

PEDRO GUIMARÃES NASO

CARVÃO VEGETAL: ANÁLISE DO PROCESSO DE
CARVOEJAMENTO

São Paulo
2010

PEDRO GUIMARÃES NASO

CARVÃO VEGETAL: ANÁLISE DO PROCESSO DE
CARVOEJAMENTO

Trabalho de formatura apresentado
à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo.

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Professor Livre Docente
Cyro Takano

São Paulo
2010

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Cyro Takano, pela paciência e pelo incentivo. Por me ensinar a questionar as idéias já estabelecidas e a trabalhar arduamente para atingir resultados relevantes.

Aos Professores Marcelo Breda Mourão e Neusa Alonso-Falleiros, pelas lições que contribuíram imensamente na minha formação como engenheiro e por estarem sempre disponíveis para ajudar e ensinar.

Aos meus amigos e colegas do PMT, pela troca de ideias e informações.

À minha família, pelo apoio e incentivo.

Resumo:

A demanda global por processos mais adequados ao conceito de Desenvolvimento Sustentável vem crescendo muito nos últimos anos. A conscientização ambiental coloca a Siderurgia em uma posição central, já que as emissões de CO₂ para a fabricação de aço contribuem para o chamado efeito estufa. Criar alternativas para diminuir a emissão desse gás é fundamental e o carvão vegetal desponta como uma grande alternativa ao uso de carvão mineral. Entretanto, o processo de fabricação desse insumo, o carvoejamento, ainda é pouco conhecido do ponto de vista teórico, sendo muitos os dados empíricos.

Neste trabalho, tenta-se entender melhor o processo que dá origem ao carvão vegetal, a partir da composição típica de uma madeira de eucalipto. As reações entre as três principais macromoléculas orgânicas, lignina, celulose e hemicelulose foram estudadas a partir das curvas de perda de massa de cada uma delas. Foi obtido um gráfico que permite entender as várias etapas do carvoejamento, e as temperaturas de formação dos gases e subprodutos. Além disso, foram calculadas as quantidades de gases liberados, e com esses dados, foi obtido um balanço de massa e um balanço térmico, para tentar estimar as necessidades térmicas do processo. Com esses dados, foram analisados três tipos de processos: Rabo-quente, o mais comum, Missouri e CARE, a partir das perdas térmicas pelas paredes e produtividade. Foi criado um modelo simples de fenômenos de transporte para estimar o fluxo de calor de saída pelos contornos. Comparados os processos, chegou-se a conclusão de que o processo CARE, que reaproveita os gases da pirólise, é o mais eficiente, porque, além de não queimar parte da carga de madeira, reaproveita os gases e é quasi contínuo. Entretanto, existem algumas maneiras de melhorar o processo, como, por exemplo, dividir o forno em regiões e utilizar os conhecimentos obtidos nesse trabalho para estimar os produtos e subprodutos e sua faixa de temperatura de formação. Por fim, foram sugeridos alguns experimentos, tais como uma análise térmica rigorosa e um estudo dos produtos da pirólise para aprimorar o modelo desenvolvido e para testar as hipóteses aqui estabelecidas.

Abstract:

The global demand for processes in accordance with the concept of Sustainable Development has been increasing in recent years. Taking into account the Metallurgical industry, the production of steel has a major position regarding to environmental concern: CO₂ emissions are increasing the so called greenhouse effect. It is crucial to create alternatives to reduce the emission of this gas, and charcoal is emerging as a great alternative to coal. However, the manufacturing process of this input is still unknown from a theoretical point of view. In this work, we try to better understand the process that gives rise to charcoal, from the typical composition of wood. For this, some explanations are proposed to the data found in literature – especially the breakdown of macromolecules and interactions between them – and mass and heat balances are built, in order to understand the operational part of different charcoal kilns. Finally a model of heat loss through the walls of the furnace is proposed, to determine the most efficient.

Lista de Figuras

Figura 1: Consumo de carvão vegetal no Brasil, por diferentes fontes. em milhares de toneladas. Fonte: FAOSTAT (2006) IBGE(2006) e EA(2006).....	2
Figura 2: Evolução da Produção de carvão vegetal segundo a origem, em milhares de metros cúbicos ^[13]	2
Figura 3: Produção de Ferro-gusa e Consumo de carvão vegetal ^[4]	3
Figura 4: Molécula de Celulose ^[12]	9
Figura 5: Moléculas de xilanas, galactoglucomananas e arabinogalactanas, ^[12]	9
Figura 6: Molécula de Lignina ^[12]	10
Figura 7: Espectro dos três componentes da Biomassa ^[11]	10
Figura 8: Teor de carbono fixo x teor de lignina ^[13]	12
Figura 9: Fluxograma Geral do Processo de Carvoejamento ^[12]	15
Figura 10: Gráfico do Resíduo Sólido na Decomposição de Celulose e Lignina ^[13]	23
Figura 11: Gráfico de perda de Massa para as 3 macromoléculas da madeira ^[11]	26
Figura 12: Perda de Massa do eucalipto para várias pressões e taxas de aquecimento ^[15]	28
Figura 13: Espectro dos Produtos Gasosos da Hemicelulose ^[11]	30
Figura 14: Gases Liberados pela Pirólise das 3 moléculas da madeira ^[11]	31
Figura 15: liberação de gases na pirólise da hemicelulose ^[11]	34
Figura 16: liberação de gases na pirólise da celulose ^[11]	35
Figura 17: liberação de gases na pirólise da lignina ^[11]	35

Figura 18: Quantidade total de gases liberados ^[11]	37
Figura 19: Formadores do alcatrão ^[16]	38
Figura 20: Análise Térmica de resíduos de Madeira em atmosfera de argônio ^[17]	39
Figura 21: Curva DSC das Três componentes da Madeira ^[11]	41
Figura 22: produtos da pirólise da celulose para diferentes temperaturas ^[2]	49
Figura 23: variação da massa de produtos da pirólise da celulose com a pressão ^[2]	50
Figura 24: Gases liberados pela celulose ^[11]	52
Figura 25: Desenho esquemático de um forno rabo-quente ^[18]	60
Figura 26: Desenho esquemático forno de encosta ^[18]	61
Figura 27: Desenho esquemático do Forno de superfície ^[18]	61
Figura 28: Fluxograma do processo de carbonização em retorta , com reaproveitamento dos gases ^[18]	64
Figura 29: Esquema das temperaturas do forno.....	66
Figura 30: Forno Missouri. Fonte FAO.....	71
Figura 31: Desenho esquemático do processo CARE ^[19]	72
Figura 32: Concepção artística do processo CARE ^[19]	73
Figura 33: Balanço térmico do processo CARE ^[19]	74
Figura 34: Fluxograma do Processo CARE ^[19]	75

Lista de Tabelas

Tabela 1: Resultados das Densidades básicas e lignina das madeiras secas [2]	8
Tabela 2: Principais Grupos funcionais dos constituintes da madeira [11]	11
Tabela 3: Produtos do Carvoejamento, valores em porcentagem relativa a madeira seca [12]	16
Tabela 4: Influência da Temperatura na Qualidade e Quantidade de produtos obtidos durante a carbonização da madeira [9]	18
Tabela 5: Composição elementar do carvão vegetal e rendimento em relação a madeira seca em função da temperatura de carbonização [5].	20
Tabela 6: Análise Química Imediata do Carvão Vegetal (valores de rendimento em %)[9].	22
Tabela 7: Resíduo Sólido dos Três Componentes da Madeira [11]	27
Tabela 8: Resultado do Balanço de Massa para a Carbonização da Madeira (autor deste trabalho)	46
Tabela 9: Fração em Massa dos produtos da carbonização da madeira (calculada a partir da reação).....	47
Tabela 10: Composição Química do carvão Vegetal pela Carbonização (calculada a partir da reação).....	47
Tabela 11: Balanço de Massa da Pirólise da Celulose.....	48
Tabela 12: Fração em Massa e Composição do c.v. pela pirólise da celulose (autor deste trabalho).....	48
Tabela 13: Reações da Pirólise da Celulose para Várias temperaturas e respectivos Balanços de Massa (autor deste trabalho).....	49
Tabela 14: Balanço de Massa a partir dos Gases (autor deste trabalho).....	53
Tabela 15: Balanço de massa a pressão constante, a temperatura de 550°C para madeira seca (autor deste trabalho).....	55
Tabela 16: Balanço Térmico do Processo a pressão constante em temperatura de 550°C (autor deste trabalho).....	56
Tabela 17: Comparação entre os diferentes tipos de fornos de alvenaria [18]	61

Tabela 18: Comparação entre os diferentes tipos de fornos de alvenaria, em massa ^[18]	63
Tabela 19: Cálculo das perdas pelas Paredes do Forno Rabo quente, a pressão constante de 1 atm e temperatura de carvoejamento de 550°C (autor).....	68
Tabela 20 : Cálculo das perdas pelas Paredes do Forno Missouri, a pressão constante de 1 atm e temperatura de carvoejamento de 550°C (autor).....	69
Tabela 21: Composição dos Gases liberados em função da Temperatura, em porcentagem de massa ^[9]	76
Tabela 22 : Comparação entre tipos de Fornos para Carvoejamento (autor deste trabalho).....	78

Lista de Gráficos

Gráfico 1: Decomposição Térmica do Eucalipto seco (dados tabela 7).....	20
Gráfico 2: Decomposição Térmica do Eucalipto seco (dados tabela 7).....	28
Gráfico 3: Curva DSC Teórica da Madeira (autor deste trabalho).....	43
Gráfico 4: Análise Térmica da Madeira e Curva de Perda de Massa (autor deste trabalho).....	45
Gráfico 5: Poder Calorífico dos Gases Liberados em função da Temperatura (autor deste trabalho)	76

Sumário

1 Introdução.....	1
2 Objetivos.....	4
3 Siderurgia a Carvão Vegetal.....	4
3.1 Diferenças entre Carvão Vegetal e Coque.....	5
4 Carvoejamento.....	7
4.1 Introdução.....	7
4.2 Composição da Madeira.....	7
4.3 Pirólise.....	13
4.3.1 Secagem.....	13
4.3.2 O Processo.....	15
4.3.3 Etapas do Processo.....	17
4.4 Comportamento das Macromoléculas Orgânicas.....	25
4.5 Gases não condensáveis.....	29
4.6 Alcatrão.....	38
4.7 Análise Térmica.....	39
5 Balanço de Massa.....	46
5.1 Carbonização da Madeira.....	46
5.2 Pirólise da Celulose.....	48
5.3 Balanço de Massa feito a partir dos Gases Liberados.....	51
5.4 Balanço de Massa Definitivo.....	54
6 Balanço Térmico.....	56
7 Sistemas de Produção.....	58
7.1 Processos com Fonte Interna de Calor.....	58
7.2 Processos com Fonte Externa de Calor.....	64
8 Perdas Térmicas pelas Paredes do Forno.....	65
9 O Processo CARE	71
9.1 Melhorias para o Processo.....	75
10 Comparação entre os Processos.....	77
11 Conclusões.....	80
12 Referências.....	83

1 Introdução

A crescente busca por formas de energia mais limpas e renováveis, aliada a conscientização mundial em relação ao efeito estufa têm colocado o carvão vegetal em posição privilegiada no cenário como possível substituto do carvão mineral na siderurgia brasileira. A preocupação com o meio ambiente tornou-se um relevante parâmetro para muitas empresas e consumidores, cada vez mais preocupados com o impacto causado pela atividade humana na Terra. Um dos grandes problemas ambientais para a produção de aço é a quantidade de emissão de CO₂, gás responsável pelo efeito estufa. Por ser um combustível renovável, o carvão vegetal é ambientalmente favorável: ele não libera para a atmosfera carbono de combustível fóssil (o carbono que estava retido em carvão mineral, por exemplo) e retira e fixa CO₂ na forma de matéria vegetal ^[1].

As primeiras evidências do uso de carvão vegetal pelos humanos têm aproximadamente 38.000 anos de idade ^[2]: foram encontrados desenhos nas paredes de cavernas em alguns sítios arqueológicos, sugerindo que este pode ter sido o primeiro material sintético produzido pelo homem. Percebe-se por essa evidência que o processo para a obtenção de carvão vegetal não é um desafio tecnológico, podendo ser obtido por técnicas extremamente rudimentares. Apesar de fácil de ser realizado, entender por completo o processo da pirólise da madeira, para produzir carvão vegetal ainda não foi alcançado. Esse entendimento é fundamental para tornar o processo mais eficiente, mais econômico e menos poluente, além, é claro, de que é preciso saber como cada parâmetro influi no produto final para melhorar a qualidade do carvão vegetal produzido (resistência, densidade, quantidade de carbono fixo).

Ao longo dos anos, o carvão vegetal estabeleceu uma posição importante no rol de combustíveis utilizados pelo homem, mas foi na década de 70, com a crise do petróleo, que a biomassa florestal tornou-se alvo de grande interesse por parte da indústria nacional ^[2]. Nessa época, descobriu-se na biomassa um grande potencial energético de baixo custo de obtenção e fabricação. Desde então, a indústria nacional e, mais especificamente, a siderurgia brasileira vem empregando carvão vegetal como um dos insumos energético/redutor para a obtenção de ferro gusa. Houve um aumento nos últimos anos no uso da madeira (matéria-prima para a fabricação de carvão vegetal) como fonte de energia, sendo o carvão vegetal o grande responsável por esse crescimento: de acordo com o Balanço Energético Nacional, de 2006 para 2007 houve um crescimento de 10% no uso de carvão vegetal na indústria brasileira. Esse uso, em sua maior parte (90%) destina-se a siderurgia, para a produção de ferro-gusa ^[1]. Abaixo é mostrado o gráfico de

consumo de carvão vegetal no Brasil; cada linha corresponde a uma fonte diferente:

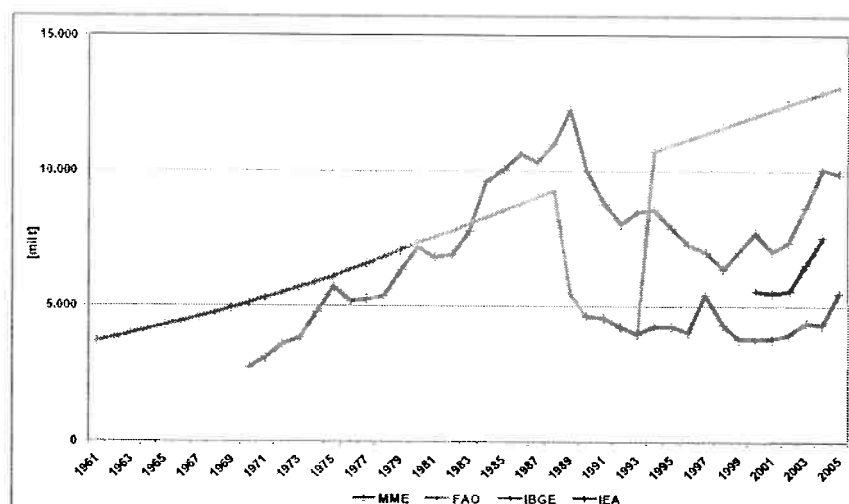


Figura 1: Consumo de carvão vegetal no Brasil, por diferentes fontes, em milhares de toneladas. Fonte: FAOSTAT (2006) IBGE(2006) e IEA(2006)

Infelizmente, porém, existem alguns aspectos negativos da produção de carvão vegetal, que ainda devem ser superados. Estima-se, por exemplo, que ainda hoje 78% do carvão vegetal produzido no país seja proveniente de madeira de mata nativa ^[3]. É a produção por parte de pequenas empresas, as carvoeiras, que produzem carvão em pequena escala, para os mais diversos fins, e que se utilizam de matéria-prima de baixo custo de obtenção, mata nativa. No gráfico abaixo, podemos notar que a produção de carvão vegetal proveniente de madeira replantada está estável; em contrapartida, a produção proveniente de mata nativa se recupera, subindo consideravelmente nos últimos anos:

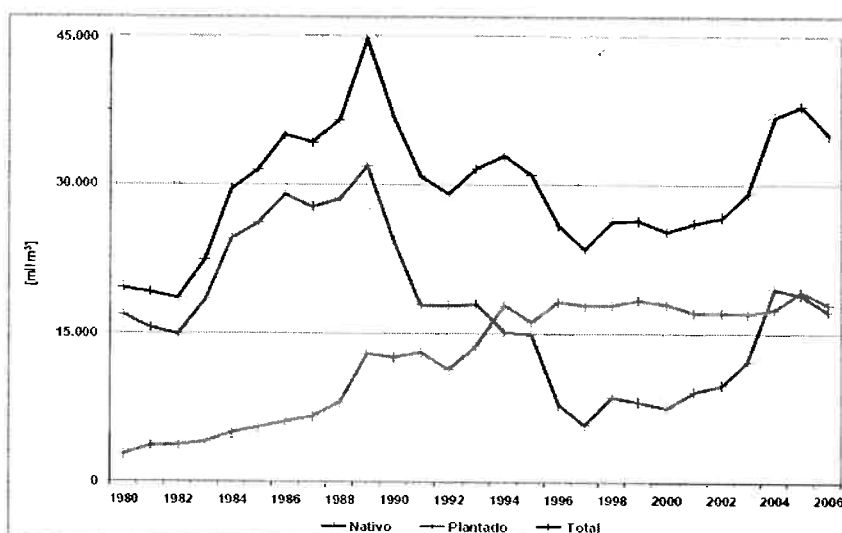


Figura 2: Evolução da Produção de carvão vegetal segundo a origem, em milhares de metros cúbicos ^[13]

Essas pequenas empresas não empregam conhecimento científico na produção, utilizando uma tecnologia primitiva, de séculos atrás: o controle operacional é muito pequeno, freqüentemente vinculado a experiência do operador e não existe o controle

quantitativo e qualitativo da produção. Evidentemente, existe a produção em larga escala, otimizada e própria para a alimentação de grandes siderúrgicas. Entretanto, na maioria desses estabelecimentos, não existem sistemas de reaproveitamento de gases e o processo ainda é pouco controlado, nos mais diferentes aspectos. Existe muito a ser melhorado nessas produções, pois a maioria do conhecimento empregado é proveniente de dados empíricos, sem uma total compreensão dos fenômenos envolvidos. Otimizar a produção é fundamental, já que estima-se que 40% do custo da produção de ferro-gusa é decorrente do custo do carvão vegetal. Podemos verificar que a produção de carvão vegetal tem acompanhado a produção de ferro-gusa, ao longo dos últimos anos, mostrando que a maior parte do carvão é produzido para ser empregado na siderurgia e, além disso, mostra o aumento da importância desse insumo:

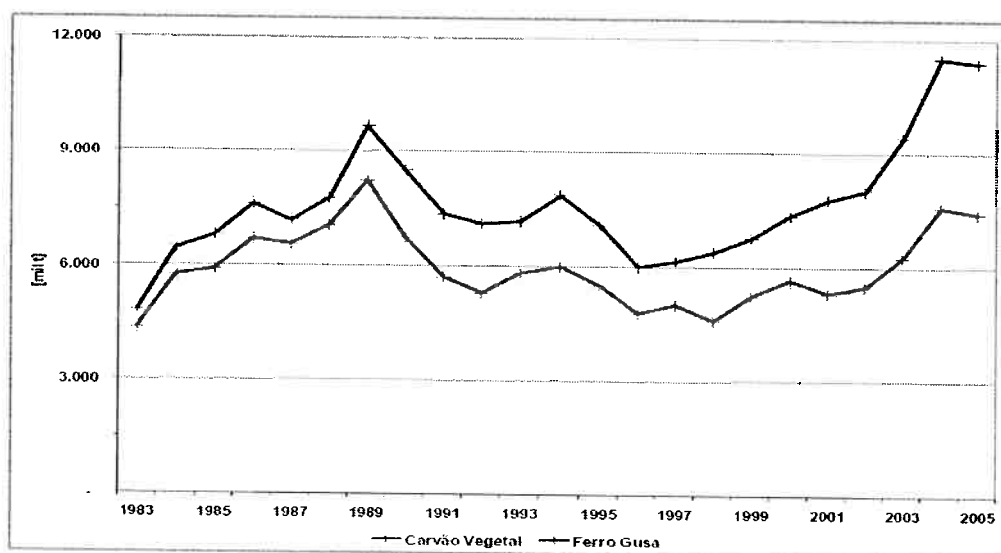


Figura 3: Produção de Ferro-gusa e Consumo de carvão vegetal ^[4].

Pensar em desenvolvimento sustentável, isto é, satisfazer as necessidades da geração presente sem comprometer as gerações futuras, é pensar em maneiras mais eficientes e menos poluentes para produzir os insumos necessários à atividade humana. Substituir o coque por carvão vegetal para a produção de aço resulta em uma menor quantidade de CO₂ na atmosfera, eliminando um dos aspectos ambientais mais graves na produção de ferro-gusa. Porém, ainda é necessário coibir o uso de mata nativa e conhecer melhor o processo de carvoejamento, para que sua produção seja otimizada e torne-se responsável ambientalmente. Conhecer o processo é entendê-lo sob o ponto de vista termodinâmico e químico, tendo em vista reações e mecanismos, para, assim, poder propor mudanças que o tornem mais barato e eficiente.

2 Objetivos

O objetivo do presente trabalho de formatura é analisar o processo da pirólise do eucalipto para produção de carvão vegetal através do estudo das reações e dos mecanismos químicos envolvidos. Além disso, entender e comparar alguns tipos de processo, sob o ponto de vista energético e de balanço de massa para tentar propor um processo mais eficiente.

3 Siderurgia a Carvão Vegetal

A importância do carvão vegetal na siderurgia brasileira remonta aos primeiros anos de colonização portuguesa em nossas terras. Nessa época, por volta do ano de 1587, o industrial Afonso Sardinha utilizava forjas-catalãs para a produção de aço nas proximidades da província de São Paulo ^[4]. Muito mais tarde, em meados de 1810, os portugueses, preocupados com a escassez de ferro no Brasil, inauguraram dois empreendimentos siderúrgicos: a Real Fábrica de Ferro do São João do Ipanema (perto da hoje cidade de Sorocaba) e a Real Fábrica de Ferro de Morro do Pilar (no hoje estado de Minas Gerais). Foi nesta última siderúrgica que o primeiro ferro-gusa líquido foi produzido no Brasil, utilizando um alto forno a carvão vegetal ^[4]. Em 1937, a Companhia Belgo-Mineira inaugurou a segunda usina integrada do Brasil - a maior usina integrada a carvão vegetal do mundo - introduzindo uma visão pioneira na América do Sul, que foi o reflorestamento à base de eucaliptos para suprir a demanda de carvão vegetal nos altos fornos. Foi só em 1941, com a inauguração da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), que o coque começou a ser usado ^[6].

Nota-se a predominância do carvão vegetal como insumo energético/ redutor em toda a história siderúrgica brasileira, até o último século. Isso se deveu, basicamente, à abundância de mata nativa nas proximidades das indústrias siderúrgicas dos séculos anteriores e a facilidade de obtenção do carvão vegetal pelo processo da pirólise da madeira. Na segunda metade do século XX, a situação mudou bastante: o crescimento da indústria automotiva esquentou o mercado de produção de gusa e, na década de 60, o preço do ferro-gusa caiu muito, o que resultou no fechamento de muitos fornos a carvão vegetal ^[6]. O coque conquistava espaço rapidamente. Entretanto, com a crise do petróleo (1973), as fontes renováveis de energia a partir de biomassa ganharam especial atenção, o que fez crescer a utilização de carvão vegetal, atingindo o patamar de 42% do gusa

produzido em 2000 ^[7].

Atualmente, o Brasil é um dos poucos países do mundo a manter uma siderurgia a carvão vegetal como redutor ^[6]. Nosso país é o maior produtor de carvão vegetal no globo e o maior produtor de ferro-gusa a carvão vegetal da Terra ^[6]. Nossa produção de ferro-gusa a carvão vegetal encontra-se muito espalhada pelo território nacional, representada, em sua maioria, pelo produtor independente de gusa, o pequeno produtor de gusa que utiliza o carvão vegetal de florestas nativas.

3.1 Diferenças entre Carvão Vegetal e Coque

Antes de entrarmos especificamente na questão do carvão vegetal e no processo de obtenção desse insumo, iremos tentar mostrar as diferenças existentes entre a siderurgia a carvão vegetal e a siderurgia a coque do ponto de vista técnico. Essas diferenças são muito importantes para entendermos o porquê da utilização de um insumo ao invés de outro e como temos que melhorar o processo de produção do carvão vegetal para aumentarmos a eficiência do processo de obtenção de ferro-gusa.

Podemos organizar as principais diferenças entre os dois insumos da seguinte forma ^[8]:

Produtividade: as taxas de produtividade observadas em altos fornos a coque têm se apresentado mais altas do que as taxas de produtividade dos altos fornos a carvão vegetal. Essa diferença é explicada, basicamente, por três características físicas do coque, que o tornam mais vantajoso: maior densidade, maior resistência mecânica e menor higroscopicidade. A maior densidade faz aumentar o tempo de residência da carga metálica e, conseqüentemente, o rendimento gasoso; a maior resistência mecânica reduz a degradação do coque, gerando menor quantidade de finos e maior permeabilidade, além do fato de que equipamentos maiores podem ser usados, tipicamente em uma ordem de grandeza; a menor higroscopicidade permite que o coque não absorva quantidade de água suficiente para provocar fragilização dos grãos, que podem se romper e gerar finos, como com o carvão vegetal ^[8].

Consumo específico de Carbono: há um menor consumo de carbono no alto forno a coque do que no alto forno a carvão vegetal. Isso se deve a menor reatividade do coque, que pode ser explicada da seguinte maneira: em alto fornos a coque a zona

de reserva térmica atinge uma temperatura maior, o que faz com que a carga demore mais tempo até atingir a mesma temperatura. Com isso, as reações ocorrem antes de se chegar a tal temperatura, aumentando o rendimento do processo ^[8]. Além disso, a maior reatividade do carvão vegetal tende a gerar maior quantidade de CO, pela chamada reação de Boudouard.

Tempo de Residência da Carga Metálica: no alto forno a carvão vegetal, a carga metálica ocupa 30% do forno, enquanto que em um alto forno a coque a carga metálica ocupa 45% do forno. Essa diferença resulta em um tempo de residência maior para a carga em alto-forno de coque, isto é, mais tempo na zona de preparação ^[8].

Volume e Basicidade da Escória: como o carvão vegetal tem baixa quantidade de cinzas (básicas) e a quantidade de enxofre é muito pequena (0,05%, aproximadamente), pode-se trabalhar com um baixo volume de escória ácida ^[8].

Teor de Enxofre no Gusa: o gusa de um alto forno a coque possui maior teor de enxofre (5%, aproximadamente) devido a maior quantidade desse elemento no redutor ^[8].

Poder de Eliminação de Álcalis: pelo fato da eliminação dos álcalis ser fortemente influenciada pela basicidade da escória (quanto menor basicidade maior a quantidade eliminada), a quantidade desses compostos é mais baixa em alto forno a carvão vegetal ^[8].

Influencia da Umidade: a natureza higroscópica do carvão vegetal faz com que alto fornos operados com esse redutor sofra influências de variações de umidade ^[8].

Variabilidade do Processo: a grande diversidade de origens do carvão vegetal torna a qualidade desse redutor bastante heterogênea, acarretando em diversas variações de processo ^[8].

4 Carvoejamento

4.1 Introdução

O processo de produção de carvão vegetal a partir da madeira é conhecido como carvoejamento. Em termos mais técnicos, podemos chamar a decomposição térmica da madeira como combustão, pirólise, destilação seca, destilação destrutiva, carbonização ou gaseificação ^[9]. O processo pode ser descrito da seguinte forma:

Madeira → carvão + líquidos orgânicos + gases combustíveis

Na ausência de O₂ ou ar e com calor fornecido por fonte externa, tem-se a destilação seca ou carbonização; do contrário, em quantidade suficiente para promover uma decomposição completa, tem-se a combustão ou gaseificação ^[12]. Para a produção de carvão vegetal devemos fazer o carvoejamento, carbonização ou pirólise que são processos de conversão termoquímica sem oxigênio ^[10] (porém, freqüentemente, inicia-se a combustão da madeira com a presença de pequena quantidade de O₂ para que a energia de ativação do processo seja atingida ^[9] e também para suprir as necessidades térmicas do processo).

Podemos construir um fluxograma simplificado da produção de carvão vegetal, desde sua colheita até sua obtenção:

Colheita na Floresta → Secagem Natural → Transporte → Preparação da carga na retorta e pré-secagem → Carvoejamento → Recuperação dos gases e obtenção dos condensados

4.2 Composição da Madeira

A pirólise da madeira é um fenômeno complexo, em termos das reações químicas envolvidas e dos mecanismos químicos presentes. Isso se deve a estrutura molecular da madeira, em nosso caso, mais especificamente, do eucalipto. Ele é composto por três tipos principais de polímeros orgânicos, a celulose, a hemicelulose e a lignina. São várias as espécies que são usadas no processo, variando conforme o local de plantio. A seguir, são mostradas algumas espécies de eucalipto, das mais usadas, relacionadas com o teor de lignina e com a densidade ^[2]:

Tabela 1: Resultados das Densidades básicas e lignina das madeiras secas ^[2]**Resultados médios das densidades básicas e lignina das madeiras**

ESPÉCIE	Densidade Básica (g/cm ³)	Teor de Lignina (%)
<i>E. camaldulensis</i>	0,56	28,1
<i>E. grandis</i>	0,62	26,7
<i>E. saligna</i>	0,66	26,5
<i>E. tereticornis</i>	0,68	27,3
<i>E. urophylla</i> (Rio Claro)	0,75	29,8
<i>E. paniculata</i>	0,77	21,3
<i>E. propinqua</i>	0,75	31,2
<i>E. citriodora</i>	0,71	21,1
<i>E. robusta</i>	0,62	26,5
<i>E. urophylla</i> (Timor)	0,51	23,6

Estudos mostram que a composição média da madeira seca é de 20 a 40 % em massa de hemicelulose, 40 a 60% de celulose e 10 a 25 % de lignina ^[11]; análises químicas elementares mostram ainda que a madeira mantém uma composição química dos elementos (em peso) mais ou menos constante, na quantidade de 50% de C, 6% de H e 44% de O ^[12]. No caso do eucalipto, podemos considerar a seguinte composição química ^[9] (para esta primeira análise, considera-se um eucalipto sem água livre):

Eucalipto: 50% de Celulose
23% de Hemicelulose
24% de Lignina

Os 3% restantes são materiais voláteis, ou cinzas que não serão considerados nos cálculos de balanço de massa. É interessante estudar um pouco cada uma das moléculas orgânicas para entender o processo (aqui elas são mostradas de forma simplificada, por apresentarem estruturas extremamente complexas que, muitas vezes, fogem da morfologia clássica; mais para frente um espectro com os componentes das macromoléculas será apresentado):

Celulose: é o polissacarídeo mais abundante da natureza. Sua cadeia se constitui de unidades de glicose unidas em um polímero de alto peso molecular. Devido ao grande número de ligações de hidrogênio, ocorre forte interação entre suas moléculas.

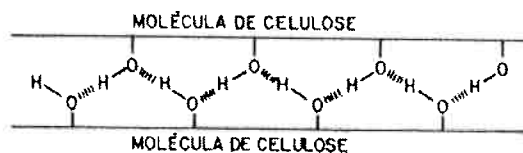
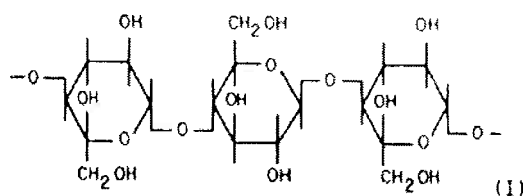


Figura 4 – Molécula de Celulose ^[12]

Hemicelulose: estão presentes na madeira em menor grau de polimerização e envolvem as fibras de celulose. Isso se deve ao fato de apresentarem várias unidades de açúcares diferentes de cinco ou seis átomos de carbono. Essas características fazem com que a hemicelulose seja uma molécula de fácil decomposição, em comparação com as outras duas. São divididas em três grupos, xilanas (moléculas mais representativas, que são normalmente usadas para modelar a decomposição da hemicelulose), galactoglucomananas e arabinogalactanas, que estão ilustrados abaixo:

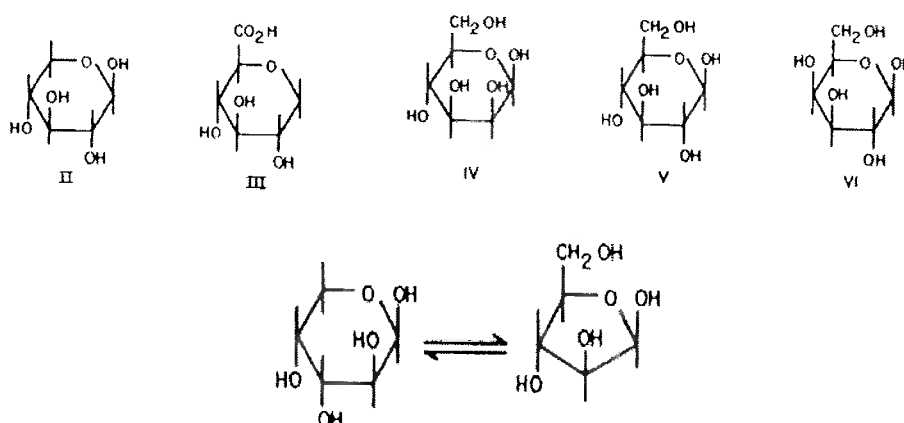


Figura 5 – Moléculas de xilanas (II e III), galactoglucomananas (IV, V e VI) e arabinogalactanas (parte inferior) ^[12]

Lignina: é um polímero orgânico amorfo e heterogêneo, que envolve os polissacarídeos da madeira. Caracteriza-se pelo elevado número de grupos $-O-CH_3$ e de grupos $-OH$ ^[5]. É o polímero orgânico mais complexo dos que constituem a madeira, com uma grande quantidade de anéis aromáticos, estrutura em 3 dimensões e grande quantidade de pontes de hidrogênio. Abaixo segue uma representação simplificada do composto; na

realidade, a molécula pode ter mais de 100 anéis aromáticos e é estruturada no espaço de forma complexa, só podendo ser visualizada em um modelo em três dimensões.

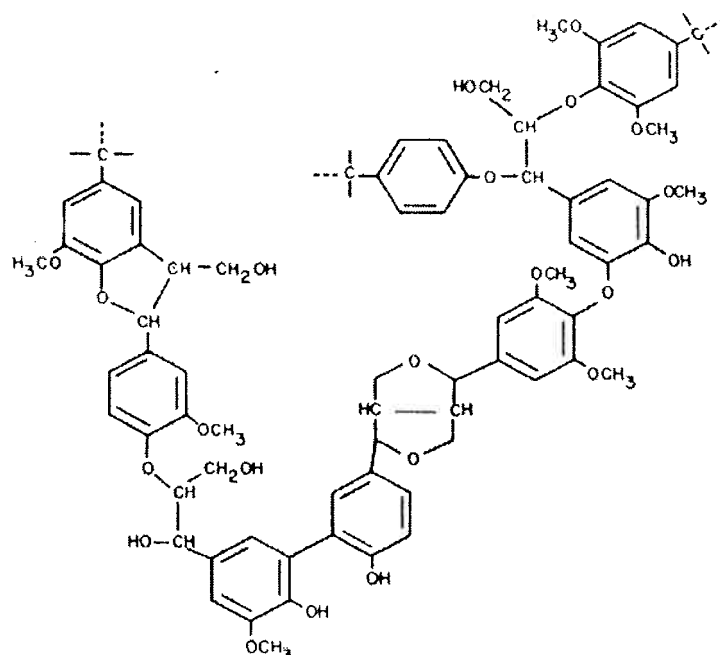


Figura 6 – Molécula de Lignina ^[12]

O processo da pirólise é extremamente influenciado pelas condições do sistema: taxa de aquecimento, temperaturas atingidas, taxa de resfriamento e pressão, são parâmetros importantíssimos que fazem com que os produtos possam variar consideravelmente. As moléculas orgânicas, pela sua complexidade, seguem regras de decomposição térmica ainda não totalmente elucidadas e são frequentemente modeladas por moléculas mais simples que as representam. Abaixo, segue um espectro realizado nos três polímeros orgânicos:

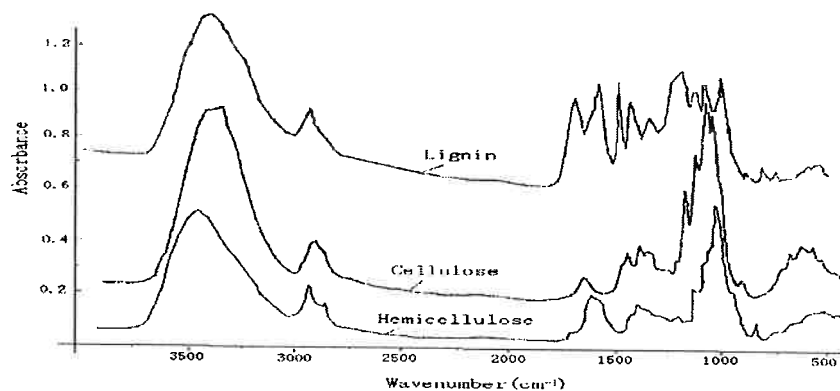


Figura 7: Espectro dos três componentes da Biomassa ^[11].

A partir desse espectro, foi possível determinar os principais grupos funcionais em cada uma das moléculas:

Tabela 2: Principais Grupos funcionais dos constituintes da madeira ^[11].

Table 1 The main functional groups of the three components		
Wave number (cm ⁻¹) ^a	Functional groups	Compounds
3600–3000 (s)	OH stretching	Acid, methanol
2860–2970 (m)	C–H _n stretching	Alkyl, aliphatic,
1700–1730 (m),		aromatic
1510–1560 (m)	C=O stretching	Ketone and carbonyl
1632 (m)	C=C	Benzene stretching ring
1613 (w), 1450 (w)	C=C stretching	Aromatic skeletal mode
1470–1430 (s)	O–CH ₃	Methoxyl–O–CH ₃
1440–1400 (s)	OH bending	Acid
1402 (m)	CH bending	
1232 (s)	C–O–C stretching	Aryl-alkyl ether linkage
1215 (s)	C–O stretching	Phenol
1170 (s), 1082 (s)	C–O–C stretching vibration	Pyranose ring skeletal
1108 (m)	OH association	C–OH
1060 (w)	C–O stretching and C–O deformation	C–OH (ethanol)
700–900 (m)	C–H	Aromatic hydrogen
700–400 (w)	C–C stretching	

Esses grupos funcionais explicarão as propriedades de decomposição das moléculas e a produção de voláteis e de resíduos sólidos. Os três componentes da madeira são basicamente constituídos de alcanos, ésteres, cadeias com anéis aromáticos, cetonas e álcool. Nota-se pelo espectro, que, por exemplo, a lignina apresenta uma grande diferença das outras na faixa de comprimento de onda de 1830 a 730 cm⁻¹. Isso indica que a lignina é rica em grupos O-CH₃, C-O-C e C=C (anéis aromáticos) e, por isso, apresenta decomposição mais difícil do que os outros: todas as ligações desses grupos funcionais são mais difíceis de serem quebradas do que as ligações simples C-H. A grande variedade de grupos orgânicos mostra a complexidade das moléculas em estudo: é difícil caracterizá-las quimicamente, derivando uma formulação química ou deduzindo seu comportamento durante o aquecimento. Os fatores que podem determinar os produtos da decomposição são inúmeros e, além disso, a interação entre as moléculas – que forma o eucalipto – também pode mudar as características dos produtos.

Existem algumas propriedades do carvão vegetal que foram relacionadas com a composição química da madeira de sua origem empiricamente. Dentre essas propriedades, podemos destacar duas que são de maior importância prática e teórica.

A primeira delas diz respeito a lignina: foi verificado que a porcentagem dessa

molécula na madeira influencia a densidade, a resistência e a quantidade de carbono fixo do carvão vegetal produzido ^[13]. Quanto maior o teor de lignina e de outras substâncias de caráter aromático, maior a densidade, a resistência e o teor de carbono fixo do produto final. O motivo dessa característica ainda é desconhecido; sabe-se que a lignina é o composto menos degradado devido à pirólise e que mais origina sólidos, mas ainda não foi criado um modelo que mostre os produtos a partir de parâmetros do sistema, ou que demonstre a formação do carvão a partir da lignina. Abaixo, como exemplo, é mostrado o gráfico de teor de carbono fixo, em função da porcentagem de lignina:

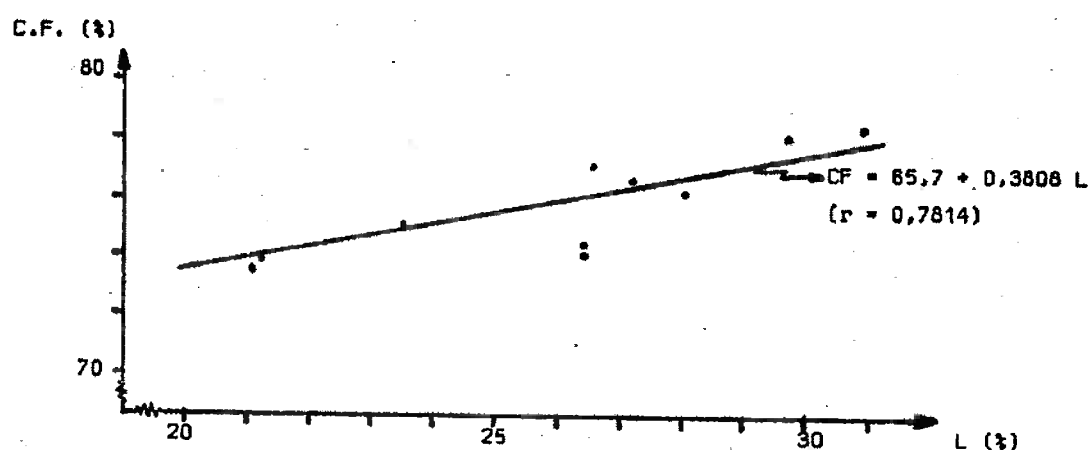


Gráfico IV. Teor de carbono fixo do carvão x teor de lignina da madeira

Figura 8: Teor de carbono fixo x teor de lignina ^[13]

Nota-se a relação entre as duas características pela equação:

$$CF(\%) = 85,7 + 0,3808 L(\%).$$

A segunda propriedade é de que uma madeira de maior densidade resulta em um carvão vegetal de maior densidade ^[13]. Logo, para um mesmo volume de madeira, um carvão mais denso representa um maior rendimento volumétrico, pois resulta em um produto mais denso.

Além dos três componentes orgânicos, a madeira ainda contém água, que pode estar presente em três formas distintas ^[14]:

- *Bound water*: esse tipo de água está ligada as moléculas da madeira com ligações de hidrogênio (presume-se). Isso é explicado pelo caráter polar da água (grande diferença de eletronegatividade entre os átomos H e O).
- *Free water*: água presente nas células da madeira, nos chamados vacúolos, na forma líquida. Esse tipo não precisa de energia para quebra de ligações, como o

tipo anterior, só é necessário que o calor de vaporização seja fornecido.

- *Water Vapour*: água no estado gasoso, presente nos poros da madeira. Ela é a forma de mais fácil eliminação.

Esses três tipos diferentes são eliminados de formas diversas: o tipo *bound water* tem sua ligação química de ponte de hidrogênio destruída e é eliminado no estado gasoso; a água livre, ou *free water* aquece-se a medida que a madeira sólida é aquecida e transforma-se em vapor quando atinge a temperatura necessária para isso (lembramos que esta temperatura depende da pressão de vapor do sistema); por fim, a água de vapor, ou *water vapour* difunde por entre os poros da madeira, e é eliminada para a superfície depois desse trabalho físico, que é alimentado pela temperatura fornecida ao sistema.

4.3 Pirólise

Estudaremos a pirólise da madeira, ou, mais especificamente, do eucalipto. Como foi mencionado anteriormente, a pirólise é a decomposição térmica sem a presença de oxigênio, isto é, a biomassa é aquecida até uma temperatura da ordem de 600 °C e seus compostos se desfazem, e se simplificam, com uma grande formação de gases, líquidos orgânicos (ácido acético, alcatrão, metanol) e água. Na prática, o processo é iniciado com a queima de parte da madeira para que se atinja certa temperatura (da ordem de 300 °C), que é a partir da qual o processo torna-se exotérmico. Estudaremos o sistema ideal, isto é, sem a presença de oxigênio, em que não há prejuízo de rendimento (a oxidação das moléculas do eucalipto diminui a quantidade de carvão vegetal produzida), mas que aumenta o custo do processo.

4.3.1 Secagem

Antes do eucalipto ir ao forno para o carvoejamento, ocorre a sua secagem. Esta etapa corresponde a etapa de pré-secagem apresentada no fluxograma simplificado da produção de carvão vegetal. Consideraremos que durante a secagem toda a água da madeira é eliminada, isto é, a água das três formas diferentes é eliminada. Há um considerável gasto de energia para isso: pensando em uma pré-secagem hipotética, a madeira seria levada a um forno em uma temperatura da ordem de 120 °C, por várias horas. A indicação de que o processo terminou é a ausência de variação de massa, ou seja, a interrupção do desprendimento da água de umidade da madeira. Assumiremos que toda a água que será eliminada é do tipo *free water*. Essa hipótese considera então o seguinte caminho energético para o desprendimento da água:

- Aquecimento da água líquida presente na madeira até a temperatura de vaporização.
- Fornecimento do calor latente de vaporização.
- Aquecimento do vapor até a temperatura do forno de secagem.

A temperatura de vaporização da água será considerada a temperatura de transição do estado líquido ao gasoso em pressão atmosférica, portanto 100 °C. Essa simplificação não altera de forma significativa os valores dos gastos energéticos na secagem.

Depois de estabelecidas as hipóteses, podemos calcular o gasto energético no processo de secagem do eucalipto. Consideraremos que o eucalipto possui 25% de umidade, que a temperatura do forno de secagem é igual a 120 °C e que a temperatura ambiente é igual a 25 °C:

$$M_u = M_e * \%u$$

Massa de Água Umidade(m_u) = Massa de Eucalipto(m_e) . Porcentagem de Umidade(u)

$$M_u (Kg) \times C_p^{H_2O(l)} \left(\frac{Kcal}{Kg \cdot C} \right) \times (100 - T_{amb}) = \Delta H_1$$

$$M_u \times L_{vapor} \left(\frac{Kcal}{Kg} \right) = \Delta H_2$$

$$M_u \times C_p^{H_2O(vapor)} \times (T_{forno} - 100) = \Delta H_3$$

Portanto:

$$\Delta H^{H_2O}_{total} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Substituindo os valores - considerando C_p da água líquida igual a 1,00 kcal/kg.C, Calor Latente de Vaporização (L_{vapor}) igual a 539,00 kcal/kg e C_p da água vapor igual a 0,40 kcal/kg.C - chegamos aos seguintes valores, para 100 kg de eucalipto, com 25% de umidade (base seca):

$$\Delta H^{H_2O}_{total} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 1.875 + 13.475 + 200 = 15.550 \text{ kcal ou } 64.999 \text{ kJ}$$

A energia gasta no processo é linearmente dependente da porcentagem de umidade, como é possível verificar nos cálculos. Considera-se, a partir desse momento, que a madeira não possui mais água em forma de umidade. Toda a água proveniente do processo, daqui para frente, é de caráter estritamente molecular e a energia calculada

mais para frente será para aquecer este tipo de água. Devemos ainda calcular o ΔH de aquecimento da madeira: ela entra a 25°C e sai a 120°C. Sabemos que o calor específico irá variar com a umidade, portanto iremos adotar um calor específico médio de 0,42cal/g.°C [9]. Pela fórmula:

$$\Delta H = m_{\text{madeira}} C_p (120 - 25)$$

Obtemos um ΔH igual a 3.990 kcal, que é igual a 16.678 kJ. Somando ao ΔH da água, chega-se às necessidades térmicas totais da secagem (para 100kg de madeira com 25% de umidade):

$$\Delta H_{\text{total}}^{\text{secagem}} = 81.677 \text{ kJ}$$

4.3.2 O Processo

Como foi explicado, os produtos do processo de carvoejamento são dependentes de inúmeras variáveis, tais como temperatura, taxa de resfriamento, caráter da atmosfera, pressão do forno, tipo de reagentes e etc. Foram muitas as tentativas de entender todo o carvoejamento, todas elas de caráter empírico. Como já mencionado, a madeira vai formar carvão vegetal e diversos produtos orgânicos, que na temperatura de operação do forno estarão em estado gasoso. Muitos desses gases são condensáveis, isto é, a medida que a temperatura for abaixando e se aproximando da temperatura ambiente, as substâncias orgânicas tornar-se-ão líquidas:

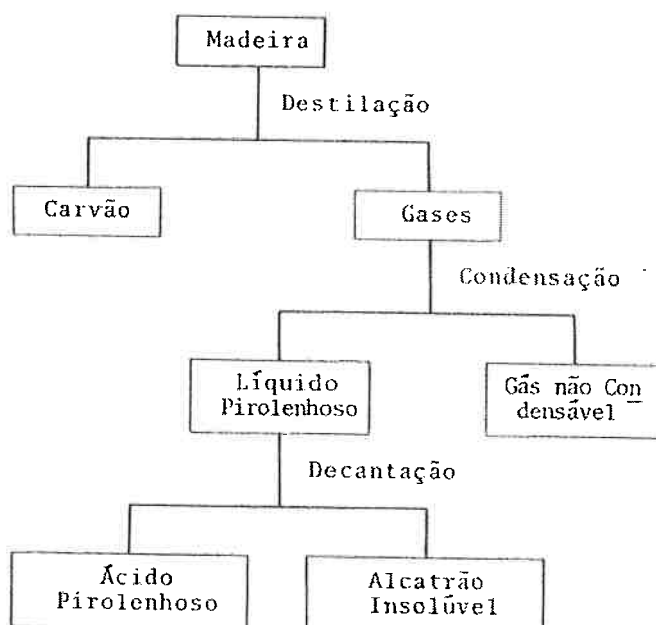


Figura 9: Fluxograma Geral do Processo de Carvoejamento [12]

Nota-se pelo fluxograma acima que os gases condensáveis darão origem ao

chamado líquido pirolenhoso, um líquido orgânico de composição complexa, formado por ácido pirolenhoso (ácido acético, metanol, alcatrão solúvel, alcatrão insolúvel e outros). Depois da decantação, esse líquido poderá ser dividido em ácido pirolenhoso e no alcatrão insolúvel. O alcatrão insolúvel é uma substância betuminosa, de alta viscosidade e de coloração escura. Ele se separa dos outros componentes por gravidade. Os gases não condensáveis são todos aqueles gases que na temperatura ambiente não estão na forma líquida, os principais são: CO_2 , CO , N_2 , H_2 , C_nH_m – os últimos são hidrocarbonetos, que devido as moléculas que compõem a madeira, podem ser os mais diversos. Usa-se a palavra destilação no desenho, ao mostrar a passagem da madeira até carvão mais os gases; devemos lembrar que a destilação a seco da madeira é o mesmo que a pirólise, ou seja, a degradação térmica sem a presença de oxigênio.

Na literatura existem algumas contradições e omissões em relação aos produtos da pirólise. Volta e meia, metanol e ácido fórmico não estão presentes na lista final do processo, ou então aparecem alcatrão e ácido acético separados e o primeiro sem a distinção entre alcatrão solúvel e insolúvel. Acredita-se que esse fato deve-se a dois motivos relacionados à pirólise: primeiro, há uma grande gama de variação dos produtos, dependendo dos parâmetros de processo, como já foi comentado. Fica difícil determinar com certeza os produtos de um processo que pode resultar, por pequenas variações operacionais, em produtos distintos. O segundo motivo é que os produtos orgânicos produzidos pelo carvoejamento são bastante complexos, o alcatrão, por exemplo, contém centenas de substâncias químicas e é muito difícil caracterizá-lo quimicamente; mesmo a formulação química usada em suas reações é aproximada e muitas vezes deficiente. É evidente, porém, que alguns estudos envolvendo o carvoejamento obtiveram resultados muito bem mesurados e que são uma boa base para estudo. De acordo com um experimento realizado pela Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais em 1981, podemos considerar, como produtos da pirólise, as seguintes substâncias:

Tabela 3: Produtos do Carvoejamento, valores em porcentagem relativa a madeira seca ^[12]

Produtos	Vácuo. 5h de aquecimento	Vácuo. 5h de aquecimento	Pressão Atmosférica			
			Tempo de aquecimento (horas)			
			3	8	16	304
Carvão	19,38	19,54	25,51	30,85	33,18	39,44
Alcatrão	43,66	37,18	18	16,94	10,1	1,8
Ácido Acético	7,05	7,05	6,5	6,77	6,58	6,48
Ácido Fórmico	2,4	2,3	0,71	0,61	0,55	0,33
Metanol	0	1,2	1,49	1,47	1,5	1,41

Os valores são porcentagens em peso dos produtos em relação a madeira seca, a uma temperatura máxima de 400 °C. É interessante notar que quanto maior a taxa de aquecimento – levando em conta a última parte da tabela – menor o rendimento, isto é, menor a quantidade de carvão vegetal produzido. Além disso, quanto maior a taxa de aquecimento, maior a quantidade de alcatrão produzido, o que nos sugere um mecanismo químico de recuperação de carbono dos produtos orgânicos para o carvão vegetal, ao longo do tempo e do aquecimento. Nesse experimento, não foram considerados os gases, e pode-se perceber isso aplicando uma somatória nos produtos: em nenhuma das colunas a porcentagem de produtos em peso chega perto de 100%, as porcentagens são, respectivamente, 73%, 67%, 52%, 57%, 52% e 50%. Não é possível correlacionar, de forma clara, a taxa de aquecimento a quantidade de gases liberados, apesar de parecer ocorrer uma tendência para uma maior quantidade de gases liberados com o aumento da taxa de aquecimento.

No presente trabalho, consideraremos, para o cálculo do balanço de massa e térmico, como produtos do carvoejamento os principais gases não condensáveis, o carvão vegetal e o alcatrão. Por hipótese, iremos supor que o alcatrão contém a água condensada (de origem molecular), o ácido acético, o ácido fórmico, o metanol e o alcatrão insolúvel, além da sua própria composição química. Quando esta hipótese não for respeitada, novas hipóteses serão colocadas.

4.3.3 Etapas do Processo

Para estudar o carvoejamento, iremos primeiro estudar o panorama geral do processo, para depois estudarmos os balanços de massa e térmico. A tabela abaixo mostra as etapas da pirólise do eucalipto, de acordo com a temperatura; para cada etapa, o teor do carbono fixo no carvão resultante está escrito a seguir e, também, a quantidade de gases não condensáveis e de hidrocarbonetos:

Tabela 4: Influência da Temperatura na Qualidade e Quantidade de produtos obtidos durante a carbonização da madeira ^[9]

	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 (%)	60,0	68,0	78,0	84,0	89,0	91,0
Gases não condensáveis : (%) CO, CO ₂ e H ₂	30 , 68, -	66 , 30 , 0,2	35 , 20 , 6	31 , 12 , 7	12 , 25 , 43	0,5 , 10, 81
Hidrocarbonetos	7,0	3,3	37,5	48,7	20,5	8,5

Na primeira parte há a formação de vapor de água pelas reações. Aqui entende-se água de origem da reação $\text{OH}^- + \text{H}$ e um pouco de água de umidade que não foi totalmente eliminada. O carvão resultante desse tipo de processo é de pequena porcentagem de carbono, já que não houve tempo, nem combustível energético 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 esses exigem uma quantidade de calor maior para se vaporizarem.

A segunda etapa do processo, denominada pelos pesquisadores produção de gases oxigenados tem uma faixa de temperatura um pouco maior: 200 a 280 °C. Nesta etapa, as reações começam a acontecer de verdade, com a produção de mais gases oxigenados, em uma proporção de 2 para 1 (CO:CO₂) 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, como era de se esperar (tendo em vista a antiga tabela mostrada). É interessante notar que a literatura relata que na temperatura de 280 °C o processo torna-se autógeno, isto é, não é mais necessário fornecer energia para o sistema.

Terceira e quarta etapas são caracterizadas pelas etapas dos hidrocarbonetos. Aos 280 e 380 °C ocorre o início da fase da liberação de hidrocarbonetos: essas moléculas possuem mais energia do sistema para se desprender das antigas moléculas orgânicas, vencendo a força molecular dos anéis aromáticos e das ligações chamadas 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 nos 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 H₂ 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.

Finalmente, a última fase é a fase do H₂, que vai de 700 a 900 °C, uma faixa de temperatura bem alta. Nessa fase o carvão vegetal ganha sua porcentagem máxima de carbono e a produção de H₂ atinge seu ponto máximo, chegando a 81%. Os hidrocarbonetos das fases anteriores (sobretudo da terceira etapa) se dissociam e dão origem a grande proporção de H₂. É importante ressaltar que em processos convencionais, e para os cálculos que virão neste trabalho, a temperatura máxima de carbonização está limitada a 600 °C, não chegando, por razões econômicas e energéticas, a marca de 900 °C, entretanto, é relevante estudar o que ocorre em temperaturas mais altas.

Observamos que o teor de carbono do carvão vegetal aumenta com a temperatura de carvoejamento, para uma mesma taxa de resfriamento e uma mesma pressão. Abaixo

está apresentada outra tabela com as temperaturas de processo e a composição do carvão produzido:

Tabela 5: Composição elementar do carvão vegetal e rendimento em relação a eucalipto seco em função da temperatura de carbonização ^[12].

T(C) carbonização	Composição			η peso c.v./peso madeira
	C	H	O	
200	52,30	6,30	41,40	91,80
300	73,20	4,90	21,90	51,40
400	82,70	3,80	13,50	37,80
500	89,20	3,10	6,70	31,00
600	92,20	2,60	5,20	29,10
700	92,80	2,40	4,80	27,80
800	95,70	1,00	3,30	26,70
900	96,10	0,70	3,20	26,60
1000	96,60	0,50	2,90	26,30
1100	96,40	0,40	3,20	26,10

Essa tabela é interessante porque nos possibilita entender alguns mecanismos do processo. Como verificado anteriormente, o teor de carbono cresce a medida que aumentamos a temperatura. O teor de oxigênio e de hidrogênio têm um comportamento oposto ao de carbono: há uma redução significativa a medida que a temperatura cresce. O rendimento do processo segue o mesmo padrão do oxigênio e hidrogênio, como era de se esperar. Apresentamos o gráfico da tabela acima, feito a partir de seus dados:

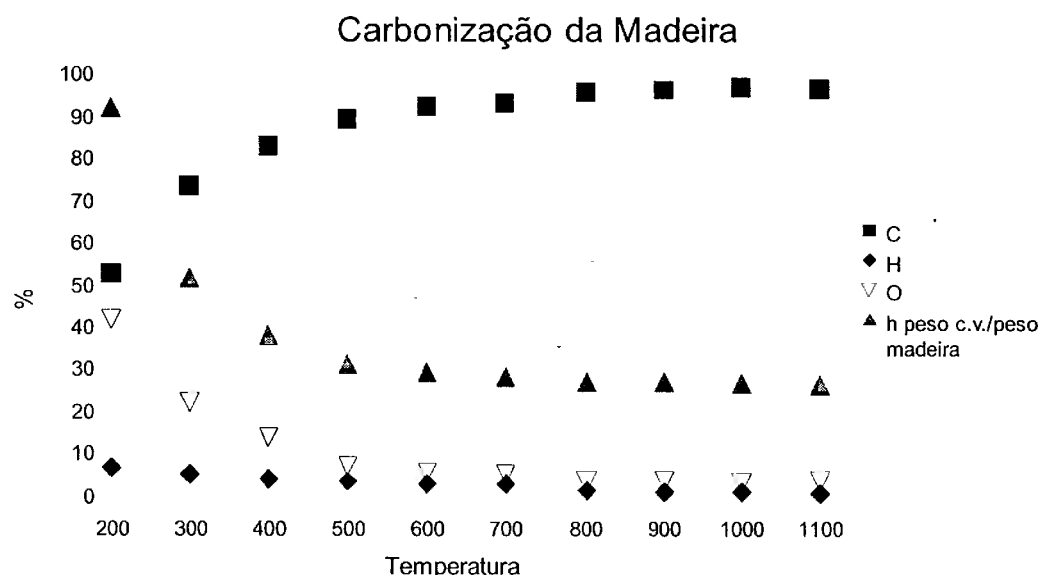


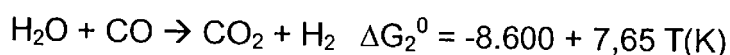
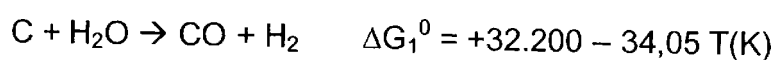
Gráfico 1 : Variação dos teores na composição química do c.v. ao longo do Carvoejamento ^[12]

Pelo gráfico fica mais fácil observar o comportamento dos teores e do rendimento. Primeiro, observaremos o comportamento do teor de carbono. É evidente que a taxa de crescimento desse teor é mais alta no início da curva, o que mostra que a maior

agregação de carbono é realizada em baixas temperaturas, de 300 °C a 400 °C. Após 700 °C, o teor se mantém, mais ou menos, estável, com pouca variação. A principal conclusão que podemos inferir desse comportamento é que não é economicamente interessante continuar o processo em temperaturas muito altas, pois, apesar do acréscimo no teor de carbono, o rendimento cai bruscamente e o gasto energético é muito alto. Se observarmos o rendimento, veremos que ele cai bastante em temperaturas onde o carbono aumenta e, assim como o teor de carbono, mantém constante em temperaturas altas. O cálculo do rendimento é feito da seguinte forma: é a razão entre o peso de carvão vegetal ao final do carvoejamento e o peso da madeira, seca (sem umidade). Se o rendimento cai, na verdade o peso do c.v. produzido está caindo, já que o peso da madeira é constante, logo, ganha-se na quantidade de teor de carbono, mas perde-se em massa produzida. Para que a produção seja viável, deve-se achar um ponto intermediário.

O comportamento do teor de hidrogênio e de oxigênio no carvão vegetal é similar e ambos são opostos ao do carbono. O carvão vegetal tem altas quantidades de oxigênio quando se realiza o processo em baixas temperaturas, ao redor de 200 a 300°C. Isso pode ser explicado a baixa energia fornecida ao sistema e ao pouco tempo de processo, que não possibilita a maior quebra das grandes moléculas orgânicas, o que acaba levando cadeias oxigenadas para o resíduo sólido, o c.v.. A medida que a temperatura aumenta, as cadeias vão se quebrando e ramificando e, tão importante quanto isso, parte do oxigênio é usado para a combustão de alguns gases orgânicos liberados na pirólise; para isso acontecer, o oxigênio precisa estar em sua forma molecular, O_2 , e deve encontrar as moléculas dos outros gases – a energia de ativação já é fornecida pelo sistema, devido as altas temperaturas. O teor de hidrogênio se comporta de maneira parecida, porém, ele não reage da mesma forma que o oxigênio, oxidando outros elementos, obviamente. Como sabemos pela tabela 5, o hidrogênio reage formando gases de hidrogênio, que, em altas temperaturas, vão imperar na atmosfera do forno.

Podem ocorrer ainda duas outras reações, que favorecem a formação de CO , CO_2 e H_2 :



Para $\Delta G_1^0 = \Delta G_2^0 = 0$, isto é, no equilíbrio termodinâmico nas condições padrão, obtemos:

$$T_1 = \frac{32.200}{34,05} = 946K = 672^\circ C \text{ e } T_2 = \frac{8.600}{7,65} = 1.124K = 851^\circ C$$

Essas reações acontecem a altas temperaturas para o processo de carvoejamento, o que justifica a grande proporção de H_2 no sistema nas etapas de dissociação de hidrocarbonetos e na fase do H_2 . Somadas ao fato de que hidrogênios livres também reagirão, formando gás, podemos assim, explicar o movimento de diminuição da quantidade de hidrogênio no carvão vegetal. O fato de que ele representa pouca quantidade em massa no carvão vegetal, isto é, no gráfico ele está em um patamar muito inferior do O e do C, é explicado pelo seu baixo peso atômico: a tabela foi construída em termos de peso, e não de quantidade de elementos químicos, como lembrança, vale ressaltar que o hidrogênio tem um peso atômico 16 vezes menor que o oxigênio e 12 vezes menor que o carbono.

Apenas para confirmar os resultados discutidos, mostramos outra tabela com temperatura e rendimento para o carvoejamento, obtida por outro experimento:

Tabela 6: Análise Química Imediata do Carvão Vegetal (valores de rendimento em %)^[9].

T(C) carbonização	Análise Química Imediata		Rendimento
	Carbono Fixo (%)	Voláteis(%)	
300	68,0	31,0	42,0
500	86,0	13,0	33,0
700	92,0	7,0	30,0

É interessante notar a variação da porcentagem de voláteis: como esperado, com um aumento da temperatura de processo, a quantidade de voláteis do carvão vegetal diminui, já que há mais energia disponível para seu desprendimento. Rendimento e teor de carbono fixo são inversos, como observado no outro experimento.

Essa análise que fizemos, observando os dados de carvoejamento para o eucalipto e seus resultados, leva em conta apenas o caráter macroscópico, isto é, a observação de resultados químicos com a variação de alguns parâmetros de processo (temperatura é o principal, já que, por exemplo, taxa de resfriamento permaneceu constante), sem atentar para os mecanismos químicos mais detalhadamente e, principalmente, sem levar em consideração a estrutura molecular da madeira. Como já mencionado, a madeira é composta, basicamente de três macromoléculas, celulose, lignina e hemicelulose. Essas moléculas não se decompõem termicamente da mesma forma, nem apresentam os mesmos mecanismos químicos. Poderíamos ter concluído isso simplesmente observando

o espectro de cada uma delas, que mostra diferenças substanciais entre suas cadeias; além disso, a estrutura delas é muito diferente, o que acarreta em maior ou menor dificuldade de degradação. Entretanto, sua espectrografia só foi feita em anos recentes, o que possibilitou um estudo mais aprofundado das reações de degradação dessas moléculas, principalmente para a indústria de papel.

O estudo da degradação dessas moléculas, em nível molecular é importante, pois se percebeu que elas são responsáveis por diferentes propriedades e teores de composição no carvão vegetal final. Um exemplo desse fato é o gráfico mostrado abaixo:

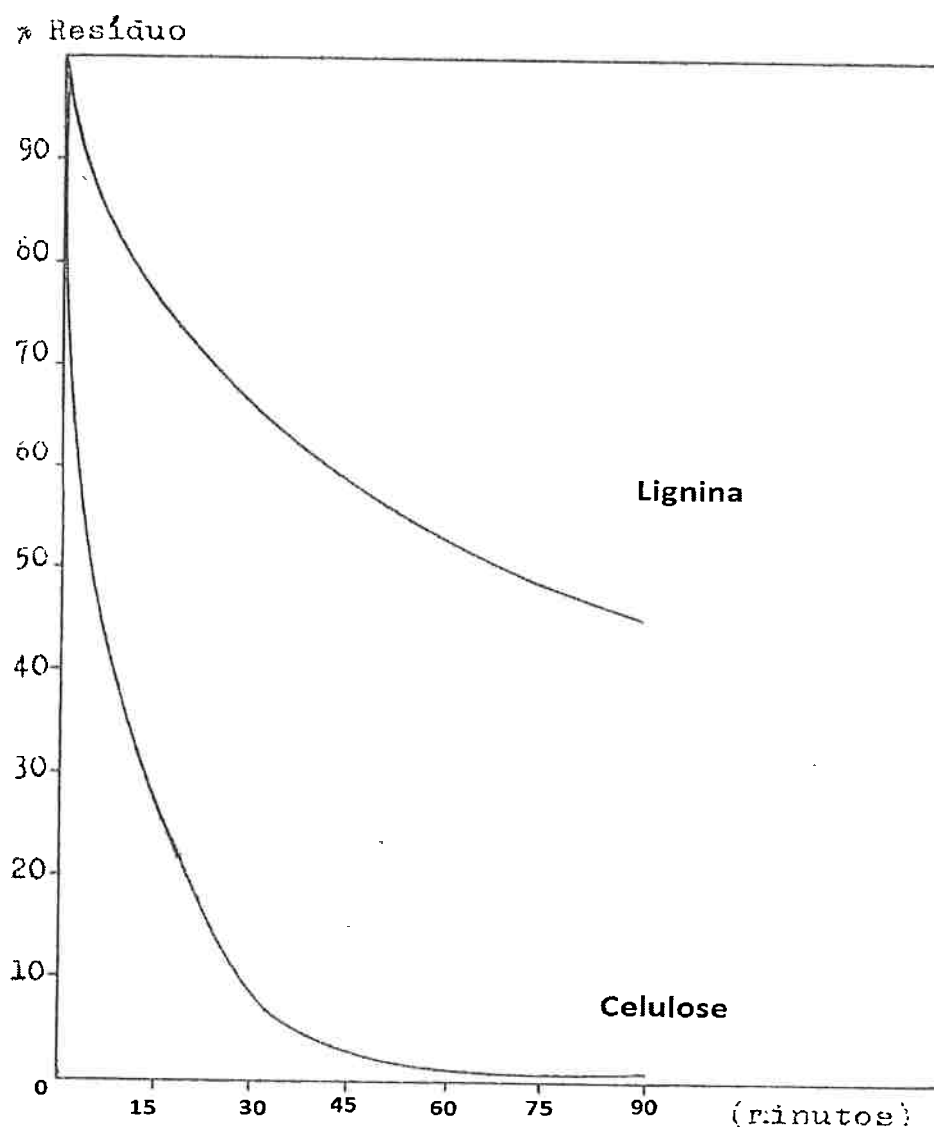


Figura 10: Gráfico do Resíduo Sólido na Decomposição de Celulose e Lignina ^[13]

O experimento de origem do gráfico acima foi feito da seguinte forma: houve um aquecimento, de 0°C até 300°C e, atingida essa temperatura, foram retiradas amostras de 15 em 15 minutos, sendo medidos os resíduos sólidos. Um dos objetivos desse estudo era comprovar a correlação entre teor de lignina da madeira e teor de carbono fixo no c.v..

Conhece-se, empiricamente, que quanto maior a quantidade de lignina na biomassa, maior é a quantidade de carbono fixo no carvão, para os mesmos parâmetros de processo. Pelo gráfico acima, podemos perceber que a lignina demora muito mais a se decompor do que a celulose, principal macromolécula orgânica; essa observação vai de encontro ao que se pensava, já que se acreditava que a celulose, por estar presente em maior quantidade, era a principal responsável pela quantidade de carbono e, ainda, pela quantidade de carvão vegetal. Porém, observando a estrutura da lignina, de acordo com a figura 6, fica evidente que isso aconteceria, já que a lignina possui mais anéis aromáticos que os outros compostos, ligações carbono-oxigênio e pontes de hidrogênio, o que a torna de mais difícil degradação. Além disso, a lignina tem uma estrutura no espaço mais complexa, com mais ramificações e mais tipos diferentes de cadeias e, somado a isso, a lignina apresenta 65% de carbono elementar, contra apenas 45% da celulose.

Pelo experimento, pode-se perceber que a celulose não exerce significativa influência no teor de carbono fixo, porque ela irá se decompor antes da grande formação do carvão vegetal: observando o gráfico anterior, de número 1, lembramos que a grande taxa de acréscimo de carbono no carvão vegetal ocorre na faixa dos 300 a 400 °C; nessa faixa, de acordo com o gráfico, depois de uma hora e meia, quase não haverá mais celulose: ela terá se transformado em compostos gasosos. A lignina, por ser mais resistente, origina mais produtos sólidos: aos noventa minutos de experimento, o resíduo da lignina é da ordem de 50% ainda. Logo, conclui-se que a correlação, maior teor de lignina, maior quantidade de carbono fixo no carvão vegetal é verdadeira.

A literatura sobre decomposição de macromoléculas, no Brasil, afirmava que a sua decomposição seguiria o seguinte caminho químico ^[9]:

- 1) Hemicelulose → Furfural → Ácido acético (decomposição rápida, na faixa de 225 °C a 325°C)
- 2) Celulose → Ácido Acético, acetona, fenóis e água
- 3) Lignina → Não se sabia o que formaria, apenas suas faixa de decomposição: 250°C a 500°C

Novos estudos chegaram a novas considerações sobre a pirólise da madeira, tratando as três moléculas separadamente. Podemos dividir a pirólise em quatro estágios principais ^[11]:

- 1) Eliminação da água de umidade que não foi totalmente eliminada na secagem da madeira. A água, na forma líquida, vaporiza e difunde pelos poros da madeira, até

atingir a atmosfera do forno.

- 2) Decomposição da Hemicelulose: como já se sabia, a hemicelulose é a primeira macromolécula a se decompor, em uma faixa de temperatura inferior aos outros componentes
- 3) Decomposição da Celulose: a celulose é a próxima, devido a sua estrutura molecular.
- 4) Decomposição da Lignina: finalmente, a lignina se decompõe, dando origem a produtos gasosos e resíduos sólidos.

Essas moléculas se decompõem, produzindo gases: H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , H_2O , entre outros e componentes orgânicos maiores, mais complexos e de difícil identificação. Como sabemos, a madeira ainda é constituída de cinzas, material volátil e óleos. Essas substâncias se apresentam em pequena quantidade, se comparadas as três constituintes principais, portanto, para construir o modelo inicial, ignorá-las-emos.

É importante ressaltar que este estudo leva em consideração as três moléculas separadamente, o que significa que as condições não são exatamente iguais a do eucalipto (ou de qualquer biomassa): no eucalipto, essas moléculas estão juntas, emaranhadas e presas através de algumas ligações químicas e forças moleculares. Elas dão unidade a madeira, de forma mais complexa do que se considerarmos elas separadas. Além disso, existem os óleos, as cinzas e alguns voláteis que estão presente entre essas moléculas e que também ajudam a formar a unidade da estrutura da madeira. Não podemos nos esquecer que iremos desconsiderar todas essas interações, e toda a energia necessária para quebrá-las. Entretanto, esse modelo é de grande valia, já que a maior parte da estrutura da madeira está contida em uma dessas moléculas e a maior parte da energia necessária para o carvoejamento vem da decomposição de cada uma delas. Precisamos considerar, para entender todo o processo, os resultados da primeira parte, sem a divisão do estudo nas macromoléculas e dessa segunda parte, para podermos definir alguns mecanismos químicos e propor algumas reações.

4.4 Comportamento das Macromoléculas Orgânicas

Consideraremos três amostras dos polímeros orgânicos em questão, com apenas uma exceção, no lugar da hemicelulose, consideraremos, para efeito de estudo, a xilana, que é um tipo específico de hemicelulose e que pode, perfeitamente, modelar todo o comportamento dessa molécula. Amostras desses compostos foram aquecidas até $900^{\circ}C$,

a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e, atingida a temperatura, permaneceram por mais três minutos nesse patamar. A atmosfera do experimento era de N_2 , gás inerte, e foi medida a variação de massa ao longo do aquecimento:

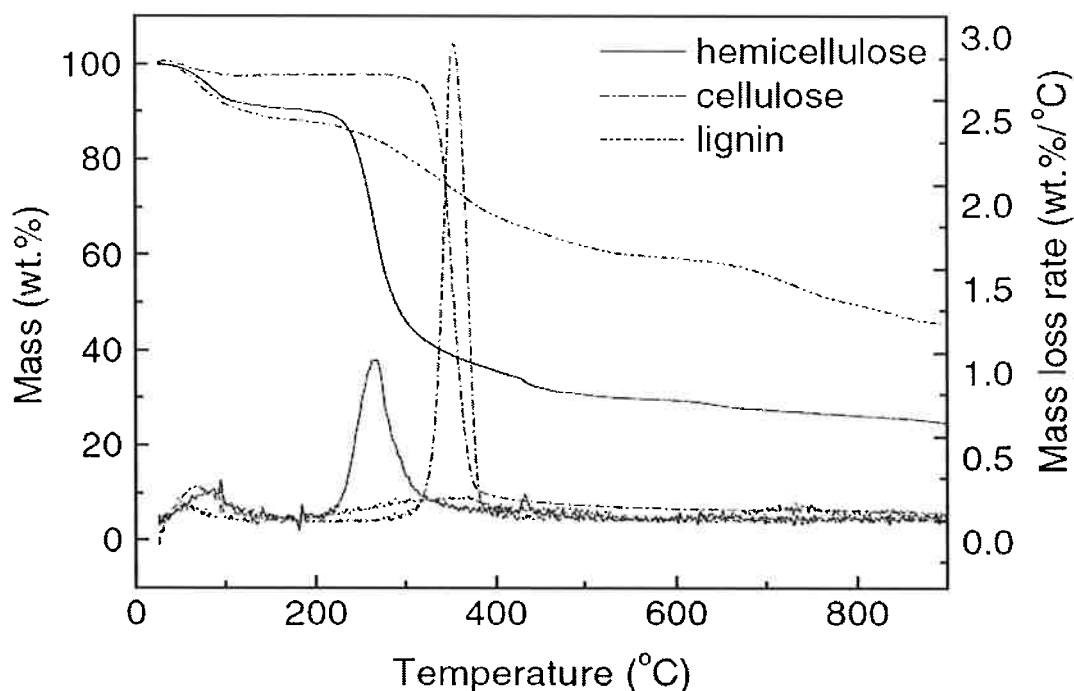


Figura 11: Gráfico de perda de Massa para as 3 macromoléculas da madeira ^[11]

Podemos perceber grandes diferenças na pirólise dos três componentes. A hemicelulose começa sua decomposição cedo, em uma faixa de temperatura de 220°C a 315°C e chega a taxa máxima de perda de massa em, aproximadamente 268°C . Ao final do experimento, na temperatura de 900°C , ainda tinha 20% de resíduo sólido. A celulose começa sua degradação logo depois, na faixa de 315°C a 400°C , com taxa máxima de perda de massa em 355°C , aproximadamente. Aos 400°C , praticamente toda a celulose havia se decomposto em componentes gasoso – como foi visto anteriormente – sobrando, aos 900°C , apenas 6,5% de resíduo sólido. Finalmente, a decomposição da lignina, como esperado foi a mais difícil de todas: aconteceu de forma lenta e gradual, a uma baixa taxa de perda de massa. É interessante notar, que, diferentemente das outras moléculas, em que é possível definir um início claro para a decomposição, a lignina foi se decompondo desde o início do experimento, até o fim; o resíduo sólido deixado pela lignina foi o maior, da ordem de 45%.

As diferenças observadas se devem, sobretudo, pela diferença de composição química: a hemicelulose, por exemplo, é composta de vários sacarídeos, como a glicose e a galactose, é uma estrutura amorfa muito ramificada, o que facilita a degradação; a celulose já não é tão ramificada, e é consideravelmente maior do que a hemicelulose, apresentando uma relativa ordem estrutural, o que dificulta mais sua degradação e

aumenta sua estabilidade térmica; a lignina, como mencionado, é cheia de anéis aromáticos, muitos tipos diferentes de ligações químicas (o que talvez explique o fato da degradação durar toda a faixa de temperatura) e muitas ligações químicas fortes (C-O, C-H, C=C).

A partir dos resultados do experimento, percebemos que é a lignina que dá origem a maior parte do carvão vegetal. Devemos esclarecer algumas coisas, porém: o experimento foi feito separadamente, com a constante liberação de gases, sem nenhuma condensação. Além disso, não houve a plena possibilidade da recuperação, por parte do carvão vegetal, de parte do carbono dos compostos orgânicos, já que eles ficavam pouco tempo em contato com o resíduo. Lembremos ainda, que o comportamento da madeira é um pouco diverso do comportamento dos três elementos analisados separadamente e unidos sob o ponto de vista teórico, como já mencionado.

Para comparar o experimento acima com o comportamento do eucalipto, podemos calcular quanto seria o resíduo teórico da sua pirólise, a partir dos resíduos resultantes. Na tabela abaixo mostramos os valores de resíduo sólido, a porcentagem de cada macromolécula no eucalipto e o valor do que seria o resíduo total (para várias temperaturas):

Tabela 7: Resíduo Sólido dos Três Componentes da Madeira (cálculo feito a partir de média ponderada) ^[11].

Macromolécula	Porcentagem no Eucalipto	Resíduo Sólido						
		300	400	500	600	700	800	900
Celulose	50,0	98,0	11,0	9,0	8,0	7,0	6,0	6,5
Hemicelulose	23,0	46,0	36,0	30,0	29,0	28,0	27,0	20,0
Lignina	27,0	80,0	68,0	61,0	59,0	55,0	50,0	45,0
Eucalipto	100,0	81,2	32,1	27,9	26,6	24,8	22,7	20,0

A última linha contém o que seria o resíduo sólido do eucalipto, se realizada a mesma experiência. Nota-se uma diminuição da quantidade de resíduo. Podemos confrontar esses dados que foram calculados com um experimento realizado sob as mesmas condições, porém com variação de taxa de aquecimento e pressão. Lembramos que os experimentos anteriores foram feitos a pressão de 1 atm (101.300 Pa):

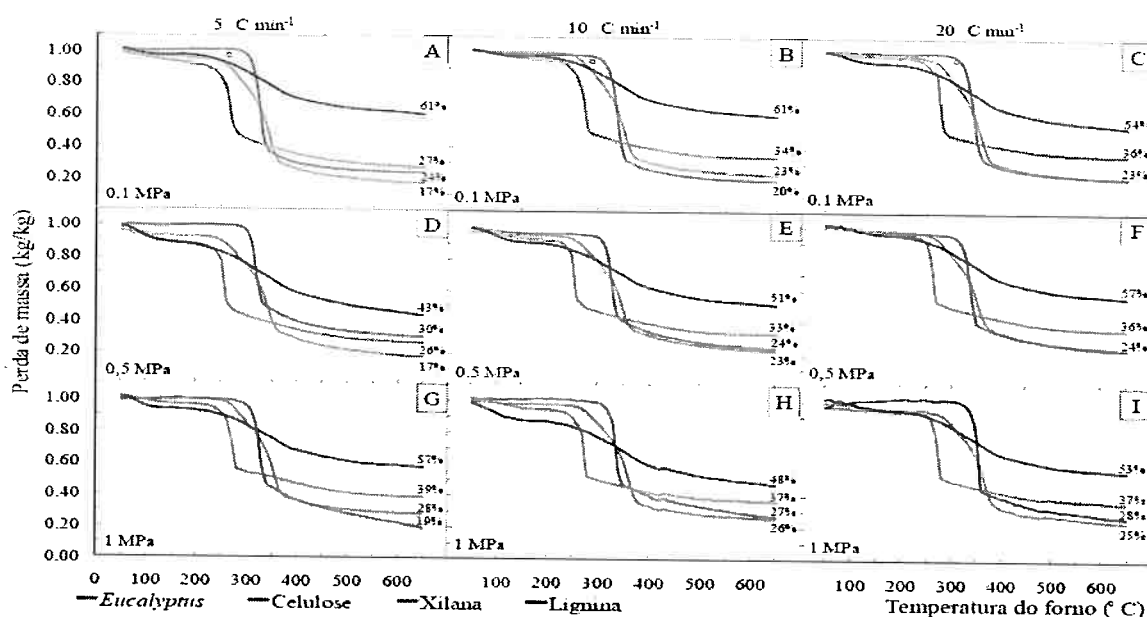


Figura 12: Perda de Massa do eucalipto para várias pressões e taxas de aquecimento ^[15]

Comparando com o experimento B, que corresponde a aproximadamente 1 atm e tem a mesma taxa de aquecimento dos experimentos anteriores, e olhando para a curva do eucalipto, averiguamos que seu comportamento é muito parecido com o comportamento conjunto das três moléculas estudadas separadamente. Isso significa que é possível estudar a pirólise do eucalipto considerando as suas três macromoléculas separadamente e estender o resultado para a estrutura total. Abaixo segue a curva da pirólise do eucalipto construída com dados da tabela 7:

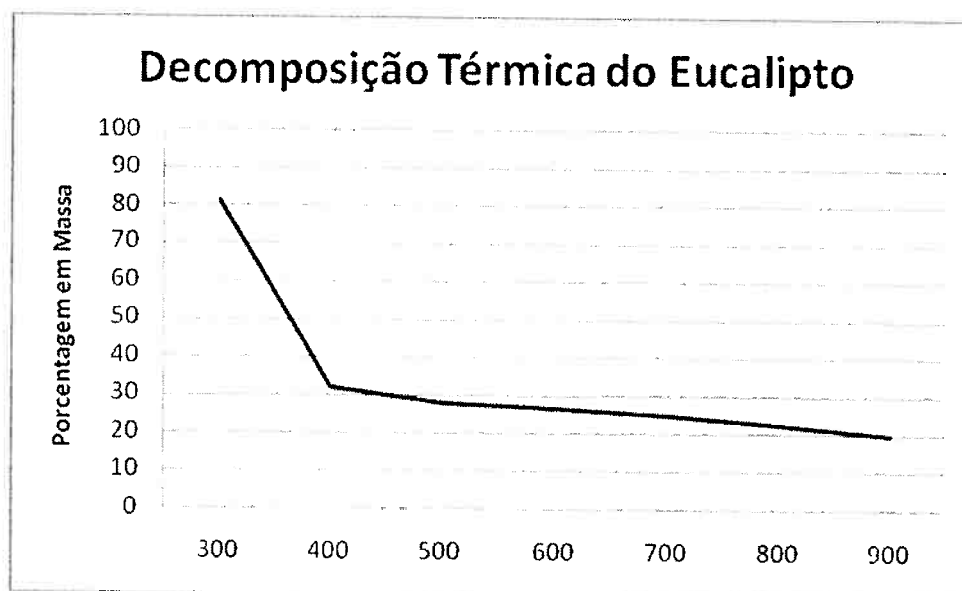


Gráfico 2: Decomposição Térmica do Eucalipto seco

Nota-se que a variação da pressão tem pouco efeito no resultado final da perda de massa na pirólise: do experimento B para o H, em que houve um acréscimo de 10 vezes na pressão do sistema, houve uma variação de apenas 3% no resíduo sólido do eucalipto, porém de 13% nos valores de decomposição da lignina (de 61% para 48%). Ela foi a

molécula mais afetada pela variação da pressão, que perdeu mais massa com o aumento, foram 13% a mais de perda, em uma pressão maior. Devemos fazer uma observação importante: o aumento da pressão, de acordo com a lei de equilíbrio de Le Chatelier, favorece o sentido da reação contrário a formação de gás. Ao primeiro momento, o fato experimental observado contradiz essa lei, já que a perda de massa (isto é, massa sólida se transformando em gasosa) foi maior a uma pressão também maior, porém, podemos pensar que ocorrem reações mais complexas do que as imaginadas, em que mais de um reagente gasoso está envolvido. De qualquer jeito, fica uma ressalva quanto ao entendimento da parte experimental. Como perdemos mais massa ao aumentar a pressão e a lignina é a principal responsável pela formação do carbono fixo no carvão vegetal, concluímos que não é interessante aumentá-la. Outra observação interessante é sobre a hemicelulose (xilana), para uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, em baixa pressão (0,1 MPa e 0,5MPa), a perda de massa foi consideravelmente maior do que para 10 °C/min e 20 °C/min.

4.5 Gases não condensáveis

O próximo passo para análise da pirólise é o estudo dos gases liberados. Sabe-se que esse tipo de reação, envolvendo a quebra de moléculas orgânicas, produz muitos tipos de compostos de diferentes formulações químicas. Esses produtos variam consideravelmente de acordo com parâmetros de processo, como temperatura, taxa de aquecimento, pressão do sistema e etc; por isso, fica difícil estabelecer um rol com os compostos orgânicos formados pela pirólise da madeira (como já foi mencionado), bem como prever quanto de gás será liberado.

Para estudar a liberação de gases no processo, devemos antes estabelecer quais gases são os mais importantes, já que é impossível analisar a liberação de todos os tipos de gases. Para isso, olhemos um espectro de produtos gasosos da hemicelulose (na forma de xilana), tirado entre 150 °C a 900 °C a cada 5 segundos:

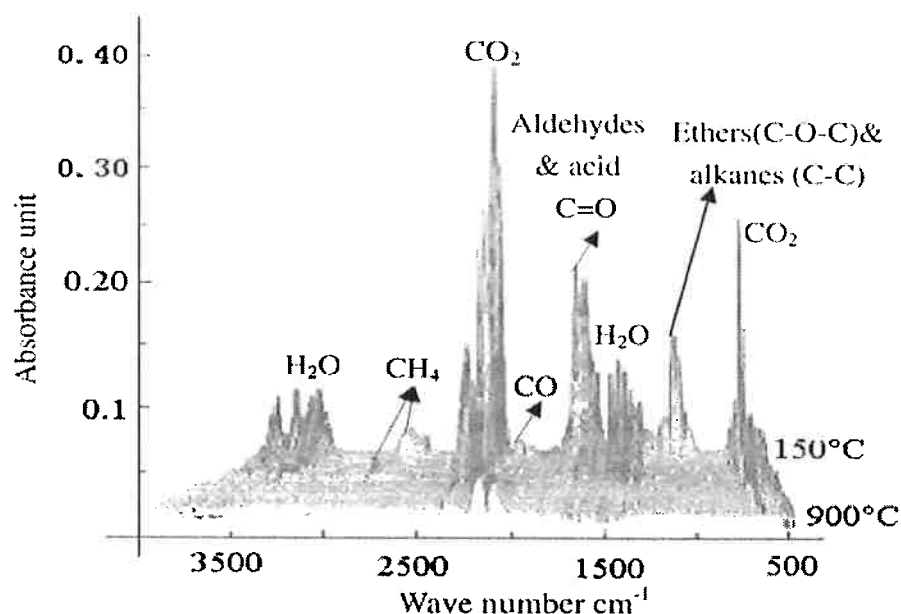


Figura 13: Espectro dos Produtos Gasosos da Hemicelulose ^[11]

Pela figura acima, podemos observar que os principais gases da pirólise da hemicelulose são: CO_2 , CH_4 , CO , H_2O , além de alguns orgânicos, como ácidos e aldeídos ($\text{C}=\text{O}$), alcanos ($\text{C}-\text{C}$) e éter ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). A liberação de gases ocorre, principalmente em baixas temperaturas (200 °C a 400 °C, eixo z do gráfico, isto é, profundidade), como observado pelas experiências de perda de massa, exceto por alguma quantidade de CO e CO_2 . Essa liberação tardia de CO e CO_2 se deve a combustão dos gases da atmosfera – em altas temperaturas há energia suficiente para isso e a atmosfera está cheia de gases – e a quebra de radicais orgânicos do tipo $\text{C}=\text{O}$ e COOH .

A partir dessa espectrografia, os principais gases foram estabelecidos e foi possível construir espectrografias mais específicas, analisando apenas esses gases. A espectrografia anterior foi feita a partir da pirólise da hemicelulose, e, mesmo assim, considerou-se que os gases liberados por essa molécula eram os principais gases liberados pela pirólise de qualquer biomassa. Explica-se isso da seguinte forma: as macromoléculas orgânicas, apesar de muito diferentes entre si, em termos estruturais e de tipos de ligação (quantidade de tipos de ligação), são formadas pelos mesmos elementos químicos, C, O e H. Esses elementos seguem as mesmas regras de configuração em todos os compostos orgânicos, regidos pelas leis das ligações covalentes (exemplo: o carbono sempre faz 4 ligações, sendo que podem ser 4 simples, uma dupla e duas simples, duas duplas ou uma tripla). Quando decompomos essas moléculas, quebramos as ligações mais fáceis de serem desfeitas, isto é, a natureza segue o princípio termodinâmico de minimizar a energia livre do sistema e, apesar de formarem compostos complexos e diversos, formam primeiro compostos mais simples que requerem menos energia para serem formados e vaporizados. Em outras palavras,

mesmo uma macromolécula gigantesca como a celulose se decomporá primeiro e principalmente, em pequenas moléculas gasosas que gastam menos energia para serem liberadas, para depois quebrar ligações mais complexas e vaporizar moléculas gasosas maiores. Isso acarreta em uma maior liberação de gases simples, como CO , CO_2 e CH_4 . Abaixo são apresentadas as espectrografias independentes:

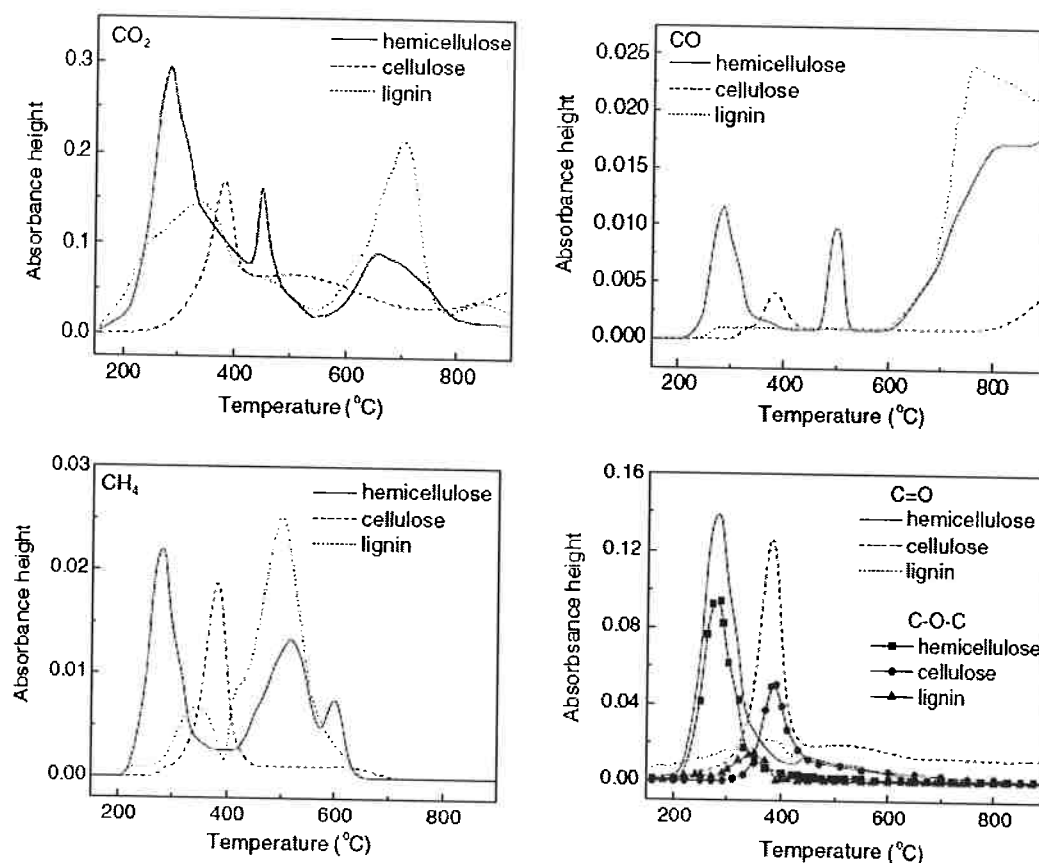


Figura 14: Gases Liberados pela Pirólise das 3 moléculas da madeira ^[11]

A espectrografia do CO_2 nos mostra que esse gás foi formado, principalmente, a partir da quebra e da reforma de grupos $\text{C}=\text{O}$ e COOH , como propuséramos. Evidentemente, essa era a única explicação possível para a formação desse composto, já que a atmosfera do sistema é muito pobre em O_2 . Os picos de liberação do CO_2 , na pirólise da hemicelulose estão, aproximadamente, nas seguintes temperaturas: 280 °C, 451 °C e 658 °C. O primeiro pico, e maior, é atribuído a quebra das ligações $\text{C}-\text{C}$ e $\text{C}-\text{O}$, conectadas ao ramo principal da molécula. Lembremos que a hemicelulose é a primeira das macromoléculas a começar a se decompor, este pico evidencia a alta reatividade dessa molécula em baixas temperaturas. A lignina tem seu primeiro pico de liberação de CO_2 aos 340 °C, um pico pequeno, que é seguido, aos 700 °C de um pico muito maior. Já a celulose apresenta apenas um pequeno pico de liberação de CO_2 , quase aos 400 °C, um pouco depois das outras duas moléculas. Essa diferença ainda não é totalmente entendida, mas é interessante lembrar do gráfico 2, de perda de massa: perto dos 400 °C,

começando mais especificamente aos 300°C e terminando ao redor de 400°C, a celulose tem uma perda de massa acentuada, reduzindo seu resíduo sólido de 90% até 15%, em um intervalo de não mais do que 100°C. Esse pico de liberação de CO₂ corresponde a essa redução acentuada de massa, o que mostra que a celulose tem poucos grupos C=O, e COOH, se comparada as outras moléculas (isso pode ser observado no gráfico de caracterização das três macromoléculas). Conclui-se que a liberação de CO₂ se deve a hemicelulose, em temperaturas abaixo de 500°C e a lignina em temperaturas acima de 500°C. Pensando em uma pirólise que chega até 600°C, no máximo, podemos considerar que é praticamente só a hemicelulose que vai contribuir com a formação de CO₂ e que espécies de eucalipto que apresentam maior quantidade dessa molécula têm maior potencial para a liberação desse gás.

A liberação de CO é originária de grupos C-O-C e C=O. É interessante pensar um pouco nas duas moléculas gasosas em questão: o CO₂ é composto de um elemento carbono e dois oxigênios, ligados por duas ligações saturadas, O=C=O. Já o CO é formado por uma ligação tripla entre C e O. Para formarmos CO₂ a partir de C=O, devemos acrescentar uma ligação saturada a ligação já existente do radical orgânico, quebrando a ligação antiga do carbono com outro carbono (O=C=O); para formarmos CO, devemos quebrar a antiga ligação e formar uma ligação tripla entre C e O, ao invés da dupla que existe. Se partirmos de COOH, ou seja, dos ácidos orgânicos, formarmos CO₂ quebrando a ligação C-C e utilizando a ligação dupla C=O. Seria muito difícil, por exemplo, formarmos CO₂ a partir de C-O-C, pois teríamos que criar duas ligações duplas, o que necessita de mais energia do que, simplesmente, criar uma tripla. Entendendo essa lógica, podemos perceber porque o CO é formado pela quebra de compostos C-O-C e C=O. Atentando ao espectro do CO, nota-se que os picos de liberação desse gás, para a hemicelulose estão nas temperaturas de 280°C e 500°C, comportamento similar ao CO₂; acima de 600°C, ocorre uma grande liberação de CO. Podemos então, com o conhecimento do que discutimos, pensar em que moléculas estão formando o CO nas diferentes temperaturas. Como, antes de 600°C, o CO comporta-se da mesma forma que o CO₂, inclusive com picos em temperaturas parecidas, conclui-se que o composto que o está originando é do tipo C=O (carboxila), que é o radical orgânico que pode originar os dois gases. Depois de 600°C, quem da origem ao CO é a carbonila (C-O-C), que apresenta degradação térmica mais difícil que a carboxila. Voltando para o CO₂, a carboxila é degradada, como já concluído, em baixas temperaturas, e os últimos picos de liberação se devem a COOH. Concluimos assim, que a lignina apresenta maior quantidade de COOH que a hemicelulose. A celulose teve um pequeno pico de liberação

de CO, aos 380 °C, mas a grande responsável pela liberação desse gás foi a lignina, que não liberou muito em temperaturas inferiores a 600°C, mas que teve um grande pico na faixa dos 760°C, atribuído, basicamente, a decomposição do resíduo sólido de alcatrão.

A liberação de CH₄, o metano, aconteceu em baixas temperaturas, principalmente. Não há consenso sobre quem foi o responsável pela sua formação. Uma hipótese aceitável é que o grupo O-CH₃ foi quebrado e ganhou um H. Hemicelulose, celulose e lignina, todas contribuíram para a formação de CH₄, em temperaturas baixas, médias e altas, respectivamente. A hemicelulose teve dois picos de formação, aos 280°C e 520°C, entretanto a lignina mostrou um pico maior, devido ao seu grande teor de grupos O-CH₃ na estrutura de sua molécula.

Por fim, analisemos a liberação de gases orgânicos. Os gases estudados foram os com grupos químicos C=O e C-O-C. A sua formação foi diferente das formações dos outros gases: ocorreu em temperaturas baixas, abaixo de 400°C para a hemicelulose e abaixo de 450°C para a celulose e a liberação desses gases pela lignina foi quase nula, desprezível. A natureza da estrutura da lignina, bem como a quantidade de anéis aromáticos e de ramificações pode explicar a pouca liberação desses gases, mas o fenômeno de sua pirólise ainda não é bem entendido. A macromolécula é mais resistente do que as outras na degradação térmica e, possivelmente, forma compostos orgânicos complexos e difíceis de serem degradados ao longo da sua pirólise.

Há uma observação importante a ser feita: a quantidade total de gases liberados pela celulose foi menor do que a quantidade liberada pela hemicelulose e, pelo experimento da perda de massa, vimos que o resíduo sólido da celulose é consideravelmente menor do que da hemicelulose a temperaturas altas (por exemplo, em torno de 900°C, o resíduo da celulose era de 6,5%, enquanto da hemicelulose 20%). Portanto há uma incongruência nos dados levantados. Duas hipóteses explicam essa contradição: existem alguns gases, como o H₂, que, como visto no começo do trabalho, tem grande presença na pirólise da madeira em altas temperaturas, não pode ser detectado e com toda certeza, estava sendo liberado; outro composto importante é o vapor d água, H₂O, que também foi liberado, em grande quantidade no caso da celulose – já que ela é rica em grupo -OH – e que também não foi detectado.

A elucidação dos detalhes dos mecanismos químicos de processo não é o escopo deste trabalho, porém é necessário que se entenda algum aspectos do processo para poder melhorar a eficiência e construir balanços de massa e térmico condizentes. Para isso, estudaremos agora um experimento de liberação dos gases em um ambiente fechado, onde foi possível medir as quantidades formadas. Esse experimento dará origem

a um dos balanços de massa criados para o processo do carvoejamento.

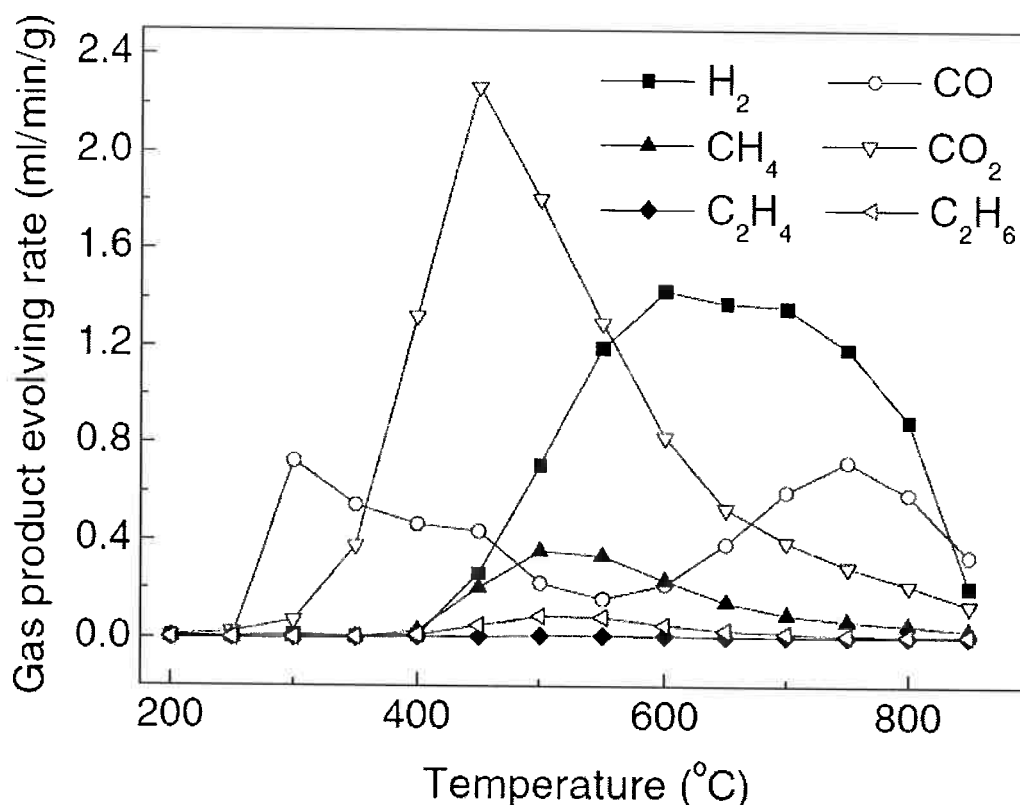


Figura 15: liberação de gases na pirólise da hemicelulose ^[11]

Acima está apresentada a liberação de gases da pirólise da hemicelulose, com a detecção dos seguintes gases: H₂, CO, CH₄, CO₂, C₂H₄ e C₂H₆. Ela foi medida da seguinte forma: os gases foram esfriados, condensados e capturados em pequenos cubos de gelo. Depois, essas amostras foram medidas. Nota-se, de antemão, que a faixa de temperatura da formação dos compostos é maior do que no experimento realizado anteriormente; deve-se a isso, algumas características específicas deste experimento, como, por exemplo, o tamanho das amostras que foi maior que o anterior. Apesar dessas diferenças, é útil usar esses dados, porque nos mostram com maior precisão a quantidade de gases liberados. Além disso, para o posterior balanço de massa, essa sutil diferença não vai ser de grande problema, consideraremos apenas que a temperatura em estudo pode ser um pouco menor na realidade.

A seguir, seguem os perfis das outras duas macromoléculas:

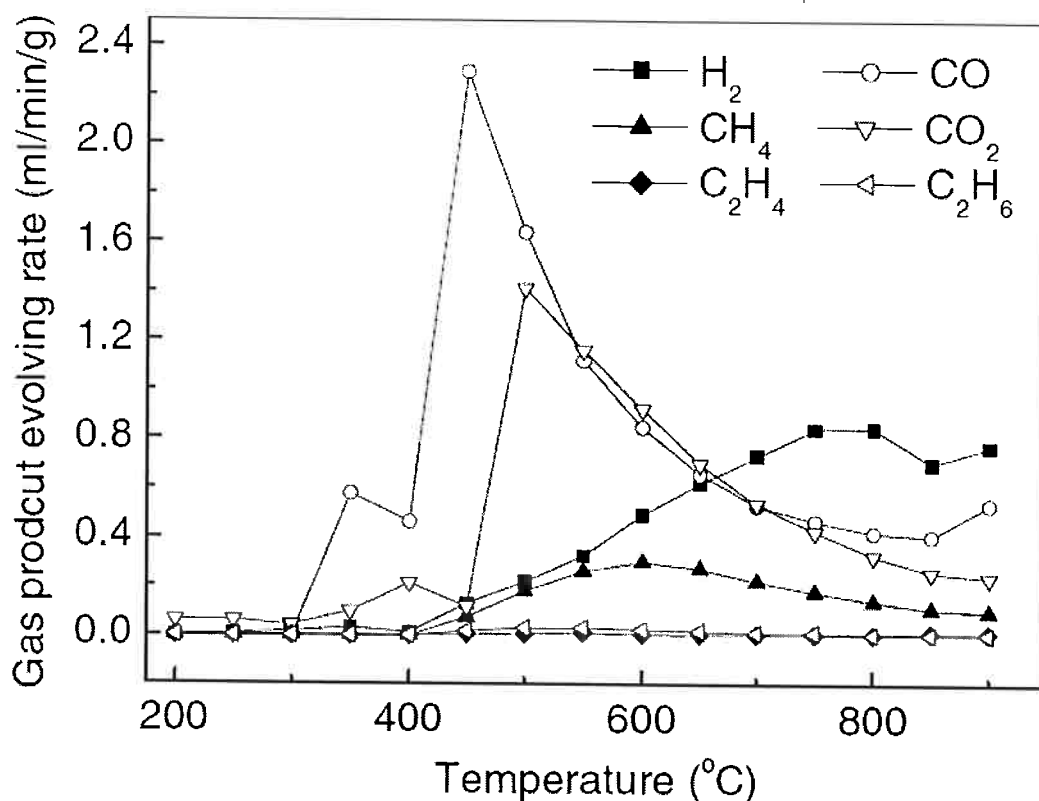


Figura 16: liberação de gases na pirólise da celulose ^[11]

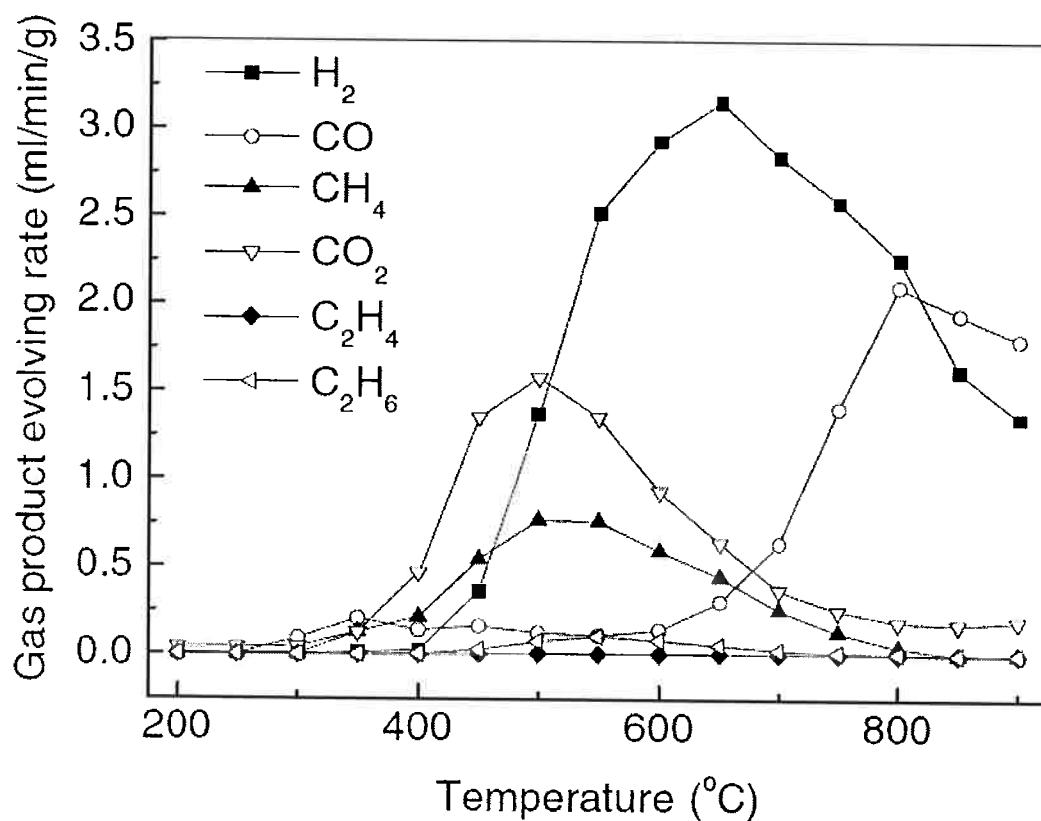


Figura 17: liberação de gases na pirólise da lignina ^[11]

Comparando as três figuras, podemos observar que o H_2 foi liberado, basicamente, em altas temperaturas (maiores que $400^{\circ}C$) e que a formação de H_2 aumenta

consideravelmente com o aumento da temperatura. Essa observação já fora feita, mas quando consideramos a pirólise da madeira como um todo. Voltando aquela tabela, era descrito que a quantidade de H_2 da atmosfera crescia muito com o aumento da temperatura, chegando a 81% na faixa de 700 a 900 °C, a chamada Fase do H_2 . Para a hemicelulose e para a lignina, a liberação de H_2 foi extremamente significativa aos 600°C, em que atingiu também sua taxa máxima de formação. Essa temperatura está em uma faixa um pouco anterior a Fase do H_2 , porém, vale lembrar que a madeira é constituída de 50%, aproximadamente, de celulose, logo, quando ela libera H_2 em grandes quantidades, a atmosfera do forno fica rica nesse gás.

O CO_2 foi liberado na faixa de 400°C a 600°C, para as três moléculas. Esse dado também está de acordo com a tabela 4, porém, pela tabela, percebe-se uma alta concentração de CO_2 no início do processo, na faixa de 150°C a 200°C, que não foi percebida neste experimento. Isto porque o experimento foi realizado a partir de 200 °C, antes dessa temperatura nada foi detectado, não é possível comparar faixas de temperaturas diferentes. A liberação máxima de CO_2 se deu na faixa de 450°C a 500°C, em um patamar próximo a grande liberação de H_2 , o que faz com que a concentração de CO_2 no forno não cresça muito.

A liberação de CH_4 mostrou-se similar a de CO_2 , não em termos de quantidade liberada, mas de temperatura de formação. A taxa de liberação de metano foi muito menor que a de CO_2 , como era de se esperar e teve sua máxima liberação na faixa 500°C a 600°C. Lembrando, de novo para a pirólise do eucalipto, a medida que a temperatura aumenta, a concentração de gases orgânicos, os hidrocarbonetos no caso, aumenta consideravelmente. Explica-se isso pensando que a medida que há mais energia para a quebra das macromoléculas, ocorre uma maior liberação de compostos mais complexos e que requerem mais energia, e eles se acumulam na atmosfera até que há um pico grande de liberação na faixa dos 500°C. Isso aumenta a concentração desses gases. Vale, entretanto, salientar que a medição de gases orgânicos é difícil, pela sua natureza, e que não podemos considerar esses valores como totalmente confiáveis.

Destaca-se o fato de que a liberação de C_2H_6 e C_2H_4 foi pequena. Cabe aí uma crítica ao experimento, esses gases foram supostos importantes no processo de pirólise das três grande moléculas, mas não havia nenhuma evidência empírica ou teórica que demonstrasse que eles seriam mais importantes do que outros, ou, ainda, que seriam liberados a ponto de tornarem-se relevantes quantitativamente.

A liberação de CO foi um pouco diferente nas três macromoléculas observadas. Para a hemicelulose, por exemplo, o CO teve dois picos distintos: a 300°C e a 750°C,

enquanto que para a celulose um único pico em 450°C. Para a lignina, a formação de CO iniciou-se aos 600°C e foi aumentando à medida que a temperatura subia, atingindo valor máximo em 800°C.

Integrando as três curvas, na faixa de temperatura do experimento, podemos calcular a liberação total dos gases em termos de miligramas de biomassa. Aqui esses valores aparecem integrados de 200°C a 900°C, mas, mais para frente, integraremos para diferentes intervalos, para construirmos um balanço de massa baseado nesses experimentos:

Yield of gas product from three components pyrolysis

Sample	Gas product yield (milli mol/g-biomass ar.) ^a					
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
Hemicellulose	8.75	5.37	1.57	9.72	0.05	0.37
Cellulose	5.48	9.91	1.84	6.58	0.08	0.17
Lignin	20.84	8.46	3.98	7.81	0.03	0.42

^a ar. as received basis.

Figura 18: Quantidade total de gases liberados, no intervalo de 100°C a 900°C [11]

Pela tabela, percebemos que a lignina liberou a maior quantidade de H₂, quase quatro vezes mais do que a celulose e pouco mais de duas vezes mais a de hemicelulose. Da mesma forma, ela liberou maior quantidade de CH₄ e de C₂H₆. A hemicelulose liberou mais CO₂ e a celulose mais CO. Todos esses comportamentos são explicados pela estrutura dos compostos: a lignina possui muitos anéis aromáticos, como observado, e grande quantidade de grupos O-CH₃, se comparada com as outras; a quantidade de H₂ é de origem das ligações C=O, C-H, dos anéis aromáticos (lembramos que ela tem uma estrutura extremamente ramificada e complexa, com muitas dessas ligações); o CH₄ se deve, sobretudo, a quebra da metóxila. A celulose obteve grande liberação de CO, principalmente, pela presença de carbonila na sua cadeia. Por fim, a hemicelulose liberou alto CO₂ pela grande quantidade de carboxila presente em sua molécula.

Passemos agora para a análise energética do processo. Como já mencionado, a pirólise é um processo químico sem a presença de oxigênio, extremamente complexo do ponto de vista das reações envolvidas e dos mecanismos. Cada variação nos parâmetros do sistema pode provocar a produção de compostos diversos, a maior ou menor liberação de gases e um gasto energético diferente. Além disso, é impossível contabilizar as

inúmeras reações que estão acontecendo e calcular sua entalpia, para depois, como se faria em um balanço térmico convencional, aquecer os produtos até a temperatura de saída. O que se estudará aqui é a energia absorvida ou liberada durante toda a pirólise, considerando a madeira (no caso o eucalipto) primeiro e depois a pirólise das três moléculas separadamente.

4.6 Alcatrão

Outro produto da pirólise do eucalipto é o alcatrão. Ele é um líquido composto por inúmeras de substâncias orgânicas, muito complexo e de difícil caracterização química. Por esse motivo, ele é um obstáculo para os cálculos de balanço de massa e balanço térmico. De acordo com a tabela abaixo, o alcatrão é proveniente, principalmente, da celulose:

Yields of water-soluble and water-insoluble tars.

	Water-soluble tar [wt%]	Water-insoluble tar [wt%]
Cellulose	49.9	0.23
Xylan	0.84	1.47
Lignin	0.36	0.12

Figura 19: Formadores do alcatrão ^[16]

Pode-se notar que 49,9% da celulose torna-se alcatrão solúvel. Essa observação confirma que a maior parte da celulose, não se transforma em carvão vegetal; pelas observações anteriores, constata-se ainda que a celulose, quase que em sua totalidade, decompõe-se em gases e alcatrão. A xilana, assim como a lignina, quase não produz alcatrão, o que também confirma a idéia de que elas são as moléculas que originam o carvão. No último balanço de massa, o chamado balanço de massa definitivo, foi considerada a hipótese de que parte da lignina que não se transformou em carvão vegetal e gases, transforma-se em alcatrão. Para as contas do balanço foi necessário fazer essa hipótese, mas, na realidade, a quantidade de alcatrão que se forma com origem na lignina é menor do que a porcentagem indicada.

4.7 Análise Térmica

A figura abaixo foi retirada de um grande compêndio sobre biomassa, com várias noções básicas e algumas informações úteis. No capítulo 10, mais especificamente, com o nome de: *Pirólise e Torrefação de Biomassa*, é apresentada uma análise térmica da pirólise de resíduos de madeira em atmosfera de argônio (sem a presença de oxigênio). Não podemos, obviamente, relacionar os resultados obtidos diretamente com a pirólise do eucalipto, que é a matéria-prima do carvão vegetal, porém, dada a alta similaridade de composição química, podemos encontrar várias similaridades.

334

Biomassa para energia

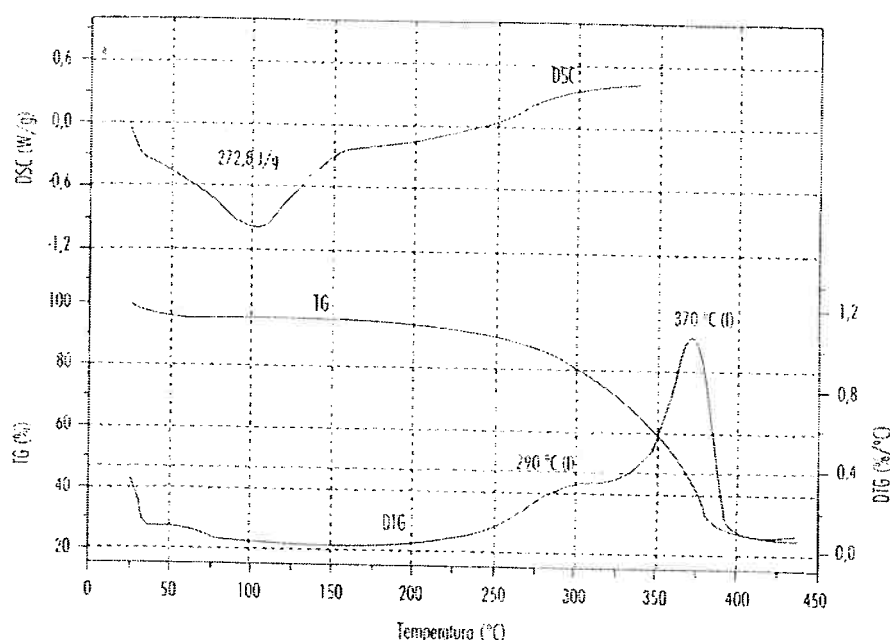


Figura 10.1 — Análise térmica da pirólise de resíduos de madeira em atmosfera de argônio

Figura 20: Análise Térmica de resíduos de Madeira em atmosfera de argônio ^[17]

Observando a figura, atentemos para a curva na parte superior, o chamado DSC. Na primeira parte da curva, podemos perceber uma etapa de processo fortemente endotérmica, em que a biomassa está absorvendo calor e, além disso, liberando o resto de umidade que não foi eliminado na secagem. Lembrando que há uma reta na figura, na parte superior, de 0,0W/g, essa é a reta que divide a absorção da liberação de energia: se a curva de processo está acima dessa reta, o sistema está liberando calor, se está abaixo o sistema está absorvendo calor (daí o sinal negativo).

Há uma caída brusca na curva até o patamar de -1,0W/g, aproximadamente. Durante essa queda, o sistema absorve a sua maior quantidade de energia, a taxas

elevadas, para atingir a energia de ativação para realizar as reações de pirólise. Lembrando que a degradação da hemicelulose começa em temperaturas relativamente baixas e que seu ápice se dá na faixa de 200°C a 400°C. É possível comparar a perda de massa com a absorção de energia pelo gráfico com as curvas apresentadas na parte inferior.

A curva se recupera e sobe até cruzar a linha dos 0,0W/g. Nesse ponto, a 250°C, aproximadamente, as reações do processo tornam-se exotérmicas. Na literatura, encontra-se a temperatura de 280°C para que o processo torne-se exotérmico: os produtores de carvão vegetal aquecem a carga com a combustão de parte do eucalipto até que o sistema consiga atingir essa temperatura; nesse ponto, não há mais oxigênio para a combustão e o sistema pode se alimentar sozinho. Na parte final da curva, o sistema tende a liberar muito calor. O gráfico acima foi feito até uma faixa de temperatura relativamente baixa, podemos lembrar que a decomposição da celulose se dá na faixa de 290°C até 400°C, aproximadamente; a curva DSC acima não compreende nem ao menos a decomposição total da celulose, mas presume-se que ela seja exotérmica, dada a tendência do gráfico.

Utilizando o gráfico anterior, ainda é possível obter a quantidade de energia necessária a fornecer ao sistema para que o processo torne-se exotérmico. Pelo gráfico, constatamos que essa temperatura está na faixa dos 230°C, aproximadamente, um valor não muito diverso da literatura. Se integrarmos a curva de 25 °C até 230°C e antes multiplicarmos a potência obtida pelo DSC pela taxa de aquecimento (10°C/min), obtermos a energia necessária, por gramas, para fornecer ao sistema:

$$\Delta H = \int_{25}^{230} Pot(t) * \frac{\Delta T}{\Delta t} dT$$

Calculando a integral, com os dados do gráfico, chegamos ao seguinte valor de ΔH :

$$\Delta H = 12,85J/g$$

Esse valor será comparado, posteriormente, com o valor teórico calculado no balanço térmico.

Para analisar melhor o comportamento térmico do eucalipto durante a pirólise, estudaremos as análises térmicas das três macromoléculas:

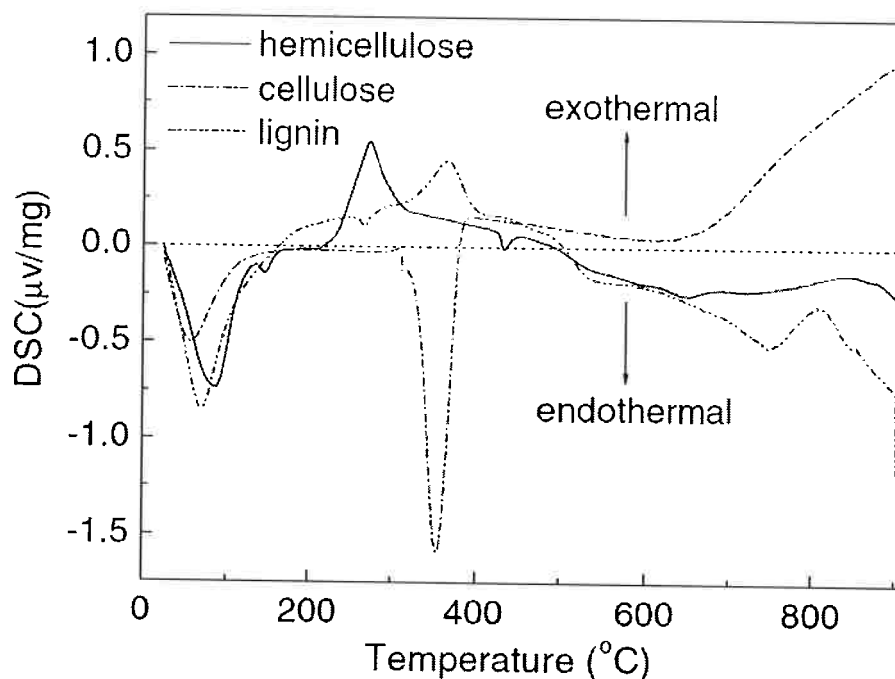


Figura 21: Curva DSC das Três componentes da Madeira ^[11]

As condições para realização do experimento acima foram as mesmas anteriores: aquecimento a uma taxa constante de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, realizado em um calorímetro, com as três principais moléculas orgânicas, obtidas comercialmente.

Analisando as curvas, verificamos que antes de 200 $^{\circ}\text{C}$, a baixas temperaturas, os três componentes mostraram um comportamento similar: as reações ocorreram todas a aproximadamente 100 $^{\circ}\text{C}$, todas endotérmicas, atribuídas, principalmente, a retirada da umidade. É interessante comentar isso, foi dito que trabalharíamos com a hipótese de que a madeira já havia sido seca, ou seja, que toda a umidade fora eliminada. Nesse experimento, os componentes foram obtidos separadamente e tinham, cada um, uma certa quantidade de umidade, apesar de estarem, teoricamente, secos.

Com o aumento da temperatura, acima de 200 $^{\circ}\text{C}$, a curva da celulose apresenta um grande pico endotérmico aos 355 $^{\circ}\text{C}$, aproximadamente. Já, a lignina e a hemicelulose não apresentaram esse comportamento. Esses dois componentes tiveram seu DSC acima da reta de 0 entre 150 $^{\circ}\text{C}$ a 500 $^{\circ}\text{C}$, apresentando dois picos a 265 $^{\circ}\text{C}$ e 375 $^{\circ}\text{C}$, 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 do eucalipto, com 50% em massa, a curva térmica do eucalipto também é endotérmica em baixas temperaturas. A diferença entre a celulose e a hemicelulose e lignina, quanto as

características térmicas, se devem aos tipos de reações que elas realizam no processo e aos mecanismos químicos presentes. Como já foi mencionado, essas diferenças estão estritamente relacionadas com o tipo de estrutura molecular e de formulação química dos três componentes.

O processo de volatilização, isto é, quando uma determinada molécula é aquecida até que possa se transformar em gás, é extremamente endotérmico, como sabemos. Devemos aquecer a molécula até seu ponto de ebulição, depois fornecer calor latente de transformação de fase e por fim aquecer o gás até a temperatura do sistema. Em contrapartida, defende-se ^[4] que o processo de produção de carvão (apenas as reações que envolvem a transformação das macromoléculas em carvão vegetal) 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.

A curva de análise térmica, DSC, correlaciona-se muito bem as curvas de perda de massa anteriormente apresentadas. Por exemplo, os mesmos picos encontrados nas curvas de perda de massa para a celulose e a hemicelulose foram encontrados na DSC, em temperaturas quase iguais. Podemos observar que, com aumento da temperatura até depois dos 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 lignina, que a baixas temperaturas tem suas reações endotérmicas e em altas temperaturas tem reações exotérmicas, a partir de 400°C; nota-se, ao fim do processo, que a medida que a temperatura aumenta, a liberação de calor da celulose aumenta fortemente, isso deve a quebra de grupos funcionais do resíduo sólido da celulose.

É importante observar que as reações envolvendo os gases liberados na degradação térmica das três moléculas não foram contabilizadas. Sabe-se que esses gases reagem entre si, ou sozinhos, com o aumento da temperatura e com a transformação das características do sistema, liberando grande quantidade de energia. No experimento que deu origem a curva DSC, houve o controle da atmosfera, com argônio (gás inerte).

Para comparar com a figura 20, anterior à analisada, calculou-se, a partir dos dados apresentados da pirólise das três macromoléculas, uma curva DSC teórica para o eucalipto. Para isso, os pontos das curvas foram plotados em um gráfico e, utilizando uma

composição típica do eucalipto: 50% de celulose, 27% de lignina e 23% de hemicelulose, calculou-se como seria o perfil térmico:

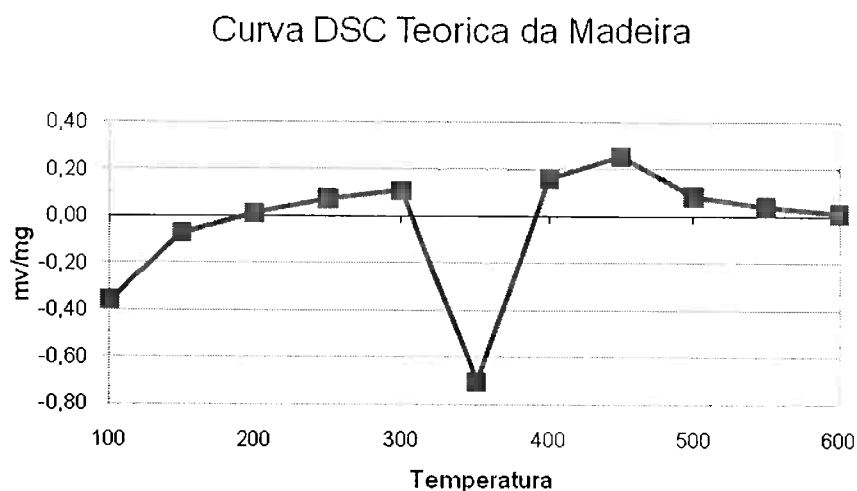


Gráfico 3: Curva DSC Teórica da Madeira (autor deste trabalho)

É preciso lembrar que estamos ignorando, como já mencionado, as interações entre as macromoléculas, que devem ser quebradas e exigem energia para tal. Além disso, poderiam ser formados outros produtos, e conseqüentemente outras reações aconteceriam, se os reagentes estivessem acoplados como no eucalipto. Apesar dessas diferenças, o perfil térmico acima é interessante para podermos pensar em algumas características da pirólise.

A primeira coisa que podemos observar é um grande pico de endotermia, chegando na faixa de $-0,7 \text{ mV/mg}$, em 350°C . Voltando para os perfis térmicos que foram feitos independentes, percebemos que esse pico se deve, exclusivamente a celulose, já que as reações dos outros componentes são exotérmicas nessa fase. Lembrando dos gráficos de liberação de gases pelos componentes da madeira (eles estavam em um patamar de temperatura um pouco maior do que na realidade), concluímos que se trata de um ponto com alto desprendimento de gases, ou seja, alta quantidade de reações de volatilização. É nessa faixa que a celulose começa a se degradar quase que totalmente.

A temperatura a partir da qual as reações do processo tornam-se exotérmicas, pelo perfil criado, se dá na faixa de 380°C , acima do que foi observado pelo gráfico, e muito acima da temperatura que encontrada na literatura. Sobre esse fato podemos comentar que a temperatura da literatura pode estar um pouco subestimada, dada a falta de controle térmico exato e as evidências experimentais de que essa temperatura é um pouco mais alta. Além disso, é óbvio que não é possível confiar fielmente nessa curva teórica criada a partir das três moléculas e que a temperatura pode ser mais baixa.

Nota-se na parte final do gráfico, em temperaturas na ordem de 600°C , que o

processo tende a voltar para a parte endotérmica. Lembramos, mais uma vez, que não levamos em conta a queima dos gases, que gera energia.

Antes de entrarmos na parte de balanço de massa e balanço térmico, mostraremos um painel resumo de todo o processo de carvoejamento, com as características apresentadas aqui, para resumir e entender melhor as conclusões feitas.

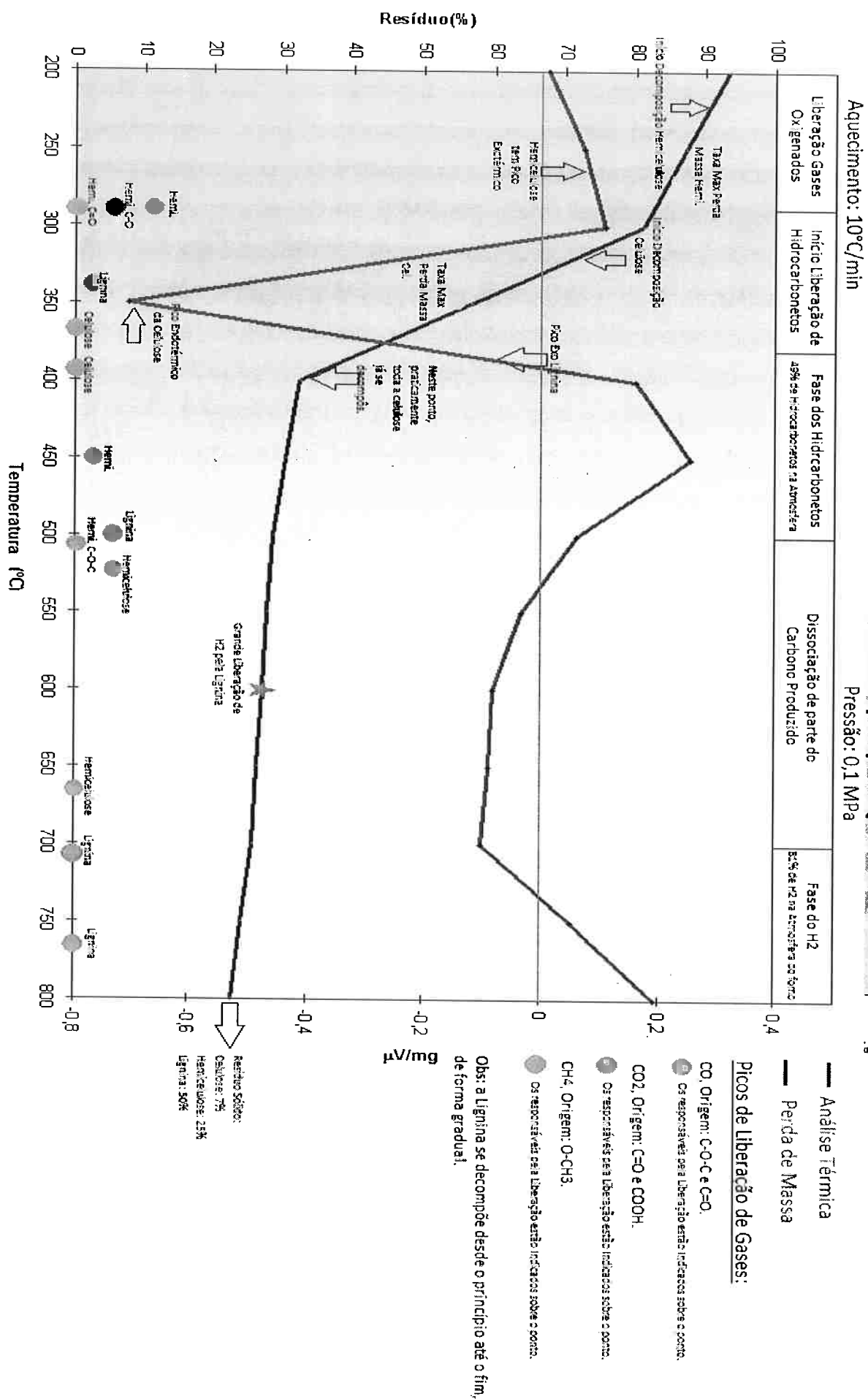


Gráfico 4 feito pelo autor do presente trabalho, utilizando os dados das diversas referências.

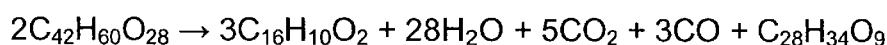
5 Balanço de Massa

Depois que o processo foi melhor explicado, assim como alguns de seus mecanismos, passaremos para o balanço de massa. Foram feitos aqui três balanços de massa, cada um levando em consideração algumas hipóteses, que serão apresentadas mais a frente.

5.1 Carbonização da Madeira

Aqui, considera-se que a madeira é uma molécula grande e única de forma: $C_{42}H_{60}O_{28}$ [2]. Calculando a proporção em massa, observamos que ela respeita a proporção empírica apresentada no início do trabalho, com: 50% de carbono, 44% de oxigênio e 6% de hidrogênio em massa. Outra hipótese adotada é de que a madeira encontra-se totalmente seca, ou seja, sem madeira de umidade e também sem cinza.

Foi criada uma reação empírica para modelar a carbonização da madeira, a partir de dados experimentais da época. Portanto, essa reação não tem grande fundamentação teórica, mas é útil para obtermos uma estimativa de quanto será produzido de carvão para uma dada quantidade de madeira. Além disso, essa reação foi criada para uma temperatura fixa (400°C), pois, como mencionado, os produtos e sua proporção podem mudar significativamente com mudanças nos parâmetros de processo. A reação é a seguinte, para 400°C:



Pela reação, observamos a formação de água, CO_2 e CO , além de carvão vegetal ($C_{16}H_{10}O_2$) e de alcatrão ($C_{28}H_{34}O_9$). A água formada é toda de constituição molecular.

Pela reação, podemos calcular quanto será formada para 100kg de madeira:

Tabela 8: Resultado do Balanço de Massa para a Carbonização da Madeira

Entrada		
Massa de Madeira	100	kg
Mols de Madeira	98,81	mols
Saída		
C.V.	148,22	mols
	34,68	kg
H ₂ O	1383,4	mols
	24,9	kg
CO ₂	247,04	mols
	10,87	kg
CO	148,22	mols
	4,15	kg
Alcatrão	49,41	mols
	18,73	kg

Pela tabela, entram 100kg de madeira seca, que correspondem a 98,81 mols e saem 34,68Kg de carvão vegetal, além dos outros produtos apresentados anteriormente. A fração em massa dos produtos é apresentada a seguir, tem-se por base a massa de madeira:

Tabela 9: Fração em Massa dos produtos da carbonização da madeira (calculada a partir da reação)

Fração em massa (%):	C.V.	37,16
	H₂O	26,68
	CO₂	11,65
	CO	4,45
	Acatrão	20,06

Nota-se que o carvão vegetal corresponde a 37,16% da massa da madeira seca inicial. Comparando esse dado com a literatura, e com alguns experimentos realizados no Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, chegamos a conclusão que é uma porcentagem verossímil. A composição do carvão vegetal produzido é a seguinte:

Tabela 10: Composição Química do carvão Vegetal pela Carbonização (calculada a partir da reação)

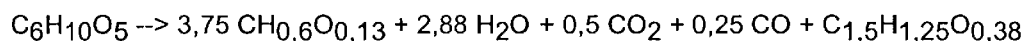
Composição do Carbono:		C₁₆H₁₀O₂
C	82,05 %	
H	4,27 %	
O	13,68 %	

Vale lembrar que a quantidade de carbono apresentada na tabela acima não é a quantidade de carbono fixo do carvão vegetal. Este carbono é todo o carbono presente no composto, que pode estar ligado a oxigênio e hidrogênio, formando os chamados voláteis.

Por fim, a perda de massa da madeira, isto é, a porcentagem que não transformou em resíduo sólido é igual a 65,32% da massa inicial.

5.2 Pirólise da Celulose

Neste modelo, considera-se que a madeira é constituída apenas de celulose, a grande molécula orgânica que representa a maior parte da percentagem em massa de qualquer biomassa, inclusive da madeira. Considera-se, ainda, que não existe umidade presente na madeira, nem cinzas ^[2]. A reação abaixo foi criada para modelar o processo:



Essa reação representa a pirólise da celulose a 400°C e pressão de 0,1MPa. O carvão vegetal é a molécula $\text{CH}_{0,6}\text{O}_{0,13}$ enquanto o alcatrão é a molécula $\text{C}_{1,5}\text{H}_{1,25}\text{O}_{0,38}$. Abaixo segue balanço, com a entrada e saída de massa:

Tabela 11: Balanço de Massa da Pirólise da Celulose

Entrada:	
Massa de madeira:	100,00 kg
Massa de celulose:	100,00 kg
Mols de celulose:	617,28 mols
Saída:	
C.V.	2.314,81 mols 33,98 kg
H ₂ O	1.777,78 mols 32,00 kg
CO ₂	308,64 mols 13,58 kg
CO	154,32 mols 4,32 kg
Alcatrão	617,28 mols 15,64 kg

Nota-se a quantidade de carvão vegetal produzida, muito próxima do balanço de massa anterior. A composição do carbono e as frações em massa dos produtos são apresentadas a seguir:

Tabela 12: Fração em Massa e Composição do c.v. pela pirólise da celulose

Fração em massa (%):	C.V.	34,15	Composição do Carbono: $\text{CH}_{0,6}\text{O}_{0,13}$
	H ₂ O	32,15	
	CO ₂	13,65	
	CO	4,34	
	Alcatrão	15,71	
	C	81,74 %	
	H	4,09 %	
	O	14,17 %	

A perda de massa do processo foi calculada em 66,02%, aproximadamente. A partir da reação mostrada acima e do gráfico obtido por pesquisadores com os produtos da pirólise da celulose para várias temperaturas diferentes, foi possível obter outras reações químicas que modelassem o processo.

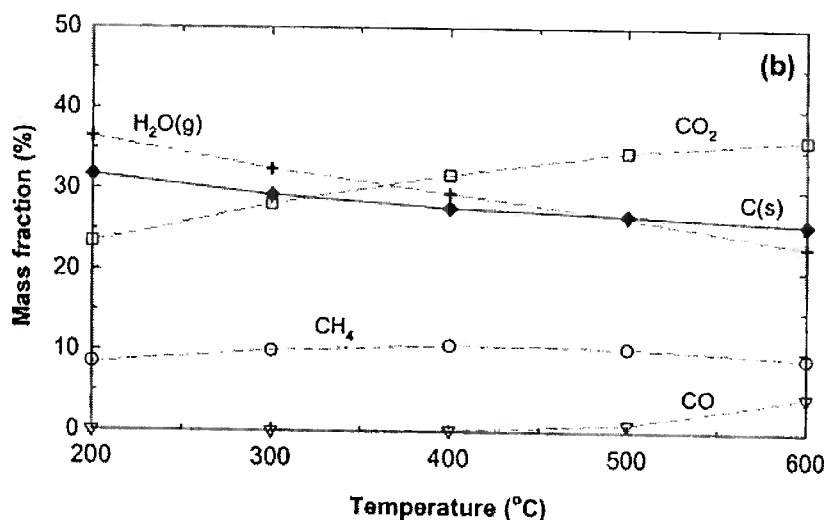
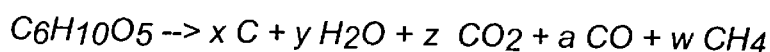


Figura 22: produtos da pirólise da celulose para diferentes temperaturas [2].

O gráfico acima mostra o equilíbrio termodinâmico para diferentes temperaturas. Nos vários pontos, podemos obter as quantidades de compostos produzidos; se considerarmos que o C(s) pode ser aproximado por carvão vegetal, conseguimos calcular os seguintes coeficientes da reação teórica:



O que permite obter o balanço de massa para a pirólise da celulose em diferentes temperaturas. Abaixo seguem as reações químicas obtidas para diferentes temperaturas e o balanço de massa, com entrada e saída.

Tabela 13: Reações da Pirólise da Celulose para Várias temperaturas e respectivos Balanços de Massa (autor deste trabalho)

T(°C)	Reações:
200	$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 4,19C + 3,24 H_2O + 0,88 CO_2 + 0 CO + 0,91 CH_4$
300	$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 4,05C + 2,97 H_2O + 0,99 CO_2 + 0 CO + 1,01 CH_4$
500	$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 3,51C + 2,52 H_2O + 1,29 CO_2 + 0,12 CO + 0,91 CH_4$
600	$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 3,38C + 2,16 H_2O + 1,36 CO_2 + 0,29 CO + 0,91 CH_4$

Todos os cálculos foram feitos a pressão constante de 0,1MPa. A variação da pressão não influencia muito a proporção dos reagentes na faixa de 0,1 a 1MPa, como mostra o seguinte gráfico:

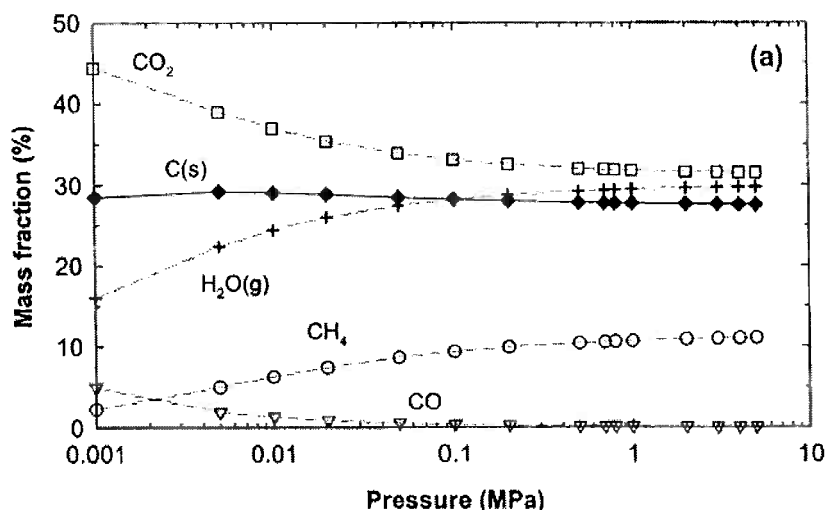


Figura 23: variação da massa de produtos da pirólise da celulose com a pressão ^[2]

Deve ser feita uma observação sobre este balanço de massa. Apesar dos resultados teóricos terem chegado em valores próximos a realidade e ao outro balanço apresentado, aqui considera-se apenas a pirólise da celulose. Como já foi mencionado não é a celulose quem dá origem ao carvão vegetal (talvez dê origem a uma pequena quantidade de c.v.), mas são a hemicelulose e, principalmente a lignina as macromoléculas de origem do composto de interesse. Por esse motivo, o balanço de massa que considera a celulose como composto único da madeira é incorreto, sob o ponto de vista teórico. Um fato que confirma isso está no gráfico anterior, que relaciona os produtos da pirólise da celulose com as temperaturas; observando esse gráfico, notamos que a medida que a temperatura de processo aumenta, a quantidade de carbono sob a forma sólida (C(s)) diminui, o que, segundo as observações empíricas do carvoejamento não é verdade: com o aumento da temperatura de processo, aumentamos a quantidade de carbono no carvão vegetal e diminuimos o rendimento.

5.3 Balanço de Massa feito a partir dos Gases Liberados

O terceiro balanço de massa apresentado é calculado a partir da quantidade de gases liberados e de perda de massa. Essas quantidades foram obtidas a partir dos experimentos apresentados anteriormente neste trabalho. Diferentemente dos outros dois balanços de massa, este foi feito considerando a madeira, ou, mais especificamente, o eucalipto como um composto estruturado nas três macromoléculas orgânicas previamente estudadas.

As seguintes hipóteses foram adotadas:

- 1) Toda a água de umidade foi eliminada na secagem do eucalipto.
- 2) O eucalipto é composto de três macromoléculas orgânicas, somente, na seguinte proporção: 50% de celulose, 27% de lignina e 23% de hemicelulose
- 3) Todo o resíduo sólido das experiências de pirólise dos três componentes da biomassa foi considerado como carvão vegetal.

O balanço de massa foi calculado para temperaturas na faixa de 400°C até 600°C, pois é para essa faixa que os experimentos mostrados anteriormente têm resultados verossímeis e que se aproximam dos resultados dos outros balanços de massa.

Ele foi feito da seguinte forma: a partir dos dados das curvas de perda de massa das três moléculas, celulose, lignina e hemicelulose, foram calculados segmentos de retas que aproximassem essas curvas no intervalo de temperatura indicado. Dessa forma, foi possível obter os valores intermediários de massa; esses valores foram considerados sendo iguais ao valor do carvão vegetal produzido pela pirólise. Portanto, por exemplo, para a temperatura de 400°C, a quantidade de carvão vegetal produzida foi calculada da seguinte forma:

Resíduos Sólidos das três moléculas a 400°C:

Celulose: 11%

Hemicelulose: 36%

Lignina: 68%

Portanto, a essa temperatura de processo, para uma quantidade inicial de 100kg de eucalipto, a massa de carvão vegetal produzido é igual a: $M_{c.v.} = 100 \cdot 0,5 \cdot 0,11 + 100 \cdot 0,23 \cdot 0,36 + 100 \cdot 0,27 \cdot 0,68 = 32,14 \text{ kg}$.

A segunda parte do balanço foi o cálculo da quantidade de gases liberados. Esse procedimento foi um pouco mais complexo. A partir das curvas de liberação de gases apresentadas anteriormente, como, por exemplo, a seguinte curva para a celulose:

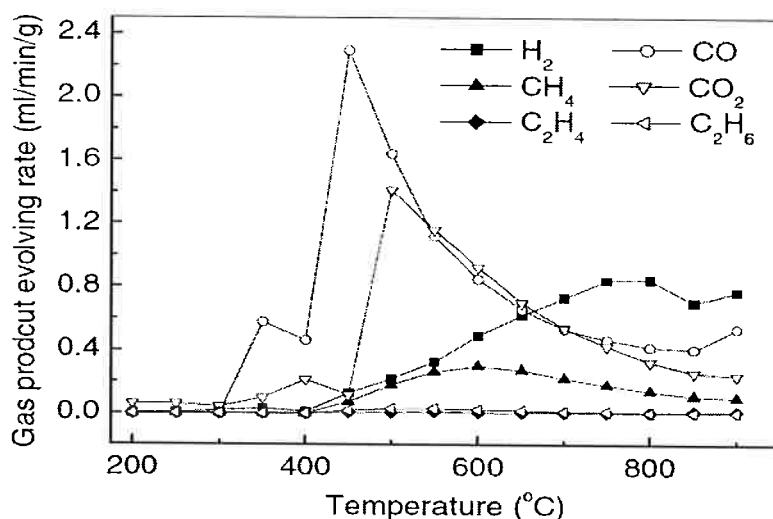


Figura 24: Gases liberados pela celulose ^[11]

Foi calculada a quantidade total de gás liberada para cada uma das três macromoléculas, e depois calculada a quantidade total de gás liberada para a madeira em uma determinada temperatura. Foi preciso integrar a curva acima, no intervalo de temperatura requerido: por exemplo, se considerássemos que o nosso processo dar-se-ia a 400°C, integrariamos a curva de 200°C a 400°C, para saber, por exemplo, quanto de CO₂ foi liberado no processo.

Depois desses cálculos, foram obtidos valores de volume de gás em mili mols por grama de biomassa (eucalipto). O problema é que os gases liberados não saíam na CNTP, isto é, 1 mol de gases não dariam exatamente 22,4 L, mas um volume muito diferente deste. Como exemplo, a 400°C (673°K), 1 mol de gás tem 55 L de volume, aproximadamente. Como só gases eram liberados ao longo do processo, em diferentes temperaturas, foi calculada a média da função de volume de gases, sempre para 1 atm. Essa média é calculada da seguinte forma:

$$ValorMédiof(x) = \frac{1}{(b-a)} \int_a^b f(x) dx$$

Usando esse valor médio, foram calculados os mols de gases liberados e, posteriormente, a quantidade em massa liberada. As tabelas de cálculos seguem em anexo. Abaixo seguem os valores de massas de entrada e saída para as temperaturas de

500 e 600°C.

Tabela 14: Balanço de Massa a partir dos Gases (autor deste trabalho)

T 500°C

Entrada:		
Massa de Eucalipto:	100Kg	
	% em massa	Kg
Celulose	50	50
Hemicelulose	23	23
Lignina	27	27
Saída:		
C.V.	28,37	kg
Gases Liberados:		
	Mols	Kg
CO	241,02	6,75
CO₂	272,58	11,99
H₂	62,88	0,13
CH₄	48,94	0,69
C₂H₆	7,83	0,23

T 600°C

Entrada:		
Massa de Eucalipto:	100Kg	
	% em massa	Kg
Celulose	50	50
Hemicelulose	23	23
Lignina	27	27
Saída:		
C.V.	27,10	kg
Gases Liberados:		
	Mols	Kg
CO	380,98	10,67
CO₂	475,44	20,92
H₂	233,30	0,47
CH₄	109,86	1,54
C₂H₆	20,16	0,60

Nota-se que a soma de massa de saída, se comparada a massa de entrada, é bem menor, algo na ordem de menos 50% em massa a 500°C e 40% em massa a 600°C. Isso se deve a dois fatores importantes: o primeiro é que o vapor d'água não foi contabilizado como gás liberado. Esse vapor resultaria em, mais ou menos, de acordo com dados empíricos da literatura ^[2], em 15 a 20 kg de saída. Segundo, não foram contabilizados todos os produtos que dariam origem ao alcatrão, uma mistura gigantesca de compostos orgânicos (incluem-se aí, o ácido acético, o metanol e o ácido fórmico, exclui-se a água). Esses produtos se condensariam e formariam o chamado líquido pirolenhoso, com uma

quantidade em massa, para 100kg de madeira, de aproximadamente 12kg a 15kg. Essas limitações tornam esse balanço de massa muito útil para o cálculo dos gases liberados, para posterior reaproveitamento, mas não para uma observação precisa dos produtos gerados.

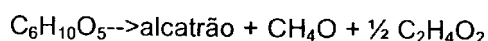
5.4 Balanço de Massa Definitivo

Por fim, foi feito um balanço de massa tendo como base o balanço 3, com os experimentos de liberação de gases das três moléculas, mas levando em conta alguns aspectos dos outros dois balanços. Isso foi feito porque, o balanço três era o único em que se poderia levar em conta a composição química da madeira. Lembrando que o balanço 1 considera que a madeira é uma macromolécula genérica apenas e que o balanço 2 considera que ela é composta apenas de celulose. Esse novo balanço dará origem ao balanço térmico, mostrado no próximo item.

O primeiro ponto a comentar, é a faixa de temperatura em que este balanço pode ser usado; devido a algumas imprecisões experimentais, ele funciona para temperaturas de carvoejamento entre 400 e 600 °C. Foram calculadas as quantidades de gases, da mesma forma que no balanço anterior e considerou-se que todo o resíduo sólido dos cadinhos ao final dos experimentos era carvão vegetal.

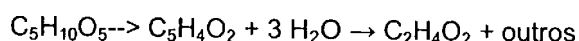
Além disso, considerou-se que toda a água de umidade foi eliminada na etapa de secagem. Quanto aos produtos líquidos, três foram às hipóteses adotadas, todas baseadas na literatura ^[11]:

1) A celulose produziu água de acordo com as reações apresentadas no balanço de massa número 2; fora isso, toda a massa de celulose que não transformou-se em água, gases ou carvão vegetal, reagiu da seguinte forma:



Produzindo metanol, ácido acético e alcatrão (não será feita diferença entre alcatrão solúvel e insolúvel).

2) Toda a massa de hemicelulose que não virou gases ou carvão vegetal (resíduo sólido), transformou-se pela seguinte reação:



O primeiro composto é a xilana, principal representante da hemicelulose, ela origina o furfural e água, que se transforma em ácido acético mais outros compostos.

3) Para a lignina, cuja decomposição térmica ainda não é muito bem entendida, criou-se a seguinte hipótese: toda a massa de lignina que não se transformou em gases ou em carvão vegetal tornou-se alcatrão e água, com 80% do primeiro e 20% da segunda.

Feitas essas hipóteses e calculadas as quantidades de entrada e saída, chega-se ao seguinte esquema:

As células em laranja são os dados de entrada. O balanço foi calculado para uma pressão constante de 1 atm. As outras condições de contorno, como composição da madeira, temperatura de carvoejamento e massa de entrada de eucalipto podem ser alterados.

Tabela 15 : Balanço de massa a pressão constante, a temperatura de 550°C para madeira seca (autor deste trabalho)

Entrada:					
Massa de Eucalipto:	100	Kg	Temperatura de carvoejamento	550	°C
	% em massa	Kg	Pressão CTE		
Celulose	50	50			
Hemicelulose	23	23			
Lignina	27	27			

Saída:									
Massa Residual:	%	Kg	Gases Liberados (mol):						
Celulose	9,50	4,75		H2	CO	CO2	CH4	C2H4	C2H6
Hemicelulose	29,50	6,79	Celulose	24,11	242,66	152,44	18,35	0,00	5,65
Lignina	60,00	16,20	Hemicelulose	34,20	60,55	134,08	16,07	0,00	4,06
			Lignina	79,84	24,01	102,32	49,03	0,00	4,95
			Total:	138,15	327,21	388,84	83,45	0,00	14,66
Carvão Vegetal	27,74	Kg	Total(Kg):	0,28	9,16	17,11	1,34	0	0,44
Carbono Fixo	70,00	%							
C Fixo	19,41	Kg							
Voláteis	30,00	%							
Voláteis	8,32	Kg							

Produtos Líquidos:	
Ácido Pirolenhoso:	43,94 Kg
Água	18,81 Kg
Ácido Acético	6,65 Kg
Metanol	3,6 Kg
Alcatrão	14,88 Kg

6 Balanço Térmico

O balanço térmico foi calculado a partir do balanço de massa anterior. Para isso, foi realizado o procedimento padrão: entram 100kg de madeira seca e saem todos os compostos obtidos no balanço de massa, aquecidos de 25° C até a temperatura de carvoejamento – considerando seus calores de fusão e vaporização, quando necessário – e foi contabilizada entalpia das reações hipotéticas na forma de uma liberação de calor por 100 kg de madeira seca. Essa contabilização é proveniente das reações que ocorrem no carvoejamento, ou seja, a entalpia química (reações exotérmicas menos endotérmicas).

Tabela 16: Balanço Térmico do Processo a pressão constante em temperatura de 550°C (autor deste trabalho)

Térmico	Temperatura				
	873 K		298 K		
	$C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^{-5} T^1$				
Compostos	Massa(kg)	a	b	c	kcal
Carvão Vegetal	27,10	4,10	1,02	-2,10	5.051,32
Ácido Pirolenhoso:					kcal
Água	17,05	7,17	2,56	0,08	15.323,43
Ácido Acético	5,90	0,52			857,32
Metanol	3,17	0,60			909,75
Alcatrão	12,57	0,40			4.273,08
Gases:					kcal
H2	0,48	6,52	0,78	0,12	962,44
CO	10,57	6,79	0,98	-0,11	1.589,25
CO2	20,75	10,55	2,16	-2,04	2.991,24
CH4	1,80	5,65	11,44	-0,46	788,23
C2H6	0,61	0,05			147,37
Total (kcal)					32.893,42
Reações:					
250	kcal/kg de madeira				
Massa de Entrada	100 kg				
Energia Gerada	-25.000,00 kcal				
Deficiência de Energia					7.893 kcal

As temperaturas no topo da tabela são finais e iniciais. O balanço é vinculado com o balanço de massa e foi calculado para uma temperatura de carvoejamento de 550°C. Podemos observar o grande consumo energético de água, que tem um alto calor específico, do alcatrão e do CO₂. Estes últimos foram produzidos em grandes quantidades no processo – considerando o processo a 550 °C, isto é, a uma temperatura

mais alta – e, portanto, foi necessário fornecer grande quantidade de energia para aquecê-los.

O coeficiente C_p é o calor específico para as substâncias do balanço, ele varia de acordo com o estado físico (líquido, sólido, vapor) das substâncias e é dado cal/g.°C. Como exemplo, podemos utilizar o resultado do balanço: 7.415 kcal, que equivale a 30.995 kJ. Esse resultado foi obtido calculando todas as necessidades térmicas dos produtos e somando a um ΔH químico de 250 kcal por kg de madeira. Esse ΔH foi obtido na literatura ^[9], mas não é um valor preciso de quanto as reações liberam de energia; sabemos que há uma grande liberação por quilograma de madeira, mas também sabemos que o processo não chega a ser exotérmico. Dessa forma, esse valor era a única estimativa plausível para contabilizar as reações envolvidas. Entretanto, o modelo permite que esse valor seja novamente estimado pelo usuário da planilha Excel. Algumas considerações sobre o balanço são feitas a seguir:

É impossível calcular de forma precisa o balanço térmico (assim como o de massa) do carvoejamento. Sabemos que em determinado momento, o sistema torna-se exotérmico, ou seja, as reações que nele acontecem liberam energia e suprem as reações que necessitam de energia; no começo, precisamos fornecer certa quantidade de calor para que o forno chegue a temperaturas de 300 °C, aproximadamente. Entretanto, não é possível contabilizar as reações e seus calores, o que torna o balanço térmico um simples exercício de quantidades de calor para aquecimento dos produtos gerados. O meio mais eficaz para calcular a quantidade de energia gasta são as análises térmicas feitas a partir de experimentos fechados, em que são medidos por diferença de potencial o calor liberado ou absorvido. Uma curva dessas foi mostrada no presente trabalho, a figura 20. Por esta figura, fica evidente o que já foi dito: o processo começa endotérmico até atingir uma determinada temperatura e torna-se exotérmico depois dela. A figura mencionada foi criada para os três elementos da biomassa separadamente, mas podemos aproximá-la para o comportamento do eucalipto, talvez com uma diferença de faixa de temperatura apenas.

Utilizando o cálculo da quantidade de calor necessária para que o sistema atinja a temperatura em que se torna autógeno, é interessante comparar os dados obtidos com o balanço térmico e com a curva experimental. Lembrando, essa curva consta na figura de número 20. Integrando a potência obtida, chegamos ao valor de 12,85J/g, como sendo o valor de energia necessário para que o sistema atinja o patamar exotérmico; calculando para 100kg de madeira seca e em calorias:

$$\Delta H = \frac{12,85 * 100 * 1000}{4,18} \sim 307 Kcal$$

Esse valor é bem mais baixo do que a necessidade térmica obtido pelo balanço térmico, porque aqui se considerou uma faixa de temperatura menor: apesar de a 280°C o sistema tornar-se exotérmico, em altas temperaturas, especialmente depois de 550°C ele torna a ser endotérmico, como mostra a figura 20. Além disso, essa é a quantidade de energia necessária para atingir a faixa exotérmica, não engloba todo o processo.

7 Sistemas de Produção ^[18]

Analisaremos agora os principais sistemas de produção de carvão vegetal. Os fornos de carvoejamento são, em sua maioria, muito rudimentares, feitos com materiais caseiros, sem atentar a otimização do processo. O carvão vegetal é um produto de baixo valor agregado e de fácil obtenção, não é de se surpreender que não exista um processo consolidado e eficiente para sua produção.

Os sistemas de produção de carvão vegetal podem variar quanto ao seu tamanho, e, conseqüentemente, quanto a sua capacidade de produção, quanto ao material empregado em sua construção, quanto a possibilidade de controle do processo (alguns fornos permitem que se controle de forma mais rígida o carvoejamento, em outros, o controle é apenas visual e a qualidade do produto depende muito da experiência do operador) e quanto as fontes de calor. Podemos ter dois tipos básicos de sistemas de produção: os de fonte de calor interna, em que o calor é fornecido pela combustão de parte da carga (consumo de 10 a 20% de madeira para gerar o calor necessário para a carbonização) e os de fonte de calor externa, com aquecimento elétrico ou queima externa de combustíveis sólidos (líquidos ou gasosos).

7.1 Processos com fonte interna de Calor

No Brasil, quase a totalidade do carvão vegetal é produzido dessa forma. Os fornos são de alvenaria ou de chapas metálicas – em muitos casos o forno é composto de ambos – coloca-se a carga no interior do forno, inicia-se a combustão do eucalipto e observa-se pela coloração dos gases se o processo da carbonização em si já se iniciou. Os gases saem por uma chaminé e há uma entrada de ar, por onde se controla a quantidade de oxigênio presente no processo.

Os fornos têm de ser construídos em solo firme e compacto, sem muita umidade,

compostos de tijolos comuns e barro para assentá-los. Quando existem mais de um forno (que é a maioria dos casos), deve-se alinhar os fornos adequadamente, atentando para a direção de escoamento de água das chuvas e planejando uma área de carga e descarga da matéria-prima e produto.

A operação desses fornos é feita sem nenhum controle mais rígido, porém existem alguns cuidados na sua operação, simples, que podem ajudar a otimizar o processo. Garantir uma certa uniformidade na admissão do ar no interior do forno e evitar grandes diferenças nos diâmetros das peças a serem carbonizadas são cuidados importantes: eles ajudam a minimizar as diferenças de carbonização decorrentes de taxas de aquecimento e oxidação diversas em cada peça de eucalipto. Além disso, devemos evitar o uso de espécies muito diferentes de eucalipto, isto é, espécies que apresentem uma composição química muito diversa, porque isso pode influenciar no processo e no produto final de forma ainda não totalmente conhecida. As peças de maior diâmetro devem ser colocadas no centro do forno, por um motivo simples, naquela região a temperatura chega a valores maiores, devido ao seu isolamento e proximidade com as fontes de calor; as peças maiores vão ter a chance de aquecer com a mesma taxa que as peças menores se colocadas em locais onde as temperaturas são maiores. O forno deve ter uma boa vedação, para evitar contato da madeira com o ar e, de preferência, as peças devem ser colocadas na forma vertical, pois favorecem a condução de calor no eucalipto.

Podemos ainda estabelecer algumas outras recomendações, todas de caráter de otimização de processo. É importante, por exemplo, desenvolver uma frente uniforme de carbonização, desde a parte superior do forno, que é por onde se inicia a carbonização, até a parte inferior. Uma média de temperatura, durante a fase exotérmica, deve ser mantida também, geralmente estima-se que deva estar entre 350 e 380°C. Essas medidas são importantes para tentar dar uniformidade ao processo. Não sabemos com certeza quais produtos serão formados, que compostos interagem, quais os mecanismos envolvidos, mas, tendo em mente leis básicas da física e química, sabemos que para os mesmos parâmetros de processo e para a mesma composição os produtos, necessariamente serão iguais. Uniformizar os parâmetros de processo e a composição da madeira é uma garantia de que o produto, no caso o carvão vegetal, será fabricado com a máxima uniformidade de composição possível.

Um aspecto importante desse tipo de processo deve-se ao operador do forno. Como mencionado, não há como controlar a carga muito bem, então a responsabilidade do controle recai sobre as habilidades e experiências do operador, uma característica de processo não recomendada e muito pouco científica, mas que constitui a realidade da

produção em pequenas carvoarias (que produzem a maior parte do carvão vegetal). No final da carbonização, diminui o volume de saída de gases e eles possuem uma coloração mais azulada, possível de ser percebida a olho nu. Isso é uma indicação para a total vedação do forno e para o início do resfriamento, fase em que os produtos líquidos serão formados.

Os principais fornos com fonte de calor interna são:

- Forno Meia Laranja ou Rabo quente: construído em tijolos, sem chaminé e com uma porta.

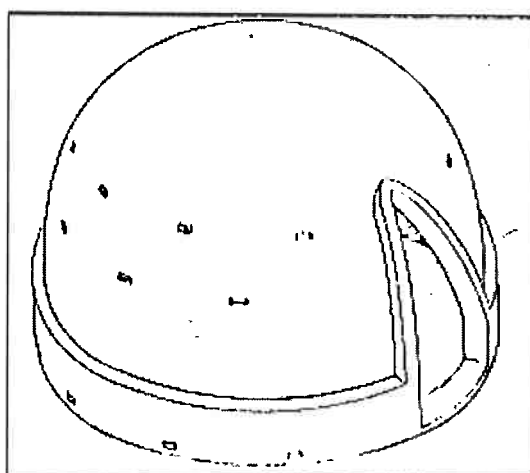


Figura 25: Desenho esquemático de um forno rabo-quente ^[18]

- Forno de Encosta ou de barranco: construído por tijolos, geralmente possui de uma a três chaminés e uma porta.

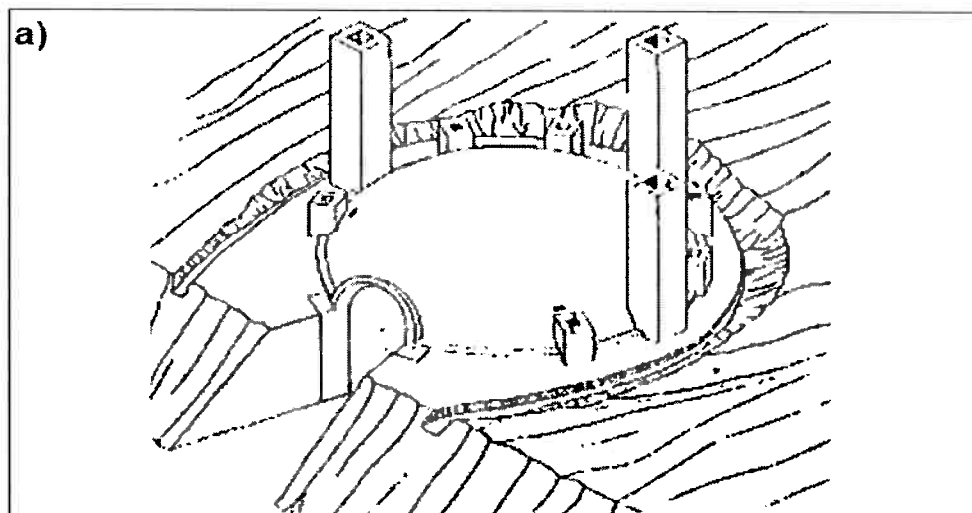


Figura 26: Desenho esquemático forno de encosta ^[18]

- Forno de Colméia ou Superfície: construído em tijolos, geralmente possui de 1 a 6 chaminés e de 1 a 2 portas.

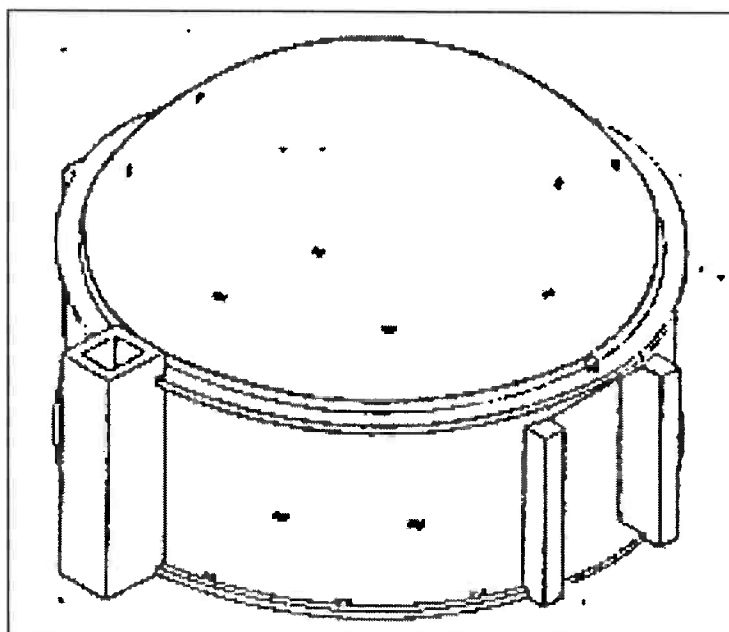


Figura 27: Desenho esquemático do Forno de superfície ^[18]

Podemos comparar três processos realizados em cada um desses fornos pela seguinte tabela:

Tabela 17: Comparação entre os diferentes tipos de fornos de alvenaria ^[18]

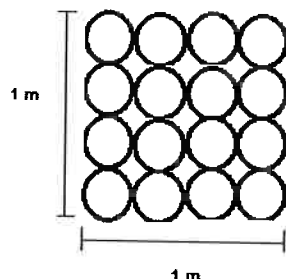
	Rabo-quente	Forno de Encosta	Forno Colméia
Volume de madeira (st)	20	20	36
Ciclo total (dias/horas)	10/240	10/240	10/240
Produção (t carvão/ciclo)	1,70	2,10	4,00
Relação de Volume (st/mdc)	2,50	2,30	2,25
Produtividade (kg CV/st.hora)	0,33	0,44	0,46

Precisamos ressaltar alguns pontos na tabela. Primeiro, no que diz respeito as unidades: st é uma unidade de quantidade, de nome estéreo, que é igual a quantidade de lenha, que empilhada de forma ordenada, ocupa um metro cúbico; t carvão designa toneladas de carvão vegetal; e mdc significa metro cúbico de carvão vegetal. Nota-se que o tempo de ciclo de todos os fornos é igual e que, comparando apenas os índices que independem do volume do forno, o forno colméia é o mais eficiente. Isto porque quanto menor o índice de relação de volume, menor é a quantidade de madeira necessária para produzir a mesma quantidade de carvão; observa-se que o forno colméia possui esse índice igual a 2,25 st/mdc. A explicação para essa característica é o melhor aproveitamento do calor gerado no processo por esse tipo de forno, melhor aproveitamento que é decorrência direta da geometria do forno, já que os materiais são os mesmos dos outros fornos. O último índice a ser observado é a produtividade, em que o forno colméia continua ganhando dos outros: ele consegue produzir mais carvão em uma menor quantidade de tempo.

A última observação a fazer dos fornos com fonte de calor interna é de caráter de eficiência: estes fornos utilizam a própria carga para a produção de calor para atingir o patamar de temperatura em que o processo é exotérmico. Há aí uma ineficiência intrínseca, já que perdemos de 10 a 20% do próprio eucalipto para aquecermos o forno. Devemos entender que isso só ocorre por fatores econômicos: por tratar-se de matéria-prima de baixo valor agregado, ainda compensa queimar a própria carga do forno para produzir carvão vegetal, ao invés de criar um sistema de fonte de calor externo. Considerando um processo de larga escala, com muitos fornos, visando a suprir uma grande siderúrgica, começa a valer a pena investir em um processo com um pouco mais de infraestrutura, em que a fonte de calor vem de fora e os fornos são de melhor qualidade. Por fim, não há aproveitamento de gases: os gases produtos da carbonização são jogados na atmosfera de nosso planeta sem nenhum tipo de controle (muitos deles são tóxicos e contribuem para o efeito estufa) e não são reaproveitados, a energia térmica que eles possuem poderia ser reaproveitada em outros fornos, diminuindo as necessidades energéticas.

Voltando para a tabela 15, é interessante calcular a quantidade de madeira que entra nos processos em termos de kilograma e não estéreo. Esta unidade, como já mencionado, é uma unidade empírica, pouco científica. Isso porque a quantidade de madeira empilhada em um metro cúbico pode variar, dependendo do tipo de arranjo e da geometria dos pedaços de madeira. Para calcular o equivalente em kg de madeira,

faremos duas hipóteses: primeiro, toda a madeira empilhada é de forma cilíndrica, de mesmo raio e mesmo comprimento, igual a 1 metro; segundo, a madeira é empilhada seguindo o esquema abaixo:



Consideraremos que são 16 toras de madeira, na forma acima. Essa configuração é extremamente compacta e só foi criada para cálculos comparativos. O raio será dado pela divisão de um dos lados do cubo de um metro cúbico por 8, e é igual a 0,125 metros. Portanto, podemos calcular o volume pela fórmula:

$$V(R) = \pi \cdot R^2 \cdot L$$

Em que L é o comprimento e vale 1m e R é o raio e vale 0,125 m. Logo, $V = 0,049 \text{ m}^3$. Para n toras, sendo n igual a 16: $V_{\text{madeira}} = 0,78 \text{ m}^3$, aproximadamente. Utilizando um valor médio de densidade para a madeira seca, conforme tabela 1, de $0,66 \text{ g/cm}^3$, chegamos ao valor de massa de 515 kg, aproximadamente. Podemos agora reescrever a tabela 15, substituindo a unidade estéreos:

Tabela 18: Comparação entre os diferentes tipos de fornos de alvenaria, em massa ^[18]

	Rabo-quente	Forno de Encosta	Forno Colméia
Quantidade de Madeira (t)	10,3	10,3	18,5
Ciclo Total (dias/horas)	10/240	10/240	10/240
Produção (t carvão / ciclo)	1,70	2,10	4,00
Relação de Volume (t/mdc)	1,29	1,18	1,16
Produtividade (kg cv/ t madeira . Hora)	0,64	0,85	0,89

7.2 Processos com fonte externa de calor

Todos os fornos acima podem ser operados com fontes externas de calor. Nesse tipo de aquecimento, ocorre a combustão de pedaços de madeira não utilizados, ou de combustíveis líquidos e gasosos que são direcionados ao forno e o aquecem. Alguns resultados experimentais indicam aumento de 30% na produtividade de fornos colméia com fonte de calor externo ^[18]. A necessidade de orifícios para a saída e entrada de gases acaba, apesar do controle ainda ser pela coloração dos gases – ainda restam alguns orifícios.

Entretanto, o progresso maior para fornos com fonte de calor externo foi obtido em Retortas. As Retortas são equipamentos, que em geral, utilizam os gases gerados no processo como combustível para a geração de calor, aumentando a eficiência do sistema. Elas são projetadas para receberem grandes cargas de madeira e serem compostas de material metálico. Fora isso, o controle operacional do processo é melhor, produzindo carvão vegetal com composições mais homogêneas e confiáveis.

Abaixo segue um fluxograma do processo em Retortas:

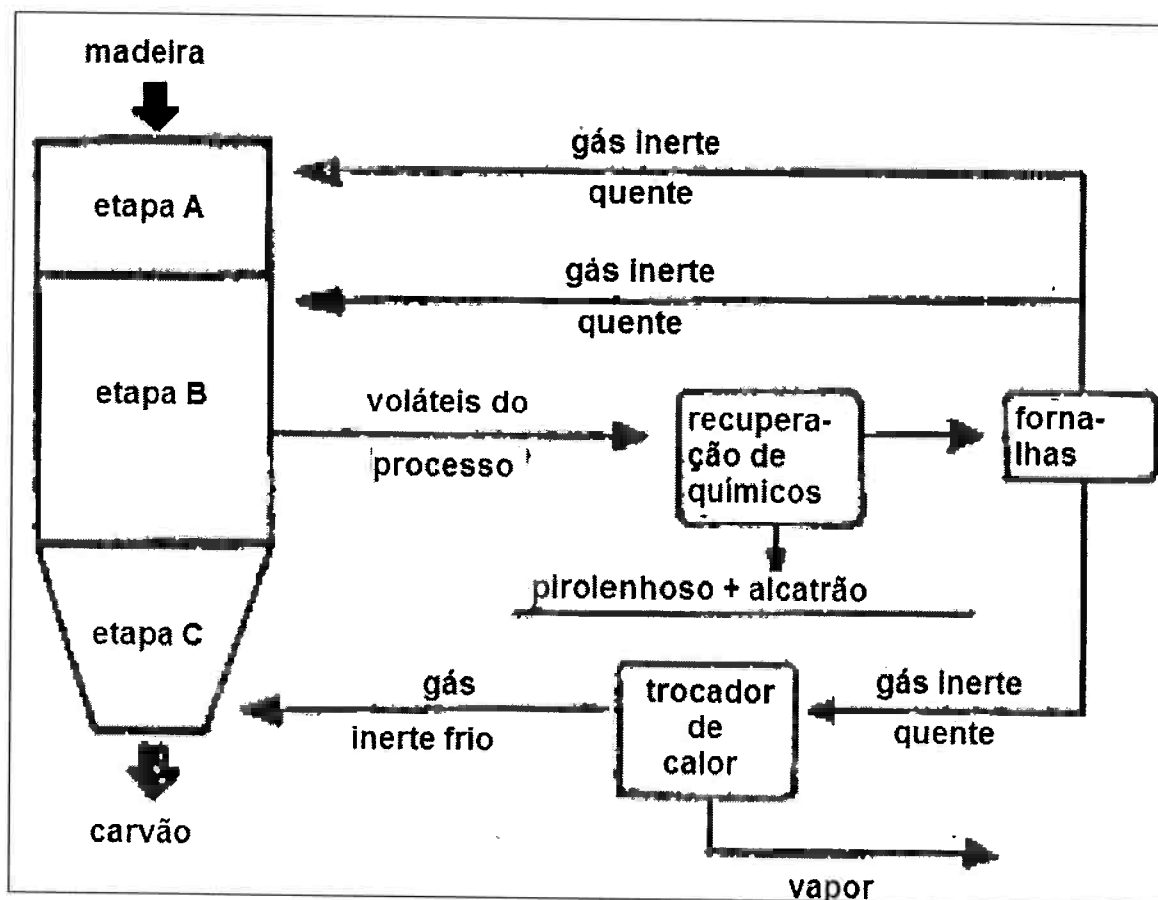


Figura 28: Fluxograma do processo de carbonização em retorta , com reaproveitamento dos gases ^[18]

Os níveis de produtividade das retortas são muito variáveis, podendo ir de 10 a 70

kg de carvão/ st.hora, mas são extremamente mais altos do que os níveis de produtividade vistos nos processos mais artesanais (ver tabela 15). Em muitas retortas, além da recuperação e queima de gases do próprio processo de carbonização, prevê-se a produção de gases inertes que são utilizados no resfriamento do produto. Há referências^[18] de sistemas de retortas, por exemplo, que para uma tonelada de madeira se produz 308Kg de carvão vegetal, 100Kg de alcatrão, 65Kg de ácido acético e 25Kg de metanol.

8 Perdas Térmicas pelas paredes do forno

A eficiência dos processos de carvoejamento é um elemento essencial a ser melhorado. Para isso, neste trabalho, foram consideradas as perdas térmicas pelas paredes do forno, tendo como objetivo medir o processo de maior eficiência energética. As estimativas preliminares realizadas na literatura [19] serviram como base para o cálculo, mas ainda eram muito simplificadas.

Calcularemos as perdas térmicas de dois tipos de fornos. É interessante lembrar que, para que o processo aconteça, é necessário aquecer a carga até a temperatura em que ele se torna exotérmico, isto é, é preciso fornecer energia, como foi calculado do balanço térmico. Quando a energia requerida foi fornecida, as reações começarão e, se o forno fosse perfeitamente isolante, seria necessário fornecer apenas a quantidade calculada. Em termos mais reais, podemos calcular as perdas térmicas pelas paredes do forno: ao longo do tempo de processo, ocorre um fluxo de calor pelas paredes e pelo teto que é determinado pelo perfil de temperatura. Esse fluxo também depende do coeficiente de transmissão térmica da atmosfera externa e do forno e da condutividade térmica dos materiais do forno. Para o cálculo realizado, foram considerados dois fornos, o mais simples e mais comum, forno rabo-quente, e um, um pouco mais sofisticado, o Missouri, desenvolvido nos E.U.A. E utilizado em algumas empresas siderúrgicas brasileiras. Foram consideradas quatro temperaturas, sendo que as duas principais são as temperaturas ambiente e interna do forno; e, por fim, tudo foi calculado para convecção natural.

Observando a figura abaixo, podemos ver quatro temperaturas marcadas, T_1 e T_2 , que são, respectivamente, as temperaturas na parte interior do forno e a temperatura ambiente; T_e e T_i , que são as temperaturas da parede do forno, que variam de acordo com a condutividade térmica do material.

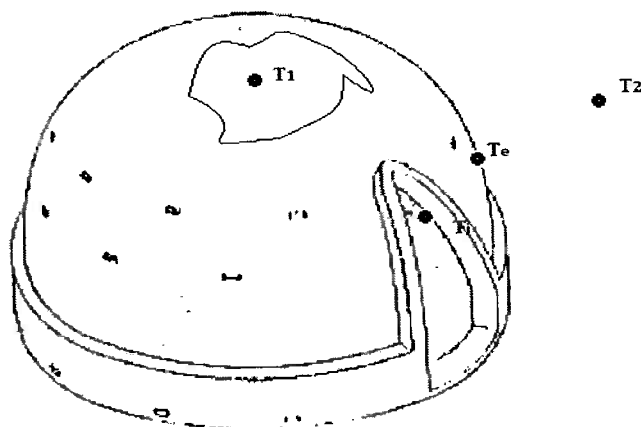


Figura 29: Esquema das temperaturas do forno

Sabemos que a espessura da parede, considerando tijolos comuns, é de 0,25 m e que a condutividade térmica, sempre para tijolos, é de 0,46 W /mK. Considerando paredes verticais, podemos calcular o fluxo de calor pelas seguintes equações:

$$Q_1 = h_1(T_1 - T_i), Q_2 = \frac{k}{e}(T_i - T_e) \text{ e } Q_3 = h_2(T_e - T_2)$$

Nota-se aí, que aproximamos a temperatura interna do forno como homogênea e constante para todo o volume. É uma aproximação aceitável, já que não sabemos o gradiente de temperatura interno. No regime permanente, o fluxo de calor é constante e, portanto, $Q_1 = Q_2 = Q_3$, igualando as três equações, obtemos a seguinte:

$$Q = \frac{T_1 - T_2}{\left(\frac{1}{h_1} + \frac{e}{k} + \frac{1}{h_2} \right)}$$

Os coeficientes h_1 e h_2 são chamados de coeficientes de transmissão de calor. Para obter os coeficientes, devemos calcular o número de Nusselt, que é calculado para escoamento totalmente desenvolvido e fluxo uniforme de calor, em um ambiente de convecção natural. Ele é função do número de Prandtl e do número de Grashof:

$$Nu = f(Pr, Gr)$$

O número de Prandtl pode ser calculado da seguinte forma: $Pr = C_p \eta_f / K_f$, em que C_p é o calor específico do gás, η_f é a viscosidade e K_f é a condutividade térmica. Para o ar, o valor de Pr é igual a 0,707 a temperatura ambiente. Para a mistura de gases no interior do forno, calcularemos esse número supondo uma mistura de CO e CO₂, apenas, em uma proporção de duas moléculas de CO₂ para uma de CO. Dessa forma, para a

temperatura em questão (consideraremos 600 °C), obtemos o valor de 0,712. O próximo passo é calcular o número de Grashof; podemos usar a seguinte equação:

$$Gr = \frac{gL^3 \rho^2 \beta (T_e - T_2)}{\eta^2}$$

Consideraremos, para o ar, os seguintes valores das constantes: $\rho = 1,16 \text{ kg/m}^3$, $\beta = 1/298 \text{ K}^{-1}$ e $\eta = 230,1 \cdot 10^{-7} \text{ Ns/m}$. L é o comprimento característico, que consideraremos igual a altura do forno, 3,5 metros. As temperaturas são a temperatura ambiente, T_2 e a temperatura da parede do forno. Como não temos esta temperatura, usaremos uma temperatura aproximada, considerando o maior ΔT possível entre o interior do forno e sua parede e depois faremos iterações para determinar a temperatura correta. No caso de calcularmos o número de Grashof para os gases no interior do forno, as temperaturas serão, respectivamente, T_1 e T_i . Calculando o valor do número de Grashof para o ar, obtemos $Gr = 1,40 \cdot 10^{11}$. Para o interior do forno, usaremos as propriedades como uma mistura de CO e CO₂ na proporção acima mencionada. Obtemos $Gr = 2,56 \cdot 10^{10}$. Trata-se de um regime turbulento, já que multiplicando Gr e Pr obtemos um valor superior a 10^9 . Calculamos o número de Nusselt pela seguinte fórmula:

$$Nu = 0,13(Gr Pr)^{1/3}$$

Obtemos, para a parte de fora do forno, o valor de $Nu_e = 600,56$ e para a parte interna, $Nu_i = 341,92$. Calcula-se agora o valor do coeficiente de transmissão térmica pela seguinte fórmula:

$$Nu = \frac{hL}{K_f}$$

O valor de K , para o ar, é de $26,3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ e para a mistura no forno é de $55,23 \cdot 10^{-3}$. O comprimento característico é igual a 3,5 m, portanto, fica fácil obter o valor de h_1 e h_2 :

$$\begin{aligned} h_1 &= 4,51 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1} \\ h_2 &= 5,4 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Substituindo na equação de fluxo de calor, considerando a temperatura interna do forno de 600 °C e a externa de 25 °C, obtemos a quantidade de 640,16 W/m². Iteramos esse valor, para obter coeficientes de transmissão térmica mais precisos. Depois disso, faremos o mesmo procedimento para paredes horizontais com parte quente voltada para baixo (teto). As relações mudam um pouco, mas seguem o mesmo fundamento. O

número de Nusselt é calculado pela seguinte relação adimensional:

$$Nu = 0,27(Gr Pr)^{1/4}$$

Depois, substituímos na equação:

$$Nu = \frac{hL}{K_f}$$

Em que L é a média entre o comprimento e a largura do teto do forno. Segue a tabela dos cálculos para o forno rabo-quente:

Tabela 19 : Cálculo das perdas pelas Paredes do Forno Rabo quente, a pressão constante de 1 atm e temperatura de carvoejamento de 550°C (autor deste trabalho)

Perdas pela Parede do Forno				Cálculo Iterativo			
Tipo de Forno	T2(°C)	T1(°C)	EspParede(m)	Altura Forno(m)	Comprimento(m)	Largura(m)	K Parede (W/mK)
Rabo Quente	25	600	0,25	3,5	3	3	0,46
<div>Dados:<div>ArMistura Gasosa Forno</div><div>Viscosidade Cinematica1,59E-0056,13E-005 m2/s</div><div>α2,25E-0058,63E-005 m2/s</div><div>Coef. Ex Volumétrica3,36E-0031,15E-003/K</div><div>Condutividade Ter.2,63E-0025,52E-002 W/mK</div></div>							
<div>Paredes Verticais:<div>ArMistura Gasosa Forno</div><div>Prandt0,7060,710</div><div>Te (estimado) (°C)323 K</div><div>Ti (estimado) (°C)673 K</div><div>Grashof1,40E+0112,56E+010</div><div>Nusselt600,56341,92</div><div>h4,515,4 W/m2K</div></div>				<div>Paredes Horizontais:<div>ArMistura Gasosa</div><div>Prandt0,7060,710</div><div>Te (estimado) (°C)323 K</div><div>Ti (estimado) (°C)673 K</div><div>Grashof8,79E+0101,61E+010</div><div>Nusselt134,7888,34</div><div>h1,181,63 W/m2K</div></div>			
Fluxo de Calor		605,01 W/m2		Fluxo de Calor		286,83 W/m2	
<div>Iterações:<div><div>q605,01 W/m2</div><div>q1605,01 W/m2</div><div>h15,4 W/m2K</div><div>Ti (estimado) (°C)760,88 K</div><div>q2605,01 W/m2</div><div>h24,51 W/m2K</div><div>Te (estimado) (°C)432,07 K</div></div><div><div>q286,83 W/m2</div><div>q1286,83 W/m2</div><div>h11,63 W/m2K</div><div>Ti (estimado) (°C)696,64 K</div><div>q2286,83 W/m2</div><div>h21,18 W/m2K</div><div>Te (estimado) (°C)540,76 K</div></div></div>							
<div>Paredes Verticais:<div>ArK</div><div>Prandt0,7060,710</div><div>Te (estimado) (°C)390,3 K</div><div>Ti (estimado) (°C)738,19 K</div><div>Grashof5,15E+0111,73E+010</div><div>Nusselt928,21299,79</div><div>h6,974,73 W/m2K</div></div>				<div>Paredes Horizontais:<div>ArMistura Gasosa</div><div>Prandt0,7060,710</div><div>Te (estimado) (°C)476,57 K</div><div>Ti (estimado) (°C)663,79 K</div><div>Grashof6,28E+0111,69E+010</div><div>Nusselt220,3389,34</div><div>h1,931,64 W/m2K</div></div>			
Fluxo de Calor		640,16 W/m2		Fluxo de Calor		344,49 W/m2	
Área Lateral		42 m2		Área Teto		9 m2	
Fluxo total		26.887 W		Fluxo total		3.100 W	
Tempo Processo		604800 s		Tempo Processo		604800 s	
Perda Total		18.136 MJ					

Calculamos as perdas para a temperatura de 600°C, para um tempo de trabalho de 7 dias e para um forno de dimensões: 3,5m de altura, 3m de comprimento e 3m de largura. Perda total foi de 18.136 MJ, ou 4.339 Mcal.

Realizando o mesmo cálculo para o forno Missouri, obtemos a seguinte tabela:

Tabela 20 : Cálculo das perdas pelas Paredes do Forno Missouri, a pressão constante de 1 atm e temperatura de carvoejamento de 550°C

Tipo de Forno	T2(°C)	T1(°C)	EspParede(m)	Altura Forno(m)	Comprimento(m)	Largura(m)	K Parede (W/mK)
Missouri	25	600	0,25	2,5	7	11	0,46

Dados:	Ar	Mistura Gasosa Forno
Viscosidade Cinematica	1,59E-005	6,13E-005 m2/s
α	2,25E-005	8,63E-005 m2/s
Coef. Ex. Volumétrica	3,36E-003	1,15E-003 /K
Condutividade Ter.	2,63E-002	5,52E-002 W/mK

Paredes Verticais:	Ar	Mistura Gasosa Forno	Paredes Horizontais:	Ar	Mistura Gasosa
Prandtl	0,706	0,710	Prandtl	0,706	0,710
Te (estimado) (°C)	323 K		Te (estimado) (°C)	323 K	
Ti (estimado) (°C)	673 K		Ti (estimado) (°C)	673 K	
Grashof	5,09E+010	9,34E+009	Grashof	2,37E+012	4,36E+011
Nusselt	428,97	244,23	Nusselt	307,22	201,36
h	4,51	5,4 W/m2K	h	0,9	1,24

Fluxo de Calor	605,01 W/m2	Fluxo de Calor	233,12 W/m2
-----------------------	--------------------	-----------------------	--------------------

Iterações:			
q	605,01 W/m2	q	233,12 W/m2
q1	605,01 W/m2	q1	233,12 W/m2
h1	5,4 W/m2K	h1	1,24 W/m2K
Ti (estimado) (°C)	760,88 K	Ti (estimado) (°C)	684,36 K
q2	605,01 W/m2	q2	233,12 W/m2
h2	4,51 W/m2K	h2	0,9 W/m2K
Te (estimado) (°C)	432,07 K	Te (estimado) (°C)	557,66 K

Paredes Verticais:	Ar	K	Paredes Horizontais:	Ar	Mistura Gasosa
Prandtl	0,706	0,710	Prandtl	0,706	0,710
Te (estimado) (°C)	390,3 K		Te (estimado) (°C)	490,72 K	
Ti (estimado) (°C)	738,19 K		Ti (estimado) (°C)	647,21 K	
Grashof	1,88E+011	6,29E+009	Grashof	1,83E+013	4,92E+011
Nusselt	663	214,14	Nusselt	511,92	207,56
h	6,97	4,73 W/m2K	h	1,5	1,27

Fluxo de Calor	640,16 W/m2	Fluxo de Calor	287,94 W/m2
-----------------------	--------------------	-----------------------	--------------------

Área Lateral	90 m2	Área Teto	77 m2
Fluxo total	57.614 W	Fluxo total	22.171 W
Tempo Processo	604800 s	Tempo Processo	604800 s

Perda Total	48.254 MJ
--------------------	------------------

A perda total do forno Missouri é de 48.254 MJ, ou 11.544Mcal. Apesar da perda ser muito maior dos que no forno rabo-quente, devemos considerar que a produção de carvão vegetal no Missouri é muito maior. Como ele tem um volume de 180m³, usando o cálculo apresentado anteriormente para a quantidade de estéreos equivalente em massa, podemos chegar à conclusão de que ele comporta uma massa de 93 toneladas,

aproximadamente, enquanto o forno de Rabo quente produz de uma vez apenas 15 toneladas. Dessas 93 toneladas e 15 toneladas, pelo balanço de massa apresentado, chega-se as quantidades de 25 t e 4 t, respectivamente, a temperatura de 600 C e pressão constante.

O Missouri é um forno grande, com 7 metros de largura e 11 de comprimento, e 2,5 metros de altura, para permitir a entrada e saída de equipamentos mecânicos. É caro construí-lo, se compararmos os custos a um forno de rabo quente, por exemplo, mas o gasto deve ser analisado sob o ponto de vista do retorno de produção e dos gastos posteriores. Entretanto, sua capacidade volumétrica é de $180m^3$, em média, enquanto a capacidade de um rabo-quente gira em torno de $30m^3$, aproximadamente. Isto torna o forno Missouri mais eficiente, pois produz, em média 6 vezes mais de carvão vegetal (dependendo do tipo de eucalipto e de algumas condições do forno) e tem um gasto energético apenas 3 vezes maior. Obtendo um parâmetro comum para analisar os diversos fornos, podemos dividir a perda total pelo volume do forno e pelo tempo de processo: consideraremos o tempo de processo como o aquecimento, a carbonização da madeira e o resfriamento. O Missouri tem um tempo de processo de 30 dias (7 dias de carvoejamento), enquanto o forno de rabo-quente tem um tempo estimado em 10 dias. Entretanto, calcularemos as perdas para as mesmas unidades de tempo e volume. Calculando obtemos:

$$Perda_{Missouri} = \frac{48.254MJ}{180m^3} = 268 \frac{MJ}{m^3}$$

$$Perda_{Rabo - quente} = \frac{18.136MJ}{30m^3} = 604 \frac{MJ}{m^3}$$

Dessa forma, é fácil perceber que o forno Missouri perde muito menos calor por volume, comparativamente ao forno de rabo-quente. Seria algo em torno de 2,25 vezes menos de perdas térmicas durante o carvoejamento.

Abaixo segue uma foto de uma sequência de fornos Missouri:



Figura 30: Forno Missouri. Fonte FAO

9 O Processo CARE

Apesar da vantagem ambiental trazida pela utilização do carvão vegetal na siderurgia, criar um processo sustentável para a sua produção ainda é um desafio. A carbonização em fornos dito rabo-quente é muito rudimentar, sem o controle necessário a um processo de produção em larga escala. Alimentar o forno é trabalhoso e demorado, assim como retirar a carga de produto: o forno de alvenaria é lacrado e só se quebra a porta depois de todo o resfriamento da carga, com o perigo do carvão vegetal produzido entrar em combustão, se ainda estiver quente. Nota-se aí que há uma perda considerável de energia, já que o forno deve ser totalmente resfriado e, depois, reaquecido. Outra característica ineficiente no principal forno de carvoejamento presente no Brasil é o não reaproveitamento dos gases: a fumaça lançada ao ar, além de poluir o meio ambiente, produz perdas de produtos nobres e gases combustíveis que poderiam ser queimados para a geração de energia.

O forno Missouri, também analisado previamente, apresenta algumas melhorias, porém mantém ineficiências relevantes. O forno é grande em largura, comprimento e altura, o que permite uma alimentação mais fácil (feita, geralmente, por carrinhos mecânicos). Além disso, é mais eficiente do ponto de vista térmico: como calculado anteriormente, para mesmo tempo de processo, há uma menor perda térmica por volume de forno, em comparação aos fornos convencionais rabo-quente. Entretanto, os gases não são reaproveitados e não há um sistema de reaproveitamento de energia no processo: é preciso esperar a carga esfriar também.

Pensando nas ineficiências da tecnologia utilizada até agora no processo de carvoejamento, podemos elencar algumas características necessárias a um possível novo processo, um processo sustentável. Em artigo da revista Metalurgia e Materiais, Cruz et. al.^[19] apresentaram essas características e propuseram um novo processo:

- recuperação de subprodutos
- minimização das perdas térmicas
- geração de menor poluição possível
- menor investimento de capital
- redução do manuseio na operação
- integração da usina na floresta, minimizando o custo de transporte
- redução do tempo de ciclo do processo
- dotar o processo de controle
- obter produtos com qualidade
- manter a produtividade sob controle
- operar em quaisquer condições atmosféricas
- garantir versatilidade para qualquer tipo de biomassa (em qualquer estado como serragem, pós, cavacos, etc.)

O processo consiste em se trabalhar com toras de madeira de 2m, cortadas e secas ao ar, que são colocadas em retortas, de hora em hora, em um forno contínuo de duas regiões, uma de pré-secagem da madeira e outra de pirólise, mantida a 400°C. Os gases da pirólise são recuperados por condensação (líquido pirolenhoso) e os gases restantes são queimados, para suprir as necessidades energéticas do processo. O tempo de residência da carga é de 15 horas e após a descarga e o resfriamento, o carvão é retirado da retorta. Uma figura esquemática do processo é mostrada a seguir:

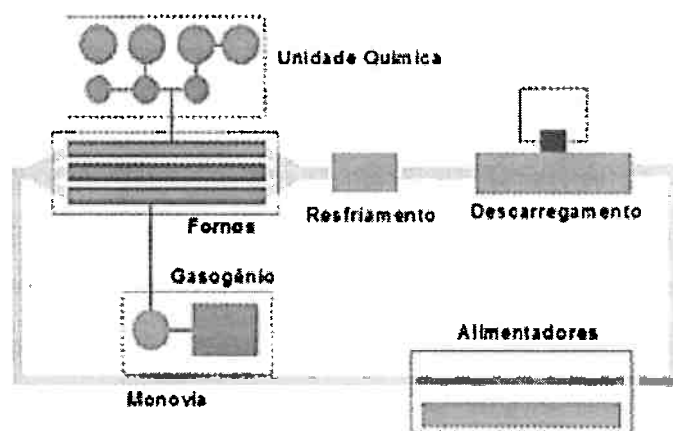


Figura 31: Desenho esquemático do processo CARE^[19]

Podemos perceber o caminho que a carga faz ao longo da linha de produção, desde a chegada da matéria-prima, até o descarregamento. Os materiais empregados no forno são de baixo custo: tijolos comuns isolados termicamente, retortas de aço comum, torres de destilação de madeira e estruturas e tubulações de aço comum. A carga seria colocada dentro de cilindros de aço comum, como mencionado e realizaria um caminho ao longo do processo, aproximando-o de um processo contínuo, como mostra a próxima figura:

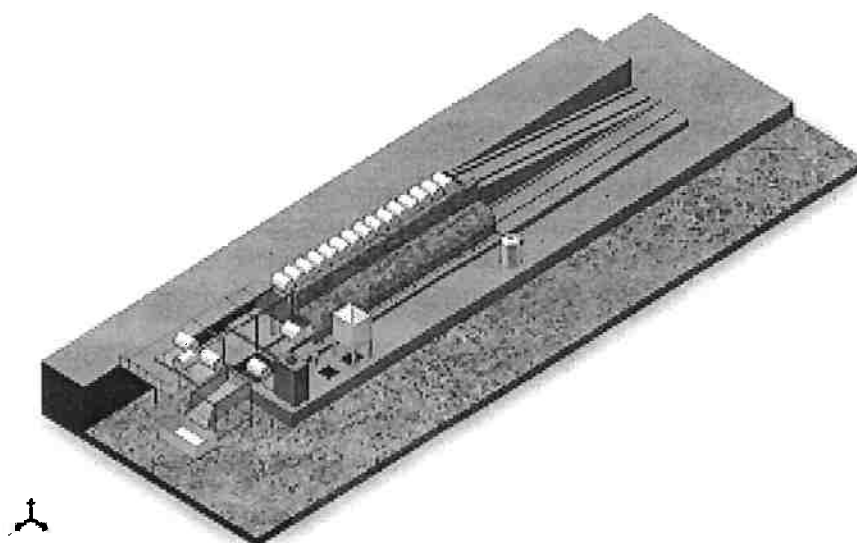


Figura 32: Concepção artística do processo CARE^[19]

Pelos cálculos apresentados no trabalho ^[19], o novo processo é mais eficiente termicamente e produz mais carvão vegetal se comparado ao processo tradicional. O balanço térmico é mostrado a seguir:

Figura 33: Balanço térmico do processo CARE^[19]

NECESSIDADES TÉRMICAS, KCAL		
base: 3200 kg de madeira com 25% de umidade / 1000kg de carvão produzido para o novo processo e 820 kg de carvão para o forno Meda		
	PROCESSO TRADICIONAL	PROCESSO NOVO
SECAGEM E CARBONIZAÇÃO DA MADEIRA	820.000	871.200
PERDAS TÉRMICAS NO FORNO	657.722	362.536
DEMAIS PERDAS (GASES QUENTES E OUTRAS NÃO CONTABILIZADAS)	282.806	282.806
TOTAL	1.477.722	1.233.736
TOTAL POR 1000KG DE CARVÃO PRODUZIDO	1.805.760	1.233.736
DISPONIBILIDADE TÉRMICA		
QUEIMA DE MADEIRA	1.805.760	421.496
QUEIMA DO GAS GERADO		812.240
TOTAL	1.805.760	1.233.736

Dois aspectos importantes devem ser notados na figura. Primeiro, que a base de cálculo é de 3200 kg de madeira com 25% de umidade, que gera 1000 kg de carvão vegetal no novo processo e 820 kg para o forno Meda (rabo-quente). Essa diferença é explicada pelo segundo aspecto relevante: a disponibilidade térmica. No forno rabo-quente, a energia necessária para a carbonização vem da própria queima da madeira, como mostra a figura. Para realizar esse balanço foi considerado que o poder calorífico inferior da madeira é de 3.135 kcal/kg. Uma diferença de 180 kg de madeira não consumida para alimentar o processo (o que equivale a 564.300 kcal) seria suprida pela queima dos gases gerados, que, segundo o trabalho ^[19] tem a seguinte composição: 43%CO, 50%CO₂, 1,5%H₂ e 6%N₂, com PCI de 1486 kcal/kg. Chega-se a uma economia de 432 kg de madeira por tonelada de carvão ^[19].

O fluxograma do processo é apresentado a seguir:

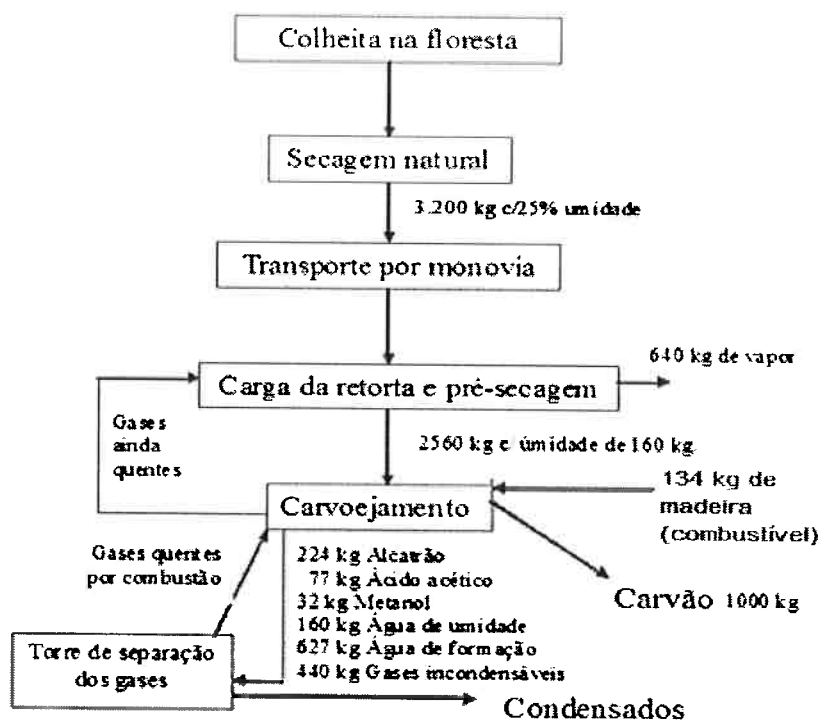


Figura 35: Fluxograma do Processo CARE^[19]

Vale salientar que este processo ainda está em desenvolvimento. Foram feitos cálculos a partir dos dados publicados na literatura.

9.1 Melhorias para o Processo

Usando as idéias do processo apresentado na revista de Metalurgia e Materiais ^[19], podemos propor algumas melhorias a serem implementadas no chamado processo CARE, com base no que foi discutido no presente trabalho e propor assim uma melhoria no processo, tendo em vista a eficiência e sustentabilidade. Analisaremos apenas a parte operacional, sem levar em conta o transporte e o plantio da madeira.

O reaproveitamento de gases é uma das partes mais importantes do processo. É a partir desse sistema que serão minimizadas as perdas térmicas e os subprodutos reaproveitados. Tendo em vista isso, é interessante considerar que a composição de saída de gases não será homogênea, ao longo do processo. Podemos pensar no caminho percorrido por um cilindro de carga (por exemplo, de 100kg de madeira pré-seca), ao longo do sistema de produção. Vamos considerar que esse volume sai da estufa a uma temperatura de 120°C, temperatura padrão de secagem, sem umidade, para facilitar a análise e para podermos usar o modelo criado neste trabalho. O cilindro é feito de aço comum, isto é, de metal, que tem a propriedade de se aquecer mais rápido do que a madeira.

A carga passará para a segunda parte do forno, que está a temperatura de 400 °C. Devemos agora considerar o aquecimento do volume analisado: o aço aquecerá rapidamente, deixando os contornos que envolvem a madeira em temperatura de 400°C, transmitindo o calor na forma de condução, principalmente, e convecção para a parte interna. O comportamento da madeira é complexo, entretanto, podemos utilizar o gráfico apresentado neste trabalho, para tentar modelar como a madeira aquecerá. De acordo com a figura 12, a maior perda de massa e transformação em gases é na faixa de 300°C a 400°C, depois disso, o sistema estabiliza sua perda de massa, que permanece aproximadamente constante até altas temperaturas. O forno vai estar a 400°C, o que permitirá que a carga atinja a temperatura a partir da qual o processo é exotérmico e ultrapasse essa patamar, chegando em temperaturas da ordem de 600°C a 700°C. A medida que o tempo for passando e que a temperatura for aumentando, a composição dos gases liberados muda, assim como seu poder calorífico (considerando que eles serão queimados). Abaixo mostramos uma tabela com a composição dos gases ao longo da temperatura do sistema e o gráfico do poder calorífico em cada etapa do processo:

Tabela 21: Composição dos Gases liberados em função da Temperatura, em porcentagem de massa ^[9]

%	200	280	380	500	700	900
CO	30,0	66,0	35,0	31,0	12,0	0,5
CO ₂	68,0	30,0	20,0	12,0	25,0	10,0
H ₂	0,0	0,7	6,0	7,0	43,0	81,0
Hidrocarbonetos	2,0	3,3	39,0	50,0	20,5	8,5

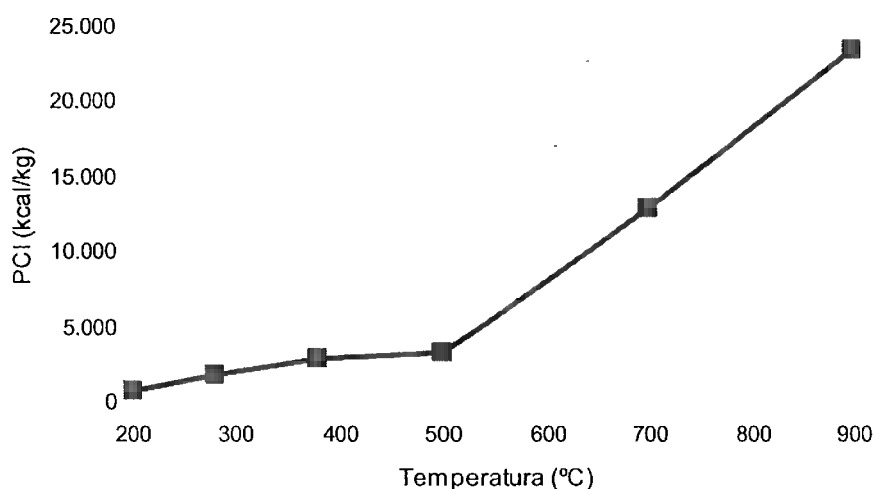


Gráfico 5: Poder Calorífico dos Gases Liberados em função da Temperatura (autor do presente trabalho)

A medida que a temperatura aumenta, a quantidade de H_2 liberada também aumenta, o que acaba fazendo com que o poder calorífico cresça. Portanto, os gases capitados produzem quantidades diferentes de energia. Uma estratégia para resolver esse problema é, considerando que as cargas estão se movendo no processo, coletar gases em diferentes regiões do forno; cada região corresponde a uma faixa de temperatura e, conseqüentemente, a uma composição química diferente.

Além dessa questão, os gases que formam o líquido pirolenhoso também serão liberados de forma diferente ao longo do processo. Por exemplo, consideraremos o alcatrão, um importante subproduto do carvoejamento. Como já foi explicado, é a celulose quem dá origem a maior parte do alcatrão, portanto, a faixa de temperatura de decomposição da celulose é a faixa de temperatura com a maior produção desse produto. Recorrendo mais uma vez ao principal gráfico desse trabalho, podemos perceber que a celulose se decompõe, principalmente, na faixa de 330 °C até 400 °C. Mais uma vez, um sistema de captação de gases localizado seria muito útil, já que o alcatrão seria preferencialmente coletado por determinada tubulação, em uma determinada posição da carga. Assim, o sistema de resfriamento poderia ser melhorado naquela região e preparado para uma maior produção de subprodutos líquidos. Em regiões de temperaturas maiores, em que ocorre a decomposição da hemicelulose, por exemplo, a formação de ácido acético como subproduto seria muito grande, sabendo o ponto de condensação do ácido acético, poderia ser criado um sistema mais eficiente de resfriamento.

Estabelecer em que região do forno a carga atinge determinadas temperaturas ainda é difícil, pois precisaríamos da taxa de aquecimento da madeira de sua velocidade de movimentação no sistema, entretanto, isso tornaria o sistema mais eficiente. Obviamente, seriam necessários medidores de temperatura ao longo do sistema, para controlar cada etapa e a qualidade da carga produzida.

10 Comparação entre os Processos

Finalmente, vamos comparar os três fornos em uma tabela estabelecendo a energia gasta no sistema, para secagem, carvoejamento e as perdas térmicas.

Tabela 22 – Comparação entre tipos de Fornos para Carvoejamento (autor deste trabalho)

Comparação entre tipos de Fornos para Carvoejamento

1,33 t de madeira com 25% de umidade

Temperatura Carvoejamento

500°C

Massa(t)		Rabo-quente	Missouri	CARE
1,33	Secagem (kcal)	195.400	195.400	195.400
1,00	Carvoejamento (kcal)	343.730	343.730	343.730
	Perdas Térmicas (kcal/t)	280.841	124.531	110.168
	Total (kcal)	819.971	663.661	649.298
	Disponibilidade Térmica, gases (kcal)	-	-	337.587
	Poder Calorífico Inferior (kcal/kg)	-	-	1.486
	Saldo Total (kcal/t madeira)	819.971	663.661	311.711
	Rendimento C.V.	25,63%	25,63%	31,25%
	Total de C.V. produzido (t)	0,26	0,26	0,31
	Base de Cálculo: 100kg de C.V.			
	Total (kcal)	315.373	255.254	100.552

A tabela 18 foi obtida pelo cálculo das necessidades térmicas dos três tipos de processos estudados. Foi estabelecido um denominador, em termos de massa: a unidade estéreos foi convertida para kilogramas, de acordo com os cálculos previamente realizados. A temperatura de carvoejamento foi considerada como igual a 500°C; massa de entrada igual a 1,33 toneladas de madeira com 25% de umidade; os rendimentos foram calculados a partir dos balanços de massa e as necessidades térmicas a partir do balanço térmico. Para o processo CARE, foram utilizados os dados da publicação da ABM^[19], divididos pela massa de entrada.

As necessidades térmicas de secagem e carvoejamento são iguais para todos os tipos de processos, entretanto, as perdas térmicas são diferentes. O processo mais eficiente é o CARE, enquanto o menos eficiente é Rabo-quente, isso é devido a geometria dos fornos e ao tipo de aquecimento. No processo CARE há o reaproveitamento de gases, por esse motivo pudemos escrever a coluna de disponibilidade térmica. Esses gases têm um poder calorífico médio de 1486 kcal/kg, como já foi explicitado anteriormente. As necessidades térmicas são alcançadas de diferentes formas em cada

processo: no caso do forno de Rabo-quente e Missouri, é parte da própria carga que é queimada para suprir a energia necessária; no processo CARE, a energia deverá ser fornecida por uma fonte adicional, queimando galhos e outros resíduos. Portanto, a comparação não é direta, ainda que possamos ter uma idéia das diferenças energéticas dos processos.

11 Conclusões

Construir um modelo teórico para a pirólise da madeira, pensando em produzir carvão vegetal ainda é muito difícil. São muitos os parâmetros que influenciam o processo:

- taxa de aquecimento
- temperatura máxima atingida
- pressão

composição química da madeira

- tipo de forno

Entretanto, é possível perceber que a composição química da madeira influencia consideravelmente, tendo um papel chave na modelagem energética e de balanço de massa: a composição química dos gases e do líquido, assim como a composição química e a quantidade de carvão vegetal produzidos é decorrente, principalmente, das interações entre as macromoléculas orgânicas:

- lignina: é quem dá origem a maior quantidade de carvão em massa e que produz menos compostos ditos indesejáveis.
- celulose: é a primeira a se decompor, de forma mais rápida; é dela que se forma a grande maioria dos gases e do alcatrão.
- Hemicelulose: origina parte do carvão vegetal, mas, principalmente, furfural e ácido acético, além, é claro, gases.

É interessante ter em mente a espécie do eucalipto que dará origem ao carvão vegetal. Em muitos casos, os pequenos fabricantes não possuem esse conhecimento, o que resulta em um carvão vegetal heterogêneo (em termos de composição química). Como cada espécie tem alguns compostos diferentes entre si – apesar da composição básica de celulose, lignina e hemicelulose – e esses compostos interagem entre si de forma diferente, seria interessante realizar alguns experimentos de carvoejamento com eucaliptos de espécie conhecida e composição química bem estabelecida. Boa parte das conclusões envolvendo mecanismos químicos e reações do carvoejamento estão presentes no gráfico 3. É possível relacionar a curva térmica com a curva de perda de massa de forma imediata e entender quem são os formadores dos principais gases do

processo.

Entender como as macromoléculas da madeira reagem é fundamental para obter um produto de alta qualidade para determinada aplicação. Um exemplo interessante a ser analisado é pensar em como produzir carvão vegetal para injeção em altos-fornos. Para isso, o carvão deve apresentar um alto valor de PCI, isto é, poder calorífico inferior, calculado da seguinte forma:

$$\text{PCI (kcal/kg)} = 81\text{C}(\%) + 340(\text{H}(\%) - \text{O}(\%)/8) + 22\text{S}(\%) - 5,84 (9\text{H}(\%) + \text{M}(\%))$$

Onde C é a porcentagem de carbono, H de hidrogênio, O de oxigênio, S de enxofre e M é a porcentagem de umidade. O resultado é dado em kcal/kg. Pela fórmula é fácil perceber que um carbono com alto PCI deve possuir alta quantidade de carbono fixo e baixa de umidade. Para isso, devemos produzi-lo em altas temperaturas, diminuindo o rendimento e aumentando a quantidade de carbono. Outro ponto importante é priorizar espécies de eucaliptos que possuam maior quantidade de lignina em massa e menor quantidade possível de celulose.

A principal contribuição do trabalho é na parte operacional. Com um melhor entendimento dos mecanismos e dos produtos, é possível criar processos mais eficientes e sustentáveis. Como exemplo, podemos voltar para a proposta de melhoria do processo CARE; conhecer os produtos e sua faixa de formação pode proporcionar economia de energia no resfriamento além de não sobrecarregar determinadas áreas do forno. Além disso, os gases podem ser aproveitados de uma forma mais inteligente, com uma captação diferenciada, para a posterior queima. Os gases formados em baixas temperaturas, da ordem de 100 a 200°C não precisam ser resfriados (para a captação de subprodutos, já que eles se formam, predominantemente, em temperaturas maiores) , mas podem ir direto a etapa de secagem, para ajudar a aquecer a madeira.

Por fim, é interessante propor uma direção para a pesquisa posterior nessa área. Um dos pontos primordiais, inclusive para cálculo de viabilidade econômica, é a questão do balanço térmico. Determinar com maior precisão a quantidade de energia necessária para a realização do processo, e, além disso, se o processo é exotérmico ou endotérmico é fundamental para torná-lo mais eficiente. Um experimento para essa determinação é uma análise térmica DSC, com a máquina calibrada: a dificuldade de realizar tal experimento está, justamente, na realização dessa calibração. A madeira é um material heterogêneo, que não segue nenhum padrão dos materiais normalmente utilizados como padrões em análises térmicas, o que dificulta a determinação de uma entalpia. Seriam

necessários diversos experimentos para uma correta determinação. Outro ponto a ser aprofundado é em relação aos produtos do carvoejamento. O presente trabalho estabeleceu as relações básicas entre as três macromoléculas, entretanto, existem algumas formações ainda difíceis de serem entendidas. Uma série de experimentos com eucaliptos de várias espécies, de composição química conhecida, e a identificação dos produtos finais, somados aos dados presentes na literatura, seriam muito úteis para um completo entendimento do carvoejamento e para a criação de um processo mais eficiente.

Em termos de balanços de massa e térmicos, os dois estão sujeitos a alterações com dados experimentais mais precisos e foram baseados em hipóteses que devem ser confirmadas. A entalpia química do processo, por exemplo, ainda não é conhecida, o que torna o balanço térmico difícil de ser calculado. O balanço de massa, por outro lado, foi fundamentado em hipóteses que só dados experimentais mais rigorosos e específicos podem comprovar. Os dois também são contribuições muito importantes para a criação de processos mais eficientes.

12 Referências

1. Ferreira, O. C. Emissão de Gases Efeito Estufa na Produção e no Uso do Carvão Vegetal na Siderurgia. *Economia e Energia*. Maio/Jun de 2000, Vol. 20. Disponível em: <http://www.ecen.com/eee20/emiscar2.htm>. Acesso em 12/06/2009
2. 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.
3. Brito, J.O. *Carvão Vegetal no Brasil: Gestões econômicas e ambientais*. Estudos Avançados, São Paulo, v.4,n.9,Aug.1990.
4. Lenha e Carvão Vegetal no Brasil: balanço oferta-demanda e métodos para a estimativa do consumo, Alexandre Uhlig, 2008
5. LANDGRAF, F. J. G.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; GOLDENSTEIN, H. Notas sobre a história da metalurgia no Brasil. <<http://www.pmt.usp.br/notas/notas.htm>>. 05/06/2009
6. Siderurgia a Carvão Vegetal: passado, presente e futuro, Barcellos, D. C. e Couto, L. , 2006
7. FERREIRA, O. C. Emissões energéticas – atualidades e tendências. *Revista Economia e Energia*, n. 21, julho de 2000. <<http://www.ecen.com/eee21/emiscar2.htm>>. 05/06/2009
8. <http://www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/solidos/coque/altern.htm> , 12/06/2009
9. Massuda, H. Carvão e Coque Aplicados a Siderurgia. 2ª Edição. São Paulo: ABM, 1983
10. I Seminário Madeira Energética – MADEN 2008, Carvoejamento, carbonização e pirólise, José Dilcio da Rocha
11. Yang, H. *Characteristics of hemicellulose, cellulose, and lignin pyrolysis*, Fuel, Volume 86, Issues 12-13, August 2007, Pages 1781-1788
12. Uso da Madeira para fins energéticos, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, 1980
13. BRITO, J.O. & BARRICHELO, L.E.G , *Correlações entre Características Físicas e Químicas da Madeira e a Produção de Carvão Vegetal: Densidade e Teor de lignina da madeira de eucalipto*. Disponível em: www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr20/cap08.pdf. Acesso: 12/06/09
14. Ratte, J. Mathematical Modelling of Slow Pyrolysis of a Particle of Treated Wood Waste , *Journal of Hazardous Materials*, Volume 170, Issues 2-3, 30 October 2009, Pages 1023-1040
15. Maioli Campos, A.C., Carvão de Eucalyptus: Efeito dos Parâmetros da Pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR, Universidade Federal de Lavras, 2008
16. Fushimi C. *Elucidation of interaction among cellulose, lignin and xylan during tar*

and gas evolution, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 86, Issue 1, September 2009, Pages 82-89

17. Cortez, L., Lara, E., Gomez, E. *Biomassa para Energia*. Editora Unicamp. P. 333 - 350

18. 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).

19. *Carvão Vegetal: Uma proposta de produção sustentável*. Cruz, A.J., et al. São Paulo : s.n., Jul/Ago de 2009, Metalurgia & Materiais ABM São Paulo, Vol. 65, pp. 260 - 263.