

EFEITO DAS CONDIÇÕES DE CARBONIZAÇÃO DA MADEIRA NAS CARACTERÍSTICAS REDUTORAS DO CARVÃO VEGETAL¹

César Yuji Narita¹
Lina Maria Varon Cardona²
Marcelo Breda Mourão³
Cyro Takano³

Resumo

O objetivo deste trabalho foi o estudo do efeito das condições de carbonização de madeira de eucalipto nas características redutoras do carvão vegetal produzido, quando o mesmo é empregado na redução carbotérmica de minério de ferro na forma de pelotas auto-redutoras. As variáveis de carbonização estudadas foram a temperatura de pico e o tempo de carbonização. As propriedades avaliadas foram o rendimento em carvão vegetal, a análise imediata do carvão vegetal e o comportamento cinético na redução carbotérmica. Verificou-se que conforme se aumentam a temperatura de pico e o tempo de carbonização diminui o rendimento em carvão e aumento o teor de carbono fixo. Quanto à redução carbotérmica verificou-se que mantida a mesma relação entre a quantidade de minério e o teor de carbono fixo do carvão, o comportamento de carvões carbonizados a diferentes temperaturas e tempos é semelhante, não afetando a cinética de reação, e indicando que o consumo da madeira original não é afetado pelas condições de carbonização.

Palavras-chave: Carvão vegetal; Carbonização da madeira; Redução carbotérmica.

EFFECT OF WOOD CARBONIZATION CONDITIONS ON THE REDUCING PROPERTIES OF CHARCOAL

Abstract

The objective of this work was to study the effect of carbonization conditions of eucalyptus wood in the characteristics of the produced charcoal, when it is used in the carbothermic reduction of iron ore. It was studied the effect of carbonization temperature on the charcoal yield, the proximate analysis of charcoal and its kinetic behavior in the carbothermic reduction. It was found that as the carbonization temperature increases the fixed carbon increases and the charcoal yield decreases. It was found that maintained the same relationship between the amount of ore and fixed carbon content of coal, the behavior of coals carbonized at different temperatures and times is similar, not affecting the reaction kinetics, indicating that consumption of the wood that was used to produce the charcoal is not affected by the conditions of carbonization.

Key words: Wood charcoal; Wood carbonization; Carbothermic reduction.

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 Aluno de Graduação em Engenharia Metalúrgica, EP-USP.

³ Aluna de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, EP-USP.

⁴ Membro da ABM, Professor Associado, EP-USP.

1 INTRODUÇÃO

Segundo a ABRAF (Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas), no anuário estatístico de 2010 – ano base 2009,⁽¹⁾ a área de florestas plantadas foi de 6.782.500 ha, sendo que 4.515.730 ha de florestas de eucalipto, 1.794.720 de florestas de pinus e 472.050 ha de outras espécies.

A maior parte dessas áreas é destinada a produção de celulose e papel; cerca de 70% das florestas de eucalipto e pinus tem esse destino. Porém, uma boa parte dessas florestas de eucalipto é destinada à siderurgia, 20% delas serão transformadas em carvão para uso siderúrgico, enquanto que apenas 9% das florestas de pinus são destinados à siderurgia.

A predominância no plantio de florestas de árvores do gênero *Eucalyptus* para uso metalúrgico é devida ao grande número de espécies existentes, o que favorece a distribuição de seu plantio por todo território brasileiro, à sua alta produtividade e às características de sua madeira, que favorecem a produção de carvão vegetal.

Por esses motivos este trabalho se baseará na madeira de eucalipto.

Um aspecto muito importante, quando consideramos a qualidade do carvão vegetal, é a influência da qualidade da madeira utilizada na carbonização.

Duas características da madeira são importantes quanto à qualidade do carvão vegetal produzido: a composição química e a densidade básica.

Quanto à composição da madeira para carbonização, interessa a quantidade de cada componente presente em sua estrutura, são eles: celulose, hemicelulose e lignina. De um modo geral, as espécies de eucalipto têm a composição média em peso de 50% de celulose, 24% de hemicelulose e 23% de lignina.⁽²⁾

Outra propriedade da madeira que influencia a qualidade do carvão produzido é a densidade básica, pois ela está relacionada positivamente com a densidade aparente do carvão vegetal e esta, com a resistência mecânica do mesmo carvão.⁽²⁾

Então, quanto maior a densidade da madeira carbonizada, maior será a densidade aparente do carvão vegetal e, conseqüentemente, maior será a sua resistência mecânica. Além disso, é interessante uma maior densidade de carvão vegetal, pois permite o melhor aproveitamento do espaço utilizado para seu armazenamento.

A densidade básica pode ser definida como o peso seco da madeira dividido pelo volume úmido da mesma madeira.⁽³⁾ A densidade básica de qualquer tipo de espécie de árvore aumenta quanto mais idade a árvore tem, porém, esse aumento não é tão significativo.⁽⁴⁾

Quando carvão vegetal é usado como redutor de minérios de ferro, a quantidade e a composição dos voláteis liberados durante o aquecimento do carvão dependem da temperatura de carbonização da madeira, como pode ser visto na Figura 1⁽⁵⁾ para a lignina, o mais importante constituinte da madeira em termos de carbonização. Para os outros constituintes, celulose e hemicelulose, o comportamento é semelhante. A temperatura de decomposição de cada um destes constituintes difere: a celulose é a primeira a se decompor, enquanto que a lignina é a última (Tabela 1).⁽⁶⁾

Tabela 1. Porcentagem residual dos constituintes da madeira em função da temperatura de carbonização⁽⁶⁾

Constituinte	Temperatura (°C)			
	100	200	400	600
Celulose	40 (100%)	40 (100%)	4 (10%)	2 (5%)
Hemicelulose	40 (100%)	36 (90%)	12 (30%)	8 (20%)
Lignina	20 (100%)	18 (90%)	11 (55%)	8 (40%)
Total	100	94	27	18

O rendimento em carvão também depende da temperatura de carbonização: quanto maior a temperatura, menor a quantidade de carvão obtida de uma mesma massa de madeira. Deste modo, o consumo da madeira original para reduzir uma certa quantidade de minério pode ser afetada pelas condições de carbonização. Os voláteis liberados contém apreciável quantidade de gases redutores, CO e hidrogênio, que podem ou não participar das reações de redução. Este trabalho tem o objetivo de verificar se há ou não participação dos voláteis do carvão vegetal no processo de auto-redução para carvões contendo diferentes quantidades iniciais de carbono fixo e matéria volátil. Colocando de outro modo, pretende-se determinar o que afeta o processo de redução, a quantidade absoluta de carvão, ou a quantidade de carbono fixo contida no mesmo. Para tanto, serão realizados ensaios de carbonização, nos quais serão preparados carvões vegetais com diferentes proporções de matéria volátil e carbono fixo, e a seguir estes carvões serão utilizados em ensaios de redução de minério de ferro. Para estes últimos, os carvões obtidos serão pelotizados conjuntamente com minério de ferro, na forma de pelotas auto-redutoras. Estas pelotas serão ensaiadas a fim de se verificar a velocidade de reação com cada tipo de carvão.

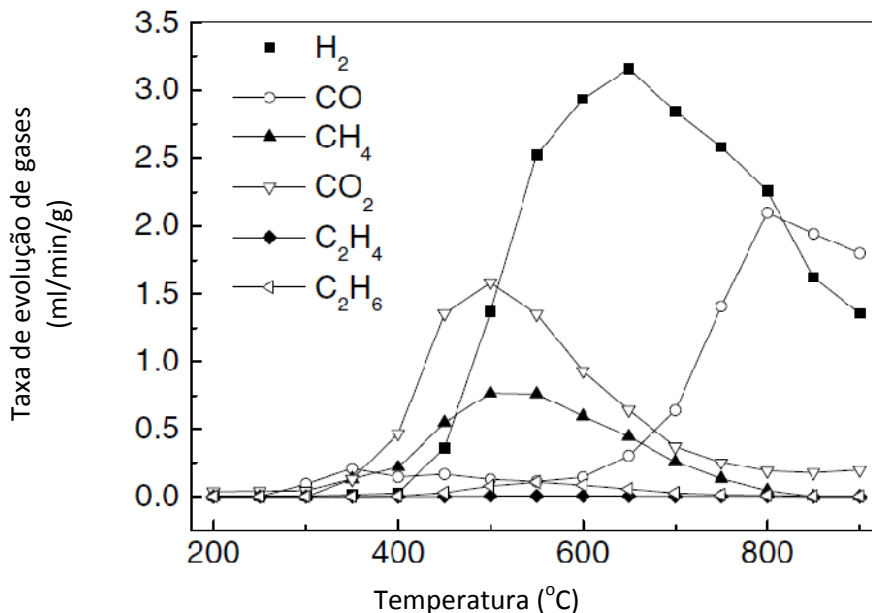


Figura 1. Perfil de evolução de gases na pirólise da lignina.⁽⁵⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Carbonização da Madeira de Eucalipto

A determinação da densidade básica das duas espécies de eucalipto foi feita pelo método do máximo teor de umidade (MTU), conforme Smith.⁽⁷⁾ As amostras foram colocadas em vácuo num recipiente contendo água, para manter a condição saturada; foram pesadas durante vários dias, até conseguir a condição saturada. Para isto eram tiradas da água, retirado o excesso de água com papel toalha, e então pesadas, obtendo-se a massa saturada em balança digital com sensibilidade de 0,1 mg. Posterior à obtenção da massa saturada, as amostras permaneceram por sete dias secando ao ar livre, perdendo água capilar. Em seguida elas foram colocadas em estufa com temperatura a $103 \pm 2^\circ\text{C}$, para retirada de água

higroscópica, nesta parte do procedimento, as amostras foram pesadas periodicamente, até atingir a massa constante a 0% de umidade. A massa seca a 0% de umidade foi considerada quando a diferença percentual das pesagens entre dois dias consecutivos atingiu valores menores que 0,3%. Admitindo-se que a densidade média da «substância madeira» é 1,53 g/cm³, pode-se utilizar para o cálculo da densidade básica a equação:

$$Db = \frac{1}{\frac{M_{sat} - M_{seca}}{M_{seca}} - \frac{1}{1,53}} \quad (1)$$

Onde:

- Db= Densidade Básica (g/cm³); Msat= Massa saturada (g); Mseca= Massa a 0% de umidade (g).

Os ensaios de carbonização foram feitos com dois tipos de madeira: eucalipto *saligna* e um eucalipto comum usado para fabricação de carvão vegetal. Amostras de ambos foram secadas ao ar por diversos meses até atingirem a umidade de equilíbrio. Antes da carbonização, foram secadas em estufa a 110 ± 5°C por 24 horas. Amostras de ambos os materiais tiveram determinada sua densidade básica, segundo o método de máxima umidade.

A carbonização da madeira foi realizada em retorta de aço inoxidável aquecida em forno poço de resistência elétrica. Um tubo fixado na tampa permitia a saída dos gases e um termopar era colocado dentro da retorta para medir a temperatura. Os gases condensáveis eram recuperados em condensador, e os não condensáveis liberados e queimados.

Como as amostras do eucalipto comum eram de menor diâmetro (3 cm a 8 cm) em relação aquelas de eucalipto *saligna* (15 cm), as massas carbonizadas eram diferentes: entre 2 kg e 2,2 kg para o *saligna* e entre 1,0 e 1,5 para o comum. A retorta com a madeira era colocada no forno desligado e à temperatura ambiente. A taxa de aquecimento da retorta variou entre 3,5°C/min a 6,2°C/min. Quando a temperatura da retorta atingia o valor máximo especificado, um tempo (1 ou 2 horas) era contado e, então, o forno era desligado. A retorta era resfriada dentro do forno até que fosse possível sua retirada

Após a retirada da retorta, eram anotados os pesos do carvão produzido e do líquido pirolenhoso. Os carvões eram armazenados em sacos plásticos e devidamente identificados.

2.2 Ensaios de Redução com os Carvões Obtidos

O minério de ferro hematítico utilizado na fabricação das pelotas auto-redutoras foi um *pellet feed* da empresa Vale. Esse *pellet feed* continha um teor de Fe₂O₃ de 96% em peso e granulometria abaixo de 100 mesh.

Para a fabricação das pelotas auto-redutoras, o carvão era moído em moinho de bolas até -100#. A seguir era misturado ao *pellet feed* em misturador planetário.

A composição das pelotas foi definida após a determinação da análise imediata dos carvões produzidos, e tomou por base o teor de carbono fixo, considerando que o produto da reação de redução é monóxido de carbono formado pelo carbono fixo e o oxigênio do óxido de ferro. Após a homogeneização a mistura passou por um processo de pelletização manual. As pelotas eram secas ao ar por pelo menos um dia e secas em estufa a 105°C antes de fazer os testes de termogravimetria.

Para os ensaios de termogravimetria foi utilizado equipamento, descrito em outros trabalhos,⁽⁸⁾ que permite a determinação contínua do peso da amostra aquecida sob

gás inerte. Todas as experiências foram realizadas em duplicata, e as temperaturas estudadas foram 950°C, 1.000°C e 1.050°C.

A fração de reação foi calculada pela equação:

$$f_r = \frac{P_i - P_t}{P_i \times \Delta w_{\max}} \quad (2)$$

Onde, P_i = peso inicial da pelota, P_t = peso no tempo t da amostra e Δw_{\max} = perda de massa máxima em porcentagem.

Para calcular a perda de massa máxima, foi considerado que todo o carbono fixo contido no carvão vegetal reage com o oxigênio presente na hematita do minério de ferro, formando monóxido de carbono, e os materiais voláteis do carvão se volatilizam e não participam de reação alguma. Portanto, a perda de massa total é a soma dos pesos de carbono fixo no carvão, oxigênio presente na hematita do minério e materiais voláteis no carvão dividida pelo peso total da mistura.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Carbonização da Madeira de Eucalipto

A madeira de eucalipto *saligna* apresentou uma densidade básica de $0,5062 \pm 0,0537 \text{ g/cm}^3$, maior que o eucalipto comum, para o qual foi de $0,4152 \pm 0,0095 \text{ g/cm}^3$, similar á do eucalipto *camaudulensis* ($0,435 \text{ g/cm}^3$ de acordo com Valente).⁽²⁾

Amostras destas duas madeiras foram carbonizadas conforme descrito anteriormente, e a Figura 2 apresenta a evolução da temperatura interna da retorta em relação a temperatura de referencia do forno para os ensaios de carbonização dos dois tipos de madeira.

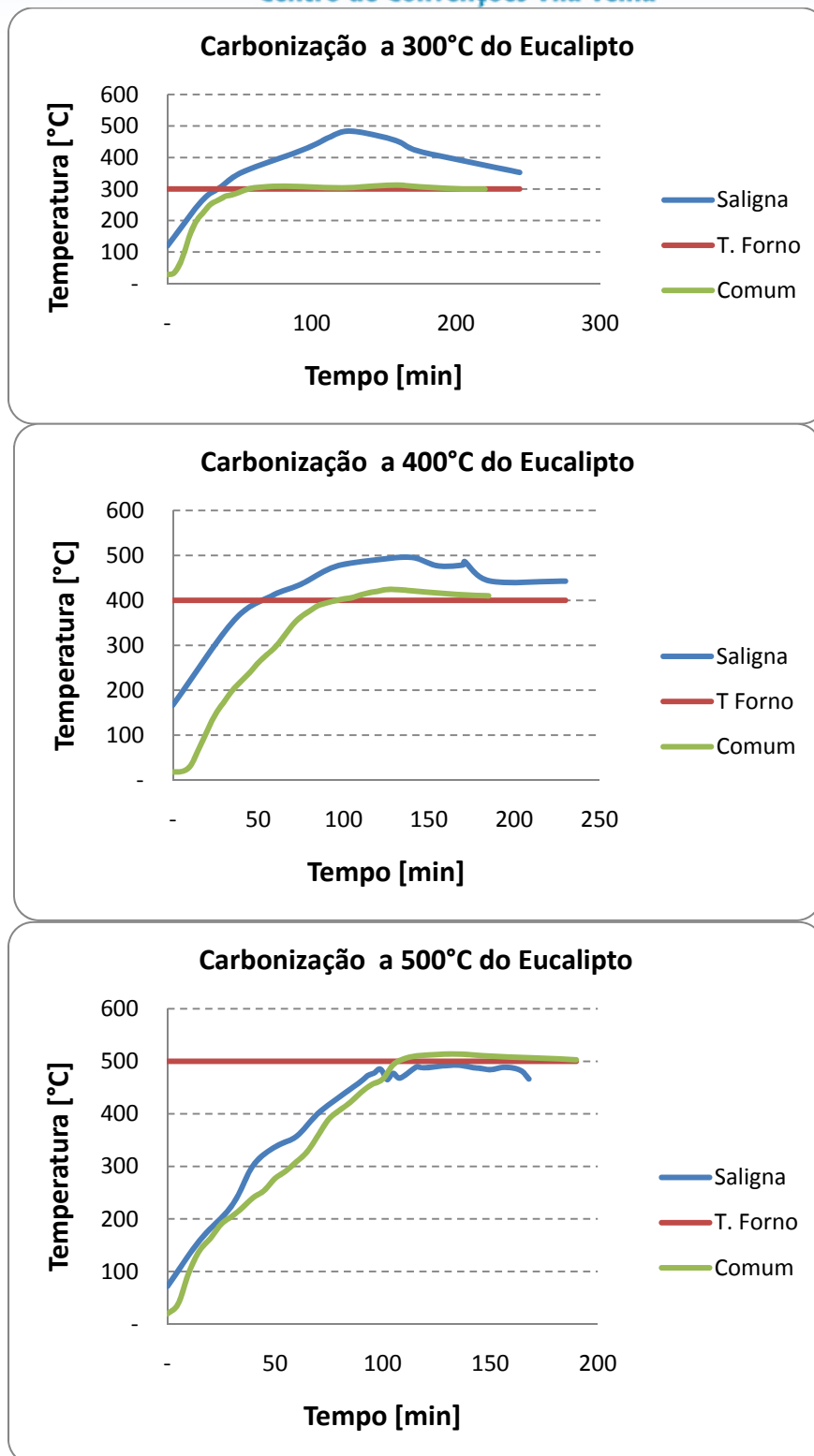


Figura 2. Evolução da temperatura interna da retorta em relação a temperatura de referência do forno para os ensaios de carbonização dos dois tipos de madeira.

Observa-se em ambos os casos a evidência do processo de carbonização ser exotérmico, com as temperaturas internas da retorta ultrapassando a temperatura do forno. Ocorre que este fenômeno foi muito mais pronunciado nos ensaios de carbonização do eucalipto *saligna*. Não foram encontradas na literatura menções a que este fenômeno possa ser devido a diferenças entre as espécies de eucalipto e provavelmente foi devido a maior massa da carga e as maiores dimensões das

amostras da madeira de eucalipto *saligna*. Isto fez com que a dissipação do calor gerado fosse menor e o aumento da temperatura da amostra fosse muito mais intenso para o *saligna*. Com isto, a temperatura real de carbonização das amostras de *saligna* foram sempre maiores que as do eucalipto comum, e praticamente independentes da temperatura do forno. A temperatura de pico, definida como a temperatura máxima atingida durante a carbonização, controla a qualidade do carvão, que é função da quantidade de voláteis, e outras propriedades.⁽⁹⁾ Isto se refletiu tanto no rendimento como na análise imediata dos carvões obtidos, como pode ser visto nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2. Rendimento de carbonização em termos de massa de carvão obtido por massa de madeira

Temperatura de carbonização	Rendimento carvão/madeira seca (%)	
	Comum	Saligna
300	36,3	30,7
400	31,4	33,2
500	30,3	30,9

Tabela 3. Análise imediata dos carvões obtidos

Ensaio	Carbono fixo		Matéria volátil		Cinzas	
	(% em peso)		(% em peso)		(% em peso)	
Tipo de eucalipto	Comum	Saligna	Comum	Saligna	Comum	Saligna
300°C/1hora	60,89	59,94	34,83	39,67	4,28	0,39
400°C/1hora	75,51	63,61	17,85	35,75	6,64	0,64
500°C/1hora	79,23	64,67	13,68	33,71	7,09	1,61

Observa-se que para o eucalipto comum as temperaturas de carbonização foram bem diferentes entre os diferentes ensaios, o que resultou em carvões com rendimento decrescente em relação a madeira e com maior carbono fixo conforme a temperatura de carbonização aumentou. Por outro lado, para as amostras do eucalipto *saligna*, as temperaturas máximas de carbonização foram muito próximas e altas, perto de 500°C, o que resultou em pequenas variações tanto no rendimento em carvão como no teor de carbono fixo dos mesmos. Deve-se ressaltar ainda diferenças na análise imediata entre os dois tipos de carvão que não podem ser explicadas pela diferença de temperatura, mas devem ser devidas ao tipo de madeira.

3.2 Ensaio de Redução com os Carvões Obtidos

Em vista dos resultados dos ensaios de carbonização, optou-se por utilizar nos ensaios de redução o carvão obtido com o eucalipto comum, pois este apresentou diferenças significativas de carbono fixo em função da temperatura de carbonização. Com base nos valores de carbono fixo, definiu-se as composições de misturas auto-redutoras mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. Composições das misturas empregadas nas pelotas auto-redutoras

Tipo de mistura	Pellet feed (%)	Carvão vegetal (%)
Mistura (300°C/ 1hora)	73,9	26,1
Mistura (300°C/2 horas)	75,2	24,8
Mistura (400°C/1 hora)	77,7	22,3
Mistura (400°C/2 horas)	78,0	22,0
Mistura (500°C/1 hora)	78,6	21,4
Mistura (500°C/2 horas)	79,1	20,9

Estas misturas foram empregadas na fabricação das pelotas auto-redutoras, conforme descrito, as quais foram submetidas a ensaios termogravimétricos às temperaturas de 950°C, 1.000°C e 1.050°C. Os resultados são apresentados nas Figuras 3 a 5.

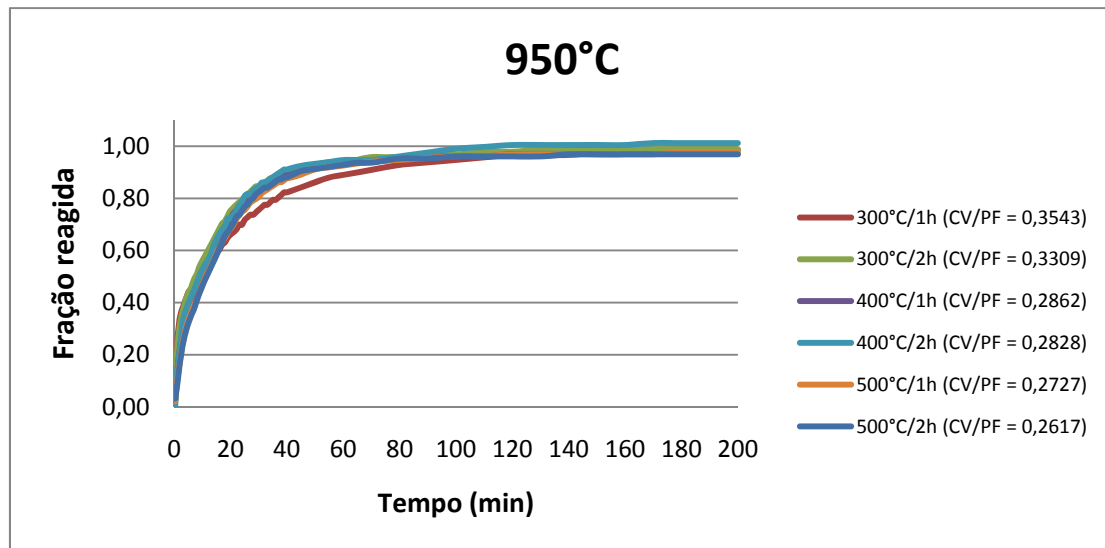


Figura 3. Curvas de fração reagida em função do tempo de reação das pelotas a 950°C. CV/PF é a relação, em peso, entre a quantidade de carvão vegetal e a quantidade de pellet feed na pelota.

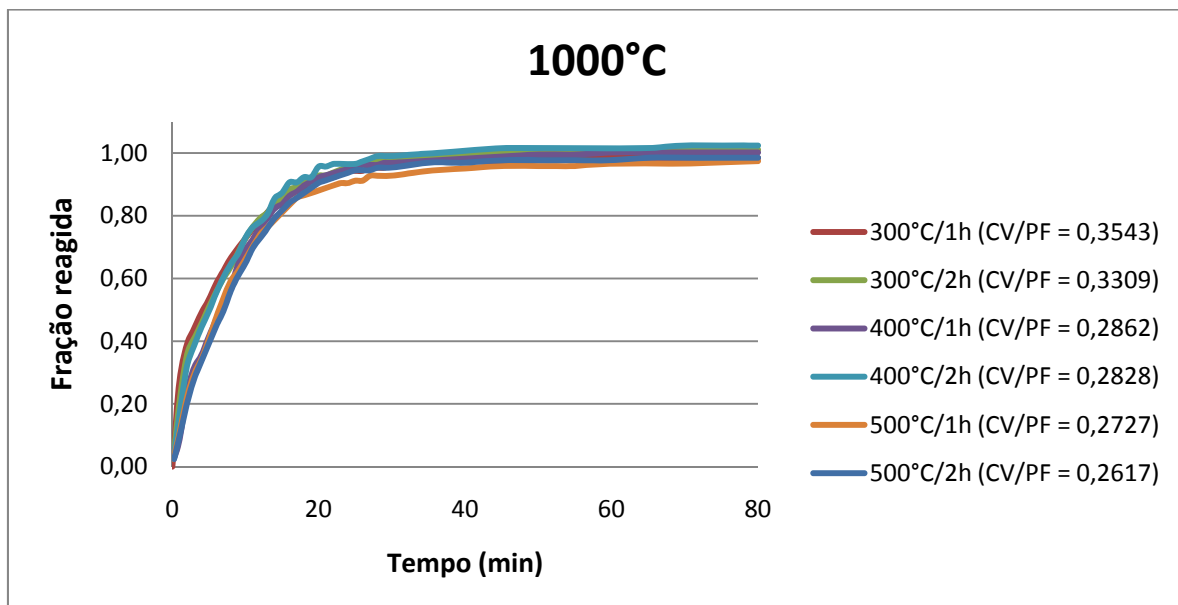


Figura 4. Curvas de fração reagida em função do tempo de reação das pelotas 1.000°C. CV/PF é a relação, em peso, entre a quantidade de carvão vegetal e a quantidade de pellet feed na pelota.

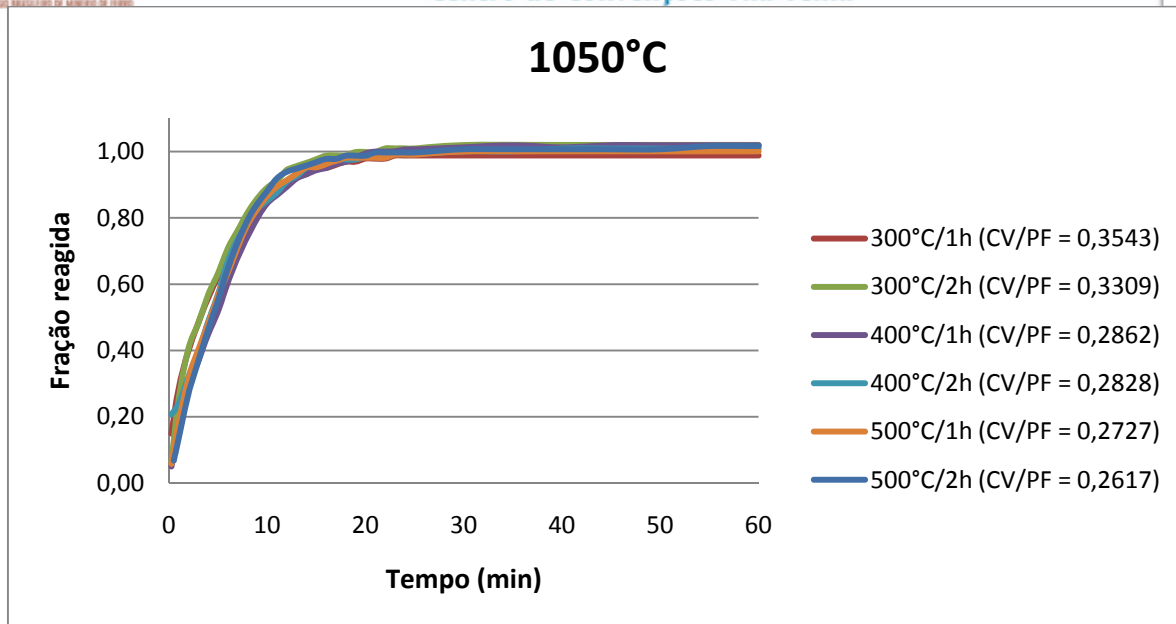


Figura 5. Curvas de fração reagida em função do tempo de reação das pelotas a 1.050°C. CV/PF é a relação, em peso, entre a quantidade de carvão vegetal e a quantidade de pellet feed na pelota.

Analisando os gráficos acima, nota-se que as curvas praticamente coincidem entre si, ou seja, não há diferença aparente na velocidade de reação das pelotas a uma mesma temperatura. Como a composição das pelotas foi calculada a partir do carbono fixo dos carvões, nas misturas que utilizavam carvões com menor quantidade de carbono era adicionado mais carvão vegetal por quantidade de minério de ferro. Por exemplo, a quantidade de carvão vegetal utilizado na mistura com o carvão que tinha a menor quantidade de carbono fixo foi 35% maior em comparação com a quantidade de carvão vegetal utilizado na mistura com o carvão que tinha a maior quantidade de carbono fixo.

Assim, mesmo com diferentes quantidades de carvão na mistura, as reações tiveram o mesmo comportamento no tempo. Portanto, a presença de voláteis no carvão não influencia significativamente na redução do ferro da hematita, e a reatividade de carvões obtidos a diferentes temperaturas não apresenta diferenças significativas.

No caso de misturas auto-redutoras de minério de ferro e carvão vegetal, sabe-se que a reação começa apenas a temperaturas nas quais a reação de Boudouard tem velocidade apreciável, que no caso do carvão vegetal está na faixa de 850°C a 900°C. Deste modo, quando do início da reação de redução por carbono, a maior parte dos voláteis já foi eliminada do carvão. Isto ocorre logo no início da experiência, pois a pelota é colocada diretamente na temperatura determinada. Pode-se inferir que em um alto-forno a carvão vegetal, os voláteis do carvão serão eliminados durante o aquecimento que ocorre na descida da cuba, e ocorrerá o mesmo fenômeno. Também neste caso o fator determinante será o carbono fixo do carvão.

4 CONCLUSÕES

A temperatura de carbonização da madeira só pode ser controlada para amostras pequenas; em amostras maiores, o calor gerado pelas reações exotérmicas que ocorrem no processo de carbonização aquecem o material acima das temperaturas especificadas, quando estas estão na faixa de 300°C a 500°C. Para amostras maiores, que carbonizam a temperaturas em torno de 500°C, qualquer que seja a temperatura do forno entre 300°C e 500°C, o carvão resultante apresenta pequenas

variações de rendimento e de carbono fixo, ao passo que amostras menores apresentam diferenças significativas entre estas propriedades em função da temperatura do forno de carbonização.

Em termos de comportamento como redutor de minério de ferro na faixa de 950°C a 1.050°C, pelotas auto-redutoras contendo diferentes quantidades de carvão, mas com a mesma quantidade absoluta de carbono fixo, tem comportamento semelhante, indicando que os voláteis do carvão não participam da reação e que a reatividade dos mesmos não é afetada pela temperatura de carbonização.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro e a ESALQ-USP pelo fornecimento de amostras de eucalipto saligna.

REFERENCIAS

- 1 Anuário Estatístico da ABRAF 2010 - ano base 2009. *Associação Brasileira dos Produtores de Florestas Plantadas*. [Online] ABRAF. [Citado em: 11 de 10 de 2010.] <http://www.abraflor.org.br/estatisticas/ABRAF10-BR/controle.html>
- 2 Valente, Osvaldo Ferreira e Ferreira, Aloísio Rodrigues. Carbonização de Madeira. [A. do livro] Hiroshi Masuda. *Carvão e Coque Aplicados à Metalurgia*. 2. ed. São Paulo : ABM, 1983, Vol. 2v.
- 3 Barbosa, Reinaldo Imbrozio e Ferreira, Carlos Alberto Cid. Densidade básica da madeira de um ecossistema de "campina" em Roraima, Amazônia Brasileira. *Acta Amazonica*. 2004, Vol. 34.
- 4 Garlipp, Rubens Cristinão Damas e Bertoloti, Gilmar. Influência da Idade de Corte da Madeira de Eucalipto sobre a Produção de Carvão Vegetal. *Boletim Informativo da Região Centro-Oeste*. Piracicaba : s.n., 1980.
- 5 Yang, Haiping, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*. 2007, Vol. 86, pp. 1781-1788
- 6 de Oliveira, Joffre Batista, Gomes, Paulo Aguiñélio e de Almeida, Mauro Rodrigues. Propriedades do carvão vegetal. *FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS - Carvão Vegetal: destilação, carvoejamento, propriedades, controle de qualidade*. Belo Horizonte : CETEC, 1982, pp. 39-61.
- 7 Smith, D.M.: Maximum moisture content method for determining specific gravity of small wood samples, Madison: Forest products laboratory, 1954, 8p.
- 8 Mourão, M. B.: Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras. São Paulo : s.n., 1988. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.
- 9 Antal, Michael Jerry Jr. e Gronli, Morten. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, Vol. 42, pp. 1619-1640.