalúrgico
CO ₂	0 t	+1,650 t
O ₂	+512 t	-1,536 t
SO ₂	0 t	+ 7 kg

(+) gases emitidos na atmosfera (-) gases retirados da atmosfera

No entanto, um grande problema para a utilização de carvão vegetal é o processo de transformação da matéria orgânica em carvão, isto é, o processo de carvoejamento. Muito do carvão vegetal utilizado no Brasil é produzido em fornos de alvenaria sem controle do processo e dos gases gerados, e não aproveitamento dos sub-produtos. Uma vez que o custo do carvão vegetal corresponde a aproximadamente 40% do custo de produção do gusa, os processos primitivos de produção de carvão vegetal vão na contramão da otimização de custos e processos. Para realização desta otimização faz-se necessário o levantamento de dados a respeito das variáveis que influenciam o processo e também a fenomenologia por traz do mesmo.

O presente trabalho tem por objetivo, através de revisão da literatura, apresentar os fundamentos do processo de pirólise da madeira visando um entendimento maior do carvoejamento.

2 A COMPOSIÇÃO DA MADEIRA

A madeira é composta de três macromoléculas orgânicas: a celulose, a hemicelulose e a lignina. Cada espécie de madeira apresenta uma composição molecular diferente e, dependendo das condições de processamento, pode apresentar produtos de decomposição diversos, o que influencia a composição química do carvão vegetal produzido. Além disso, o modo em que estas moléculas estão organizadas no espaço também interfere na formação dos produtos finais. A Tabela 2 mostra a composição em termos de macromoléculas de diversas espécies de biomassas. Além das três macromoléculas mencionadas, a madeira apresenta água, cinzas e extrativos em sua composição.

Outra forma de avaliar a composição da madeira é através de análises químicas elementares. Apesar de possuírem diferentes composições em termos de macromoléculas, sua composição química elementar pouco varia (Tabela 3). Isso mostra que as três macromoléculas arranjam-se e estruturam-se de maneiras diferentes, apesar de seguirem algumas regras básicas de formação.

Tabela 2. Composição em termos de macromoléculas de biomassas⁽²⁻⁴⁾

Biomassa	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Árvores coníferas (ex. Pinus)	35 - 40	25 - 30	27 - 30
Árvores folhosas (ex. Eucalipto)	45 - 50	20 - 25	20 - 25
Bagaço de cana	26 - 47	19 - 33	14 - 26
Palha de trigo	15 - 20	33 - 40	20 - 25

Tabela 3. Composição elementar, em base seca, de diversas biomassas^(2,5-7)

Biomassa	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Cinzas (%)
Pinheiro	48,8	6,1	44,9	0,10	-	0,1
Madeira (ref. (5))	50,0	6,0	44,0	-	-	-
Madeira (ref. (2))	51,6	6,3	41,5	0	0,1	1
Bagaço de cana	46,4	6,1	44,0	0,2	0,0	2,5
Palha de trigo	48,5	5,5	41,6	0,3	0,1	4

2.1 As Macromoléculas

A Celulose (Figura 1) **Figura**, é a macromolécula responsável pela estrutura fibrosa da madeira e é composta de uma grande cadeia com varias unidades de glicose (Figura 1-I), similar a um polímero. Existe uma grande quantidade de pontes de hidrogênio presentes em sua estrutura ligando as cadeias entre si (Figura 1-II).⁽⁵⁾

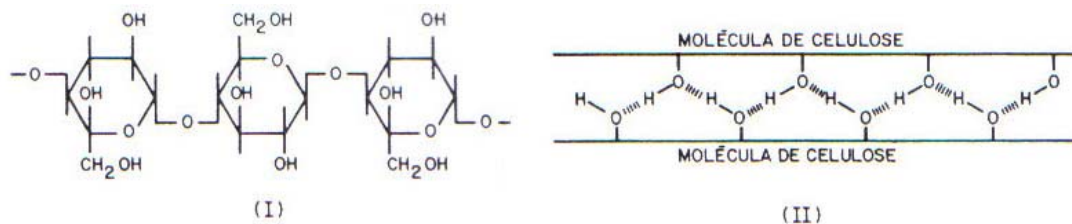


Figura 1. Estrutura da celulose.⁽⁵⁾

A Hemicelulose, assim como a celulose, forma uma estrutura em cadeia, no entanto de diferentes açúcares. As cadeias de hemicelulose são menores que as cadeias de celulose e mais ramificadas. Ela envolve as moléculas de celulose dando rigidez à estrutura vegetal. Pode ser dividida em três grandes grupos: xilanas, galactoglucomananas e arabinogalactana (Figura 2).

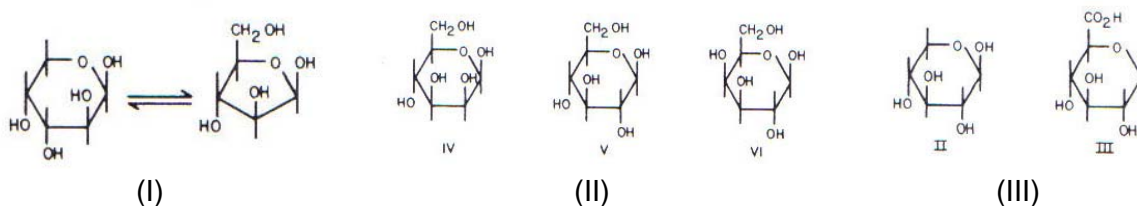


Figura 2. Estrutura das xilanas (I), galactoglucomananas (II) e arabinogalactanas (III).⁽⁵⁾

Por fim, a Lignina é a macromolécula mais complexa das três. Ela é constituída por uma grande quantidade de anéis aromáticos e pontes de hidrogênio. Ela funciona como uma cola entre as células vegetais. A Figura 3 mostra um modelo simplificado da estrutura molecular da lignina:

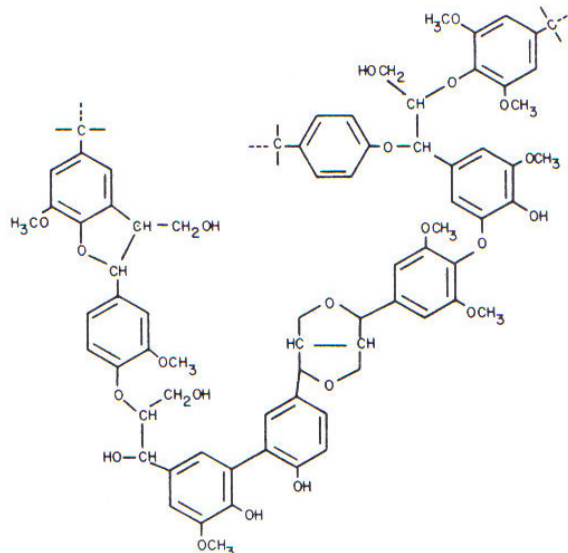


Figura 3. Estrutura da Lignina.⁽⁵⁾

Apesar de apresentarem características que as definem como macromoléculas orgânicas específicas, a sua composição exata não é bem conhecida. Muitos grupos funcionais presentes nas moléculas de hemicelulose ou lignina, por exemplo, são pouco conhecidos ou totalmente desconhecidos e o mesmo ocorre para as moléculas de celulose. Para tentar identificar os grupos funcionais presentes, Yang et al.⁽⁸⁾ produziram um espectro de FTIR (*Fourrier Transmission Infra-Red*) das três macromoléculas. Tal espectro está mostrado na Figura 4 e os grupos funcionais identificados estão listados na Tabela 4.

Pelo espectro, verifica-se que as macromoléculas são compostas, preferencialmente por alcanos, ésteres, aromáticos, cetonas e álcoois. No entanto, existem diferenças entre os espectros: os maiores picos de OH e C-O foram encontrados para a celulose enquanto que a hemicelulose contém mais grupos C=O. Ambas as moléculas possuem C-O-C em sua composição. Para a lignina existe um comportamento acentuado na faixa entre $1.830\text{ cm}^{-1} - 730\text{ cm}^{-1}$, indicando a presença de metoxil-O-CH₃, C-O-C e C=C(anel aromático). Estes grupos funcionais apresentam ligações mais difíceis de serem rompidas do que ligações do tipo C-H, o que mostra que decompor a lignina é mais difícil do que as outras duas macromoléculas.

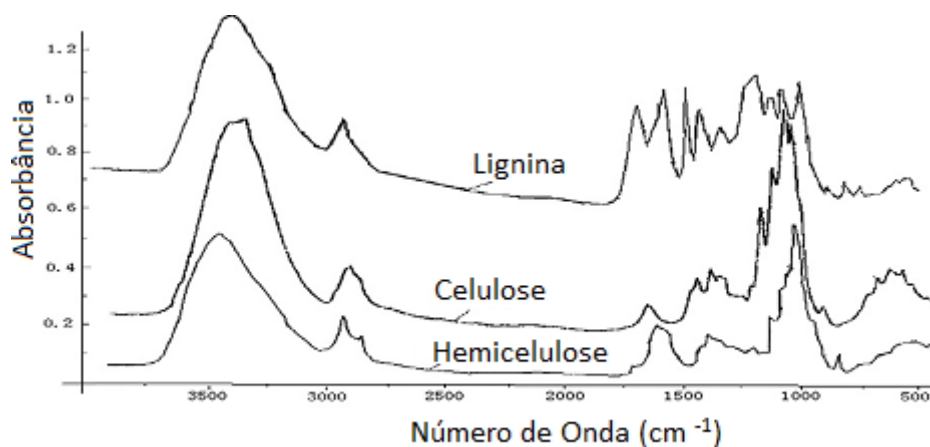


Figura 4. Espectro das três macromoléculas orgânicas.⁽⁸⁾

O conhecimento de quais tipos de grupos orgânicos e ligações químicas existem numa macromolécula é necessário para se identificar quais os possíveis produtos da pirólise. Os autores indicaram que a formação de CO se dá a partir dos grupos C=O e C-O-C, de CO₂ a partir de C=O e COOH e de metano a partir de metoxil-O-CH₃. Além destes gases, haverá formação de água, H₂ e outros componentes orgânicos como C₂H₂ e metanol.⁽⁸⁾

Tabela 4. Identificação dos grupos funcionais relativos aos picos da Figura 4⁽⁸⁾

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Grupos Funcionais	Compostos
3600-3000 (s)	OH (alongamento)	Ácido, metanol
2860-2970 (m)	C-H _n (alongamento)	Alquil, alifático, aromático
1700-1730 (m), 1510-1560 (m)	C=O (alongamento)	Cetona e carbonil
1632 (m)	C=C	Alongamento do anel benzênico
1613 (w), 1450 (w)	C=C (alongamento)	Aromático
1470-1430 (s)	O-CH ₃	Metoxil-O-CH ₃
1440-1400 (s)	OH (flexão)	Ácido
1402 (m)	CH (flexão)	
1232 (s)	C-O-C (alongamento)	Ligação aril-alkil éter
1215 (s)	C-O (alongamento)	Fenol
1170 (s), 1082 (s)	C-O-C (vibração)	
1108 (m)	OH (associação)	C-OH
1060 (w)	C-O (alongamento) e C-O (deformação)	C-OH (etanol)
700-900 (m)	C-H	Hidrogênio aromático
700-400 (w)	C-C (alongamento)	

(s) strong / (m) middle / (w) weak

3 COMPORTAMENTO DAS MACROMOLÉCULAS ORGÂNICAS NA PIRÓLISE

Um ponto de partida para o entendimento da carbonização da madeira é o entendimento da pirólise de cada macromolécula separadamente.

Na continuação dos estudos de Yang et al.⁽⁸⁾ foram realizados testes de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DSC) com cada uma das macromoléculas e os resultados estão mostrados nas Figuras 5 e 6, respectivamente. As amostras, contendo 10 mg de material, foram aquecidas a uma taxa constante de 10°C/min até 900°C e mantidas nesta temperatura por 3 minutos, sempre sob atmosfera inerte.

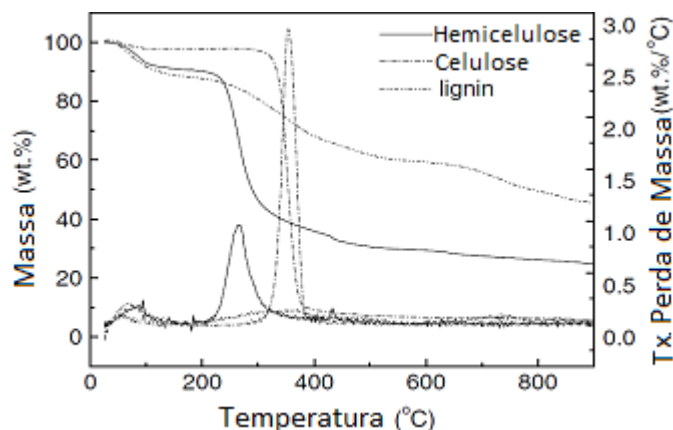


Figura 5. Gráfico de perda de massa em ensaio de TGA para as três macromoléculas da madeira.⁽⁸⁾

Inicialmente, até 200°C, hemicelulose e lignina tem uma perda de massa pequena (~10%). Pouco acima de 200°C até 400°C a hemicelulose sofre uma decomposição mais acentuada, e após 400°C mantém uma taxa de perda de massa próxima de zero. O resíduo da hemicelulose contém 20% da massa inicial. A celulose possui uma decomposição brusca perto de 380°C, onde praticamente toda sua massa se decompõe, restando somente 7% da massa inicial. A decomposição da lignina procede de forma quase constante em todas as temperaturas se iniciando a 100°C até 900°C e o composto final corresponde a ~50% da massa inicial.

As diferenças observadas se devem, sobretudo, a diferença de composição química das macromoléculas. A hemicelulose é composta de vários sacarídeos, como a glicose e a galactose, e possui uma estrutura ramificada, o que facilita sua degradação. Já a celulose é consideravelmente maior do que a hemicelulose, apresentando ordem estrutural, o que dificulta mais sua degradação e aumenta sua estabilidade térmica. Ao se despolimerizar a celulose restam moléculas de glicose que possuem um comportamento de decomposição específico, justificando a perda de massa brusca perto de 380°C. A lignina, como mencionado, tem grande quantidade de anéis aromáticos com radicais diversos que possuem muitos tipos diferentes de ligações químicas e muitas ligações químicas fortes (C-O, C-H, C=C). Isto pode explicar a perda de massa contínua, uma vez que os diferentes grupos vão se decompondo conforme há energia suficiente para tal. Outros autores observaram comportamentos similares da pirólise das macromoléculas orgânicas.^(7,9,10)

Por este experimento, percebe-se que é a lignina e a hemicelulose que originam a maior parte do resíduo sólido da pirólise da madeira, ou seja, são elas que são responsáveis pela maior parte da formação do carvão vegetal.

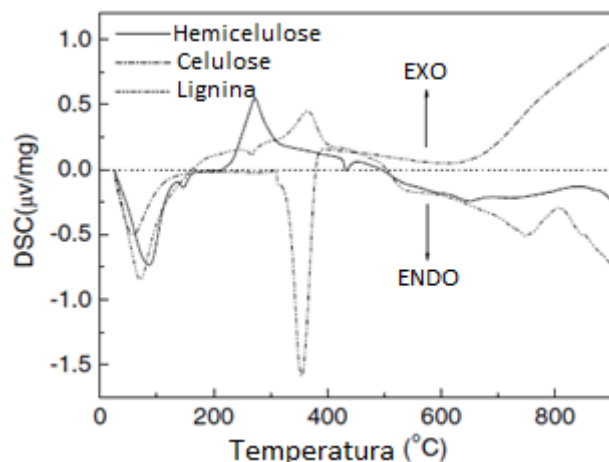


Figura 6. Análise em DSC da pirólise das três macromoléculas da madeira.⁽⁸⁾

Analisando as curvas da análise térmica (Figura 6), verifica-se um pico endotérmico a aproximadamente 100°C para todas as macromoléculas. Isto é atribuído, a retirada da umidade. Com o aumento da temperatura, acima de 200°C, a curva da celulose apresenta um grande pico endotérmico aos 355°C que corresponde ao pico de perda de massa. Já, a lignina e a hemicelulose tiveram seu DSC acima da reta de zero entre 150°C a 500°C, apresentando dois picos a 265°C e 375°C, para a hemicelulose e lignina, respectivamente. Isso mostra que a pirólise delas é exotérmica, diferentemente da pirólise da celulose; como a celulose é a principal componente da madeira, com 50% em massa, a curva térmica da madeira também é endotérmica em baixas temperaturas. Pode-se observar que, com o aumento da temperatura, após 500°C, os valores de hemicelulose e lignina diminuíram para

valores negativos, mostrando que as reações a partir daí são endotérmicas. É interessante notar no comportamento da celulose, que a baixas temperaturas tem suas reações endotérmicas e em altas temperaturas tem reações exotérmicas, a partir de 400°C.

As diferenças entre a celulose, a hemicelulose e lignina, quanto às características térmicas, se devem aos tipos de reações que elas realizam no processo e aos mecanismos químicos presentes.

O processo de volatilização, isto é, quando uma determinada molécula é aquecida até que possa se transformar em gás, é extremamente endotérmico, pois é necessário fornecer calor sensível e latente. Em contrapartida, alguns autores^(11,12) defendem que o processo de produção de carvão é exotérmico por natureza. Por essa hipótese, os picos mostrados pela hemicelulose e lignina, que geraram uma quantidade muito maior de resíduos sólidos do que a celulose, podem ser atribuídos às reações de produção de carvão, enquanto a decomposição da celulose pode ser diretamente atribuída à volatilização de compostos, ou seja, às reações de vaporização, que resultam em uma pequena quantidade de resíduos sólidos.

Para analisar melhor a fração gasosa da decomposição das três macromoléculas, os autores realizaram a pirólise de 2 g de material sob as mesmas condições de aquecimento. Após saírem da câmara de reação, os gases eram resfriados a 0°C para haver precipitação dos resíduos condensáveis. Após isso os gases não condensáveis eram direcionados para um cromatógrafo onde se analisou H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂ e C₂H₆. Os resultados estão mostrados nas Figuras de 7 a 9.

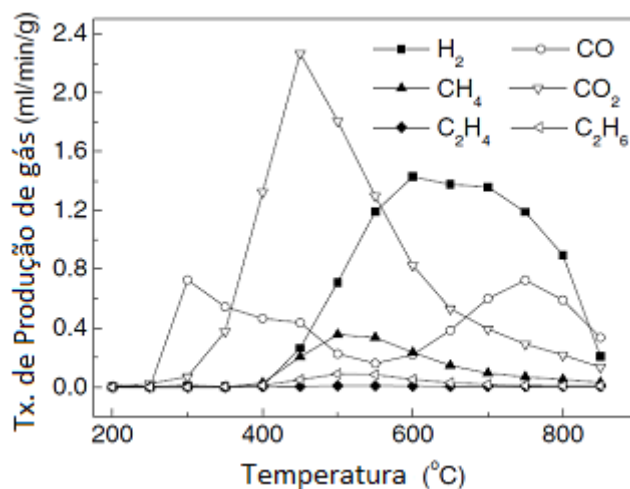


Figura 7. Perfil de emissão de gases não condensáveis durante a pirólise de hemicelulose.⁽⁸⁾

A Figura 7 mostra o perfil de emissões da pirólise da hemicelulose. A ~300°C houve emissão principalmente de CO, e a 450°C uma alta presença de CO₂. Conforme constatado no espectro da Figura 4 a hemicelulose possui ligações do tipo C=O que favorecem a formação de CO₂. Em maiores temperaturas o H₂ passa ser o principal constituinte gasoso juntamente com o CO. Há uma pequena emissão de CH₄ entre 500°C e 600°C. Nota-se que pela perda de massa (Figura 5) era esperado que os maiores picos de emissão estivessem entre 200°C e 400°C, onde houve maior perda de massa. Os autores atribuem essa diferença ao fato de que os ensaios com 2 g possuem um caminho de sólido a ser percorrido pelos gases maior que com 10 mg possibilitando a reação entre sólido e gás alterando assim o perfil de emissão.

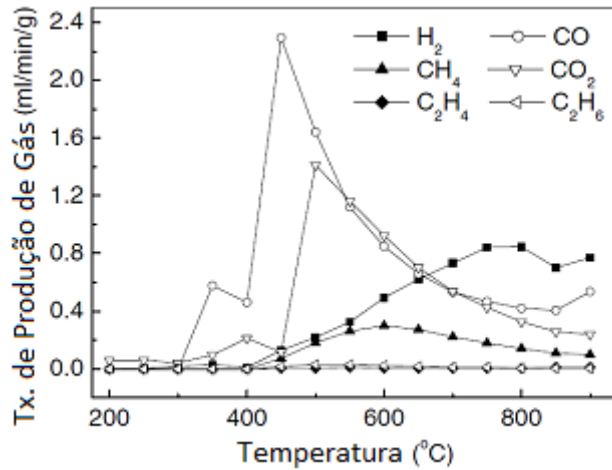


Figura 8. Perfil de emissão de gases não condensáveis durante a pirólise de celulose.⁽⁸⁾

A Figura 8 mostra as emissões da pirólise de celulose. Da mesma forma que para a hemicelulose os picos estão um poucos deslocados para maiores temperaturas se comparados com a região de maior perda de massa da Figura 5. Novamente a maiores temperaturas (> 600°C) prevalecem H₂ e CO, com emissões de CH₄ entre 500°C e 600°C. No entanto houve uma inversão no maior pico, que agora é de CO a 450°C. Isto se deve a composição da molécula que possui grupos C-O que são formadores de gás CO.

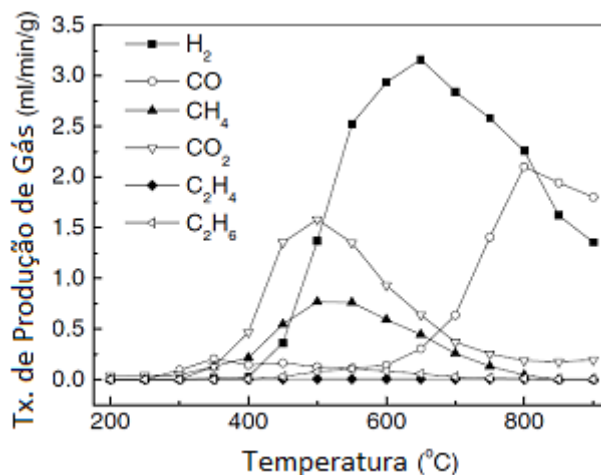


Figura 9. Perfil de emissão de gases não condensáveis durante a pirólise de lignina.⁽⁸⁾

A Figura 9 mostra o perfil de emissões da pirólise de lignina. Entre 400°C e 700°C há forte geração de CO₂ e CH₄. A emissão de H₂ tem início a 450°C e prossegue até os 900°C e durante boa parte dessa faixa de temperatura é o principal gás emitido. CO é formado a partir de 600°C e também segue sendo gerado até 900°C. A forte geração de H₂ pode ser devida à retirada de átomos de H ligados a anéis aromáticos que compõem a molécula de lignina.

4 A PIRÓLISE DA MADEIRA

De uma maneira geral e de base empírica, pode-se organizar o processo de pirólise de madeira seca pelas etapas descritas na Tabela 5.

Tabela 5. Diferentes etapas a diferentes temperaturas da reação de pirólise da madeira seca⁽¹²⁾

		Liberação de água	Produção de gases oxigenados	Início da Liberação de Hidrocarbonetos	Fase dos Hidrocarbonetos	Dissociação	Fase do H ₂
Temperatura (°C)		150 a 200	200 a 280	280 a 380	380 a 500	500 a 700	700 a 900
Teor em carbono (%)		60	68	78	84	89	91
Gases não condensáveis (%)	CO ₂	68	66	35	31	12	0,5
	CO	30	30	20	12	25	10
	H ₂	-	0,2	6	7	43	81
Hidrocarbonetos		2,0	3,8	39	49	20	8,5

Na primeira parte, entre 150°C e 200°C, há a liberação de água. Aqui se entende água como sendo de origem da reação entre OH e H e um pouco de água de umidade que não foi totalmente eliminada na secagem. O carvão resultante dessa etapa é de pequena porcentagem de carbono, já que não houve tempo nem energia suficiente para a transformação das moléculas da madeira em carvão; foram quebradas as ligações mais fracas do tipo C-H e o carbono liberado oxidou-se para formar o CO e o CO₂, por isso a quantidade desses gases é alta. Alguns hidrocarbonetos foram liberados na forma de vapor, mas provavelmente não foram os maiores e mais complexos, pois exigem uma quantidade de calor maior para se vaporizarem.

A segunda etapa do processo, denominada por produção de gases oxigenados tem uma faixa de temperatura um pouco maior: 200°C a 280°C. Nesta etapa, as reações começam em uma escala maior, com a produção de mais gases oxigenados, em uma proporção de 2 para 1 (CO₂:CO) e com a formação de H₂, em pequenas quantidades: os átomos de H que se desprenderam das grandes moléculas da madeira começam a se encontrar e formam as moléculas do gás. A quantidade de hidrocarbonetos formada é maior, apesar de apresentar uma baixa porcentagem. O teor de carbono do carvão está subindo. É interessante notar que na temperatura de 280°C o processo torna-se autógeno, isto é, não é mais necessário fornecer energia para o sistema. A combustão dos gases liberados, somada as reações químicas de quebra das moléculas orgânicas alimenta o processo até seu fim.⁽⁹⁾

Terceira e quarta etapas são caracterizadas pelas etapas dos hidrocarbonetos. Aos 280°C e 380°C ocorre o início da fase da liberação de hidrocarbonetos: essas moléculas possuem mais energia do sistema para se desprender das antigas as moléculas orgânicas, vencendo a força molecular dos anéis aromáticos e das pontes de hidrogênio. Por esses motivos, há uma disparada na porcentagem de hidrocarbonetos presentes na atmosfera do forno e uma diminuição dos gases não condensáveis, CO, CO₂ e H₂. Na quarta etapa, ocorre a consolidação da grande

formação de hidrocarbonetos, chegando a uma porcentagem de 49% de hidrocarbonetos, aproximadamente, o que mostra que aí está a principal fase de formação dos compostos orgânicos menores, como ácido acético, metanol e ácido fórmico; a energia já é suficiente para decompor drasticamente as moléculas de celulose, lignina e hemicelulose. O teor de carbono do carvão continua aumentando e, ao que parece, nessa parte há uma recuperação do carbono liberado para as moléculas menores, pois há um aumento expressivo na sua porcentagem. A quinta etapa é chamada de etapa de dissociação, pois nela ocorre a dissociação de parte dos hidrocarbonetos produzidos. É notável o aumento de H_2 no sistema, o que mostra um excesso de átomos de H na atmosfera do forno, devido a quebra de inúmeras moléculas de C-H ao longo do processo. A porcentagem de hidrocarbonetos começa a abaixar significativamente, em proporção aos outros gases, o que mostra que realmente houve um pico de produção nas etapas anteriores.⁽⁹⁾

Finalmente, a última fase é a fase do H_2 , que vai de 700°C a 900°C, uma faixa de temperatura alta. Nessa fase o carvão vegetal ganha sua porcentagem máxima de carbono e a produção de H_2 atinge seu ponto máximo, chegando a 81%. Os hidrocarbonetos das fases anteriores (sobretudo da terceira etapa) se dissociam e dão origem a grande quantidade de H_2 . É importante ressaltar que em processos convencionais a temperatura máxima de carbonização está limitada a 600°C, não chegando, por razões econômicas e energéticas, a marca de 900°C.

A Figura 10 traz os dados de perfil de composição elemental do resíduo sólido e rendimento do processo de pirólise da madeira.

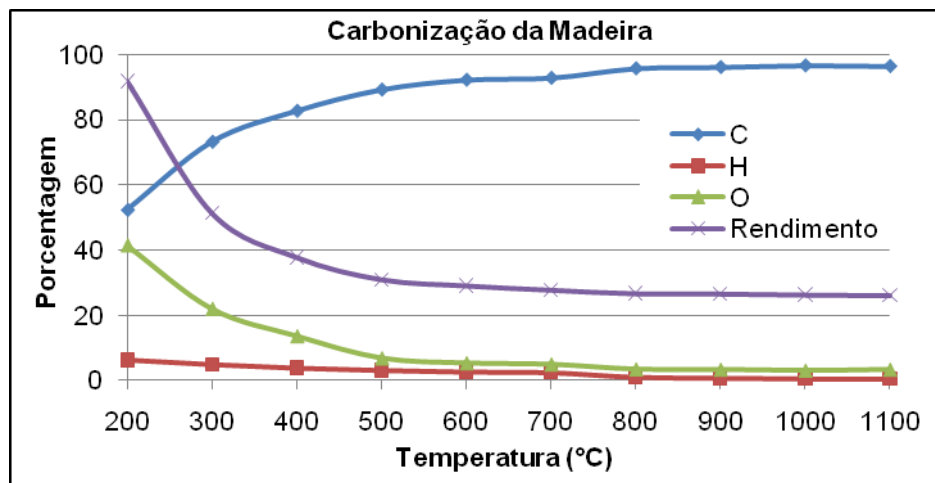


Figura 10. Variação do rendimento em massa e da composição química do carvão vegetal ao longo do carvoejamento.⁽¹²⁾

O teor de carbono em massa cresce à medida que aumentamos a temperatura do processo, em contrapartida, o rendimento massa diminui. Pelo gráfico, percebe-se que o teor de carbono do carvão vegetal cresce de forma mais acentuada a temperaturas de carvoejamento mais baixas. As altas temperaturas, a composição de carbono sofre pouca alteração. Logo, conclui-se que não é interessante realizar o processo em temperaturas muito altas, pois, além do pequeno incremento de teor de carbono no sólido, ocorre um rendimento muito baixo e um alto gasto energético.

5 COMPARAÇÃO ENTRE A PIRÓLISE DAS MACROMOLÉCULAS E DA MADEIRA

A partir dos dados apresentados até aqui é possível calcular o rendimento teórico do carvoejamento como sendo a soma dos comportamentos das macromoléculas separadas. Além disto, é possível estabelecer o perfil térmico em termos de calor absorvido e liberado durante a reação.

Os dados calculados estão mostrados na Figura 11. É possível notar que o processo de carvoejamento é endotérmico entre 300°C e 400°C, devido principalmente a decomposição da celulose. De 400°C a 500°C o processo é exotérmico, justificando a afirmação de alguns autores de que o carvoejamento é exotérmico, uma vez que os processos convencionais trabalham em temperaturas próximas a essa faixa. No entanto alguns autores relatam a exotermia a partir de 280°C.^(5,8) Entre 550°C e 750°C o processo volta a ser endotérmico e passa a ser exotérmico acima de 750°C. A curva de perda de massa é próxima a observada na Figura 10, com rendimento em resíduo sólido (carvão) a 800°C entre 20% e 30%.

As emissões gasosas estudadas nas Figuras de 7 a 9 correspondem razoavelmente as descritas na Tabela 5, exceto pela produção de hidrocarbonetos pois nos dados da Tabela 5 estão considerados os resíduos condensáveis, enquanto que nas Figuras de 7 a 9 não.

Através das análises dos grupos funcionais presentes nas macromoléculas é possível inferir quais serão os grupos formadores dos gases emitidos (Figura 11).

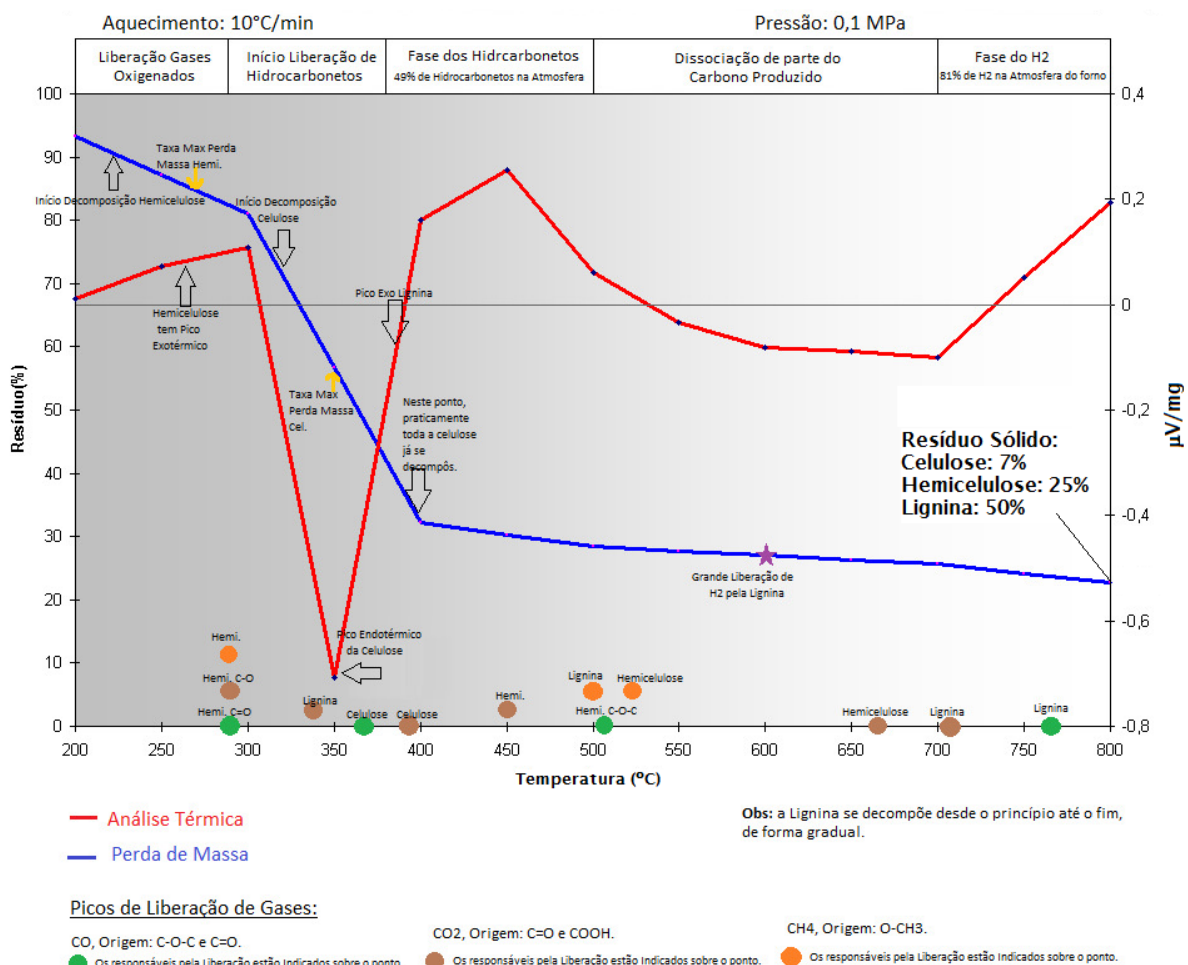


Figura 11. Curva de produção de resíduo sólido e de análise térmica para a pirólise da madeira.

6 CONCLUSÕES

- no carvoejamento, a celulose se decompõe quase que completamente, sendo que o resíduo sólido é formado principalmente pelos resíduos da decomposição da hemicelulose e da lignina. Logo, espécies de madeira com maior quantidade de lignina e hemicelulose possuem rendimento maior em carvão vegetal;
- o processo de carvoejamento é exotérmico numa faixa de temperaturas entre 300°C e 500°C dependendo da composição dos materiais empregados;
- o processo de carvoejamento se dá em melhores condições de rendimento e teor de carbono do carvão entre 450°C e 500°C; e
- a análise do processo de carvoejamento pelo estudo de cada macromolécula (celulose, hemicelulose e lignina) em separado resulta em uma boa aproximação ao fenômeno real e serve de base para modelamento e entendimento do processo.

REFERÊNCIAS

- 1 Brito, J.O., Moura, L. F. e Taccini, M.M. *Florestas, Carvão Vegetal e Siderurgia no Brasil*. Revista Metalurgia e Materiais. Jul/Ago, 2009, Vol. 65.
- 2 McKendry, P. *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass*. Bioresource Technology. maio de 2002, Vol. 83, 1, pp. 37-46 .
- 3 Canilha, L., Carvalho, W., Rocha, G.J.M, Almeida e Silva, J.B., Giuliatti, M. *Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar in natura, extraído com etanol ou ciclohexano/etanol*. Natal - RN - Brasil : ABQ-RN, 2007. 47º Congresso Brasileiro de Química.
- 4 Paturau, J.M. *By-products of the Cane Sugar Industry*. 3ª Edição. Amsterdam: Elsevier, 1989.
- 5 Penedo, W.R. *Uso da Madeira para fins energéticos*. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. Belo Horizonte : s.n., 1980.
- 6 Centro de Tecnologia Canavieira - CTC. Análise elementar do bagaço. [Online] http://www.ctcanavieira.com.br/site/index.php?option=com_content&view=article&id=373&Itemid=1328. Acesso em 09/06/11.
- 7 Bergman, P.C.A, Boersma, A.R, Kiel, J.H.A, Prins, M.J., Ptasinski, K.J., Janssen, F.J.J.G. *Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass*. ECN - Energy Research Center of Netherlands. 2005.
- 8 Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C. *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*. Fuel. 2007, Vol. 86, pp. 1781-1788.
- 9 Brito, J.O. e Barrichelo, L.E.G. *Correlação Entre Características Físicas e Químicas da Madeira e a Produção de Carvão Vegetal: I.Densidade e II.Teor de Lignina da Madeira de Eucalipto*. Boletim Informativo do Instituto de Pesquisa e Estudos Florestais (IPEF). Maio de 1977. Vol. 5, 14, pp. 17-25. 10. Brito, J.O. e Barrichelo, L.E.G. *Comportamentos Isolados da Lignina e da Celulose da Madeira Frente à Carbonização*. Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais. Circular Técnica Nº28.
- 10 Antal Jr., M. J. e Gronli, M. *The Art, Science and Technology of Charcoal Production*. Ind. Eng. Chem. Res. 2003, Vol. 42, pp. 1619 -1640.
- 11 Brito, J.O. *Princípios de Produção e Utilização de Carvão Vegetal e de Madeira*. Departamento de Ciências Florestais, Universidade de São Paulo - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" . Piracicaba : s.n., 1990. Documentos Florestais (9).
- 12 Masuda, H. *Carvão e coque aplicados à metalurgia*. 2ª edição. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM), 1979.