

César Yuji Narita

Efeito das condições de carbonização da
madeira nas características redutoras do
carvão vegetal

São Paulo
2010

César Yuji Narita

Efeito das condições de carbonização da madeira nas características redutoras do carvão vegetal

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

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão

**São Paulo
2010**

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, irmãos e familiares.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Shunji e Mayumi pelo apoio incondicional e por me moldar no que sou.

Aos meus irmãos Eiji, Mikio e Yumie pelo apoio e companheirismo.

Às minhas tias, Emika e Marly pelo apoio e incentivo.

Ao meu tio, Kazuo pelo incentivo.

Ao Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão pela orientação, incentivo e pela oportunidade da realização deste trabalho.

Aos estagiários do SENAI Horácio e Dayvison pela amizade e pela ajuda na realização das experiências.

Aos técnicos Lívio, Danilo e Rubens por tornar possível a realização das experiências.

À Prof. Dra. Neusa Alonso Falleiros pela compreensão em ceder o laboratório de corrosão para a realização das experiências.

Aos amigos da Poli, em especial àqueles do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pelo companheirismo e amizade.

Aos colegas de laboratório Adolfo, Lina e Alberto pelo apoio e amizade.

RESUMO

A siderurgia nacional utiliza, em grande maioria, o carvão mineral, que é quase todo importado. Tendo isso em vista, a alternativa para essa dependência é a substituição do carvão mineral pelo carvão vegetal, uma fonte renovável.

Devido a não consolidação de normas de procedimento de controle de qualidade de carvão vegetal e o pouco estudo referente ao uso de carvão vegetal na siderurgia, as siderúrgicas ainda hesitam na sua utilização. Essas foram as motivações que levaram à elaboração do presente trabalho.

O objetivo deste trabalho foi o estudo do efeito das condições de carbonização da madeira nas características redutoras do carvão vegetal produzido. As propriedades estudadas foram o rendimento em carvão vegetal, a análise imediata do carvão vegetal e a reatividade dos carvões produzidos, e todas essas propriedades foram relacionadas com a temperatura de pico da carbonização e com o tempo de carbonização. Também foi feito um estudo de secagem ao ambiente de amostras de madeira de eucalipto em função do tempo e da área específica das amostras. Para tanto, foram criados métodos próprios para a secagem e a análise imediata.

Verificou-se que no rendimento e na análise imediata do carvão produzido a temperatura de pico e o tempo de carbonização têm grande influência, aumentando, tanto o rendimento quanto a quantidade de carbono fixo conforme se aumentam a temperatura de pico e o tempo de carbonização.

Não foi verificada a influência da temperatura de pico e tempo de carbonização na reatividade do carvão produzido. Entretanto, foi verificado que a presença ou não de voláteis no carvão vegetal não influencia a reatividade do mesmo.

Palavras-chave: carvão vegetal, carbonização, pirólise da madeira, secagem, análise imediata, auto-redução.

ABSTRACT

The Brazilian steel industry uses most often coal, which is almost entirely imported. Keeping this in view, the alternative to this dependence is the replacement of coal by charcoal, a renewable source.

Due to non-consolidation rules of procedure for quality control of charcoal and little study regarding the use of charcoal in metallurgy, steel companies still hesitate in using charcoal in its process. These were the motivations for the preparation of this work.

The objective of this work was to study the effect of carbonization conditions on the metallurgical characteristics of the produced charcoal. The properties studied were the charcoal yield, the proximate analysis of charcoal and reactivity of the charcoal, and all these properties were related to the peak temperature of carbonization and carbonization time. There was also a study of wood drying in Eucalyptus samples as a function of time and specific area of the samples. Thus, we created our own methods for drying and proximate analysis.

It was found that yield and proximate analysis of the charcoal are greatly influenced by peak temperature and time of carbonization, increasing both yield and the amount of carbon fixed as we increase the peak temperature and time of carbonization.

It was not verified the influence of peak temperature and time of carbonization in the charcoal reactivity. However, it was found that the presence of volatiles in the charcoal does not influence the reactivity of it.

Keywords: charcoal, carbonization, wood pyrolysis, wood drying, proximate analysis, self-reducing.

Sumário

1. Introdução	1
2. Objetivos	2
3. Revisão teórica da literatura.....	3
3.1. Madeira para carbonização.....	3
3.1.1. Lignina	4
3.1.2. Hemicelulose	5
3.1.3. Celulose.....	6
3.1.4. Extraíveis	7
3.2. Densidade da madeira	7
3.3. Umidade e secagem da madeira	8
3.3.1. Umidade	9
3.3.2. Secagem	10
3.4. Carbonização da madeira	12
3.4.1. Decomposição térmica dos componentes da madeira	13
3.4.2. Equação aproximada da carbonização da madeira.....	14
3.4.3. Variáveis térmicas na carbonização da madeira	18
3.5. Produtos da carbonização da madeira.....	21
3.5.1. Carvão vegetal.....	22
3.5.2. Líquido pirolenhoso	23
3.5.3. Gases não condensáveis	24
3.6. Redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto- reduzoras.....	26
3.6.1. Reações entre óxidos de ferro e carbono.....	27
4. Materiais e métodos	28
4.1. Materiais.....	28
4.1.1. Madeira.....	29

4.1.2.	Carvão vegetal.....	29
4.1.3.	Minério de ferro.....	31
4.1.4.	Outros materiais	32
4.2.	Métodos	32
4.2.1.	Secagem da madeira.....	32
4.2.2.	Carbonização.....	34
4.2.3.	Análise imediata	37
4.2.4.	Fabricação das pelotas.....	39
4.2.5.	Termogravimetria.....	42
5.	Resultados e discussão	45
5.1.	Secagem	45
5.1.1.	Efeito do tempo na umidade da madeira	45
5.2.	Resultados das carbonizações da madeira de eucalipto	49
5.2.1.	Carbonizações a 300°C.....	50
5.2.1.	Carbonizações a 400°C.....	52
5.2.1.	Carbonizações a 500°C.....	54
5.3.	Efeito do tempo após atingir a temperatura de pico da carbonização da madeira no rendimento em carvão vegetal.....	57
5.4.	Efeito da temperatura de pico da carbonização da madeira no rendimento em carvão vegetal	59
5.5.	Resultados das análises imediatas dos carvões produzidos	61
5.6.	Efeito das condições de carbonização da madeira de eucalipto na análise imediata dos carvões produzidos	62
5.7.	Resultados do carvão vegetal em ensaios de termogravimetria de pelotas auto-redutoras de minério de ferro e carvão vegetal	63
5.7.1.	Resultados do carvão feito a 300°C/1hora	65
5.7.2.	Resultados do carvão feito a 300°C/2horas.....	73
5.7.3.	Resultados do carvão feito a 400°C/1hora	81

5.7.4. Resultados do carvão feito a 400°C/2horas.....	89
5.7.5. Resultados do carvão feito a 500°C/1hora	97
5.7.6. Resultados do carvão feito a 500°C/2horas.....	105
5.8. Efeito das condições de carbonização da madeira de eucalipto na reatividade do carvão produzido.....	113
6. Conclusões	115
7. Bibliografia	118

Índice de figuras

Figura 1. Um exemplo de uma possível estrutura da lignina ⁽⁶⁾	5
Figura 2. Os monômeros constituintes da hemicelulose (glucose, ácido glucurônico, manose, arabinose e xilose ⁽⁷⁾	6
Figura 3. A estrutura da celulose ⁽⁸⁾	6
Figura 4. Decurso de secagem da madeira ⁽¹⁴⁾	10
Figura 5. Efeito da pressão à 400°C (a) e o efeito da temperatura a 1MPa (b) no equilíbrio termoquímico dos produtos da pirólise da celulose ⁽¹⁷⁾	16
Figura 6. Porcentagem residual da lignina e da celulose em função do tempo de carbonização ⁽¹⁸⁾	17
Figura 7. Influência da taxa de aquecimento no rendimento em carvão vegetal ⁽¹⁹⁾ ..	19
Figura 8. Efeito da temperatura nas propriedades do carvão ⁽¹⁷⁾	20
Figura 9. Influência da temperatura de carbonização no rendimento em carvão ⁽¹⁹⁾ ..	21
Figura 10. Fluxograma da carbonização da madeira.	22
Figura 11. Perfil de evolução de gases na pirólise da hemicelulose ⁽²¹⁾	25
Figura 12. Perfil de evolução de gases na pirólise da celulose ⁽²¹⁾	25
Figura 13. Perfil de evolução de gases na pirólise da lignina ⁽²¹⁾	26
Figura 14. Curvas de equilíbrio do sistema Fe-C-O ⁽²²⁾	28
Figura 15. Toras de eucalipto recém cortadas.	29
Figura 16. Carvão vegetal, logo após o ensaio de carbonização da madeira.	30
Figura 17. Carvão vegetal após moagem em moinho de facas e peneirado, com granulometria entre 9 e 100 mesh.	30
Figura 18. Carvão vegetal após moagem em moinho de bolas, com granulometria abaixo de 100 mesh, para utilização na fabricação de pelotas.	31
Figura 19. Pellet feed da Vale, utilizada na fabricação das pelotas.	31
Figura 20. CMC utilizado na fabricação das pelotas.	32
Figura 21. Algumas das amostras utilizadas no ensaio de secagem.	33
Figura 22. Forno elétrico de resistências tipo poço utilizado na carbonização da madeira.	34
Figura 23. Retorta de aço inoxidável (a) vista lateral da retorta, (b) vista superior da retorta.	35

Figura 24. Sistema de captura, resfriamento e condensação de gases. (a) Tubo de cobre para levar os gases até o resfriador, (b) sistema de resfriamento e armazenamento dos gases condensáveis.	35
Figura 25. Aparência das amostras de madeira (a) antes, (b) depois da carbonização. Carbonização feita a 500°C e 1 hora depois do pico de temperatura.	37
Figura 26. Pelota de minério de ferro, carvão vegetal e aglomerante (CMC) e o gabarito utilizado.	41
Figura 27. Forno elétrico de resistências utilizado nos ensaios de termogravimetria.	42
Figura 28. Gaiola para a alocação da amostra.	43
Figura 29. Curvas de perda de massa da madeira ao ambiente no tempo. AE = Área Específica.	47
Figura 30. Gráfico de umidade em função do tempo. Secagem natural da madeira de eucalipto. AE = Área Específica.	48
Figura 31. Curva de resfriamento da retorta.	49
Figura 32. Curvas de temperaturas do forno e da retorta no ensaio 300°C/1hora. ...	50
Figura 33. Curvas de temperatura do forno e da retorta do ensaio 300°C/2horas. ...	51
Figura 34. Curvas de temperaturas do forno e da retorta no ensaio 400°C/1hora. ...	52
Figura 35. Curvas de temperatura do forno e da retorta do ensaio 400°C/2horas. ...	53
Figura 36. Curvas de temperaturas do forno e da retorta no ensaio 500°C/1hora. ...	54
Figura 37. Curvas de temperatura do forno e da retorta do ensaio 500°C/2horas. ...	55
Figura 38. Comparação entre os rendimentos dos produtos da carbonização dos ensaios 300°C/1hora e 300°C/2horas.	57
Figura 39. Comparação entre os rendimentos dos produtos da carbonização dos ensaios 400°C/1hora e 400°C/2horas.	58
Figura 40. Comparação entre os rendimentos dos produtos da carbonização dos ensaios 500°C/1hora e 500°C/2horas.	59
Figura 41. Curvas de temperatura em função do tempo da retorta para os diferentes ensaios de carbonização da madeira.	60
Figura 42. Rendimento dos produtos da carbonização da madeira de eucalipto em função das características do ensaio.	61

Figura 43. Quantidades percentuais de carbono fixo, matéria volátil e cinzas nos carvões vegetais produzidos nos ensaios de carbonização da madeira de eucalipto.....	62
Figura 44. Termogravimetria da pelota 1050a a 1050°C da amostra 300°C/1hora...66	66
Figura 45. Termogravimetria da pelota 1050b a 1050°C da amostra 300°C/1hora...66	66
Figura 46. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1050a a 1050°C da amostra 300°C/1hora.	67
Figura 47. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1050b a 1050°C da amostra 300°C/1hora.	67
Figura 48. Termogravimetria da pelota 1000a a 1000°C da amostra 300°C/1hora...68	68
Figura 49. Termogravimetria da pelota 1000b a 1000°C da amostra 300°C/1hora...68	68
Figura 50. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1000a a 1000°C da amostra 300°C/1hora.	69
Figura 51. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1000b a 1000°C da amostra 300°C/1hora.	69
Figura 52. Termogravimetria da pelota 950a a 950°C da amostra 300°C/1hora.....70	70
Figura 53. Termogravimetria da pelota 950b a 950°C da amostra 300°C/1hora.....70	70
Figura 54. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 950a a 950°C da amostra 300°C/1hora.	71
Figura 55. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 950b a 950°C da amostra 300°C/1hora.	71
Figura 56. Curva $\ln k \times 1/T$ das amostras 300°C/1hora.....	72
Figura 57. Termogravimetria da pelota 1050a a 1050°C da amostra 300°C/2horas. 74	74
Figura 58. Termogravimetria da pelota 1050b a 1050°C da amostra 300°C/2horas. 74	74
Figura 59. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1050a a 1050°C da amostra 300°C/2horas.	75
Figura 60. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1050b a 1050°C da amostra 300°C/2horas.	75
Figura 61. Termogravimetria da pelota 1000a a 1000°C da amostra 300°C/2horas. 76	76
Figura 62. Termogravimetria da pelota 1000b a 1000°C da amostra 300°C/2horas. 76	76
Figura 63. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1000a a 1000°C da amostra 300°C/2horas.	77

Figura 64. Curva linearizada da termogravimetria da pelota <i>1000b</i> a 1000°C da amostra 300°C/2horas.	77
Figura 65. Termogravimetria da pelota <i>950a</i> a 950°C da amostra 300°C/2horas.	78
Figura 66. Termogravimetria da pelota <i>950b</i> a 950°C da amostra 300°C/2horas.	78
Figura 67. Curva linearizada da termogravimetria da pelota <i>950a</i> a 950°C da amostra 300°C/2horas.	79
Figura 68. Curva linearizada da termogravimetria da pelota <i>950b</i> a 950°C da amostra 300°C/2horas.	79
Figura 69. Curva $\ln k \times 1/T$ das amostras 300°C/2horas.	80
Figura 70. Termogravimetria da pelota <i>1050a</i> a 1050°C da amostra 400°C/1hora.	82
Figura 71. Termogravimetria da pelota <i>1050b</i> a 1050°C da amostra 400°C/1hora.	82
Figura 72. Curva linearizada da termogravimetria da pelota <i>1050a</i> a 1050°C da amostra 400°C/1hora.	83
Figura 73. Curva linearizada da termogravimetria da pelota <i>1050b</i> a 1050°C da amostra 400°C/1hora.	83
Figura 74. Termogravimetria da pelota <i>1000a</i> a 1000°C da amostra 400°C/1hora.	84
Figura 75. Termogravimetria da pelota <i>1000b</i> a 1000°C da amostra 400°C/1hora.	84
Figura 76. Curva linearizada da termogravimetria da pelota <i>1000a</i> a 1000°C da amostra 400°C/1hora.	85
Figura 77. Curva linearizada da termogravimetria da pelota <i>1000b</i> a 1000°C da amostra 400°C/1hora.	85
Figura 78. Termogravimetria da pelota <i>950a</i> a 950°C da amostra 400°C/1hora.	86
Figura 79. Termogravimetria da pelota <i>950b</i> a 950°C da amostra 400°C/1hora.	86
Figura 80. Curva linearizada da termogravimetria da pelota <i>950a</i> a 950°C da amostra 400°C/1hora.	87
Figura 81. Curva linearizada da termogravimetria da pelota <i>950b</i> a 950°C da amostra 400°C/1hora.	87
Figura 82. Curva $\ln k \times 1/T$ das amostras 400°C/1hora.	88
Figura 83. Termogravimetria da pelota <i>1050a</i> a 1050°C da amostra 400°C/2horas.	90
Figura 84. Termogravimetria da pelota <i>1050b</i> a 1050°C da amostra 400°C/2horas.	90
Figura 85. Curva linearizada da termogravimetria da pelota <i>1050a</i> a 1050°C da amostra 400°C/2horas.	91

Figura 86. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1050b a 1050°C da amostra 400°C/2horas.	91
Figura 87. Termogravimetria da pelota 1000a a 1000°C da amostra 400°C/2horas.	92
Figura 88. Termogravimetria da pelota 1000b a 1000°C da amostra 400°C/2horas.	92
Figura 89. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1000a a 1000°C da amostra 400°C/2horas.	93
Figura 90. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1000b a 1000°C da amostra 400°C/2horas.	93
Figura 91. Termogravimetria da pelota 950a a 950°C da amostra 400°C/2horas.	94
Figura 92. Termogravimetria da pelota 950b a 950°C da amostra 400°C/2horas.	94
Figura 93. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 950a a 950°C da amostra 400°C/2horas.	95
Figura 94. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 950b a 950°C da amostra 400°C/2horas.	95
Figura 95. Curva $\ln k \times 1/T$ das amostras 400°C/2horas.	96
Figura 96. Termogravimetria da pelota 1050a a 1050°C da amostra 500°C/1hora.	98
Figura 97. Termogravimetria da pelota 1050b a 1050°C da amostra 500°C/1hora.	98
Figura 98. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1050a a 1050°C da amostra 500°C/1hora.	99
Figura 99. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1050b a 1050°C da amostra 500°C/1hora.	99
Figura 100. Termogravimetria da pelota 1000a a 1000°C da amostra 500°C/1hora.	100
Figura 101. Termogravimetria da pelota 1000b a 1000°C da amostra 500°C/1hora.	100
Figura 102. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1000a a 1000°C da amostra 500°C/1hora.	101
Figura 103. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1000b a 1000°C da amostra 500°C/1hora.	101
Figura 104. Termogravimetria da pelota 950a a 950°C da amostra 500°C/1hora.	102
Figura 105. Termogravimetria da pelota 950b a 950°C da amostra 500°C/1hora.	102
Figura 106. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 950a a 950°C da amostra 500°C/1hora.	103

Figura 107. Curva linearizada da termogravimetria da pelota <i>950b</i> a 950°C da amostra 500°C/1hora.	103
Figura 108. Curva $\ln k \times 1/T$ das amostras 500°C/1hora.....	104
Figura 109. Termogravimetria da pelota <i>1050a</i> a 1050°C da amostra 500°C/2horas.	106
Figura 110. Termogravimetria da pelota <i>1050b</i> a 1050°C da amostra 500°C/2horas.	106
Figura 111. Curva linearizada da termogravimetria da pelota <i>1050a</i> a 1050°C da amostra 500°C/2horas.	107
Figura 112. Curva linearizada da termogravimetria da pelota <i>1050b</i> a 1050°C da amostra 500°C/2horas.	107
Figura 113. Termogravimetria da pelota <i>1000a</i> a 1000°C da amostra 500°C/2horas.	108
Figura 114. Termogravimetria da pelota <i>1000b</i> a 1000°C da amostra 500°C/2horas.	108
Figura 115. Curva linearizada da termogravimetria da pelota <i>1000a</i> a 1000°C da amostra 500°C/2horas.	109
Figura 116. Curva linearizada da termogravimetria da pelota <i>1000b</i> a 1000°C da amostra 500°C/2horas.	109
Figura 117. Termogravimetria da pelota <i>950a</i> a 950°C da amostra 500°C/2horas.	110
Figura 118. Termogravimetria da pelota <i>950b</i> a 950°C da amostra 500°C/2horas.	110
Figura 119. Curva linearizada da termogravimetria da pelota <i>950a</i> a 950°C da amostra 500°C/2horas.	111
Figura 120. Curva linearizada da termogravimetria da pelota <i>950b</i> a 950°C da amostra 500°C/2horas.	111
Figura 121. Curva $\ln k \times 1/T$ das amostras 500°C/2horas.....	112
Figura 122. Curvas de fração reagida em função do tempo de reação das pelotas <i>950a</i> a 950°C, pelotas fabricadas com os carvões produzidos em diferentes condições de temperatura e tempo. CV/PF é a relação, em peso, entre a quantidade de carvão vegetal e a quantidade de pellet feed na pelota.	113
Figura 123. Curvas de fração reagida em função do tempo de reação das pelotas <i>1000a</i> a 1000°C, pelotas fabricadas com os carvões produzidos em diferentes	

condições de temperatura e tempo. CV/PF é a relação, em peso, entre a quantidade de carvão vegetal e a quantidade de pellet feed na pelota. 114

Figura 124. Curvas de fração reagida em função do tempo de reação das pelotas 1050a a 1050°C, pelotas fabricadas com os carvões produzidos em diferentes condições de temperatura e tempo. CV/PF é a relação, em peso, entre a quantidade de carvão vegetal e a quantidade de pellet feed na pelota. 114

Índice de tabelas

Tabela 1. Produção de ferro gusa no Brasil	1
Tabela 2. Composições químicas da biomassa ordenada pelo teor de lignina ⁽¹⁰⁾	7
Tabela 3. Relação entre densidades básicas da madeira e densidades aparentes de seus respectivos carvões ⁽⁴⁾	8
Tabela 4. Porcentagem residual dos constituintes da madeira em função da temperatura de carbonização ⁽¹⁶⁾	14
Tabela 5. Produtos obtidos na decomposição térmica da madeira e da lignina ⁽⁴⁾	14
Tabela 6. Rendimentos dos produtos da carbonização de eucalipto à 300°C ⁽²⁰⁾	24
Tabela 7. Rendimentos dos produtos gasosos da pirólise da hemicelulose, celulose e lignina ⁽²¹⁾	24
Tabela 8. Quantidade de hematita e carbono na mistura.....	40
Tabela 9. Teor de hematita no pellet feed e teores de carbono fixo nos carvões.	40
Tabela 10. Misturas das pelotas auto-redutoras.	41
Tabela 11. Dimensões das amostras de secagem.....	45
Tabela 12. Dimensões das amostras de secagem.....	46
Tabela 13. Pesos das amostras secas em estufa.	47
Tabela 14. Tempo de resfriamento até 100°C dos ensaios.....	50
Tabela 15. Informações quanto às condições da carbonização do ensaio 300°C/1hora.	51
Tabela 16. Peso inicial e rendimentos dos produtos da carbonização no ensaio 300°C/1hora.	51
Tabela 17. Informações quanto às condições da carbonização do ensaio 300°C/2horas.	52
Tabela 18. Peso inicial e rendimentos dos produtos da carbonização no ensaio 300°C/2horas.	52
Tabela 19. Informações quanto às condições da carbonização do ensaio 400°C/1hora.	53
Tabela 20. Peso inicial e rendimentos dos produtos da carbonização no ensaio 400°C/1hora.	53
Tabela 21. Informações quanto às condições da carbonização do ensaio 400°C/2horas.	54

Tabela 22. Peso inicial e rendimentos dos produtos da carbonização no ensaio 400°C/2horas.	54
Tabela 23. Informações quanto às condições da carbonização do ensaio 500°C/1hora.	55
Tabela 24. Peso inicial e rendimentos dos produtos da carbonização no ensaio 500°C/1hora.	55
Tabela 25. Informações quanto às condições da carbonização do ensaio 500°C/2horas.	56
Tabela 26. Peso inicial e rendimentos dos produtos da carbonização no ensaio 500°C/2horas.	56
Tabela 27. Análise imediata dos carvões produzidos nos ensaios de carbonização.	62
Tabela 28. Porcentagem em peso dos componentes da pelota 300°C/1hora.....	65
Tabela 29. Análise da perda de massa máxima.....	65
Tabela 30. Constantes de velocidade aparente para a amostra 300°C/1hora.	72
Tabela 31. Porcentagem em peso dos componentes da pelota 300°C/2horas.....	73
Tabela 32. Análise da perda de massa máxima.....	73
Tabela 33. Constantes de velocidade aparente para a amostra 300°C/2horas.	80
Tabela 34. Porcentagem em peso dos componentes da pelota 400°C/1hora.....	81
Tabela 35. Análise da perda de massa máxima.....	81
Tabela 36. Constantes de velocidade aparente para a amostra 400°C/1hora.	88
Tabela 37. Porcentagem em peso dos componentes da pelota 400°C/2horas.....	89
Tabela 38. Análise da perda de massa máxima.....	89
Tabela 39. Constantes de velocidade aparente para a amostra 400°C/2horas.	96
Tabela 40. Porcentagem em peso dos componentes da pelota 500°C/1hora.....	97
Tabela 41. Análise da perda de massa máxima.....	97
Tabela 42. Constantes de velocidade aparente para a amostra 500°C/1hora.	104
Tabela 43. Porcentagem em peso dos componentes da pelota 500°C/2horas.....	105
Tabela 44. Análise da perda de massa máxima.....	105
Tabela 45. Constantes de velocidade aparente para a amostra 500°C/2horas.	112

1. Introdução

A madeira é provavelmente o combustível mais antigo com que o ser humano tem contato. Sua utilização data da pré história, desde quando o homem teve o primeiro contato com o fogo.

Atualmente a madeira, como combustível, é utilizada a partir de seus produtos, como a lenha e o carvão vegetal. Nesse contexto, o Brasil se situa como um dos maiores produtores de carvão vegetal e lenha do mundo ⁽¹⁾.

Na siderurgia brasileira, o carvão vegetal vem sendo utilizado desde meados de 1918, a partir da implantação da Cia. Siderúrgica Mineira ⁽²⁾. Usado como redutor do minério de ferro para a produção de ferro gusa, o gusa a carvão vegetal representa 40% da produção nacional ⁽¹⁾.

No Brasil, a utilização do carvão vegetal pela indústria siderúrgica se dá principalmente por produtores independentes, ou seja, produzem ferro gusa para usinas semi-integradas que utilizam o gusa e sucata no forno elétrico para a produção de aço. A Tabela 1 mostra a evolução do quadro da produção de ferro gusa, tanto a coque quanto a carvão vegetal, no Brasil.

Tabela 1. Produção de ferro gusa no Brasil .

Ano	Carvão Vegetal		Coque	Total
	Usinas Integradas	Gusa Independente	Usinas Integradas	
1996	1.667.612	4.359.388	17.951.149	23.978.149
1997	1.418.250	4.762.750	18.832.000	25.013.000
1998	1.467.895	4.960.105	18.683.000	25.111.000
1999	1.408.374	5.401.413	17.738.793	24.548.580
2000	1.253.782	6.145.377	20.323.476	27.722.635
2001	1.303.045	6.510.233	19.577.677	27.390.955
2002	1.294.184	6.759.890	21.595.610	29.649.684
2003	1.346.753	8.103.864	22.564.026	32.014.643
2004	1.449.705	10.085.072	23.225.888	34.760.665
2005	1.649.889	9.773.225	22.460.688	33.883.802
2006	1.709.072	9.466.619	21.275.851	32.451.542

Fonte: SINDIFER/IBS. Valores em toneladas.

A siderurgia nacional utiliza, em grande maioria, o coque, feito com carvão mineral, que é quase todo importado. O carvão vegetal, além de ser uma fonte renovável, é uma alternativa para essa grande dependência do carvão mineral importado. Uma grande vantagem da migração para o carvão vegetal produzido a partir de árvores de reflorestamento nas siderúrgicas é a diminuição, em toda sua cadeia produtiva, da emissão de gás carbônico. Essa diminuição é devida ao fato de que durante o crescimento das árvores de reflorestamento, gás carbônico é consumido e oxigênio liberado, pelo processo de fotossíntese, o que faz com que a relação entre a quantidade de gás carbônico liberado e a quantidade de gusa produzida diminua.

Devido a não consolidação de normas de procedimento de controle de qualidade de carvão vegetal, visando à padronização do produto final, as siderúrgicas ainda hesitam na sua utilização. Como a prática siderúrgica necessita um alto controle de suas matérias primas, se o carvão utilizado tem uma grande variação em suas propriedades, tais como a resistência mecânica, teor de carbono fixo, teor de voláteis entre outras, torna difícil o controle do processo e, conseqüentemente, o produto final terá suas características bastante variáveis.

Cada minério a ser reduzido, devido as suas características, poderá necessitar de um redutor com determinadas propriedades, sendo, portanto, imprescindível tanto a caracterização dos processos de fabricação do carvão vegetal quanto à determinação das propriedades da matéria prima e do produto final, que é o carvão vegetal.

2. Objetivos

Este trabalho de formatura tem como objetivo o estudo do efeito das condições de carbonização da madeira de eucalipto nas propriedades redutoras do carvão vegetal produzido.

3. Revisão teórica da literatura

Segundo a ABRAF (Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas), no anuário estatístico de 2010 – ano base 2009 ⁽³⁾, a área de florestas plantadas foi de 6.782.500 ha, sendo que 4.515.730 ha de florestas de eucalipto, 1.794.720 de florestas de pinus e 472.050 ha de outras espécies.

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

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

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

3.1. Madeira para carbonização

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

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

Quanto à composição química da madeira para carbonização, nos interessa a quantidade de cada componente presente em sua estrutura, são eles: celulose, hemicelulose e lignina. De um modo geral, as espécies de eucalipto têm a composição média em peso de 50% de celulose, 24% de hemicelulose e 23% de lignina na madeira seca ⁽⁴⁾.

A decomposição térmica da celulose, da hemicelulose e da lignina é diferenciada, ou seja, cada um deles se decompõe em diferentes componentes e a faixas de temperatura diferentes, o que será detalhado mais a frente. Dentre elas, a lignina é a que mais interessa, pois o carbono fixo do carvão vegetal vem, principalmente, da decomposição da lignina.

3.1.1. Lignina

A lignina é um polímero orgânico tridimensional formado por unidades de fenilpropânicos ligadas por ligações C-O-C e C-C, e dentre os constituintes da madeira, é o que tem a maior massa molecular ⁽⁵⁾. Ela atua como um cimento para as fibras celulósicas contribuindo para a rigidez da estrutura da madeira e compõe de 18 a 35% em peso da massa de madeira seca.

A estrutura da lignina é a maior e a mais complexa dos constituintes da madeira. Ela é uma macromolécula que contém vários tipos de subestruturas que se repetem e, por ser tão complexa, não é possível defini-la por um único tipo de estrutura. Sua composição média, sem cinzas, é C: 62%, O: 32% e H: 6% em peso. A Figura 1 mostra um exemplo de uma possível estrutura da lignina.

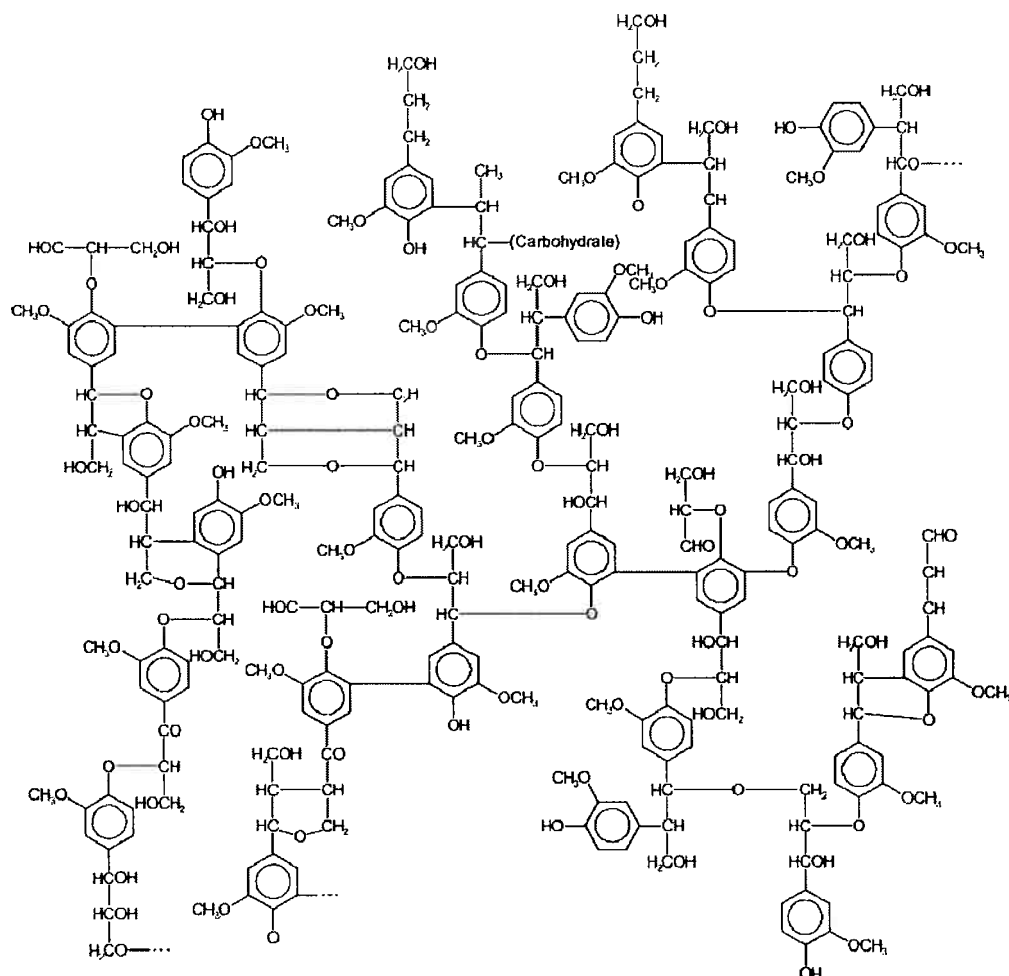


Figura 1. Um exemplo de uma possível estrutura da lignina ⁽⁶⁾.

3.1.2. Hemicelulose

Hemiceluloses são polissacarídeos de, relativamente, baixa massa molecular ⁽⁵⁾. Elas formam, junto com a celulose, a parede celular das células vegetais. Compõem de 20 a 35% de peso da madeira seca.

A estrutura da hemicelulose é amorfa e é formada por unidades de açúcares, que são: xilose, arabinose, glicose, manose, galactose, ácidos urônicos e grupos acetila. A xilose é a que sempre está presente em sua estrutura e é a mais numerosa. Sua composição média é C: 44,4%, O: 49,4% e H: 6,2% em peso da madeira seca. A Figura 2 mostra os monômeros que compõem a hemicelulose.

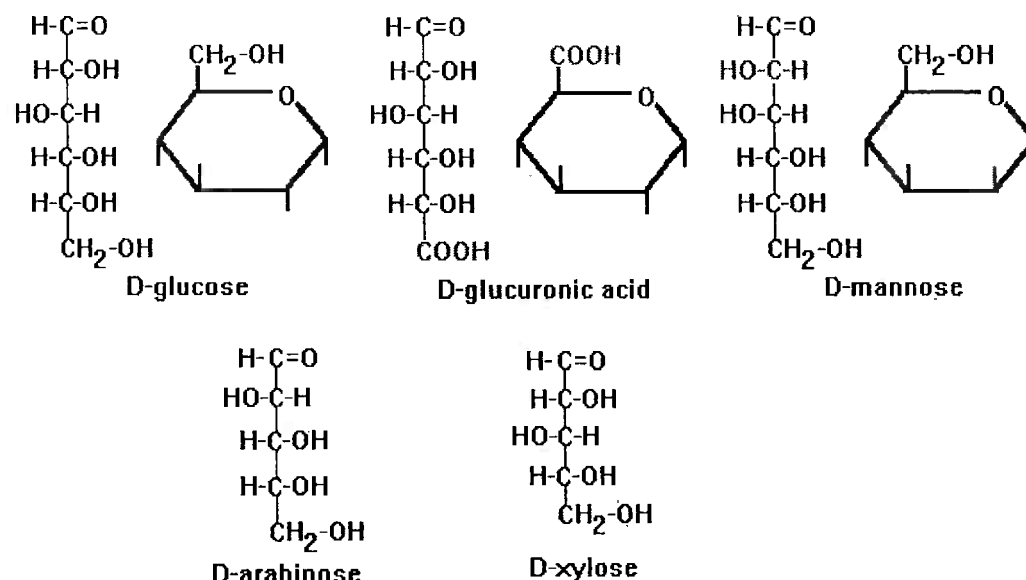


Figura 2. Os monômeros constituintes da hemicelulose (glucose, ácido glucurônico, manose, arabinose e xilose ⁽⁷⁾).

3.1.3. Celulose

A celulose é o constituinte mais representativo da madeira, compondo, em média, de 40 a 55% em peso da madeira seca ⁽⁵⁾. Ela é o principal componente da madeira, pois é ela que confere resistência mecânica ao conjunto.

A celulose é um polissacarídeo linear muito longo constituído unicamente por moléculas de glicose (mais de 3000 unidades) unidas entre si. Assim como a hemicelulose sua composição média é C: 44,4%, O: 49,4% e H: 6,2% em peso. A Figura 3 mostra a estrutura básica da celulose.

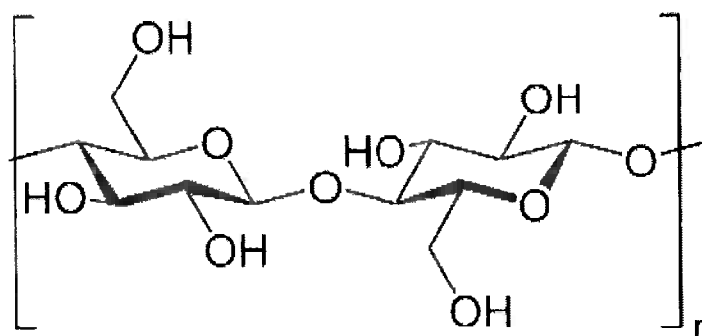


Figura 3. A estrutura da celulose ⁽⁸⁾.

3.1.4. Extraíveis

Extraíveis são compostos estranhos à fibra vegetal, ou seja, não são considerados essenciais à estrutura da parede celular. São constituídos de açúcares, compostos aromáticos, ceras, ácidos graxos e resinas ⁽⁹⁾. Estão associados a propriedades de cor, cheiro e sabor. Compõem em média de 2 a 8% da massa da madeira seca.

A Tabela 2 a seguir mostra as composições químicas de alguns tipos de biomassa.

Tabela 2. Composições químicas da biomassa ordenada pelo teor de lignina ⁽¹⁰⁾.

Tipo de biomassa	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Casca de noz-pecã	5,6	3,8	70,0
Casca de noz de kukul	14,6	12,3	60,1
Casca de noz de macadâmia	26,9	17,8	40,1
Casca de arroz	30,9	16,8	35,9
Casca de coco	24,2	24,7	34,9
Casca de noz	21,0	18,8	32,7
Madeira de carvalho	34,5	18,6	28,0
Madeira de abeto	41,1	20,9	28,0
Casca de amêndoa	24,7	27,0	27,2
Casca de semente de girassol	26,7	18,4	27,0
Madeira de leucena	40,8	15,0	26,9
Madeira de eucalipto	43,0	13,2	25,3
Bambu	39,5	17,6	25,2
Madeira de pinheiro	42,1	17,7	25,0
Madeira de amieiro	32,3	23,5	24,8
Madeira de videiro	35,7	25,1	19,3
Espiga de milho	26,3	25,2	16,3
Casca de aveia	48,4	16,1	16,2
Resíduos de alho	24,2	6,9	8,5

Valores de porcentagem em massa de madeira seca.

Observe que a diferença entre a soma dos teores de celulose, hemicelulose e lignina e 100% de madeira seca é o teor dos extraíveis mais o teor das cinzas presentes na madeira seca.

3.2. Densidade da madeira

Outra propriedade da madeira que influencia na qualidade do carvão produzido é a densidade básica, pois ela está correlacionada positivamente com a densidade aparente do carvão vegetal e esta, correlacionada positivamente com a resistência mecânica do mesmo carvão ⁽⁴⁾. Então, quanto maior a densidade da madeira

carbonizada, maior será a densidade aparente do carvão vegetal e, conseqüentemente, maior será a sua resistência mecânica. Além disso, é interessante uma maior densidade de carvão vegetal, pois permite o melhor aproveitamento do espaço utilizado para seu armazenamento. A umidade estudada neste trabalho foi a umidade em base seca, que pode ser definida como sendo a massa de água na madeira dividida pela massa da madeira seca

A densidade básica pode ser definida como o peso seco da madeira dividido pelo volume úmido da mesma madeira ⁽¹¹⁾. A densidade básica de qualquer tipo de espécie de árvore aumenta quanto mais idade a árvore tem, porém, esse aumento não é tão significativo ⁽¹²⁾. A Tabela 3 a seguir mostra a relação entre densidades básicas de algumas espécies de eucalipto e as densidades aparentes de seus respectivos carvões.

Tabela 3. Relação entre densidades básicas da madeira e densidades aparentes de seus respectivos carvões ⁽⁴⁾.

Espécie	Densidade básica da madeira (g/cm ³)	Densidade aparente do carvão (g/cm ³)
<i>E. maculata</i>	0,643	0,440
<i>E. propinqua</i>	0,623	0,420
<i>E. urophylla</i>	0,594	0,360
<i>E. saligna</i>	0,569	0,346
<i>E. grandis</i>	0,564	0,360
<i>E. microcoris</i>	0,556	0,350
<i>E. cloesiana</i>	0,508	0,290
<i>E. camaudulensis</i>	0,435	0,270

3.3. Umidade e secagem da madeira

Outro importante aspecto da qualidade da madeira para carbonização, no que se refere ao melhoramento genético das espécies, é a umidade da madeira. Dessa maneira, quando se trata dos assuntos umidade e secagem da madeira, o objetivo principal é o controle da umidade via secagem.

3.3.1. Umidade

A umidade da madeira está associada, principalmente, a características, do ponto de vista logístico, de aumento de custo no transporte da madeira, seja por transportar um peso desnecessário, no caso a água contida na madeira úmida, seja por ocupar um espaço maior, já que a madeira seca ocupa um volume menor que a madeira úmida. Porém, quando se fala na umidade da madeira relacionada à produção de carvão vegetal, não são apenas aspectos de logística os únicos problemas.

Fica claro que a umidade da lenha colocada em um forno para carbonização deve ser a menor possível, pois a secagem dessa umidade consome uma energia que não será convertida em produção de carvão, exigindo, assim, uma menor quantidade de energia na carbonização da madeira ⁽⁴⁾.

Além desses aspectos, algumas características do carvão produzido a partir de madeira úmida são prejudicadas ⁽¹³⁾. Essas características estão listadas a seguir:

- Carvão friável e quebradiço.
- Elevação do teor de finos durante o manuseio e transporte.
- Fendilhamento no carvão, devido ao aumento da pressão de vapor por ocasião da transformação da madeira em carvão vegetal.
- Menor rendimento gravimétrico.

Vale destacar que a umidade máxima possível na madeira está relacionada com sua densidade básica ⁽⁴⁾. Essa relação é dada pela seguinte equação:

$$\text{Umidade máxima (\%)} = \left(\frac{1}{D_b} - 0,66 \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde D_b é a densidade básica da madeira.

A expressão mostra que quanto maior a densidade básica da madeira, menor é a umidade máxima possível de existir na mesma. Portanto, na produção de carvão vegetal, se possível é melhor trabalhar com madeira de altas densidades básicas, já que a secagem dessas madeiras é facilitada.

3.3.2. Secagem

A secagem da madeira está diretamente relacionada com sua estrutura celular ⁽¹⁴⁾. A água da madeira pode estar presente de duas formas diferentes:

- Água de capilaridade (água livre): localizada em vasos, meatos, canais e lúmen das células. Teoricamente este tipo de água pode ser facilmente retirado. Na secagem, a água passa de célula para célula até atingir a superfície externa da madeira.
- Água de adesão ou higroscópica (água presa): Localizada no interior das paredes celulares. Este tipo de água mantém-se unida às microfibrilas das paredes das células em estado de vapor. A retirada desse tipo de água é mais difícil e o processo geralmente é mais lento, sendo necessária a utilização de energia neste processo.

A madeira tem um teor de umidade de equilíbrio, que é função da umidade presente no ar e do tipo de estrutura celular da madeira, e se situa numa faixa de 22 a 30% de umidade, variando de espécie para espécie ⁽¹⁴⁾.

Como descrito por DA COSTA ⁽¹⁴⁾, o decurso de secagem da madeira, ou o período de tempo que uma peça de madeira leva até atingir peso constante, ocorre de maneira característica, sendo possível dividi-la em três etapas como ilustra a Figura 4 a seguir.

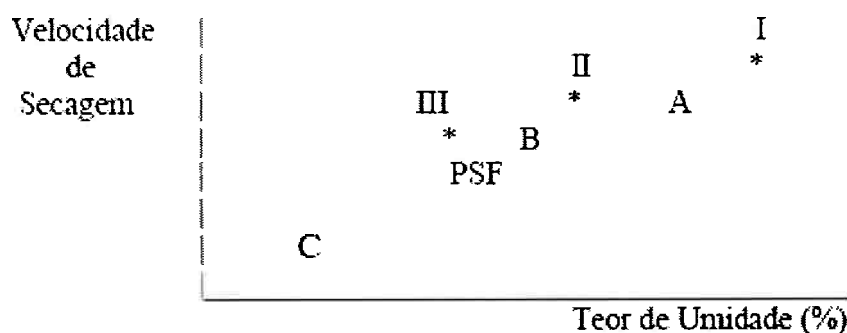


Figura 4. Decurso de secagem da madeira ⁽¹⁴⁾.

A primeira etapa da secagem se situa entre os pontos I e II, e está representado pela fase A. Nessa etapa ocorre a evaporação da água livre contida nos espaços intercelulares das camadas superficiais da madeira.

A segunda etapa, situada entre os pontos II e III, está representada pela fase B. Nessa etapa ocorre a evaporação da água das camadas mais abaixo da superfície da madeira, onde os movimentos capilar e de difusão estão agindo simultaneamente. É nessa etapa que a resistência à evaporação começa.

A terceira etapa começa a partir do ponto III e abaixo dele, representada pela fase C. Nessa etapa toda água livre já foi liberada e a madeira atinge seu Ponto de Saturação das Fibras (PSF), fazendo com que a velocidade de secagem se torne cada vez mais baixa.

Os fatores que influenciam nos tempos de secagem da madeira estão listados a seguir:

- Fatores internos:
 - Espécie da madeira: algumas madeiras secam mais rapidamente que outras, pois elas diferem na estrutura anatômica.
 - Tipo de madeira: peças com maior quantidade de albúrnio (parte externa do tronco) secam mais rápido que as com maior quantidade de cerne (parte central do tronco).
 - Teor de umidade inicial: fica óbvio que quanto menor a quantidade inicial de umidade da madeira menor será o tempo de secagem.
 - Diâmetro do tronco: quanto maior o diâmetro da peça, mais lenta será a secagem da madeira.
 - Orientação do corte: o fluxo da umidade no interior da madeira chega a ser de 10 a 15 vezes maior no sentido longitudinal do que no transversal.
 - Massa específica da madeira: quanto maior a massa específica, maior o tempo de secagem.
 - Outros fatores: a presença de fungos dificulta o movimento da água no interior da madeira, dificultando a secagem.
- Fatores externos:

- Temperatura: quanto maior a temperatura, maior será a velocidade de secagem. Esse fenômeno se aplica principalmente na fase B e C, ilustradas anteriormente na Figura 4, pois é nessas etapas que a temperatura acelera o processo de difusão da água, aumentando a velocidade de secagem.
- Umidade relativa do ar: quanto menor a umidade relativa do ar, maior será a velocidade de secagem da madeira.
- Circulação do ar: quando há circulação de ar ao redor da madeira, o equilíbrio entre a umidade no ar e a umidade presente na madeira é deslocado para a evaporação da água da madeira, portanto, quanto maior for a circulação de ar no ambiente de secagem, maior será a velocidade de secagem.

3.4. Carbonização da madeira

A carbonização da madeira ou carvoejamento é a decomposição térmica (pirólise) da madeira realizada na ausência de oxigênio ⁽⁴⁾. O calor necessário para essa decomposição vem necessariamente de uma fonte externa. Porém, no caso de alguns tipos de processos de produção de carvão vegetal, a fonte de calor pode vir da combustão de parte da carga de madeira, esse processo é uma combinação de combustão seguida de carbonização.

A decomposição térmica da madeira, de modo geral, pode ser descrita em cinco etapas ⁽¹⁵⁾:

- 1) Secagem da madeira (de 100 a 200°C): vaporização da água. Fase endotérmica.
- 2) Pré carbonização (de 180 a 300°C): forma-se parte do líquido pirolenhoso e uma pequena quantidade de gases não condensáveis. Fase endotérmica.
- 3) Carbonização (de 300 a 380°C): a madeira é carbonizada e a maior fração de alcatrão solúvel e o ácido pirolenhoso é formada. Ocorre grande eliminação de gases compostos de centenas de componentes químicos orgânicos (ácido

acético, metanol, acetona, fenóis, aldeídos, hidrocarbonetos, alcatrões etc.). O resíduo final desta fase é o carvão vegetal, porém com grande quantidade de voláteis em sua composição. Fase exotérmica.

- 4) Carbonização final (de 380 a 500°C): o carvão vegetal sofre purificação, ou seja, ocorre a eliminação de grande parte dos gases voláteis contendo hidrogênio e oxigênio. Aumenta o teor de carbono fixo no carvão e diminui-se a saída de gases. Fase exotérmica.
- 5) Degradação (acima de 500°C): encerra-se a carbonização e inicia-se a degradação térmica do carvão, que começa a se volatilizar e formar alcatrão. Fase exotérmica.

3.4.1. Decomposição térmica dos componentes da madeira

A decomposição térmica da madeira é reflexo das características da decomposição térmica de seus três maiores componentes: a hemicelulose, a celulose e a lignina.

A hemicelulose é o componente menos estável sendo, portanto, o primeiro a se decompor. A decomposição da hemicelulose se dá na faixa de temperaturas de 225 a 325°C, formando principalmente, ácido acético ⁽⁴⁾. O ácido acético, na realidade, é produzido a partir de reações secundárias das pentosanas que compõem a hemicelulose, que se decompõe formando furfural, um composto muito reativo, que, por sua vez, reage formando o ácido acético.

A celulose é o segundo componente a se decompor. A degradação da celulose se dá na faixa de 325 a 375°C, produzindo ácido acético, acetona fenóis e água ⁽⁴⁾.

A lignina, por ser o componente de composição mais complexa, não tem a degradação térmica muito conhecida, porém, sabe-se que ela ocorre gradualmente, completando-se em temperaturas mais elevadas que os outros e acontece na faixa de 250 a 500°C. O produto mais abundante dessa decomposição é o carvão vegetal, atingindo cerca de 50% de rendimento, os restantes são os voláteis metanol, alcatrões, água, acetona e ácido acético.

A Tabela 4 a seguir mostra a porcentagem residual dos constituintes da madeira em função da temperatura de carbonização.

Tabela 4. Porcentagem residual dos constituintes da madeira em função da temperatura de carbonização ⁽¹⁶⁾

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

Da Tabela 4 é possível notar que em faixas de temperaturas onde ocorre a carbonização da madeira (de 300 a 500°C) a maior parte da degradação é devida à decomposição da celulose e da hemicelulose. Isso mostra a importância da lignina na produção de carvão a partir da madeira.

A Tabela 5 a seguir compara os produtos obtidos na decomposição da madeira e da lignina.

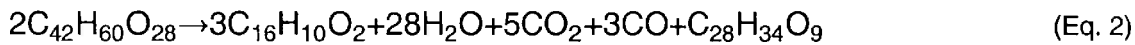
Tabela 5. Produtos obtidos na decomposição térmica da madeira e da lignina ⁽⁴⁾.

Produto	Madeira (% em peso)	Lignina (% em peso)
Carvão	37,8	50,6
Alcatrões	8,1	13,0
Metanol	1,0	0,9
Acetona	0,2	0,2
Ácido Acético	3,2	1,1
Gases e água	49,7	34,2

3.4.2. Equação aproximada da carbonização da madeira

A dificuldade em se construir um modelo para a pirólise da madeira reside no fato de que esse tipo de decomposição transforma a madeira em, além do carbono fixo, um vapor de alcatrão que contém uma complexa mistura de componentes orgânicos com gases não condensáveis (CO₂, CO, H₂, CH₄ e hidrocarbonetos mais pesados) a temperaturas na faixa de 250 a 400°C. A partir da observação desse comportamento

na pirólise da madeira, Klason ET AL. (1925), representaram a reação de carbonização da madeira a 400°C da seguinte maneira ⁽¹⁷⁾:



A partir dessa equação estequiométrica da carbonização da madeira, infere-se que o rendimento de carvão ($C_{16}H_{10}O_2$) a partir da madeira ($C_{42}H_{60}O_{28}$) é de 36,7% em massa, e os vapores de alcatrão ($C_{28}H_{34}O_9$) constituem uma significativa perda de carbono.

Porém, esse não é o único modelo existente para analisar o equilíbrio termoquímico entre os produtos da carbonização. Cálculos de equilíbrio termoquímico indicam que o carbono é o produto preferencial da pirólise a temperaturas moderadas da biomassa, além dos subprodutos dióxido de carbono, água, metano e monóxido de carbono. A Figura 5 ilustra o equilíbrio entre os produtos da pirólise da celulose à temperatura constante de 400°C em função da pressão (a), e o equilíbrio entre os produtos da pirólise da celulose à pressão constante de 1MPa em função da temperatura (b).

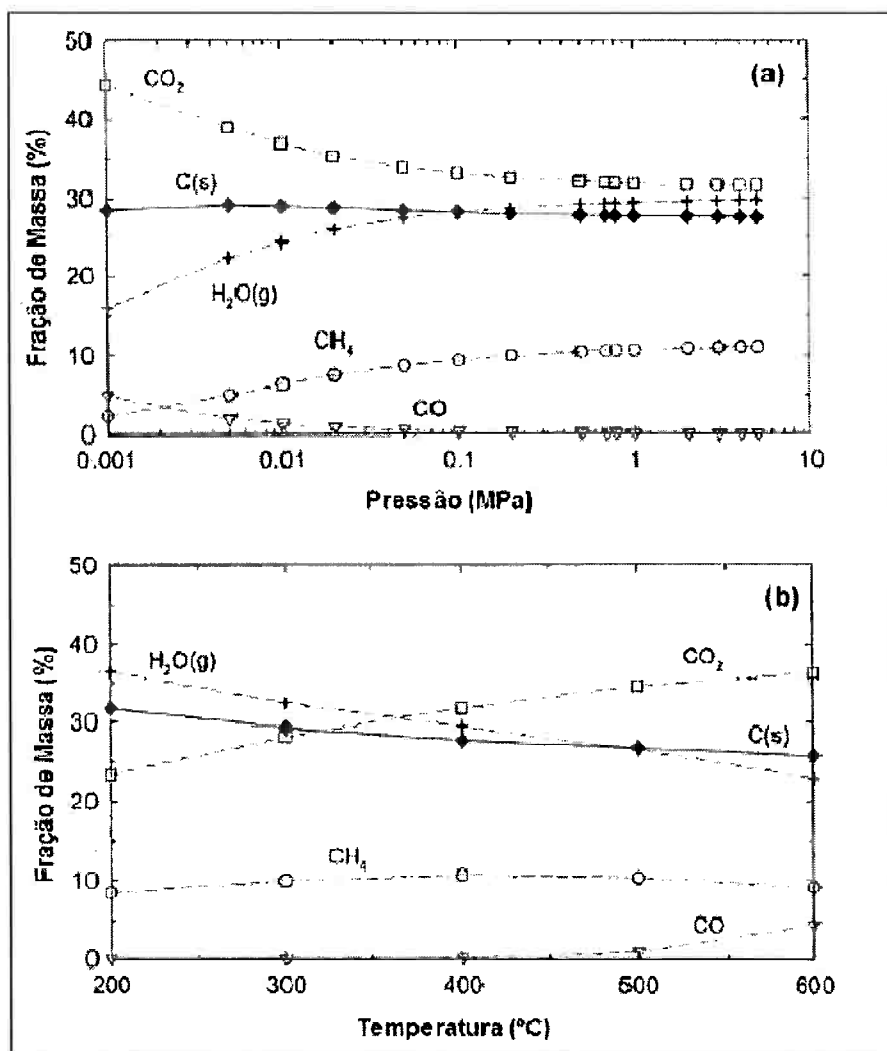


Figura 5. Efeito da pressão à 400°C (a) e o efeito da temperatura a 1MPa (b) no equilíbrio termoquímico dos produtos da pirólise da celulose ⁽¹⁷⁾.

A celulose, por ser o componente dominante da maior parte da biomassa existente, serve como um modelo para o que acontece com a biomassa. Além disso, as principais tendências observadas na Figura 5 não se alteram, mesmo quando as composições de carbono, hidrogênio e oxigênio da biomassa são alteradas e aplicadas ao cálculo do equilíbrio dos produtos da pirólise. Portanto, mesmo que a biomassa não tenha a sua composição química formada apenas por celulose, as tendências são mantidas, ou seja, no caso da pressão constante, a quantidade de carbono em equilíbrio sempre diminuirá conforme aumenta a temperatura, e no caso da temperatura constante, a quantidade de carbono em equilíbrio é pouco afetada com a mudança de pressão.

Tudo o que foi discutido até agora neste capítulo é válido para o equilíbrio entre as fases presentes, o que na prática não ocorre. Na realidade esse equilíbrio não é alcançado, pois, quando fazemos a carbonização da biomassa, os produtos gasosos são rapidamente dispersos e não entram em equilíbrio com os produtos sólidos da pirólise. Então, o que se observa é que o carbono, na forma de carvão vegetal, provém, em sua maioria, da decomposição térmica da lignina e não da celulose.

A lignina, por ser o componente mais estável da biomassa e conter o maior teor de carbono em sua composição, é o principal formador de carvão vegetal. A estabilidade da lignina é devida a sua composição químico-estrutural, que é mais complexa.

A Figura 6 a seguir ilustra a decomposição térmica da lignina e da celulose à temperatura de 300°C à pressão ambiente sem que houvesse o equilíbrio entre os produtos da carbonização, ou seja, as fases gasosas eram rapidamente dispersas no ambiente.

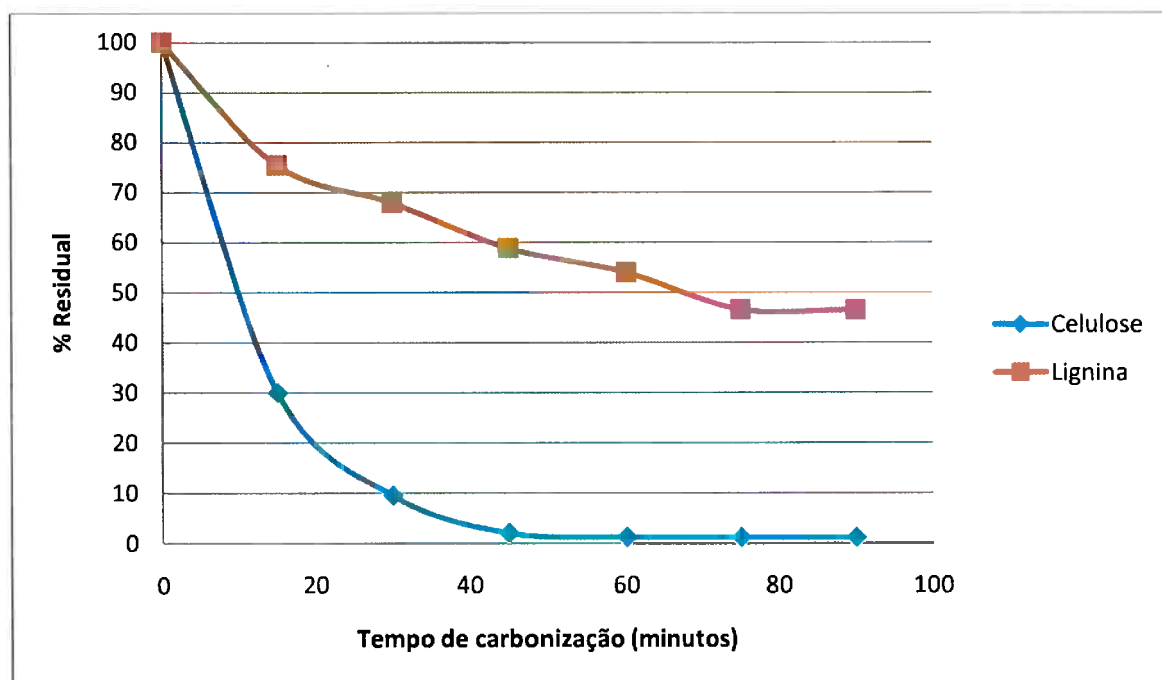


Figura 6. Porcentagem residual da lignina e da celulose em função do tempo de carbonização ⁽¹⁸⁾.

O autor que estudou essa decomposição não fez experiências com a hemicelulose, mas como já foi dito, a hemicelulose tem comportamento semelhante à celulose na

carbonização, ou seja, com essas considerações, a hemicelulose também se decomporá, quase não sobrando residual sólido.

A partir da Figura 6 é possível notar que na carbonização da biomassa, praticamente todo o carvão vegetal produzido provém da decomposição da lignina, já que, praticamente, nada resta da celulose em apenas quarenta minutos de carvoejamento.

3.4.3. Variáveis térmicas na carbonização da madeira

A carbonização da madeira é influenciada por diversos fatores, dentre eles o ambiente gasoso onde ela se passa, as características da madeira e a pressão. Os exemplos citados não serão abordados no presente trabalho, pois não foi o foco dos experimentos realizados, nos quais as variáveis controladas foram a taxa de aquecimento e a temperatura de pico na carbonização. Portanto, as variáveis analisadas serão as relacionadas à temperatura.

Pré-tratamento térmico

A biomassa pode ser previamente tratada antes de ser transformada em carvão. Porém, esse tratamento só é eficiente para a celulose. Esse tratamento consiste em aquecer a celulose a temperaturas na faixa de 230 a 275°C à pressão de 0,1 MPa. O resultado é um aumento no rendimento de carvão que vai de 11,0 para 27,6% ⁽¹⁷⁾. Entretanto, esse tratamento tem pouco efeito no rendimento de carvão de biomassas lignocelulósicas (p.ex. madeira) que tem em sua composição química não só celulose, como também hemicelulose e lignina.

Taxa de aquecimento

A taxa de aquecimento, assim como o pré-tratamento térmico, na carbonização da biomassa tem grande efeito em materiais celulósicos, ou seja, as características do carvão derivado da celulose variam de forma significativa ao variar a taxa de aquecimento desse tipo de biomassa. Entretanto, o efeito da taxa de aquecimento na carbonização de substratos lignocelulósicos não é significativo ⁽¹⁷⁾.

Conforme se aumenta a taxa de aquecimento da carbonização, diminui-se o rendimento de carvão produzido. Porém, a relação entre a diminuição na taxa de aquecimento e o aumento no rendimento de carvão é assintótica, ou seja, para taxas de aquecimento muito baixas um limite de rendimento em carvão é alcançado. Além disso, não é economicamente viável a utilização de taxas de aquecimento muito pequenas, pois os tempos de reação necessários seriam longos demais.

A Figura 7 a seguir ilustra o efeito da taxa de aquecimento no rendimento em carvão.

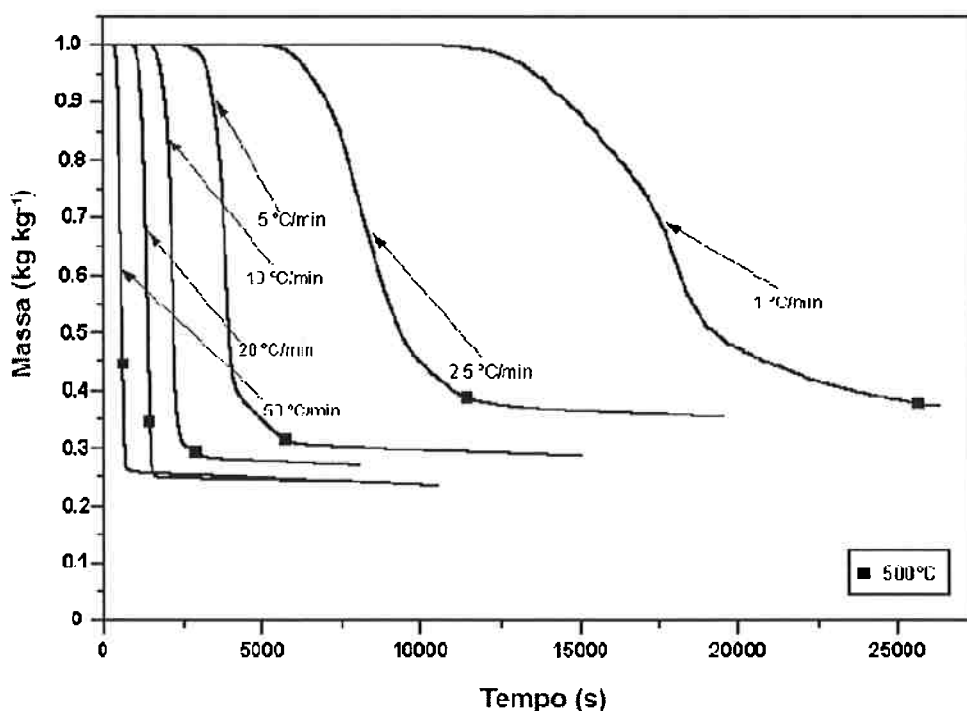


Figura 7. Influência da taxa de aquecimento no rendimento em carvão vegetal ⁽¹⁹⁾.

Nota-se que o rendimento, de fato, aumenta conforme se diminui a taxa de aquecimento da carbonização, porém os tempos necessários para se terminar a reação aumentam. Por exemplo, a diferença no rendimento de carvão da taxa de aquecimento de 10°C/min para a taxa de 2,5°C/min é de, aproximadamente, 10%, ou seja, ao se utilizar uma taxa de 2,5°C/min obtém-se 10% a mais de carvão, porém o tempo de reação é quase 5 vezes maior. Além disso, ao diminuir ainda mais a taxa de aquecimento, de 2,5°C/min para 1°C/min, uma assíntota é atingida, não havendo mais ganho em rendimento de carvão.

Temperatura de pico

Temperatura de pico é a temperatura máxima atingida durante a carbonização. Ela controla a qualidade do carvão, que é função da quantidade de voláteis, e outras propriedades ⁽¹⁷⁾. A Figura 8 a seguir ilustra algumas das propriedades influenciadas pela temperatura de pico na carbonização.

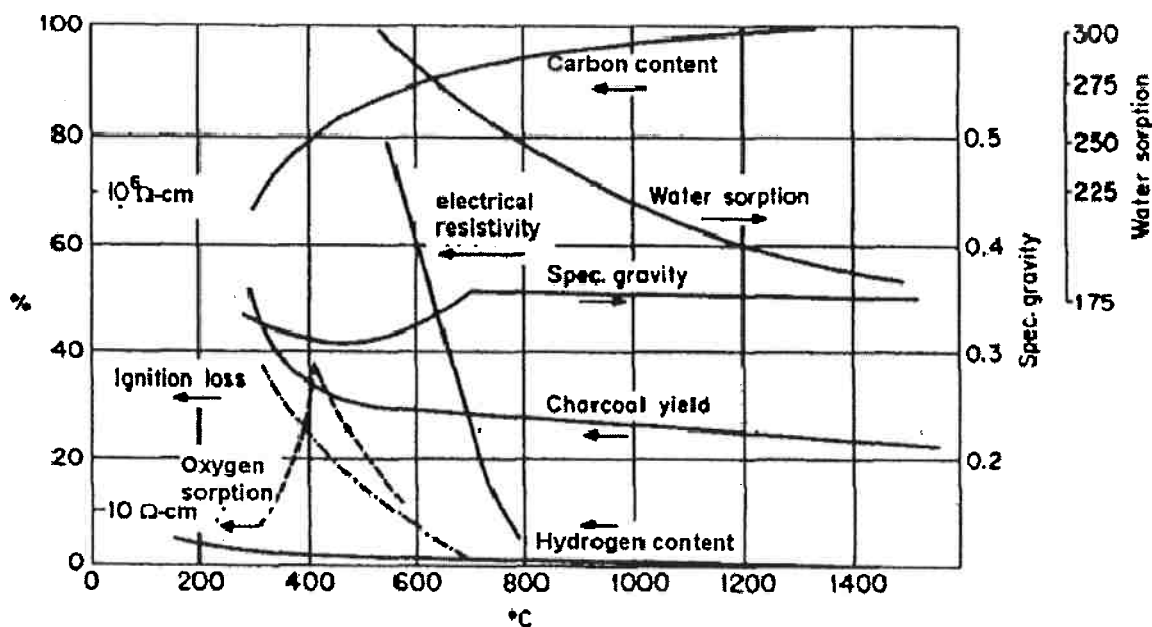


Figura 8. Efeito da temperatura nas propriedades do carvão ⁽¹⁷⁾.

Nota-se que o rendimento do carvão (*Charcoal yield*) decresce e o teor de carbono (*Carbon content*) no carvão aumentam conforme a temperatura de carbonização aumenta. Ambas as propriedades estão intimamente ligadas e isso é devido à eliminação da matéria volátil contida no carvão, que aumenta conforme a temperatura de carbonização aumenta.

Como o objetivo do presente trabalho é estudar a influência das condições de carbonização (entre elas a temperatura de pico) nas propriedades redutoras do carvão vegetal, o foco foi apenas em assuntos relacionados a isso. Tendo isso em mente, a Figura 9 a seguir mostra a influência da temperatura de carbonização no rendimento de carvão.

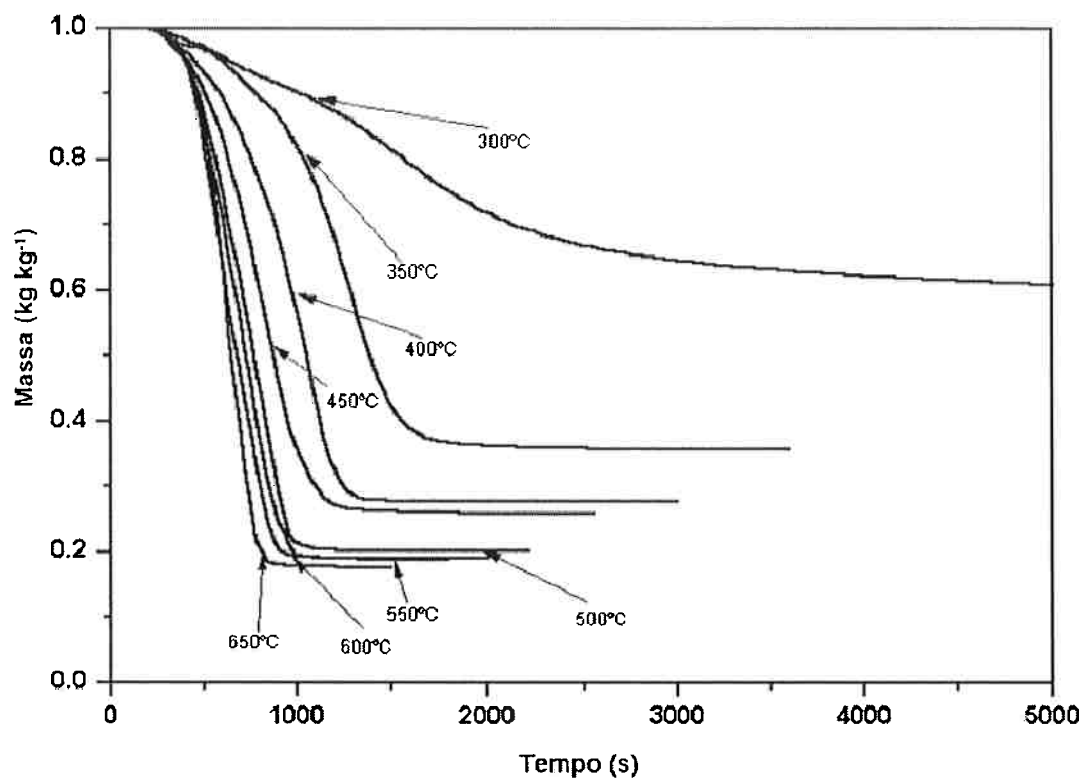


Figura 9. Influência da temperatura de carbonização no rendimento em carvão ⁽¹⁹⁾.

Nota-se que quanto menor for a temperatura de carbonização, maior é o rendimento em carvão. E mais, a partir de 500°C a diminuição de rendimento é pouco significativa.

3.5. Produtos da carbonização da madeira

Podemos separar os produtos da carbonização da madeira em três grupos: o carvão vegetal, o líquido pirolenhoso e os voláteis não condensáveis. O fluxograma da carbonização está descrita na Figura 10 abaixo.

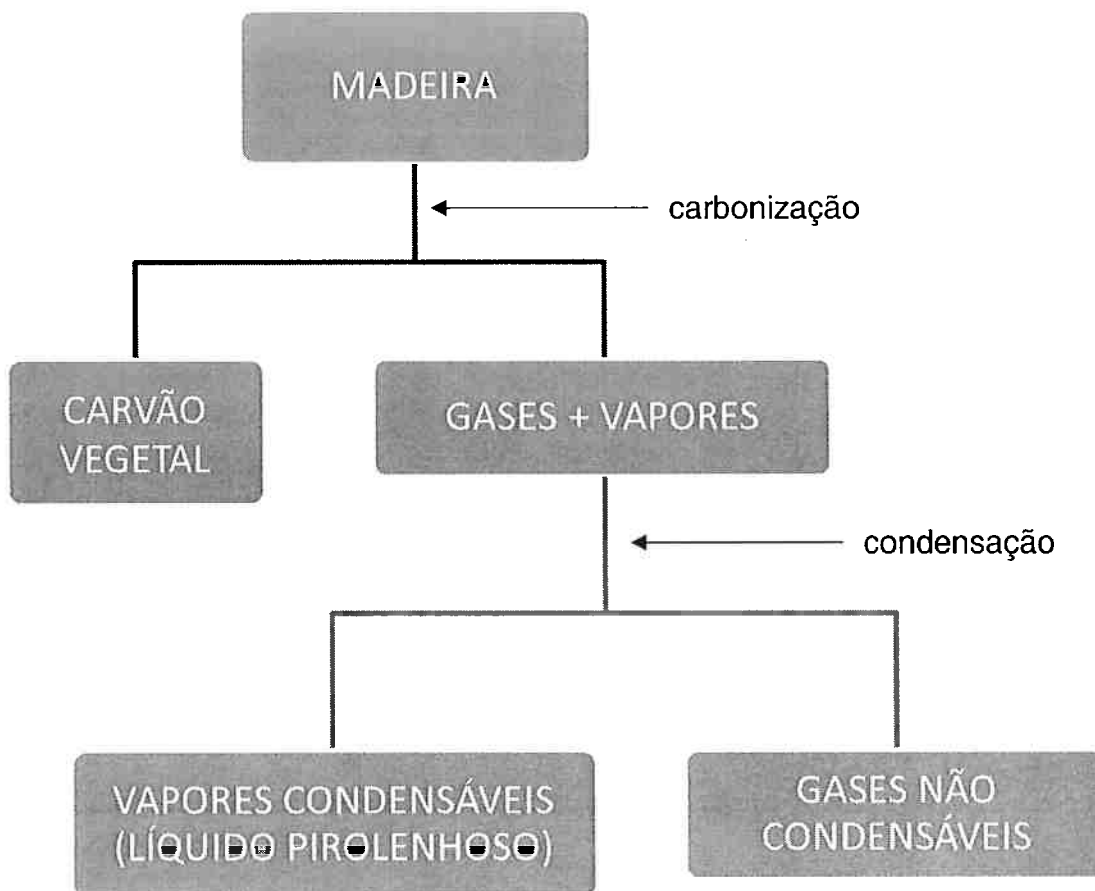


Figura 10. Fluxograma da carbonização da madeira.

3.5.1. Carvão vegetal

O carvão vegetal pode ser caracterizado pelas quantidades de carbono fixo, umidade, materiais voláteis e cinzas em sua composição. Essas quantidades são medidas a partir de ensaios de análise imediata.

Para se determinar a umidade, a amostra de carvão deve ser moída e classificada em uma peneira de 20 malhas e então, a amostra é colocada em uma estufa a 105°C até a secagem completa ⁽²⁾.

A perda de massa é calculada a partir da seguinte equação:

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{(\text{Peso do carvão}) - (\text{Peso do carvão seco ao ar})}{\text{Peso do carvão seco ao ar}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

A porcentagem das matérias voláteis do carvão é determinada a partir da perda de massa a 950°C em atmosfera inerte, para que o carbono não se oxide.

A perda de massa é calculada da seguinte forma:

$$\text{Matérias voláteis (\%)} = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

A = peso do carvão seco em estufa a 105°C, com o mesmo procedimento na determinação do teor de umidade

B = peso do carvão após o tratamento a 950°C

O teor de cinzas é determinado pesando-se o resíduo após a combustão do carvão até peso constante, a 750°C.

O teor de cinzas é calculado da seguinte forma:

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{\text{peso do resíduo}}{\text{peso do carvão seco em estufa}} \times 100 \quad (\text{Eq. 5})$$

O teor de carbono fixo é obtido pela diferença entre os pesos do carvão e das matérias voláteis e cinzas.

3.5.2. Líquido pirolenhoso

O líquido pirolenhoso é constituído basicamente de ácido acético, acetona, metilacetato, metanol, acetaldeído, alcatrão solúvel e água. Para se ter uma idéia das quantidades de cada componente do líquido pirolenhoso, a Tabela 6 a seguir mostra os resultados de uma análise química do líquido pirolenhoso e os rendimentos de seus produtos, resultado de uma carbonização de eucalipto feita a 300°C.

Tabela 6. Rendimentos dos produtos da carbonização de eucalipto à 300°C ⁽²⁰⁾.

Produto	Componentes	Rendimento (% em massa)	Total
Carvão	-	42	42
Líquido Pirolenhoso	Ácido acético	5,13	37
	Metanol	1,86	
	Acetona	0,10	
	Metilacetato	0,23	
	Acetaldeído	0,08	
	Alcatrão	9,00	
	Água de pirólise	20,60	
Gases não condensáveis	-	21	21

Nota-se que os componentes do líquido pirolenhoso são a água (20,6%), o alcatrão (9%), o ácido acético (5,13%) e o metanol (1,86%).

3.5.3. Gases não condensáveis

Os gases não condensáveis são compostos por seis moléculas, que são o H₂, CO, CH₄, CO₂, C₂H₄ e C₂H₆ ⁽²¹⁾. A Tabela 7 abaixo mostra a quantidade de gás (em mili mols) liberada por cada grama de biomassa (nesse caso, a biomassa foi separada em hemicelulose, celulose e lignina), resultado de uma pirólise feita a 900°C.

Tabela 7. Rendimentos dos produtos gasosos da pirólise da hemicelulose, celulose e lignina ⁽²¹⁾.

Biomassa	Produtos gasosos (mili mol/ grama de biomassa)					
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
Hemicelulose	8,75	5,37	1,57	9,72	0,05	0,37
Celulose	5,48	9,91	1,84	6,58	0,08	0,17
Lignina	20,84	8,46	3,98	7,81	0,03	0,42

A Tabela 7 nos dá uma referência quanto às quantidades envolvidas na pirólise dessas biomassas, porém com a ressalva de que se trata de uma pirólise feita a

900°C. Para se ter uma noção um pouco melhor do que acontece com a quantidade de gases na pirólise a diversas temperaturas, as figuras a seguir mostram a taxa de evolução de gases em função da temperatura da pirólise.

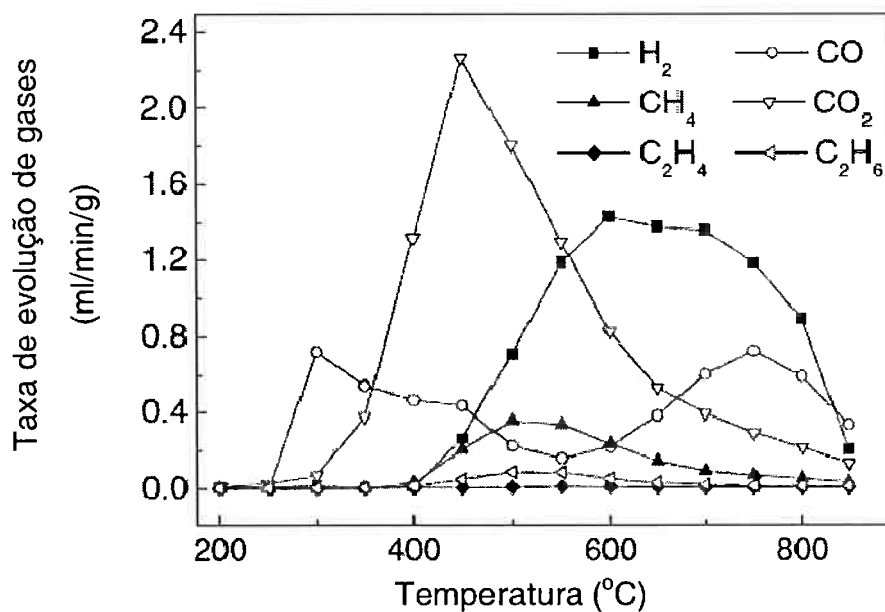


Figura 11. Perfil de evolução de gases na pirólise da hemicelulose ⁽²¹⁾.

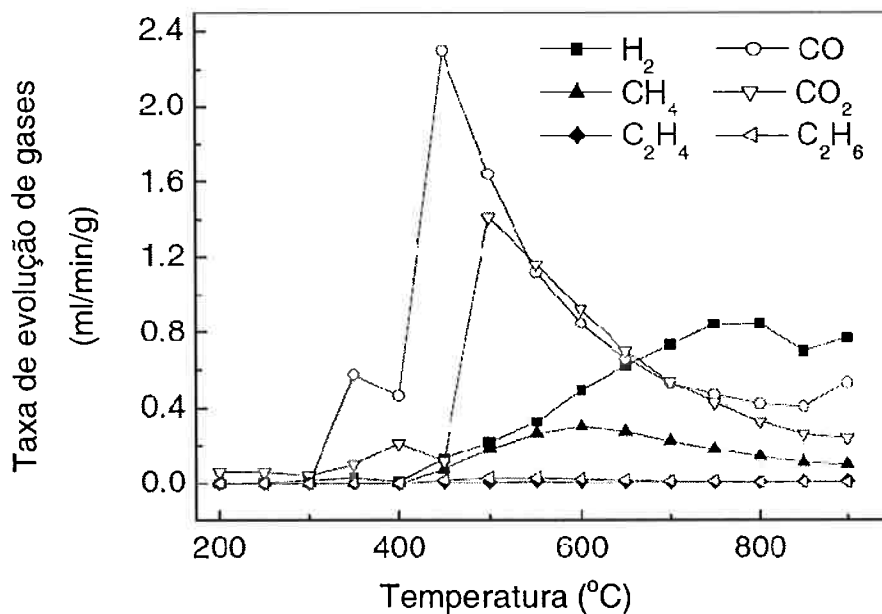


Figura 12. Perfil de evolução de gases na pirólise da celulose ⁽²¹⁾.

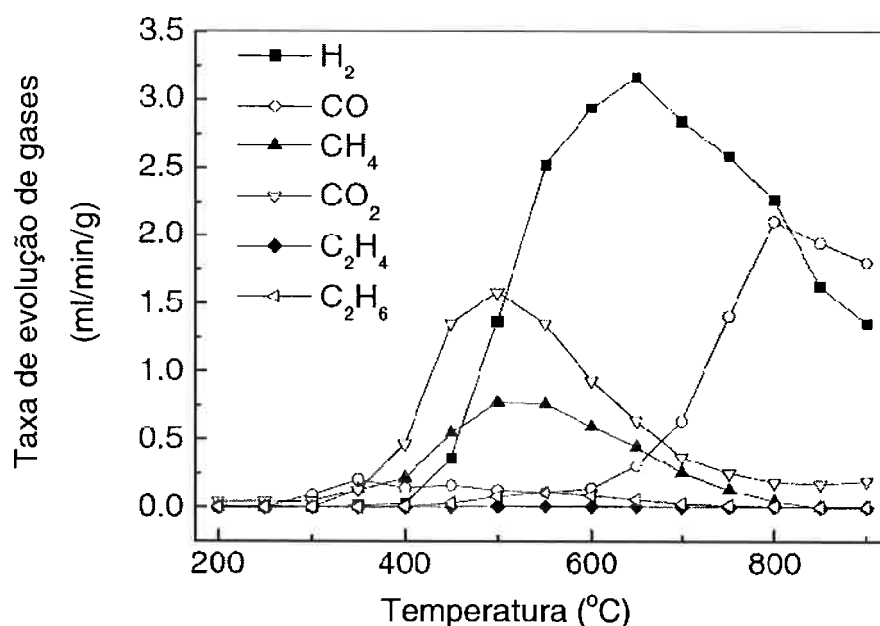


Figura 13. Perfil de evolução de gases na pirólise da lignina ⁽²¹⁾.

Nota-se que no intervalo entre as temperaturas usuais de carbonização da madeira (de 300 a 600°C) há uma maior evolução de gases e é onde a celulose e a hemicelulose perdem a maior parcela de massa em forma de gases, sabendo que integrando a área abaixo da curva encontramos o rendimento em mililitros de gás por grama de biomassa. Além disso, percebe-se que a evolução de gases com carbono na molécula é pequena se comparada à celulose e à hemicelulose, evidenciando que a lignina é a que mais fixa carbono no carvão vegetal.

3.6. Redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras

A redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras é chamada de redução direta, que se baseia na redução de minério por redutor sólido, o caso do presente trabalho, ou gasoso sem a fusão do produto, obtendo-se o chamado ferro esponja ⁽²²⁾.

As pelotas auto-redutoras são constituídas, basicamente, de minério de ferro e carvão (vegetal ou fóssil), podendo conter aglomerantes e/ou fluxantes. Um dos atrativos de seu uso é a possibilidade de utilização de materiais que são descartados na siderurgia convencional, ou seja, os finos de minério e resíduos do processo, além é claro, dos finos do carvão.

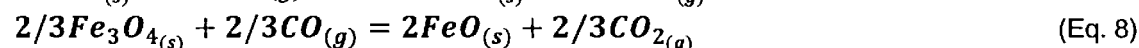
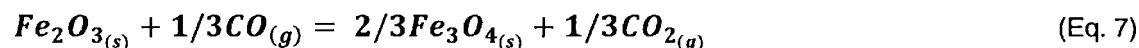
3.6.1. Reações entre óxidos de ferro e carbono

A redução de minério de ferro por carbono sólido ocorre quando essa mistura é aquecida acima da temperatura mínima de redução do ponto de vista termodinâmico, ela pode ocorrer de dois mecanismos ⁽²²⁾.

Reação sólido-sólido:



Reações gás-sólido, com intermediários gasosos atuando entre os reagentes:



Na realidade a reação sólido-sólido (que nada mais é que a soma das reações de Eq. 7 a Eq. 10), tem velocidade muito baixa em relação às reações gás-sólido ⁽²²⁾, ou seja, ocorre principalmente através de intermediários gasosos, portanto, o estudo acerca da redução de minério de ferro por carbono é feito a partir das reações descritas pelas equações de Eq. 7 a Eq. 10.

MOURÃO ⁽²²⁾, em sua tese de doutoramento, observou que em ensaios de redução de pelotas auto-redutoras de minério de ferro e carvão, a reação de Boudouard (Eq. 10) é a etapa controladora da cinética global do processo.

A figura a seguir mostra as curvas de equilíbrio do sistema Fe-C-O e ilustra as regiões de estabilidade dos óxidos de ferro em função da temperatura do sistema e da pressão parcial de monóxido de carbono na mistura (monóxido de carbono + dióxido de carbono).

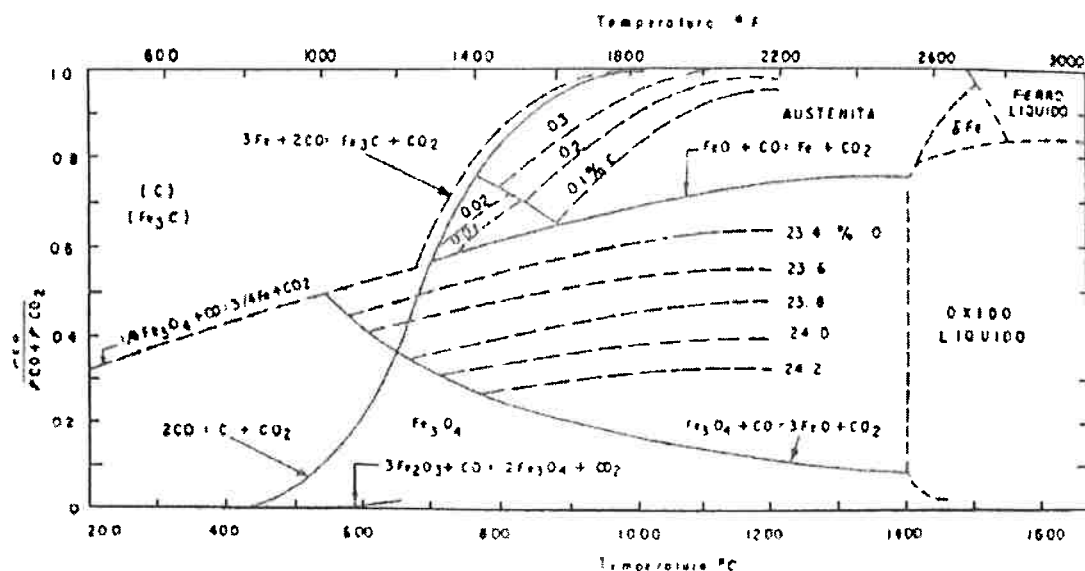


Figura 14. Curvas de equilíbrio do sistema Fe-C-O ⁽²²⁾.

Este trabalho não se aprofundará no assunto das reações de redução do minério de ferro, pois o objetivo deste trabalho é estudar qual é o efeito dos diferentes tipos de carvão vegetal nas reações de redução. Portanto, o estudo se focará na comparação entre a qualidade do carvão produzido com as respectivas reatividades do mesmo carvão na redução das pelotas auto-redutoras.

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

4.1.1. Madeira

A madeira utilizada nas experiências de secagem e carbonização foi obtida de árvores de eucalipto (*Eucalyptus sp*), gentilmente cedidas pela família Yoshida, do sítio pertencente à mesma, localizado no bairro do Cocuera no município de Mogi das Cruzes–SP.



Figura 15. Toras de eucalipto recém cortadas.

A altura das árvores cortadas variou de 5 a 10 metros e o diâmetro médio à altura do peito variou de 8 a 10 centímetros, com esses dados pôde-se estimar a idade das árvores, que, provavelmente, variou de 1 a 3 anos ⁽²³⁾.

É importante ressaltar que o corte feito nas árvores não foi o primeiro, ou seja, essas árvores eram brotos de outras árvores que já haviam sido cortadas, apesar disso, aparentemente, eram árvores de eucalipto comuns.

4.1.2. Carvão vegetal

O carvão vegetal empregado nas experiências de análise química e termogravimetria foi o mesmo produzido pelos ensaios de carbonização.



Figura 16. Carvão vegetal, logo após o ensaio de carbonização da madeira.

As amostras de carvão utilizadas nesses ensaios foram moídas em moinho de facas até ficar com granulometria abaixo de 9 mesh e acima de 100 mesh para os ensaios de análise química.



Figura 17. Carvão vegetal após moagem em moinho de facas e peneirado, com granulometria entre 9 e 100 mesh.

Os carvões moídos em moinho de facas foram mais uma vez moídos, agora em moinho de bolas, até ficarem com granulometria abaixo de 100 mesh para a fabricação das pelotas auto-redutoras utilizadas nos ensaios de termogravimetria.



Figura 18. Carvão vegetal após moagem em moinho de bolas, com granulometria abaixo de 100 mesh, para utilização na fabricação de pelotas.

4.1.3. Minério de ferro

O minério de ferro hematítico utilizado na fabricação das pelotas auto-redutoras foi um pellet feed da empresa Vale.



Figura 19. Pellet feed da Vale, utilizada na fabricação das pelotas.

Esse pellet feed continha um teor de hematita (Fe_2O_3) de 96% em peso e granulometria abaixo de 100 mesh.

4.1.4. Outros materiais

O aglomerante utilizado na fabricação das pelotas auto-redutoras foi o CMC (Carboximetilcelulose), com granulometria abaixo de 100 mesh e isenta de umidade.



Figura 20. CMC utilizado na fabricação das pelotas.

4.2. Métodos

4.2.1. Secagem da madeira

O ensaio de secagem da madeira não seguiu um padrão muito rigoroso de controle das variáveis, já que esse não era o principal objetivo do presente trabalho.

As condições do ensaio foram as seguintes:

- **Época do ano:** o corte e o início da secagem foram feitos durante o inverno (julho) e término da secagem foi no fim da primavera (dezembro) do ano de 2009 em São Paulo – SP;
- **Local de secagem:** a secagem foi feita em local protegido de intempéries, longe de raios solares em uma caixa de papelão aberta sobre o chão;

- **Condições de secagem:** não foi feito nenhum acompanhamento das condições de secagem, tais como temperatura ambiente, umidade relativa do ar, velocidade do ar no local etc., somente foi acompanhado o peso das amostras em função do tempo;
- **Dimensões da amostra:** as amostras foram separadas em três categorias: amostras de diâmetro médio de 8, 5 e 3 centímetros. Foram tomadas o diâmetro maior e o diâmetro menor das amostras. O comprimento médio foi de 18 centímetros.



Figura 21. Algumas das amostras utilizadas no ensaio de secagem.

A tomada de tempos de secagem foi feita em dias, porém com pouca rigorosidade, sendo que os intervalos variaram de 2 a 22 dias, até o peso da amostra ficar constante.

A secagem final, a retirada da água ligada, foi feita em estufa elétrica, da marca biomatic em temperatura de 105°C por uma semana.

As pesagens foram feitas em balança digital QUIMIS.

4.2.2. Carbonização

Equipamentos:

- Forno poço de resistência elétrica: O forno utilizado nos ensaios de carbonização foi um tipo poço, da marca GRION, que utilizava um sistema de resistências elétricas para aquecer seu interior.



Figura 22. Forno elétrico de resistências tipo poço utilizado na carbonização da madeira.

- Retorta de aço inoxidável: Para a realização dessa experiência foi preciso fabricar uma retorta a partir de um tubo e uma chapa de aço inoxidável. Além disso, havia um pequeno tubo fechado fixado na tampa para que um termopar fosse colocado, com o intuito de se medir a temperatura dentro da retorta. Quando a tampa era fechada, esse tubo ficava dentro da retorta. As dimensões da retorta foram limitadas pelo tamanho do forno utilizado nos ensaios de carbonização.

As dimensões da retorta são:

- Diâmetro externo: 153 cm
- Diâmetro interno: 148 cm
- Altura: 235 cm

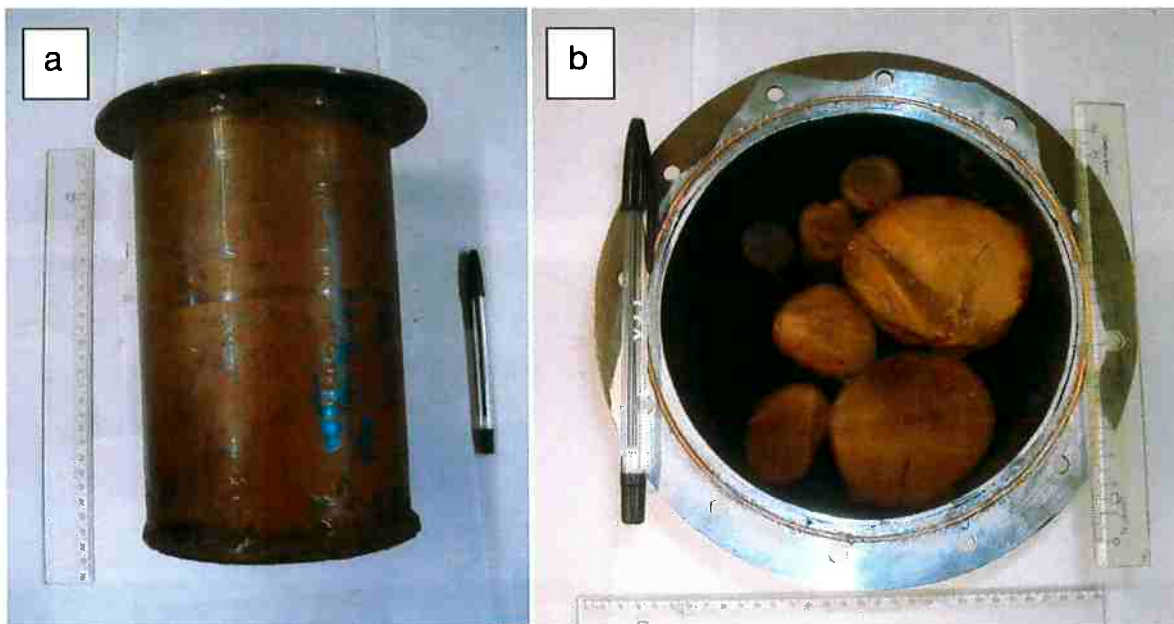


Figura 23. Retorta de aço inoxidável (a) vista lateral da retorta, (b) vista superior da retorta.

- Sistema de escape de gases e recuperação de condensáveis: Esse sistema consistiu de tubos de cobre, para transportar os gases quentes até o resfriador, de um resfriador, tubo de cobre espiralizado em um recipiente de PVC resfriado por água corrente, um kitassato, para o depósito do líquido condensado, e uma mangueira, para o escape dos gases não condensáveis.

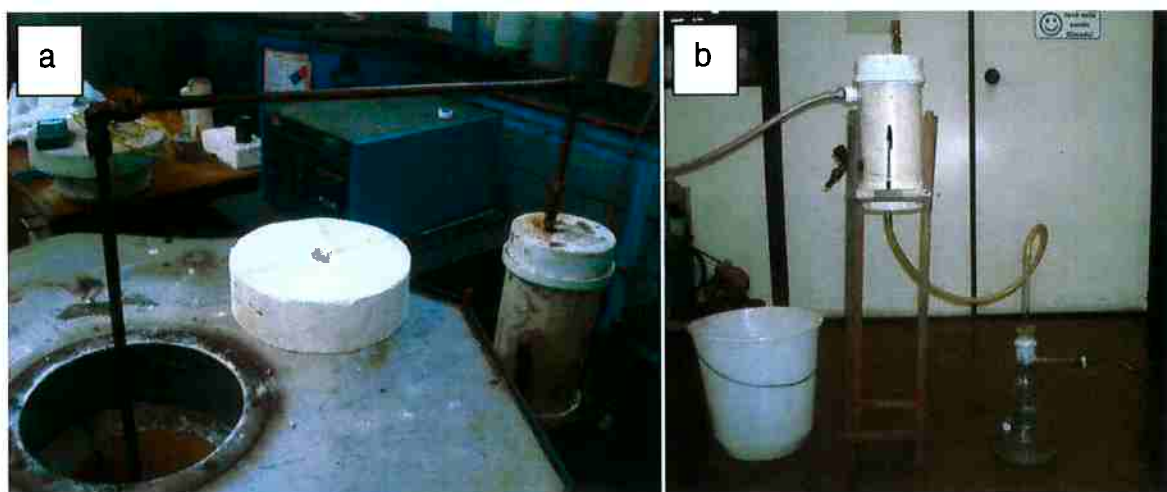


Figura 24. Sistema de captura, resfriamento e condensação de gases. (a) Tubo de cobre para levar os gases até o resfriador, (b) sistema de resfriamento e armazenamento dos gases condensáveis.

- Termômetro: Um termômetro digital, da marca FLUKE, foi utilizado para as tomadas de temperatura.

- Cronômetro: Utilizado para a tomada de tempos de carbonização.
- Balança eletrônica: Utilizada para a pesagem da madeira seca inicial, do carvão produzido e do líquido condensado.

Procedimentos:

A madeira utilizada na carbonização foi previamente seca ao ambiente e, então, seca em estufa a 105°C por no mínimo dois dias até a secagem completa.

Após a secagem, as amostras de madeira eram pesadas e depois carregadas na retorta. A massa das amostras variou de 600 a 1100 g, pois dependia muito da forma como eram alocadas essas amostras dentro da retorta.

A preparação do sistema de captura de gases condensáveis era feita previamente, enchendo completamente o resfriador com água e enchendo o kitassato com água até que a ponta do tubo que introduzia os gases provenientes da retorta ficasse totalmente submersa, para que os gases borbulhassem na água antes de serem liberados à atmosfera. A água era previamente pesada.

Após a montagem dos tubos no resfriador e na retorta, o conjunto era colocado dentro do forno e era devidamente vedado para que o forno não perdesse calor.

A carbonização era iniciada com o forno desligado e à temperatura ambiente. Programava-se o forno para fornecer a máxima potência, porém isso não refletia na taxa de aquecimento do forno que variou de 3,3 a 13,4 °C/min. Entretanto, a taxa que nos interessa é a taxa de aquecimento da retorta. Essa sim, não variou muito de ensaio para ensaio, ficando na faixa de 3,5 a 6,2 °C/min.

O ensaio era interrompido 1 ou 2 horas, dependendo do ensaio, após ser atingido a temperatura de pico da carbonização, ou seja, quando a temperatura dentro da retorta atingia seu valor máximo, um tempo (1 ou 2 horas) era contado e, então, o forno era desligado.

A retorta não era retirada logo após o desligamento do forno. Apenas retirava-se a tampa do forno para que ele se resfriasse mais rapidamente. A retorta permanecia dentro do forno até que fosse possível sua retirada com as mãos nuas. O ensaio era feito em um dia e a retorta era retirada no dia seguinte. A taxa de resfriamento foi

acompanhada apenas uma única vez à temperatura de pico de 500°C, a partir desses dados traçou-se uma curva que permitiu fazer uma aproximação por uma equação logarítmica, a qual foi utilizada como base para calcular a diminuição de temperatura nos outros ensaios.

Após a retirada da retorta, eram anotados os pesos do carvão produzido e do líquido pirolenhoso. A quantidade real de líquido pirolenhoso era calculada pela diferença do líquido total após a carbonização da madeira e a água previamente colocada e pesada do kitassato.

Os carvões eram armazenados em sacos plásticos e devidamente identificados.



Figura 25. Aparência das amostras de madeira (a) antes, (b) depois da carbonização. Carbonização feita a 500°C e 1 hora depois do pico de temperatura.

4.2.3. Análise imediata

Equipamentos:

- Moinho de facas: O carvão obtido na carbonização da madeira foi moído em um moinho de facas.
- Peneiras: O carvão moído foi classificado e separado. Para os ensaios de análise imediata foi utilizado o carvão que tinha granulometria entre 9 e 100 mesh.

- Cadinho: O carvão era colocado em um cadinho de cerâmica.
- Balança de precisão: Foi utilizada uma balança de precisão, da marca Bosch, para a pesagem das amostras.
- Forno elétrico de resistências: O forno utilizado foi um forno elétrico de resistências do tipo mufla, da marca GRION.
- Gás inerte: Durante os ensaios de determinação de matéria volátil do carvão, foi circulado dentro do forno um gás inerte, no caso, argônio.

Procedimentos:

Após a carbonização da madeira, o carvão obtido foi moído em moinho de facas e então peneirado e classificado. A classificação foi feita por apenas duas peneiras, uma de 9 mesh e outra de 100 mesh. O passante da peneira de 9 mesh e o retido na peneira de 100 mesh foi utilizado nos ensaios de análise imediata. Foi feita essa restrição quanto ao tamanho das partículas para que não houvesse tanto o problema da dificuldade para os voláteis saírem no caso de partículas grandes demais e o problema da suspensão de partículas muito pequenas durante o experimento.

Tanto para o ensaio de determinação de matéria volátil quanto para o ensaio de determinação de cinzas, as amostras foram secas completamente em estufa a 105°C.

Para a determinação da matéria volátil no carvão, eram pesados 1 grama de carvão em um cadinho previamente seco e tarado. O forno mufla onde era feito o ensaio era previamente aquecido a 980°C. Todo o ar dentro do forno era retirado circulando argônio durante 1 hora antes de se começar o experimento. O cadinho com a amostra era colocado no centro do forno e deixado lá por 15 minutos. Após os 15 minutos o forno era desligado, mas o argônio continuava circulando, e a amostra era deixada dentro até o resfriamento completo. Após o resfriamento, a amostra era pesada e a quantidade de matéria volátil era diferença entre os pesos inicial e final.

Para a determinação das cinzas presentes no carvão, eram pesados 1 grama de carvão em um cadinho previamente seco e tarado. O forno mufla era previamente aquecido a 700°C. Como a amostra, nesse ensaio, deve se queimar completamente, a porta da mufla era deixada parcialmente aberta, para que o ar pudesse circular. A amostra ficava por um período aproximado de 1 hora, tempo suficiente para a

queima total do carvão. O teor de cinzas no carvão era obtido pesando-se os resíduos da combustão.

A determinação do teor de carbono fixo é feita subtraindo-se os teores de cinzas e de material volátil de 100%.

4.2.4. Fabricação das pelotas

Equipamentos:

- Moinho de bolas: O carvão moído em moinho de facas foi novamente moído, dessa vez em um moinho de bolas, com o intuito de diminuir sua granulometria.
- Misturador: A mistura de carvão vegetal, pellet feed e CMC foi homogeneizada em um misturador, da marca WAB TURBULA.

Procedimentos:

O carvão moído no moinho de facas foi novamente moído, dessa vez em um moinho de bolas, para que o tamanho das partículas diminuísse até ficar abaixo de 100 mesh. As amostras ficaram no moinho durante o tempo necessário para que toda a carga ficasse com a granulometria desejada. O tempo variou de 4 a 10 horas.

O carvão moído no moinho de bolas foi peneirado em uma peneira de 100 mesh, o passante foi separado e armazenado para que fosse utilizado na fabricação das pelotas.

Antes da mistura ser feita, os materiais foram previamente secos em estufa a 105°C. A proporção dos materiais obedeceu à estequiometria da seguinte reação.



Sabendo que a massa molar do ferro é 56 g/mol, do oxigênio é 16 g/mol e do carbono é 12 g/mol, temos a seguinte proporção em peso:

Tabela 8. Quantidade de hematita e carbono na mistura.

	Massa (g)	% em peso
Fe ₂ O ₃	160	81,63
C	36	18,37

Porém, os materiais utilizados não são puros, portanto, temos que fazer ajustes em função da quantidade de hematita contida no pellet feed e da quantidade de carbono fixo do carvão vegetal. A quantidade de minério de ferro deve ser calculada ponderando-se o valor encontrado a partir da reação estequiométrica pelo teor de hematita contido no minério. A quantidade de carvão vegetal deve ser calculada ponderando-se o valor encontrado a partir da reação estequiométrica pelo teor de carbono fixo contido no carvão. A Tabela 9 a seguir mostra os teores da hematita e de carbono fixo.

Tabela 9. Teor de hematita no pellet feed e teores de carbono fixo nos carvões.

Material	Teor de carbono fixo (%)	Teor de hematita (%)
CV (300°C/ 1 hora)	60,89	-
CV (300°C/2 horas)	65,26	-
CV (400°C/1 hora)	75,51	-
CV (400°C/2 horas)	76,36	-
CV (500°C/1 hora)	79,23	-
CV (500°C/2 horas)	81,98	-
Pellet feed	-	96,0

*CV = Carvão Vegetal.

Obs.: os valores entre parênteses são a temperatura de pico do ensaio e o tempo que o forno foi deixado ligado após o pico de temperatura ser atingido.

Estes foram os valores utilizados para o cálculo da mistura de carvão vegetal e pellet feed.

As quantidades de CMC variaram de aproximadamente 0,2 a 0,4 % em peso de mistura.

A Tabela 10 abaixo mostra a quantidade de cada material na mistura das pelotas. As misturas estão identificadas pelo tipo de carvão vegetal utilizado.

Tabela 10. Misturas das pelotas auto-redutoras.

Tipo de mistura	Pellet feed (g)	Carvão vegetal (g)	CMC (g)
Mistura (300°C/ 1 hora)	73,92	26,19	0,23
Mistura (300°C/2 horas)	75,20	24,89	0,26
Mistura (400°C/1 hora)	77,73	22,25	0,32
Mistura (400°C/2 horas)	78,02	22,06	0,43
Mistura (500°C/1 hora)	78,57	21,43	0,41
Mistura (500°C/2 horas)	79,74	20,87	0,25

A mistura era colocada em um recipiente de plástico e misturada em um misturador para homogeneização durante 30 minutos.

Após a homogeneização a mistura passou por um processo de pelletização manual. Foi utilizada água comum para a fabricação das pelotas. Durante a pelletização tinha-se o cuidado de ir adicionando pouco a pouco a água para que a mistura não ultrapassasse o ponto ótimo de água, ponto a partir do qual a mistura vira uma lama. Após a adição de água a mistura era pelletizada manualmente e, com o auxílio de um gabarito, as pelotas fabricadas tinham um diâmetro médio de 1,5 centímetros. A Figura 26 a seguir mostra a aparência de uma pelota pronta.

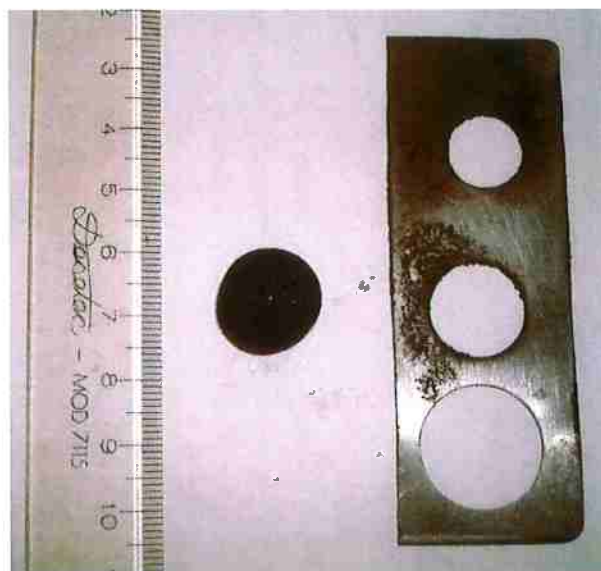


Figura 26. Pelota de minério de ferro, carvão vegetal e aglomerante (CMC) e o gabarito utilizado.

As pelotas eram secas ao ar por pelo menos um dia e secas em estufa a 105°C antes de fazer os testes de termogravimetria.

4.2.5. Termogravimetria

Equipamentos:

- Forno elétrico de resistências: Para os testes de termogravimetria foi utilizado um forno elétrico de resistências, da marca LINDBERG/BUE, que tem movimento vertical, ou seja, a amostra era pendurada acima da boca do forno e este é quem se deslocava. Havia um tubo de alumina dentro com entrada, por baixo, de gases, por onde era inserido o gás inerte, no caso, o argônio.



Figura 27. Forno elétrico de resistências utilizado nos ensaios de termogravimetria.

- Conjunto de suspensão da amostra: Para suspender a amostra foi utilizado um fio de aço inoxidável e uma gaiola para prender a pelota. A gaiola era feita do mesmo fio de aço inoxidável e com um cadinho abaixo dela para que no caso da amostra se degradar, os pós não caíssem no fundo do tubo.



Figura 28. Gaiola para a alocação da amostra.

- Balança de precisão: A balança de precisão, da marca OHAUS, foi utilizada para a medição do peso da amostra durante o ensaio.
- Cronômetro: O cronômetro foi utilizado para marcar os tempos do ensaio.

Procedimentos:

As pelotas, secas ao ambiente, eram colocadas em estufa a 105°C ao menos dois dias antes de cada ensaio. Antes de começar o ensaio, a temperatura do forno era programada e o argônio era ligado. O argônio ficava circulando por pelo menos 10 minutos antes de se começar o ensaio, para que todo o ar dentro do tubo fosse removido.

A amostra era selecionada por tamanho usando um gabarito. O diâmetro médio das amostras girava em torno de 16 mm.

Com a balança já posicionada acima do forno, nela era pendurado o conjunto de suspensão da amostra, que consistia do fio e da gaiola. Tarava-se a balança e então se pesava a amostra. A vazão de argônio foi de 0,08 m³/h para todos os ensaios.

Na boca do tubo, por onde se inseria a amostra, havia uma peça de aço oca por onde circulava água, essa peça tinha por objetivo fazer com que a região envolvida por ela ficasse fria, para que a amostra não sofresse alterações pela temperatura antes do ensaio começar. A amostra era posicionada nessa região fria antes do forno ser deslocado e a gaiola se inserir dentro dele.

Levantava-se o forno até que a amostra ficasse bem no centro dele, onde a temperatura é mais uniforme, e começava-se contar o tempo de ensaio. Eram anotadas o peso da amostra de um em um minuto no começo do experimento, sendo que a primeira pesagem era feita 10, 15 ou 20 segundos após o início do ensaio. A contagem de 1 em 1 minuto continuava até certo tempo que variou de 25 (ensaio a 1050°C), 30 (ensaio a 1000°C) ou 45 minutos (ensaio a 950°C), tempo no qual a taxa de perda de peso diminuía bastante. A partir desse tempo as tomadas de peso eram feitas de 5 em 5 minutos até o fim do ensaio. Apenas no caso do ensaio a 950°C, a partir de aproximadamente 80 minutos de ensaio as tomadas de peso eram feitas de 10 em 10 minutos, pois a perda de massa a partir daí era muito pequena.

Os ensaios a 1050°C foram feitos em até 60 minutos, tempo no qual a amostra já tinha seu peso estabilizado. Os ensaios a 1000°C foram feitos em até 80 minutos, tempo no qual tinha seu peso estabilizado. Os ensaios a 950°C eram os mais demorados, demandando 200 minutos até que seu peso se estabilizasse.

Ao final da experiência, o forno era abaixado até que a amostra ficasse na zona fria do forno e esperava-se que ela esfriasse. Após a amostra esfriar, o produto desse ensaio era armazenado em sacos plásticos devidamente identificados.

5. Resultados e discussão

5.1. Secagem

5.1.1. Efeito do tempo na umidade da madeira

As amostras de secagem foram medidas e analisadas em função de suas áreas específicas. As áreas específicas de cada amostra foram calculadas a partir de suas dimensões, que eram:

Tabela 11. Dimensões das amostras de secagem.

Amostra	Diâmetro menor (cm)	Diâmetro maior (cm)	Altura (cm)
11	7,0	8,5	19,5
12	7,5	9,0	18,5
13	7,0	8,0	18,0
19	4,2	4,7	19,0
20	4,0	4,6	17,5
21	4,2	4,7	18,5
22	2,9	3,4	16,0
23	2,7	2,9	18,0
24	2,9	3,1	18,5

A área específica é a área exposta da amostra dividida pelo seu volume. Para isso, a seção transversal da amostra foi considerada uma elipse. Para se calcular a área exposta de cada amostra foi necessário fazer uma aproximação do comprimento da elipse pela seguinte equação:

$$C \approx \pi(a + b) \left(1 + \frac{3\left(\frac{a-b}{a+b}\right)^2}{10 + \sqrt{4 - 3\left(\frac{a-b}{a+b}\right)^2}} \right) \quad (\text{Eq. 12})$$

Onde, C = comprimento da elipse, a = diâmetro maior e b = diâmetro menor.

A área da seção transversal das amostras são elipses, e a área elipse é calculada pela seguinte equação:

$$A = \pi ab \quad (\text{Eq. 13})$$

Onde, A = área da elipse

A Tabela 12 a seguir mostra os valores de comprimento da elipse, área da seção transversal, área exposta, volume e área específica de cada amostra.

Tabela 12. Dimensões das amostras de secagem.

Amostra	Comp. da elipse (cm)	Área da seção transversal (cm²)	Área exposta (cm²)	Volume (cm³)	Área específica (cm⁻¹)
11	48,78	186,83	1324,95	3643,19	0,3637
12	51,92	211,95	1384,37	3921,08	0,3531
13	47,15	175,84	1200,42	3165,12	0,3793
19	27,97	61,98	655,36	1177,69	0,5565
20	27,04	57,78	588,70	1011,08	0,5822
21	27,97	61,98	641,38	1146,70	0,5593
22	19,81	30,96	378,93	495,37	0,7650
23	17,59	24,59	365,79	442,55	0,8265
24	18,85	28,23	405,09	522,23	0,7757

O resultado da secagem ao ambiente de cada amostra, identificada pela sua área específica, na Figura 29 abaixo.

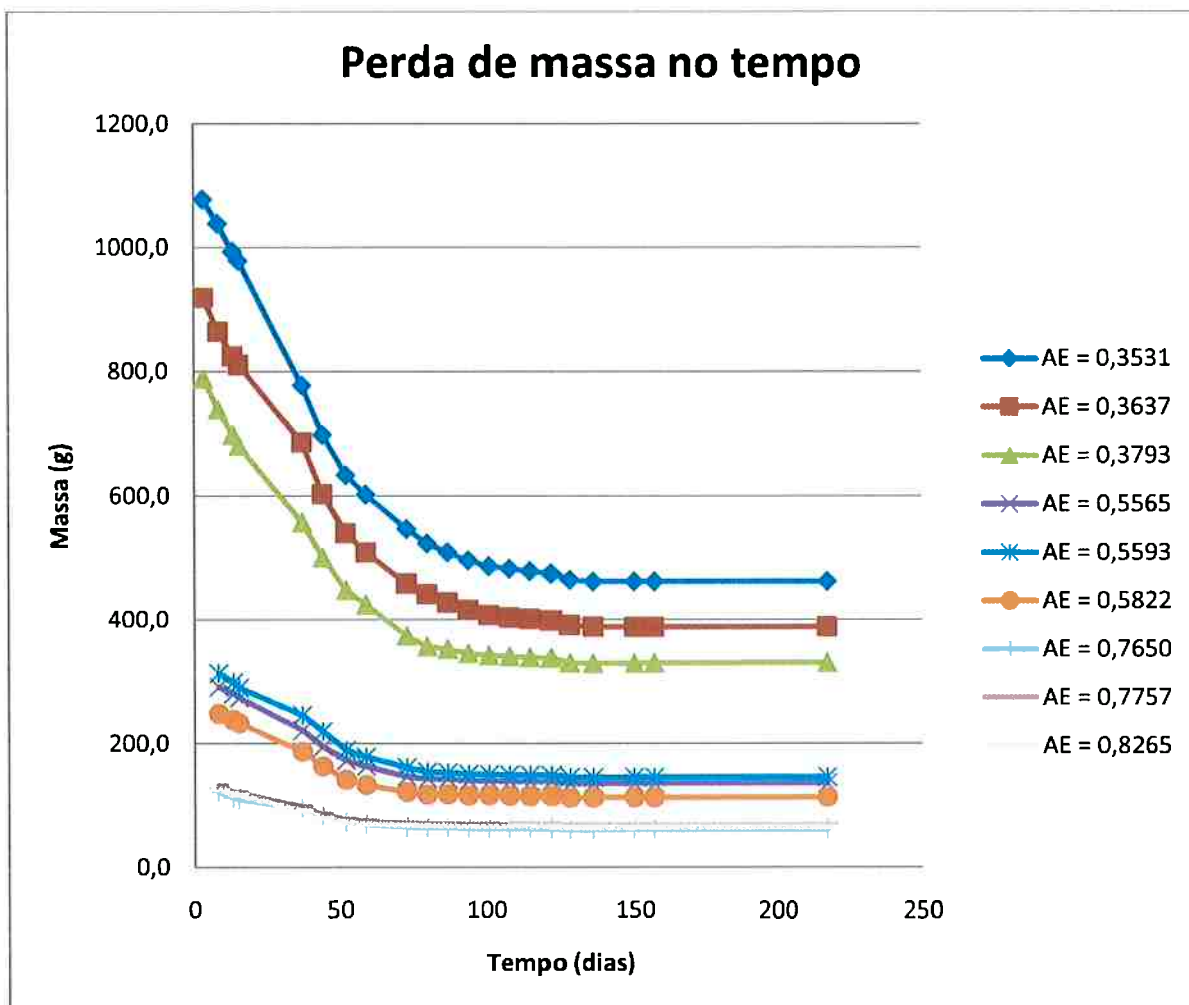


Figura 29. Curvas de perda de massa da madeira ao ambiente no tempo. AE = Área Específica.

Para construir o gráfico de umidade em função do tempo, foi necessário a pesagem das amostras completamente secas em estufa a 105°C durante uma semana. Os resultados da secagem completa estão na Tabela 13 a seguir.

Tabela 13. Pesos das amostras secas em estufa.

Amostra	11	12	13	19	20	21	22	23	24
Massa (g)	334,4	396,8	284,2	117,8	97,8	125,5	53,4	57,0	59,9

A Figura 30 a seguir mostra os resultados da secagem natural da madeira em função da umidade percentual da amostra (em base seca).

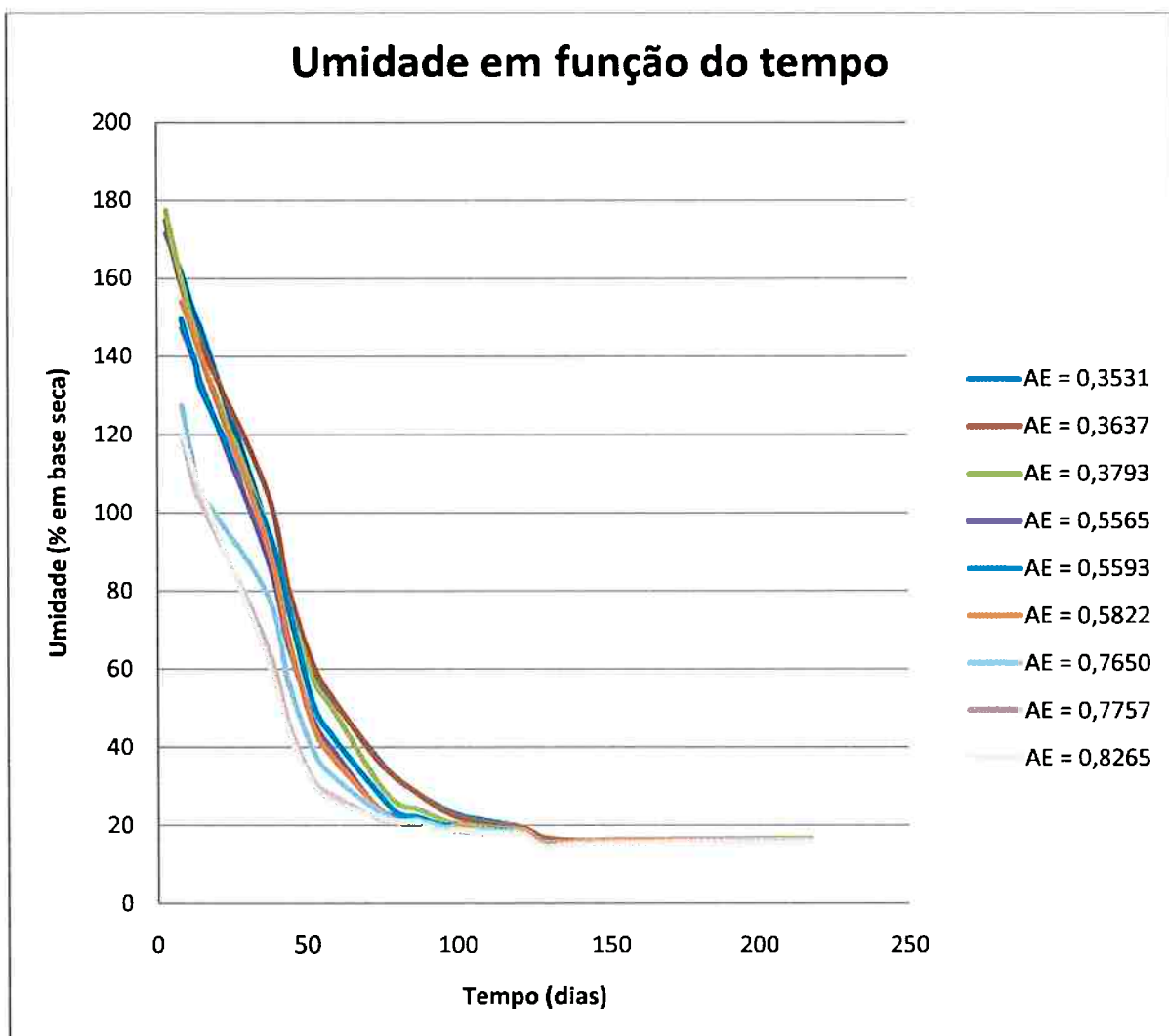


Figura 30. Gráfico de umidade em função do tempo. Secagem natural da madeira de eucalipto. AE = Área Específica.

Nota-se que no gráfico de umidade em função do tempo das amostras de madeira há um descolamento das curvas das amostras com áreas específicas menores das curvas das amostras com áreas específicas maiores. Como não foi possível obter os valores de massa das amostras no dia do corte, ou seja, a massa inicial das amostras, não podemos dizer que no início da secagem a velocidade de secagem é constante, porém, aparentemente, ela é até certo ponto. Esse deslocamento evidencia a influência da área específica na taxa de umidade da madeira, onde quanto maior a área específica, maior a velocidade de secagem.

Do gráfico da Figura 30 pode-se notar que há um ponto onde ocorre uma mudança de inclinação, aparentemente no ponto de umidade entre 30~50% (base

seca). Esse ponto pode ser associada ao ponto de saturação das fibras, ponto no qual a velocidade de secagem diminui substancialmente. Nota-se também que, por influência da área específica na velocidade de secagem, o ponto de saturação das fibras da amostra com a maior área específica ($AE = 0,8265 \text{ cm}^{-1}$) ocorre, aproximadamente, 30 dias mais cedo do que na amostra com a menor área específica ($AE = 0,3531 \text{ cm}^{-1}$).

5.2. Resultados das carbonizações da madeira de eucalipto

As experiências de carbonização, como descrita anteriormente, foram feitas a 3 temperaturas e a 3 tempos após o pico de temperatura distintas. Porém, o resfriamento da retorta utilizada para produzir o carvão foi acompanhado apenas uma única vez, por demandar muito tempo. A curva de resfriamento é aparentemente logarítmica, portanto, a partir dos dados coletados foi feita uma regressão logarítmica. A curva obtida por esse resfriamento foi a seguinte:

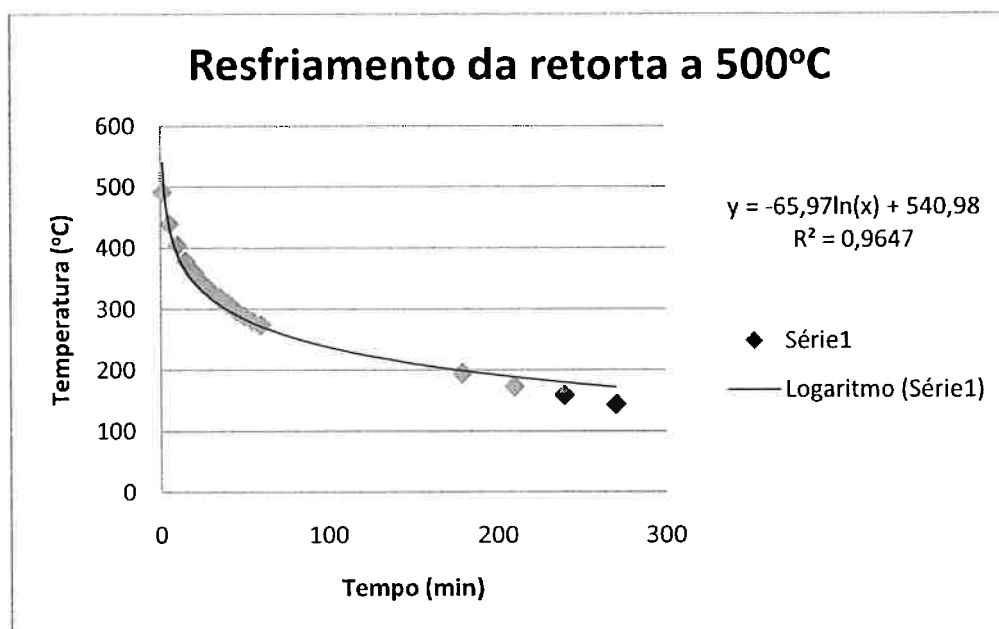


Figura 31. Curva de resfriamento da retorta.

A partir desse gráfico, pode ser feita a estimativa ponto a ponto de como a retorta resfria. Para temperaturas menores, utilizando a equação encontrada, calcula-se o

tempo em função da temperatura e constrói-se uma tabela. Para calcular o tempo para que a retorta chegue a 100°C nos ensaios feitos a temperaturas menores, é só calcular o tempo, a partir da equação encontrada, para a temperatura de 100°C e subtrair esse valor do tempo calculado para a temperatura do ensaio.

A Tabela 14 a seguir mostra os tempos de resfriamento até 100°C de cada ensaio.

Tabela 14. Tempo de resfriamento até 100°C dos ensaios.

Temperatura de ensaio (°C)	300	400	500
Tempo de resfriamento (min)	778	804	812

Nota-se que a diferença de tempos é pequena frente ao tempo total de resfriamento.

5.2.1. Carbonizações a 300°C

Ensaio a 300°C e 1 hora após o pico

O ensaio a 300°C e 1 hora forneceu as seguintes curvas de temperatura em função do tempo:

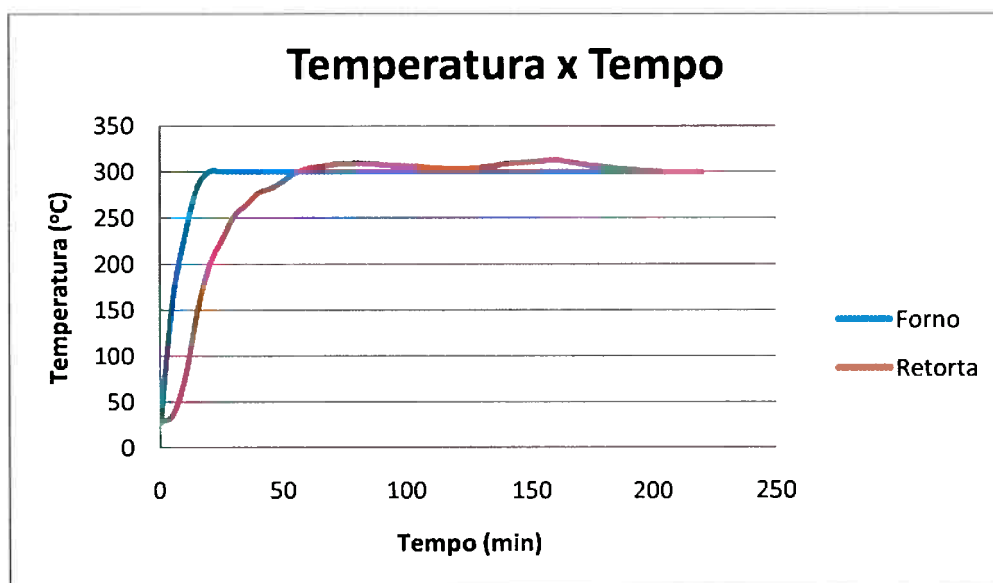


Figura 32. Curvas de temperaturas do forno e da retorta no ensaio 300°C/1hora.

A Tabela 15 abaixo tem as informações pertinentes quanto ao ensaio realizado.

Tabela 15. Informações quanto às condições da carbonização do ensaio 300°C/1hora.

Temperatura de pico da retorta (°C)	313
Tempo do pico (min)	160
Taxa média de aquecimento da retorta (°C/min)	3,8
Tempo total de ensaio (min)	220

Os rendimentos da carbonização estão na tabela a seguir.

Tabela 16. Peso inicial e rendimentos dos produtos da carbonização no ensaio 300°C/1hora.

Madeira seca (g)	969,1
Carvão vegetal (g)	351,7 (36,3%)
Gases condensados (g)	461,6 (47,6%)
Gases não condensados (g)	155,8 (16,1%)

Obs.: os valores entre parênteses são os rendimentos percentuais em peso de cada um dos produtos.

Ensaio a 300°C e 2 horas após o pico

O ensaio a 300°C e 2 horas forneceu as seguintes curvas de temperatura em função do tempo:

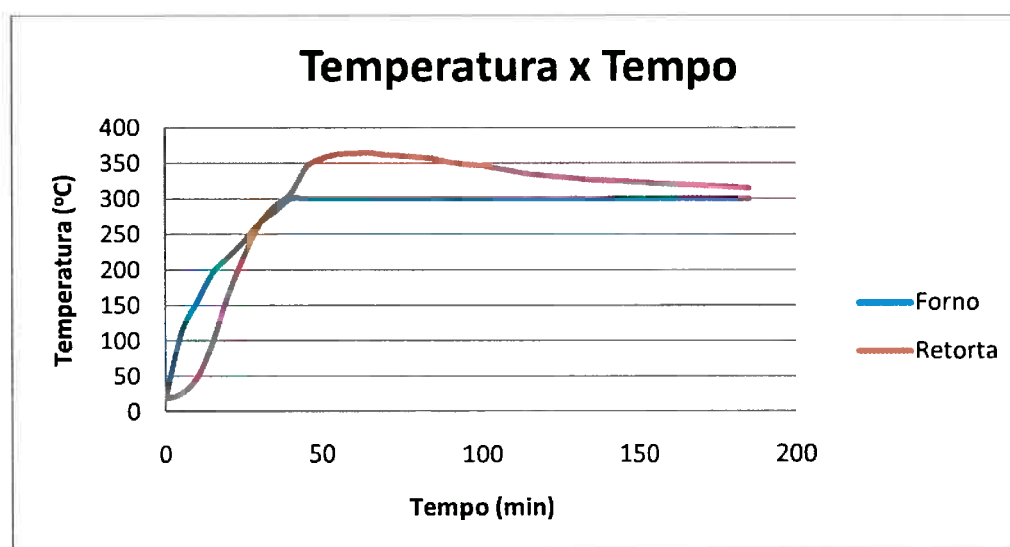


Figura 33. Curvas de temperatura do forno e da retorta do ensaio 300°C/2horas.

A Tabela 17 abaixo tem as informações pertinentes quanto ao ensaio realizado.

Tabela 17. Informações quanto às condições da carbonização do ensaio 300°C/2horas.

Temperatura de pico da retorta (°C)	365
Tempo do pico (min)	65
Taxa média de aquecimento da retorta (°C/min)	6,2
Tempo total de ensaio (min)	185

Os rendimentos da carbonização estão na tabela a seguir.

Tabela 18. Peso inicial e rendimentos dos produtos da carbonização no ensaio 300°C/2horas.

Madeira seca (g)	640,9
Carvão vegetal (g)	252,6 (39,4%)
Gases condensados (g)	285,4 (44,5%)
Gases não condensados (g)	102,9 (16,1%)

Obs.: os valores entre parênteses são os rendimentos percentuais em peso de cada um dos produtos.

5.2.1. Carbonizações a 400°C

Ensaio a 400°C e 1 hora após o pico

O ensaio a 400°C e 1 hora forneceu as seguintes curvas de temperatura em função do tempo:

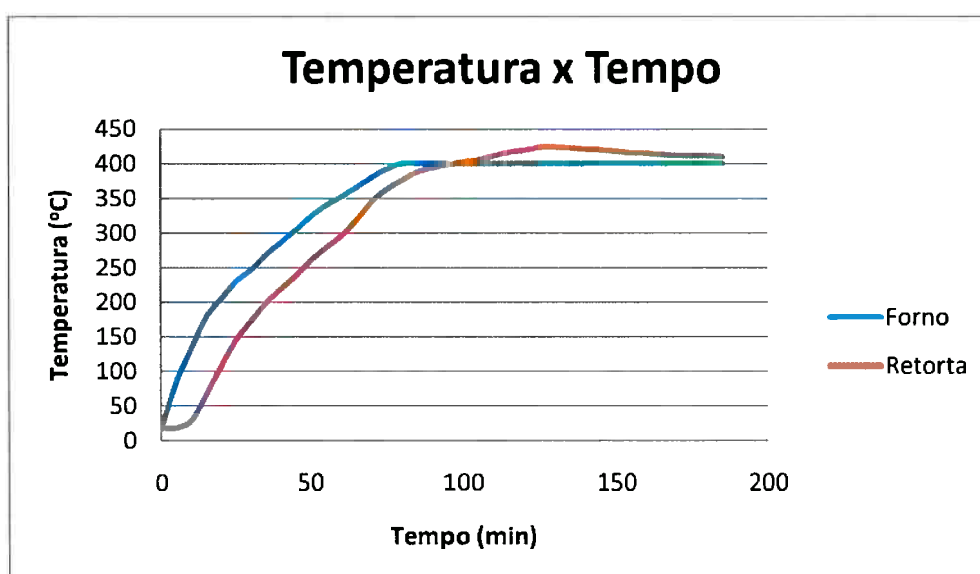


Figura 34. Curvas de temperaturas do forno e da retorta no ensaio 400°C/1hora.

A Tabela 19 abaixo tem as informações pertinentes quanto ao ensaio realizado.

Tabela 19. Informações quanto às condições da carbonização do ensaio 400°C/1hora.

Temperatura de pico da retorta (°C)	424
Tempo do pico (min)	125
Taxa média de aquecimento da retorta (°C/min)	3,5
Tempo total de ensaio (min)	185

Os rendimentos da carbonização estão na tabela a seguir.

Tabela 20. Peso inicial e rendimentos dos produtos da carbonização no ensaio 400°C/1hora.

Madeira seca (g)	1115,6
Carvão vegetal (g)	350,3 (31,4%)
Gases condensados (g)	500,9 (44,9%)
Gases não condensados (g)	264,4 (23,7%)

Obs.: os valores entre parênteses são os rendimentos percentuais em peso de cada um dos produtos.

Ensaio a 400°C e 2 horas após o pico

O ensaio a 400°C e 2 horas forneceu as seguintes curvas de temperatura em função do tempo:

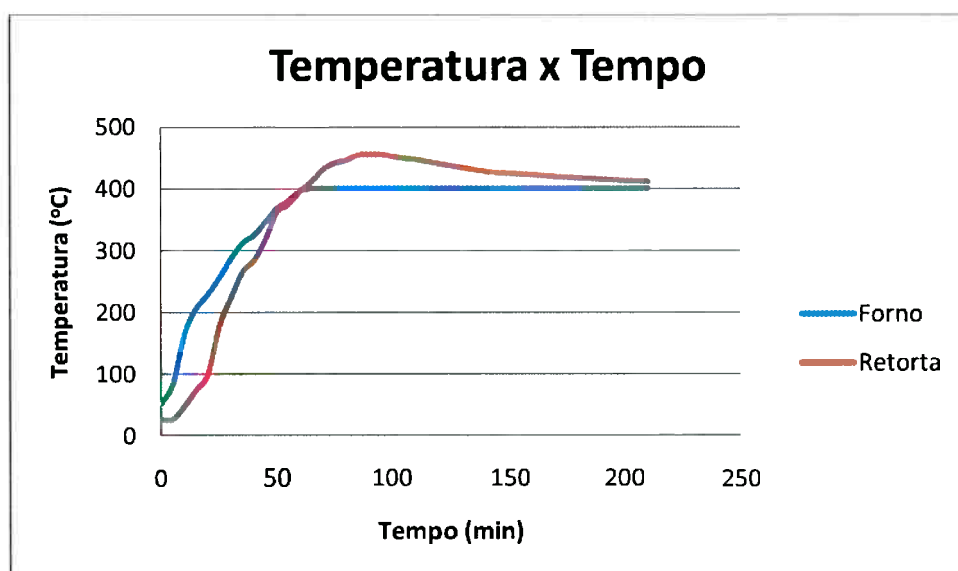


Figura 35. Curvas de temperatura do forno e da retorta do ensaio 400°C/2horas.

A Tabela 21 abaixo tem as informações pertinentes quanto ao ensaio realizado.

Tabela 21. Informações quanto às condições da carbonização do ensaio 400°C/2horas.

Temperatura de pico da retorta (°C)	456
Tempo do pico (min)	90
Taxa média de aquecimento da retorta (°C/min)	5,5
Tempo total de ensaio (min)	210

Os rendimentos da carbonização estão na tabela a seguir.

Tabela 22. Peso inicial e rendimentos dos produtos da carbonização no ensaio 400°C/2horas.

Madeira seca (g)	895,2
Carvão vegetal (g)	272,4 (30,4%)
Gases condensados (g)	322,1 (36,0%)
Gases não condensados (g)	300,7 (33,6%)

Obs.: os valores entre parênteses são os rendimentos percentuais em peso de cada um dos produtos.

5.2.1. Carbonizações a 500°C

Ensaio a 500°C e 1 hora após o pico

O ensaio a 500°C e 1 hora forneceu as seguintes curvas de temperatura em função do tempo:

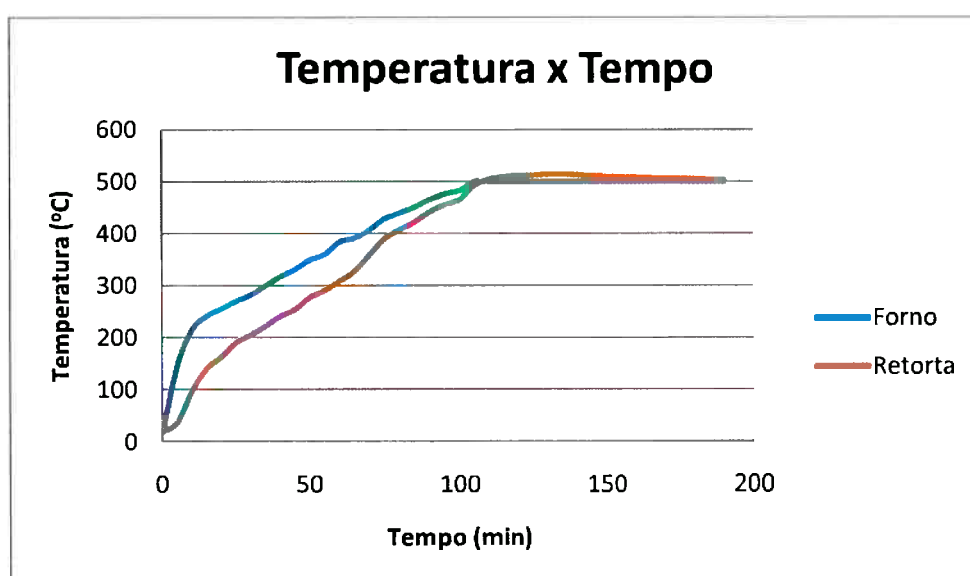


Figura 36. Curvas de temperaturas do forno e da retorta no ensaio 500°C/1hora.

A Tabela 23 abaixo tem as informações pertinentes quanto ao ensaio realizado.

Tabela 23. Informações quanto às condições da carbonização do ensaio 500°C/1hora.

Temperatura de pico da retorta (°C)	514
Tempo do pico (min)	130
Taxa média de aquecimento da retorta (°C/min)	3,8
Tempo total de ensaio (min)	190

Os rendimentos da carbonização estão na tabela a seguir.

Tabela 24. Peso inicial e rendimentos dos produtos da carbonização no ensaio 500°C/1hora.

Madeira seca (g)	1040,6
Carvão vegetal (g)	315,3 (30,3%)
Gases condensados (g)	461,0 (44,3%)
Gases não condensados (g)	264,3 (25,4%)

Obs.: os valores entre parênteses são os rendimentos percentuais em peso de cada um dos produtos.

Ensaio a 500°C e 2 horas após o pico

O ensaio a 500°C e 2 horas forneceu as seguintes curvas de temperatura em função do tempo:

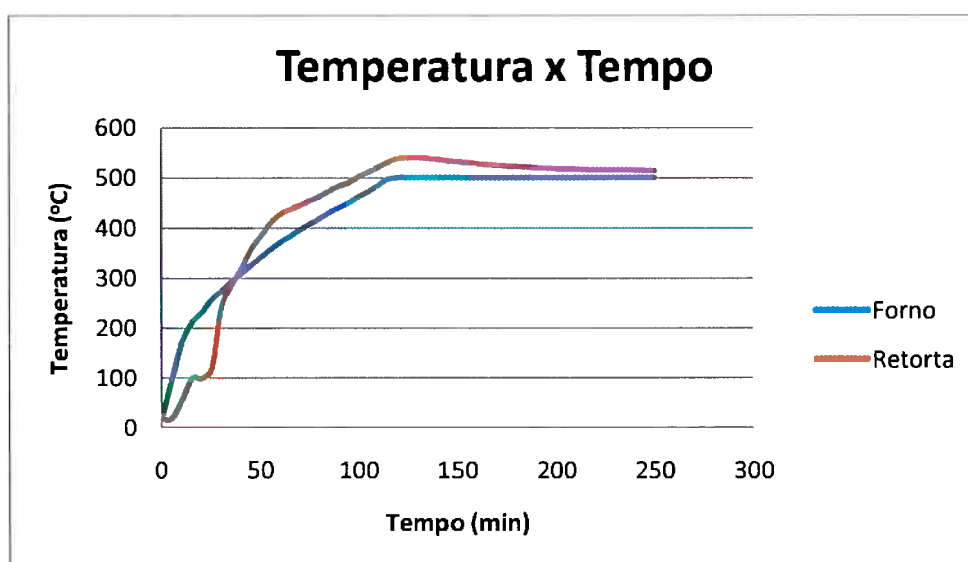


Figura 37. Curvas de temperatura do forno e da retorta do ensaio 500°C/2horas.

A Tabela 25 abaixo tem as informações pertinentes quanto ao ensaio realizado.

Tabela 25. Informações quanto às condições da carbonização do ensaio 500°C/2horas.

Temperatura de pico da retorta (°C)	541
Tempo do pico (min)	125
Taxa média de aquecimento da retorta (°C/min)	4,4
Tempo total de ensaio (min)	250

Os rendimentos da carbonização estão na tabela a seguir.

Tabela 26. Peso inicial e rendimentos dos produtos da carbonização no ensaio 500°C/2horas.

Madeira seca (g)	685,8
Carvão vegetal (g)	204,1 (29,8%)
Gases condensados (g)	340,5 (49,6%)
Gases não condensados (g)	141,2 (20,6%)

Obs.: os valores entre parênteses são os rendimentos percentuais em peso de cada um dos produtos.

5.3. Efeito do tempo após atingir a temperatura de pico da carbonização da madeira no rendimento em carvão vegetal

A comparação dos rendimentos das amostras ensaiadas a 300°C é mostrada na Figura 38 a seguir.

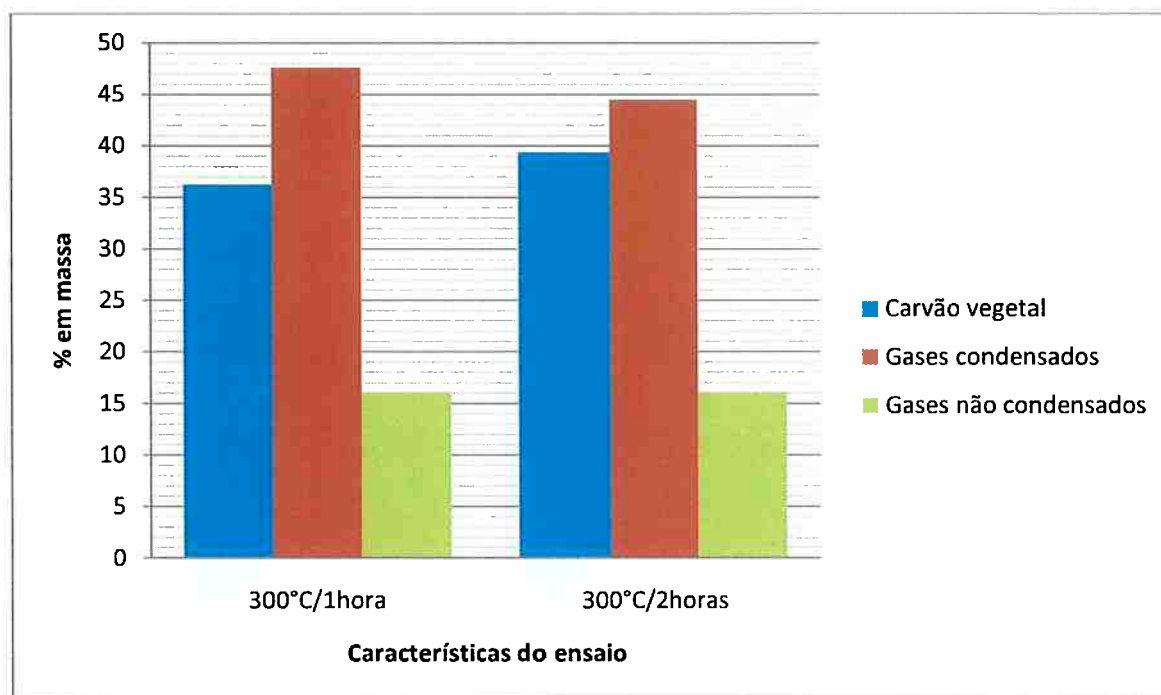


Figura 38. Comparação entre os rendimentos dos produtos da carbonização dos ensaios 300°C/1hora e 300°C/2horas.

Pode-se notar que os resultados de rendimento de carvão vegetal, a partir da madeira seca, em função do tempo após o pico não foram os esperados, levando em conta apenas esses fatores, já que nos leva a crer que, quanto mais tempo a amostra fica no forno após o pico de temperatura, mais voláteis vão sair e menor será o rendimento em carvão. O motivo pode ter sido devido aos tempos de residência de cada amostra, da Tabela 15 e Tabela 17, os tempos de residência da amostra dentro forno ligado foram diferentes, no ensaio a 300°C/1hora a amostra ficou 35 minutos a mais do que no ensaio a 300°C/2horas. Outro motivo possível é a diferença entre a composição química da madeira enforcada, porém isso não passa de especulação.

A conclusão que se pode tirar é que na carbonização da madeira seca de eucalipto a 300°C, o rendimento em carvão vegetal gira em torno de 35 a 40% em peso.

A comparação dos rendimentos das amostras ensaiadas a 400°C é mostrada na Figura 39 a seguir.

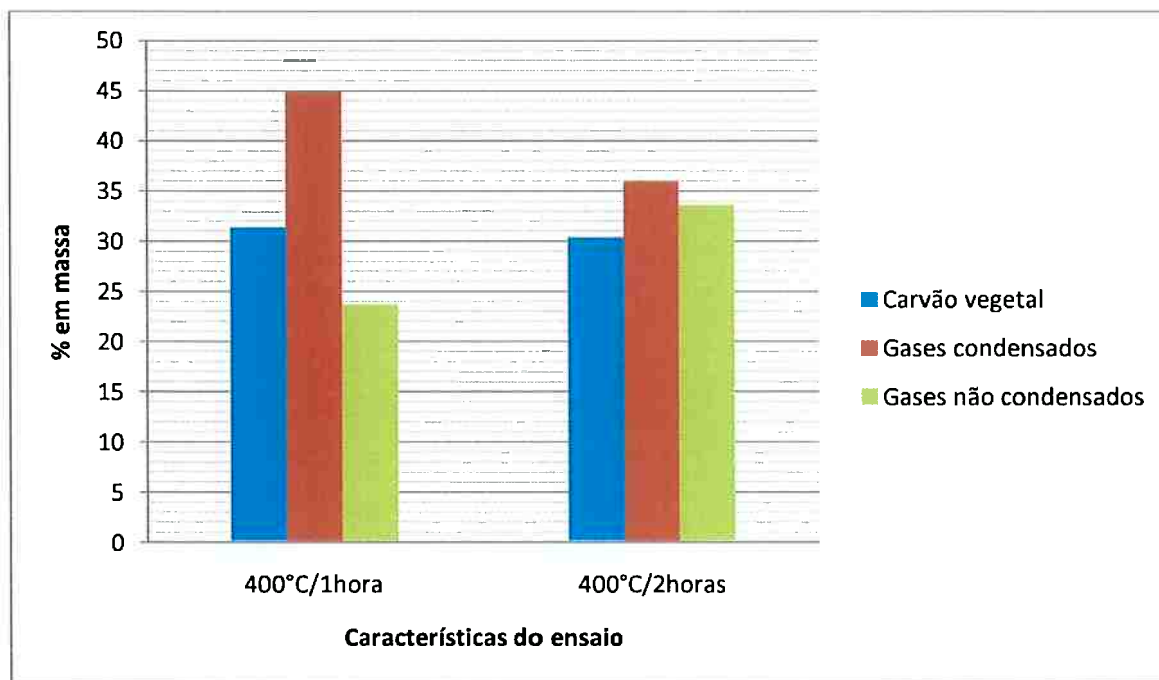


Figura 39. Comparação entre os rendimentos dos produtos da carbonização dos ensaios 400°C/1hora e 400°C/2horas.

Analisando o gráfico da Figura 39, nota-se que o rendimento em carvão não variou muito, sendo um pouco maior no ensaio feito em menor tempo. A grande discrepância entre os valores de gases condensados dos dois ensaios foi consequência da não utilização de água no kitassato, onde o gás condensado era coletado, para que os gases borbulhassem e, assim, melhorassem a eficiência da condensação.

A conclusão é que o tempo de ensaio na carbonização à temperatura de 400°C afeta muito pouco o rendimento em carvão vegetal, rendimento que gira em torno de 30 a 32% em peso.

A comparação dos rendimentos das amostras ensaiadas a 500°C é mostrada na Figura 40 a seguir.

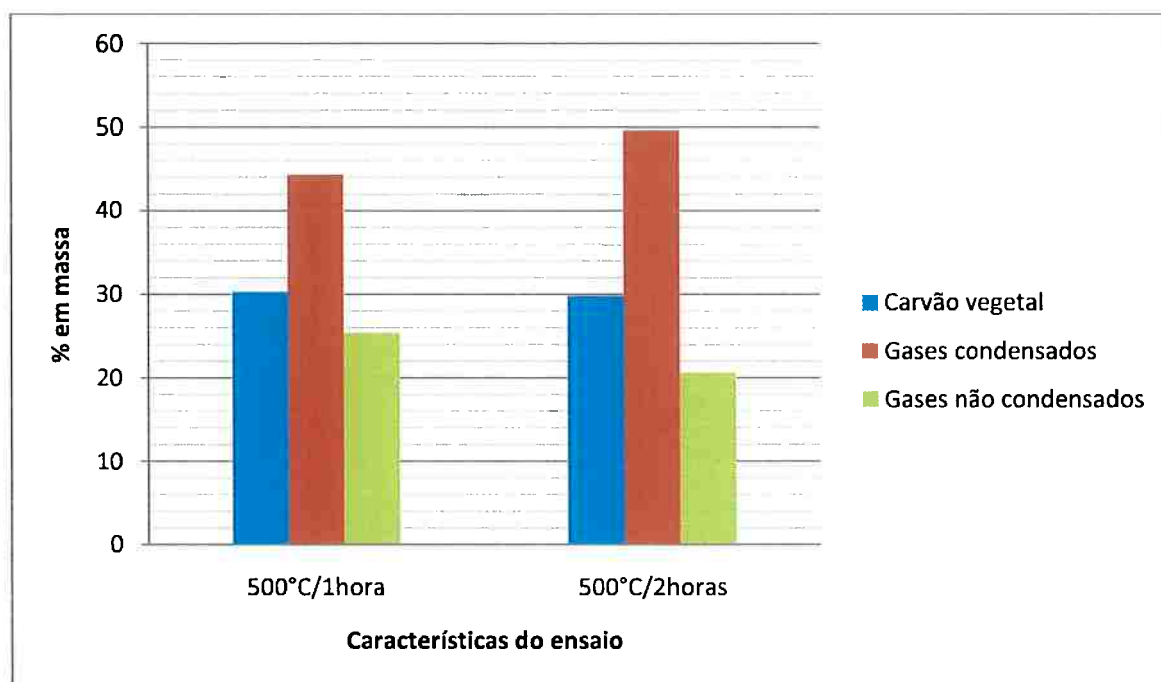


Figura 40. Comparação entre os rendimentos dos produtos da carbonização dos ensaios 500°C/1hora e 500°C/2horas.

Analisando o gráfico da Figura 40, nota-se que o rendimento em carvão vegetal do ensaio feito em menos tempo foi maior, porém, praticamente insignificante.

A conclusão que se pode tirar desse ensaio é que a diferença de uma hora entre os tempos de pós-pico não influencia de forma substancial no rendimento em carvão. Entretanto, pode-se concluir que o rendimento em carvão vegetal da carbonização do eucalipto a 500°C é de aproximadamente 30% em peso.

5.4. Efeito da temperatura de pico da carbonização da madeira no rendimento em carvão vegetal

Como visto na revisão bibliográfica, o rendimento em carvão vegetal diminui conforme se aumenta a temperatura de carbonização da madeira. Antes de analisar os rendimentos dos carvões a partir de suas condições de carbonização, para se ter

uma idéia mais exata das condições de carbonização da madeira enforcada, as curvas de temperatura da retorta em função do tempo estão apresentadas na figura abaixo.

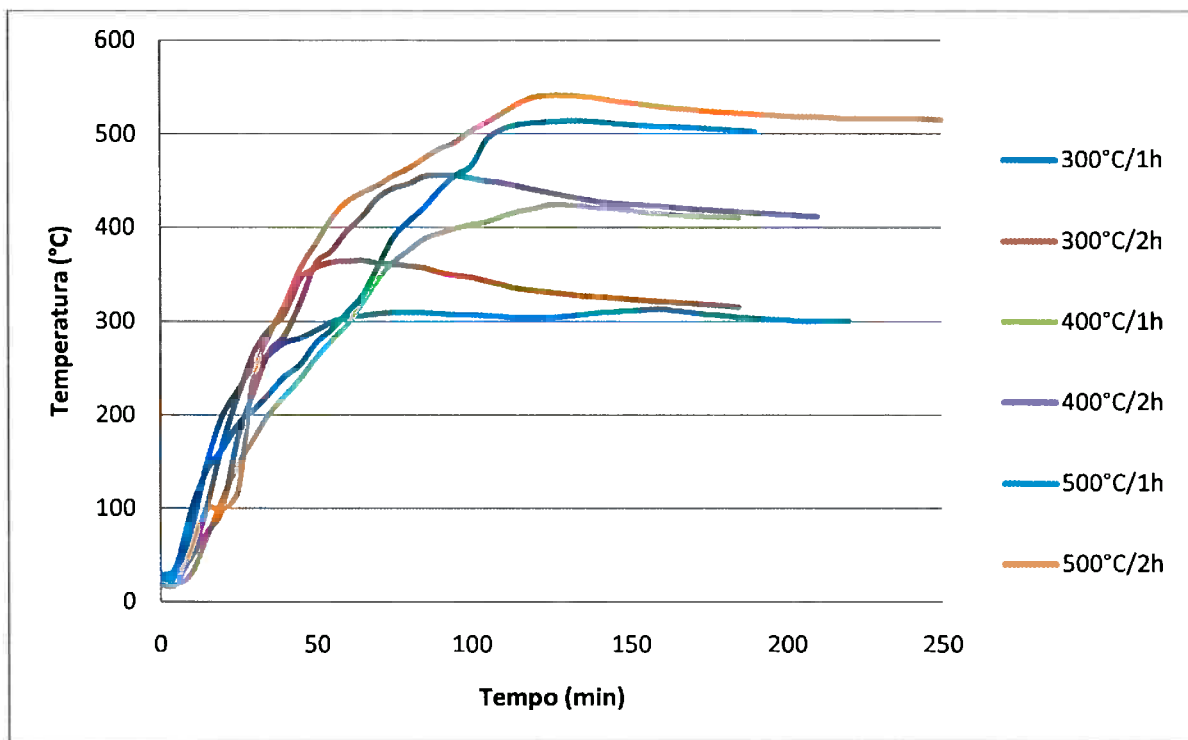


Figura 41. Curvas de temperatura em função do tempo da retorta para os diferentes ensaios de carbonização da madeira.

A Figura 42 a seguir mostra o comportamento dos rendimentos dos produtos da carbonização da madeira em função das condições de ensaio.

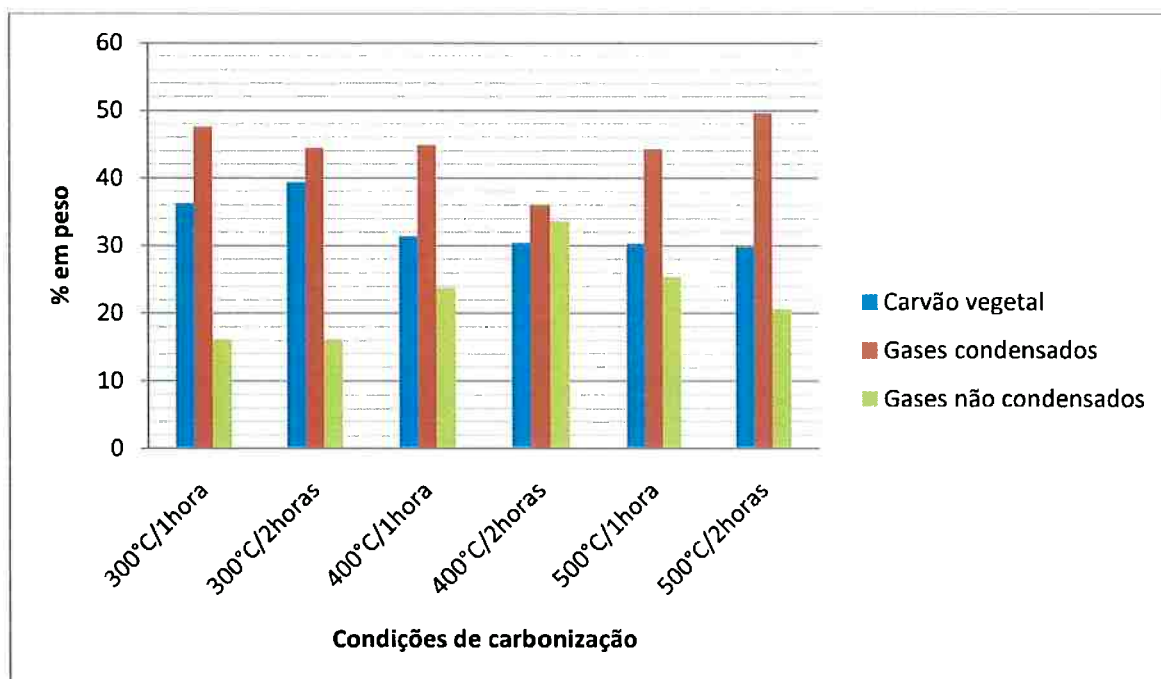


Figura 42. Rendimento dos produtos da carbonização da madeira de eucalipto em função das características do ensaio.

Do gráfico da Figura 42, nota-se que a tendência do rendimento em carvão vegetal da carbonização da madeira é diminuir em função do aumento da temperatura. Porém, esse efeito é tanto menor quanto maior é a temperatura, ou seja, aparentemente a diminuição do rendimento em carvão vegetal tende a uma assíntota nas temperaturas acima de 500°C.

5.5. Resultados das análises imediatas dos carvões produzidos

Os resultados das análises imediatas dos carvões estão na Tabela 27 a seguir.

Tabela 27. Análise imediata dos carvões produzidos nos ensaios de carbonização.

Ensaio	Carbono fixo (% em peso)	Matéria volátil (% em peso)	Cinzas (% em peso)
300°C/1hora	60,89	34,83	4,28
300°C/2horas	65,26	28,90	5,84
400°C/1hora	75,51	17,85	6,64
400°C/2horas	76,36	18,00	5,64
500°C/1hora	79,23	13,68	7,09
500°C/2horas	81,98	11,34	6,68

5.6. Efeito das condições de carbonização da madeira de eucalipto na análise imediata dos carvões produzidos

A partir dos valores obtidos nas análises imediatas dos carvões produzidos nos ensaios de carbonização da madeira de eucalipto, obtém-se o gráfico a seguir.

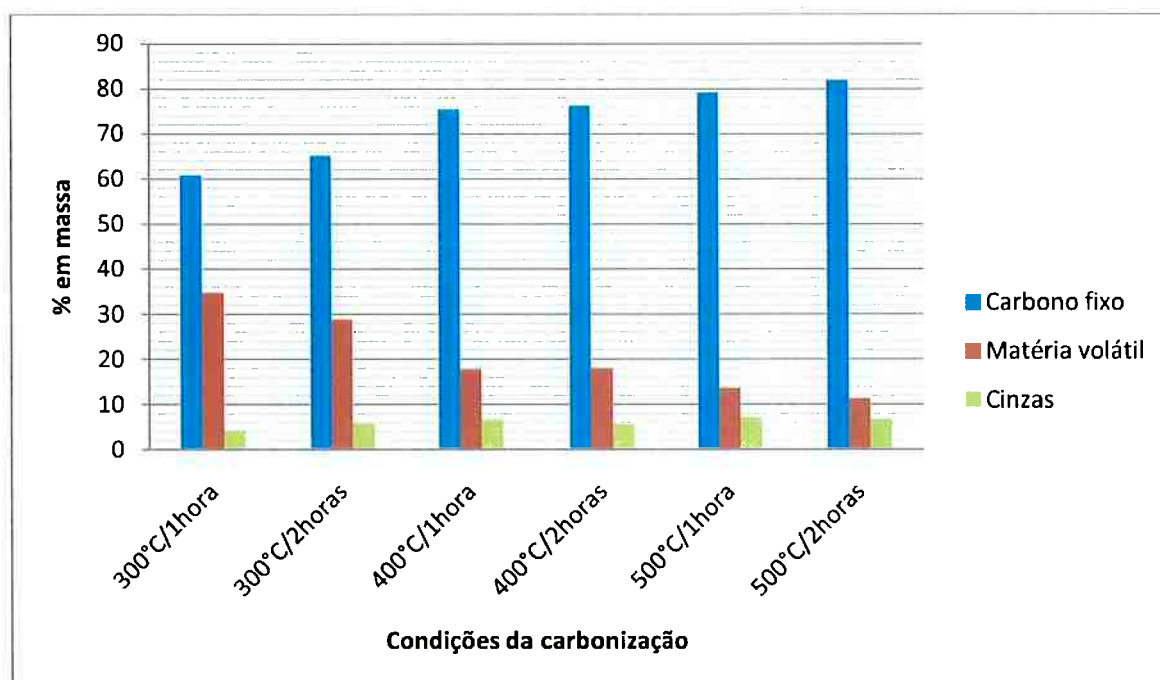


Figura 43. Quantidades percentuais de carbono fixo, matéria volátil e cinzas nos carvões vegetais produzidos nos ensaios de carbonização da madeira de eucalipto.

Analisando o gráfico da Figura 43, nota-se que tanto o tempo de residência no forno após o pico de temperatura quanto a temperatura influenciam na fixação do carbono no carvão. A tendência é que quanto maior o tempo de residência da amostra no forno, maior será a fixação do carbono. E quanto à temperatura, a tendência é de aumento na fixação do carbono quanto maior for a temperatura de carbonização.

Deve-se ter em mente que a influência tanto da temperatura quanto do tempo não são lineares, ou seja, os valores de carbono fixo tendem a estabilizar-se em temperaturas e tempos mais altos, fato que pode ser observado no gráfico acima, ao menos o início dessa tendência.

Além disso, nota-se que as cinzas não sofrem influência de nenhuma das variáveis, até porque as cinzas dependem basicamente da composição química da madeira.

5.7. Resultados do carvão vegetal em ensaios de termogravimetria de pelotas auto-redutoras de minério de ferro e carvão vegetal

Os resultados estão separados pelos tipos de carvão vegetal utilizados, identificados pelas condições de carbonização.

O objetivo dos ensaios de termogravimetria foi encontrar, para cada ensaio, as constantes de velocidade aparente em cada temperatura e, conseqüentemente, encontrar as energias de ativação aparente de cada pelota, e, para tanto, a curva encontrada foi linearizada no formato:

$$-\ln(1-f_r) = kt \quad (\text{Eq. 14})$$

Onde, f_r = fração reagida, k = constante aparente de velocidade e t = tempo.

A fração reagida é calculada pela equação a seguir.

$$f_r = \frac{P_i - P_t}{P_i \times \Delta w_{\max}} \quad (\text{Eq. 15})$$

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

Para calcular a perda de massa máxima, foi considerado que todo o carbono fixo contido no carvão vegetal reage com o oxigênio presente na hematita do minério de ferro, e todo o CMC e os materiais voláteis do carvão se volatilizam e não participam de reação alguma. A reação entre o carbono e o oxigênio é a seguinte:



Onde, C = carbono, O = oxigênio e CO = monóxido de carbono.

Sabendo que os pesos molares de C = 12g/mol e O = 16g/mol, temos a proporção em massa de carbono e oxigênio igual a 0,75. Contando que essa proporção é alcançada na mistura das pelotas, salvo algumas flutuações pequenas, considerar-se-á que tanto o carbono quanto o oxigênio se transformaram em CO. Portanto, a perda de massa percentual total é a soma dos pesos de carbono fixo no carvão, oxigênio presente na hematita do minério, materiais voláteis no carvão e CMC dividida pelo peso total da mistura.

A constante de velocidade aparente é calculada, a partir da curva linearizada do ensaio de termogravimetria. A linha de tendência linear será traçada a partir dos dados de $-\ln(1-f_r)$ x tempo e, para melhor aproximação, serão descartados os valores onde a curva não é aparentemente linear. Nos ensaios a 950°C, no início do ensaio os dados de $-\ln(1-f_r)$ tendem a se distanciar da linearidade, provavelmente pela evolução dos voláteis, que é mais lenta a essa temperatura, e afeta de modo significativo na velocidade de perda de massa, e portanto serão descartados na obtenção da linha de tendência linear. Já nos ensaios a 1000 e a 1050°C, a evolução dos voláteis é mais rápida e, provavelmente, se finaliza em questão de segundos, tendo pouca influência nos dados de velocidade de reação.

A partir dessas equações, podemos construir curvas de Arrhenius para cada uma das pelotas, e calcular a energia de ativação aparente para cada uma delas, através da expressão:

$$k = Ae^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} \quad (\text{Eq. 17})$$

Onde, A = constante, R = constante universal dos gases (8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹), T = temperatura (K) e E = energia de ativação aparente (J).

A partir dos gráficos de $\ln k \times 1/T$ de cada uma das pelotas, pelo coeficiente angular de cada uma das curvas encontradas, calcularemos a energia de ativação aparente.

Dos mesmos gráficos de $\ln k \times 1/T$, a constante A pode ser calculada partir do coeficiente linear das curvas ($\ln A$). A partir dessas informações, pode-se extrair a equação cinética de cada uma das reações de redução.

5.7.1. Resultados do carvão feito a 300°C/1hora

A mistura utilizada nesse experimento se encontra na Tabela 10, porém, para facilitar os cálculos, tem-se a tabela a seguir com os valores percentuais (em peso) de cada um dos componentes.

Tabela 28. Porcentagem em peso dos componentes da pelota 300°C/1hora.

Amostra	Pellet feed (% em peso)	Carvão vegetal (% em peso)	CMC (% em peso)
300°C/1hora	73,67	26,10	0,23

A tabela a seguir mostra as quantidades percentuais de carbono fixo do carvão, de materiais voláteis do carvão, de oxigênio no pellet feed e de CMC. Além da perda de massa máxima teórica da pelota, e a relação carbono-oxigênio.

Tabela 29. Análise da perda de massa máxima.

Amostra	C _{fixo} (% em peso)	Voláteis (% em peso)	O (% em peso)	CMC (% em peso)	Perda de massa máxima (% em peso)	Relação C _{fixo} / O
300°C/1hora	15,89	9,09	21,22	0,23	46,43	0,749

Foram feitas 2 experiências para cada temperatura de ensaio, para uma melhor convergência dos dados. Os resultados estão mostrados a seguir.

Ensaio a 1050°C

As curvas de fração reagida em função do tempo da amostra 300°C/1hora estão mostradas abaixo.

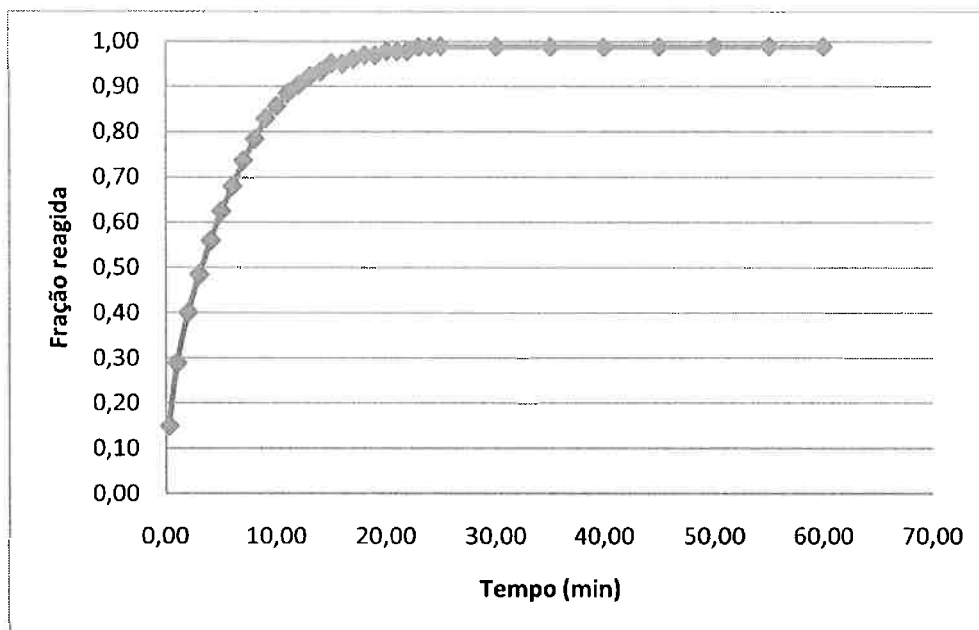


Figura 44. Termogravimetria da pelota 1050a a 1050°C da amostra 300°C/1hora.

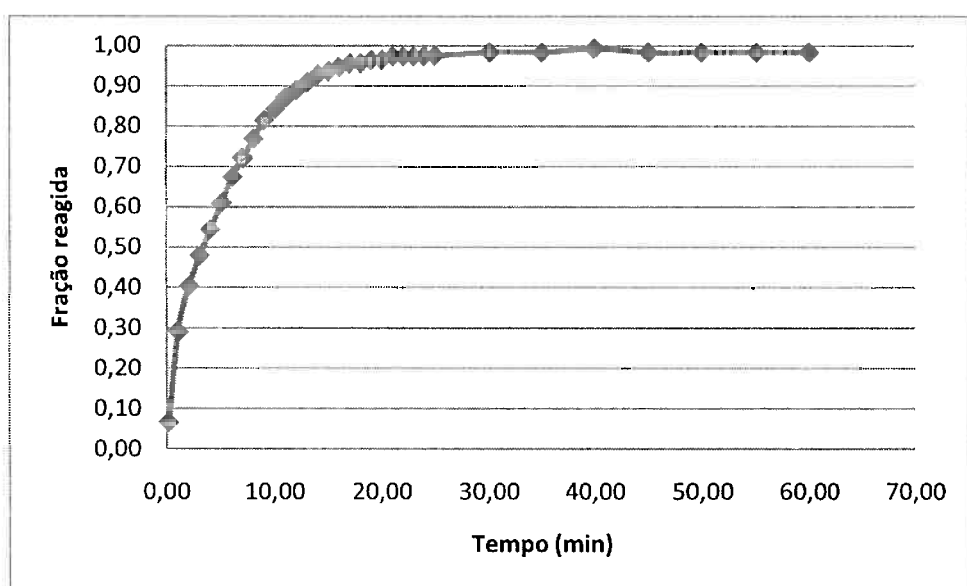


Figura 45. Termogravimetria da pelota 1050b a 1050°C da amostra 300°C/1hora.

A partir desses dados foram traçadas as curvas de $-\ln(1-f_r)$ x tempo.

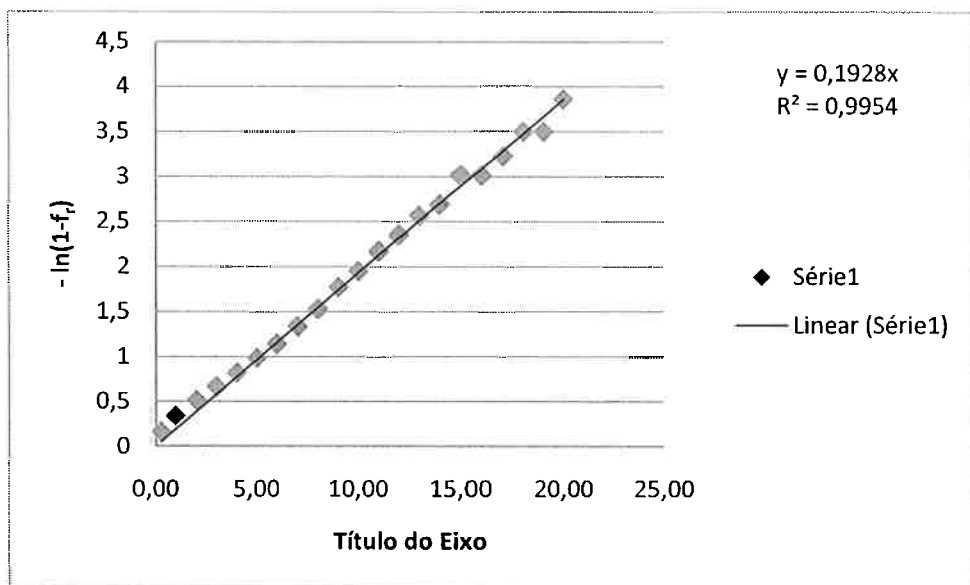


Figura 46. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1050a a 1050°C da amostra 300°C/1hora.

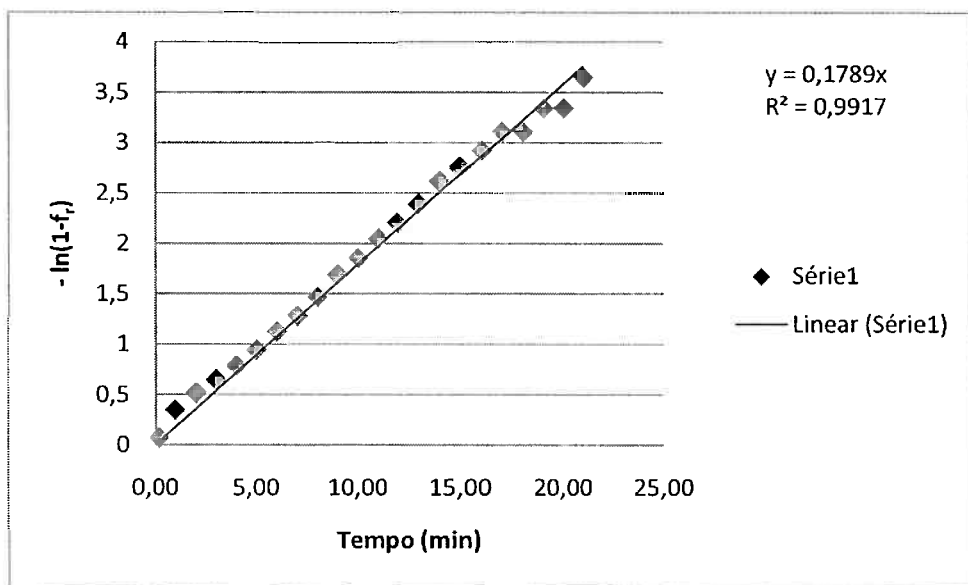


Figura 47. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1050b a 1050°C da amostra 300°C/1hora.

Ensaio a 1000°C

As curvas de fração reagida em função do tempo da amostra 300°C/1hora estão mostradas abaixo.

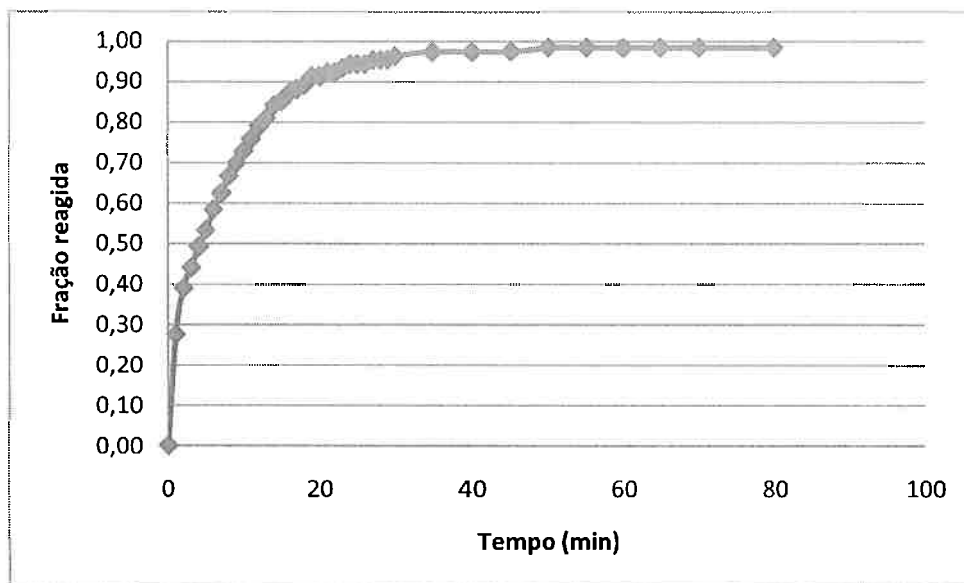


Figura 48. Termogravimetria da pelota 1000a a 1000°C da amostra 300°C/1hora.

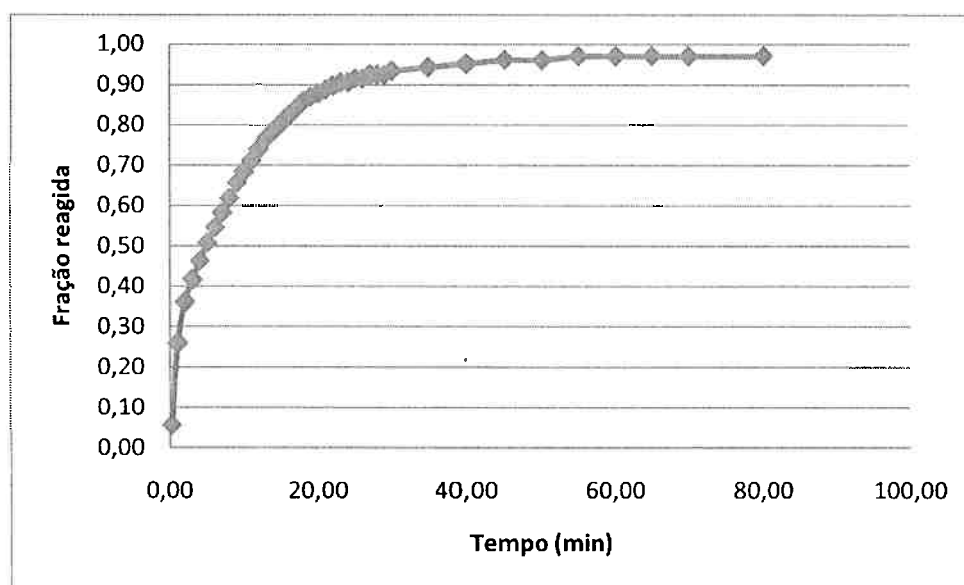


Figura 49. Termogravimetria da pelota 1000b a 1000°C da amostra 300°C/1hora.

A partir desses dados foram traçadas as curvas de $-\ln(1-f_r)$ x tempo.

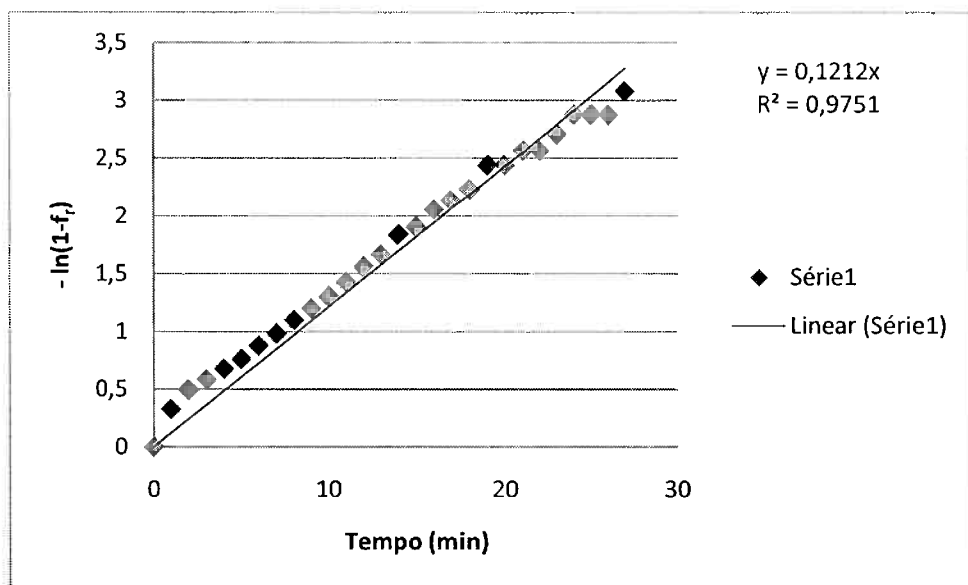


Figura 50. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1000a a 1000°C da amostra 300°C/1hora.

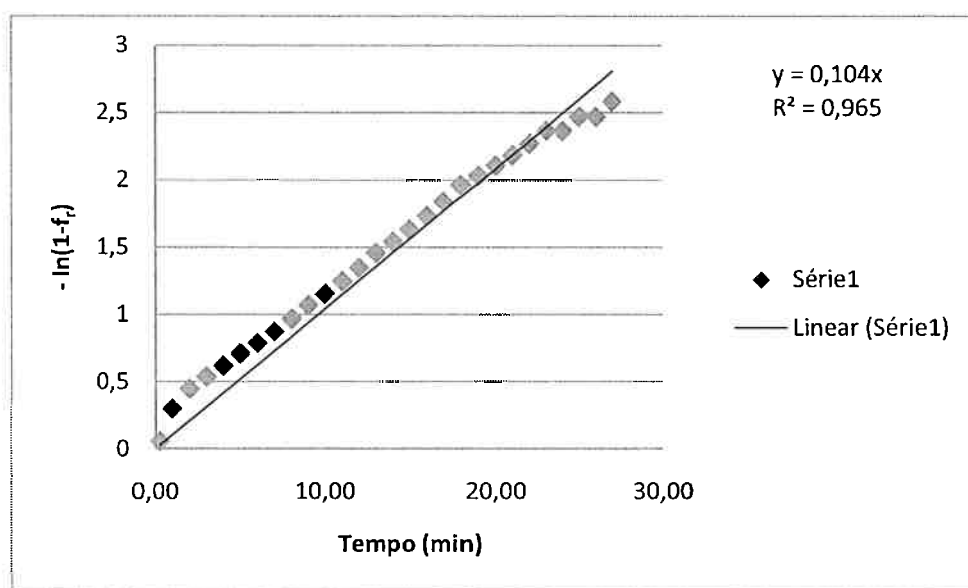


Figura 51. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1000b a 1000°C da amostra 300°C/1hora.

Ensaaios a 950°C

As curvas de fração reagida em função do tempo da amostra 300°C/1hora estão mostradas abaixo.

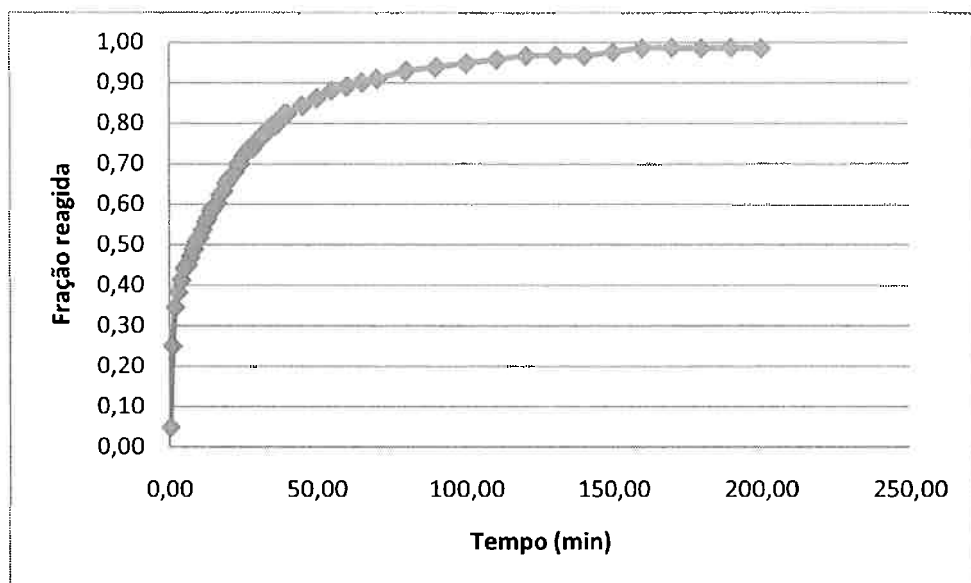


Figura 52. Termogravimetria da pelota 950a a 950°C da amostra 300°C/1hora.

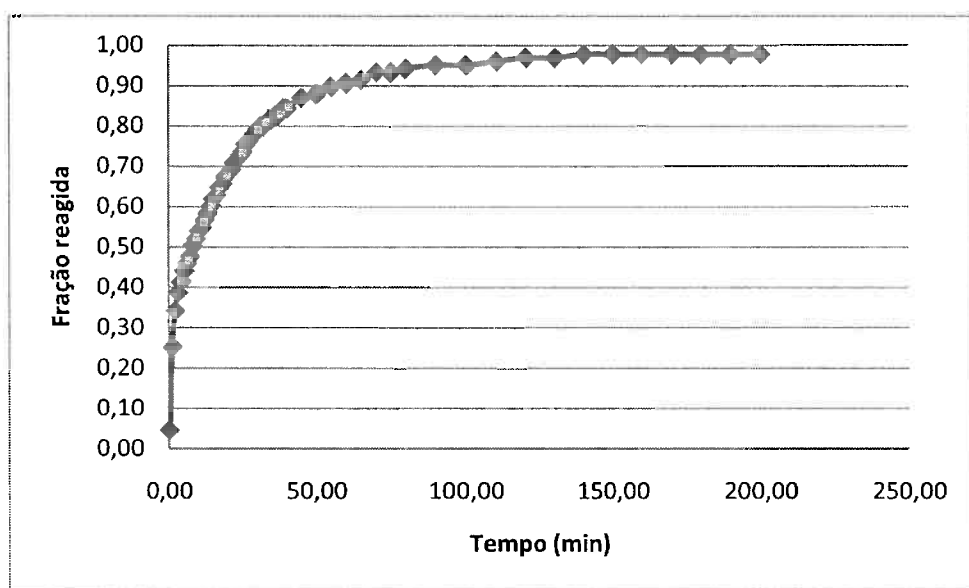


Figura 53. Termogravimetria da pelota 950b a 950°C da amostra 300°C/1hora.

A partir desses dados foram traçadas as curvas de $-\ln(1-f_r)$ x tempo.

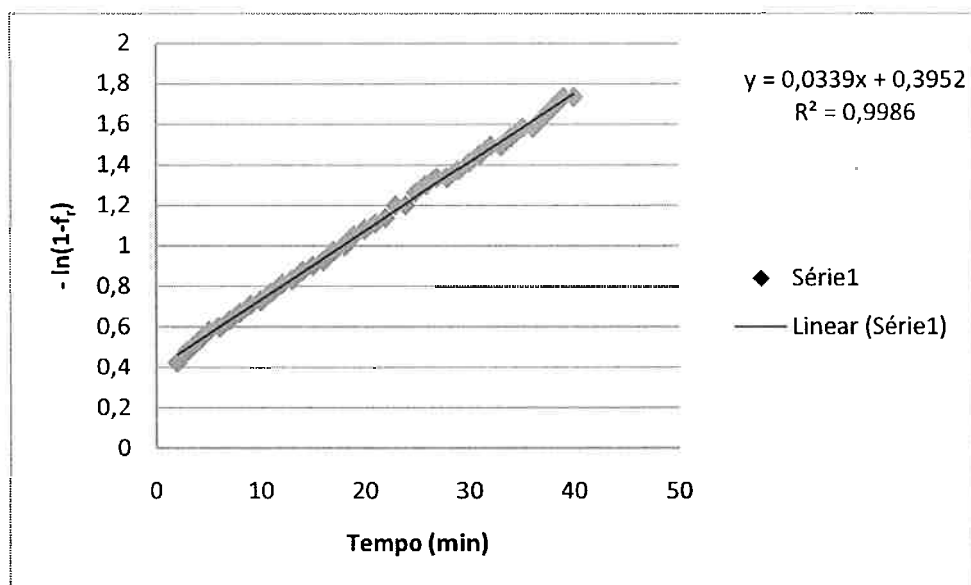


Figura 54. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 950a a 950°C da amostra 300°C/1hora.

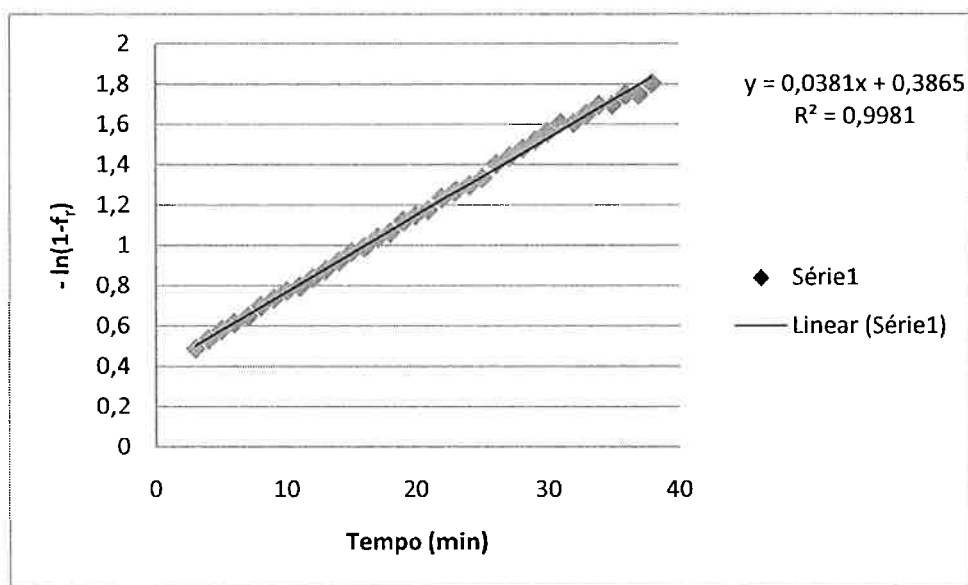


Figura 55. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 950b a 950°C da amostra 300°C/1hora.

Equação cinética do processo

Os valores da constante de velocidade aparente estão na tabela a seguir.

Tabela 30. Constantes de velocidade aparente para a amostra 300°C/1 hora.

Pelota	Temperatura (°C)	k
950a	950	0,0339
950b	950	0,0381
1000a	1000	0,1212
1000b	1000	0,1040
1050a	1050	0,1928
1050b	1050	0,1789

A partir desses dados, constrói-se o gráfico a seguir.

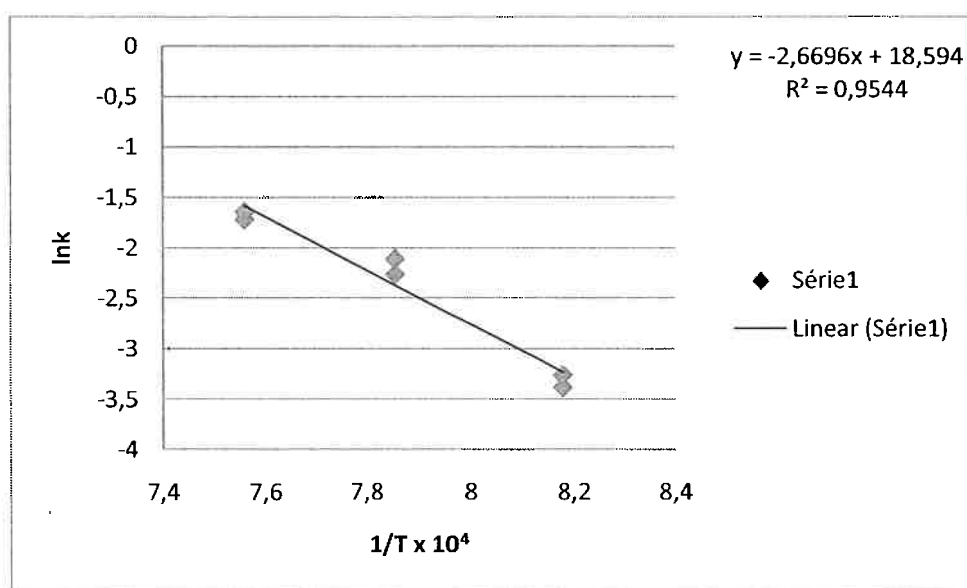


Figura 56. Curva $\ln k \times 1/T$ das amostras 300°C/1 hora.

Daí, multiplicando o coeficiente da reta por $(-R)$, temos que a energia de ativação E para esse processo é 221,8 kJ/mol. E, a partir do coeficiente linear da reta calculamos a constante A da equação de Arrhenius elevando-se o número de Euler ao valor do coeficiente linear da reta (18,594), resultando em $A = 1,2 \times 10^8$. Portanto, a equação cinética dessa mistura é:

$$-\ln(1 - f_r) = 1,2 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(\frac{-2,7 \cdot 10^4}{T}\right) \times t \quad (\text{Eq. 18})$$

Onde f_r = fração reagida, T = temperatura do processo (em kelvin) e t = tempo (em minutos)

5.7.2. Resultados do carvão feito a 300°C/2horas

A mistura utilizada nesse experimento se encontra na Tabela 10, porém, para facilitar os cálculos, tem-se a tabela a seguir com os valores percentuais (em peso) de cada um dos componentes.

Tabela 31. Porcentagem em peso dos componentes da pelota 300°C/2horas.

Amostra	Pellet feed (% em peso)	Carvão vegetal (% em peso)	CMC (% em peso)
300°C/2horas	74,94	24,80	0,26

A tabela a seguir mostra as quantidades percentuais de carbono fixo do carvão, de materiais voláteis do carvão, de oxigênio no pellet feed e de CMC. Além da perda de massa máxima teórica da pelota, e a relação carbono-oxigênio.

Tabela 32. Análise da perda de massa máxima.

Amostra	C_{fixo} (% em peso)	Voláteis (% em peso)	O (% em peso)	CMC (% em peso)	Perda de massa máxima (% em peso)	Relação C_{fixo} / O
300°C/2horas	16,89	7,17	21,58	0,26	45,20	0,750

Foram feitas 2 experiências para cada temperatura de ensaio, para uma melhor convergência dos dados. Os resultados estão mostrados a seguir.

Ensaio a 1050°C

As curvas de fração reagida em função do tempo da amostra 300°C/2horas estão mostradas abaixo.

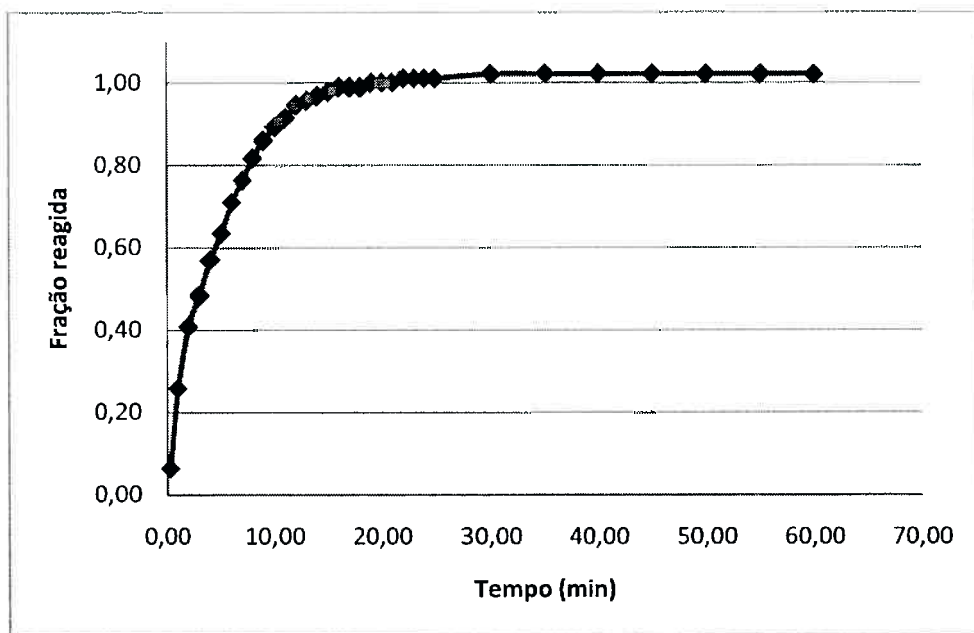


Figura 57. Termogravimetria da pelota 1050a a 1050°C da amostra 300°C/2horas.

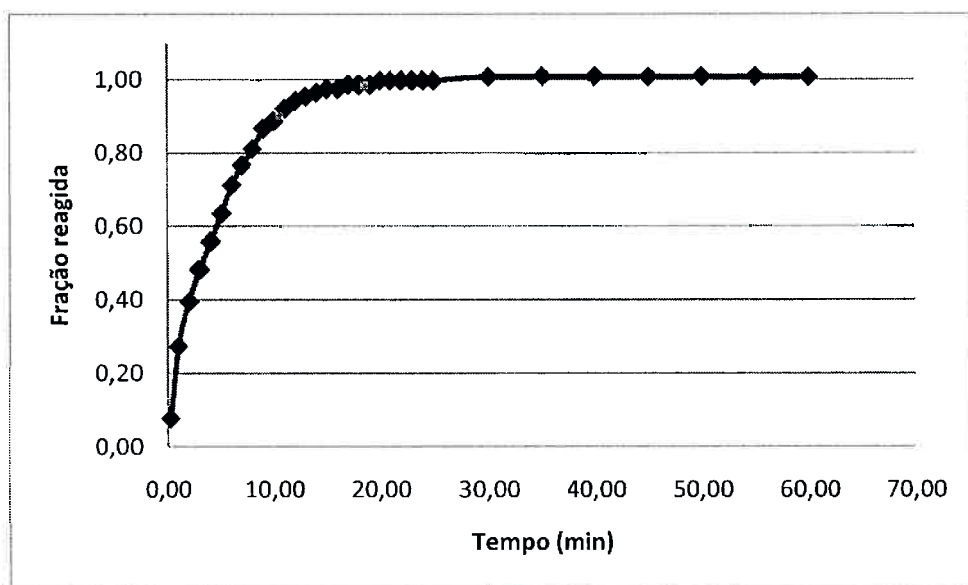


Figura 58. Termogravimetria da pelota 1050b a 1050°C da amostra 300°C/2horas.

A partir desses dados foram traçadas as curvas de $-\ln(1-f_r)$ x tempo.

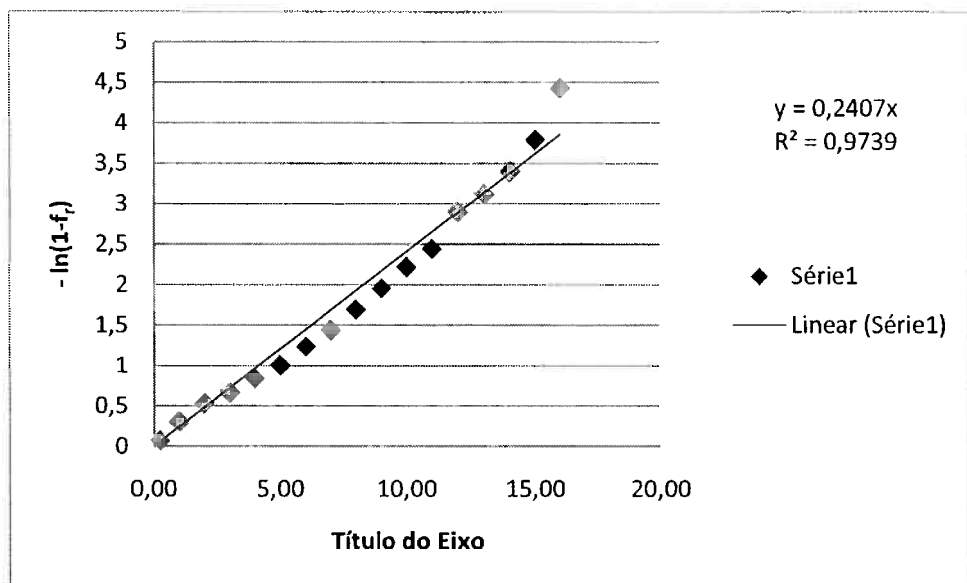


Figura 59. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1050a a 1050°C da amostra 300°C/2horas.

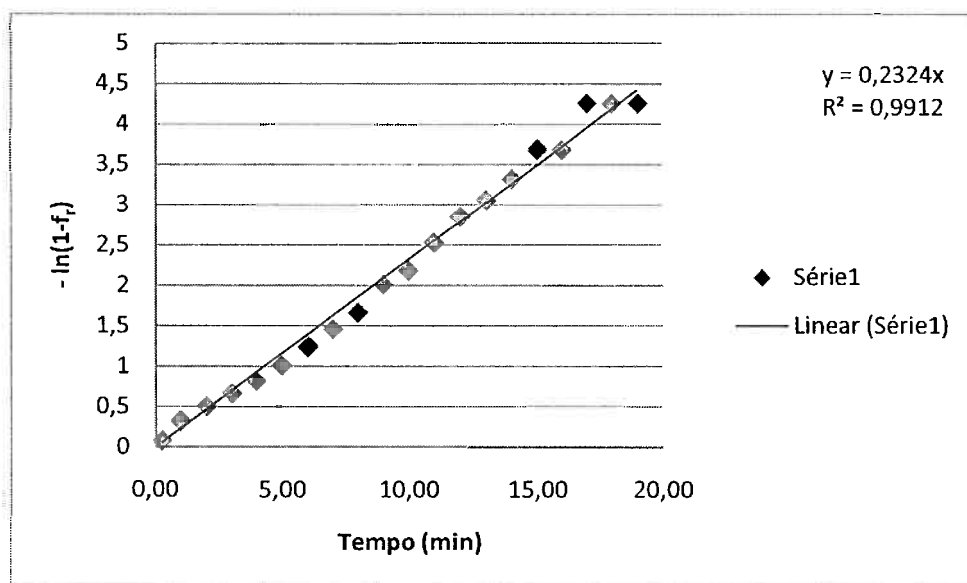


Figura 60. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1050b a 1050°C da amostra 300°C/2horas.

Ensaio a 1000°C

As curvas de fração reagida em função do tempo da amostra 300°C/2horas estão mostradas abaixo.

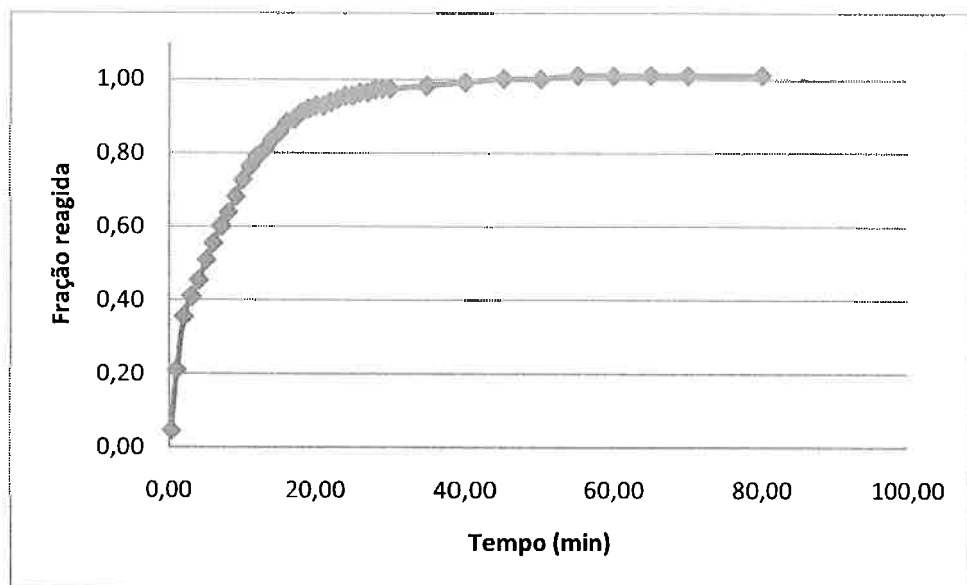


Figura 61. Termogravimetria da pelota 1000a a 1000°C da amostra 300°C/2horas.

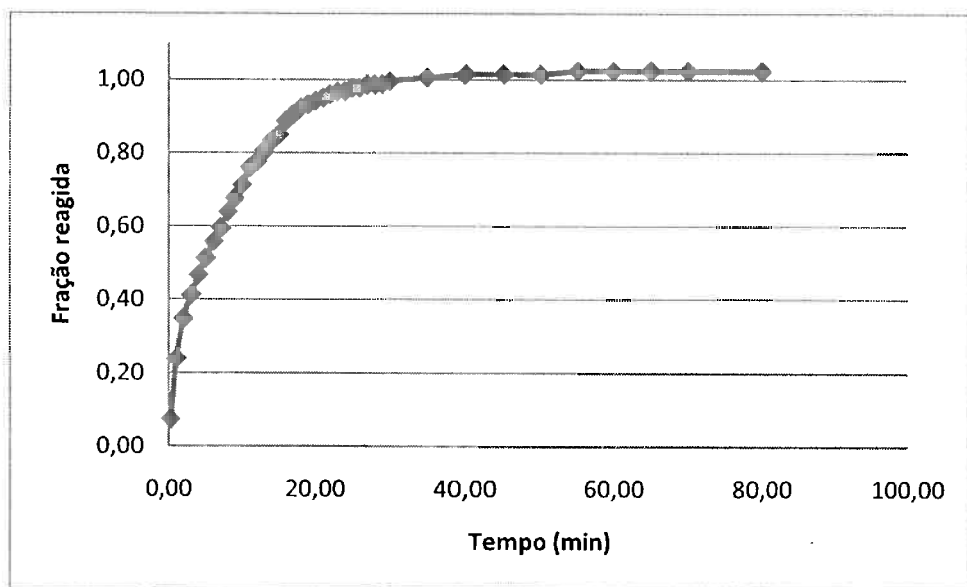


Figura 62. Termogravimetria da pelota 1000b a 1000°C da amostra 300°C/2horas.

A partir desses dados foram traçadas as curvas de $-\ln(1-f_r)$ x tempo.

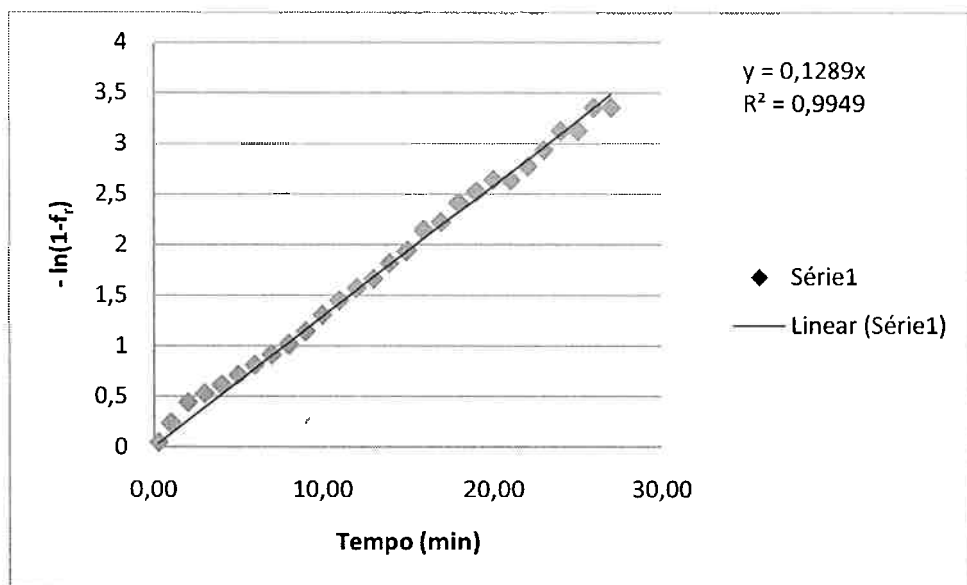


Figura 63. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1000a a 1000°C da amostra 300°C/2horas.

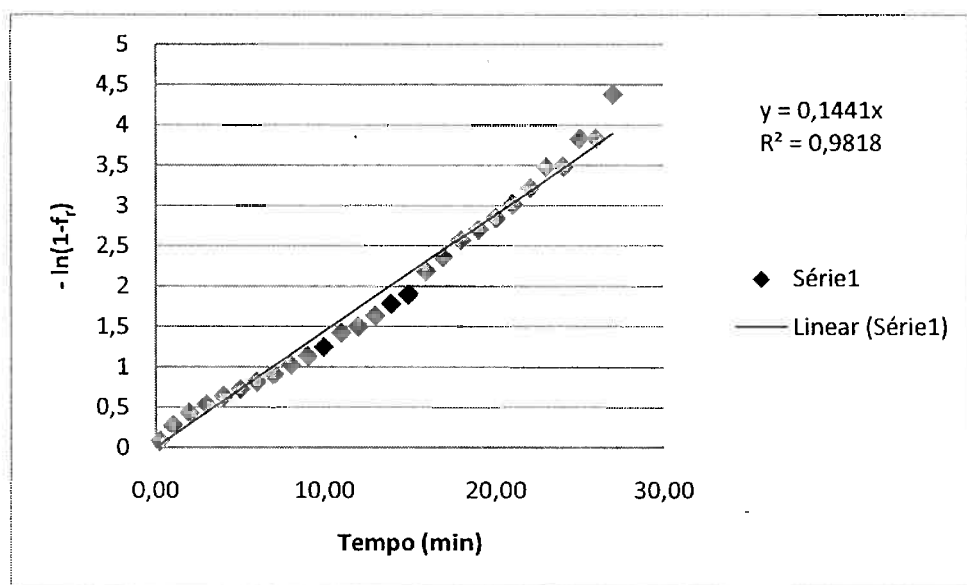


Figura 64. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1000b a 1000°C da amostra 300°C/2horas.

Ensaio a 950°C

As curvas de fração reagida em função do tempo da amostra 300°C/2horas estão mostradas abaixo.

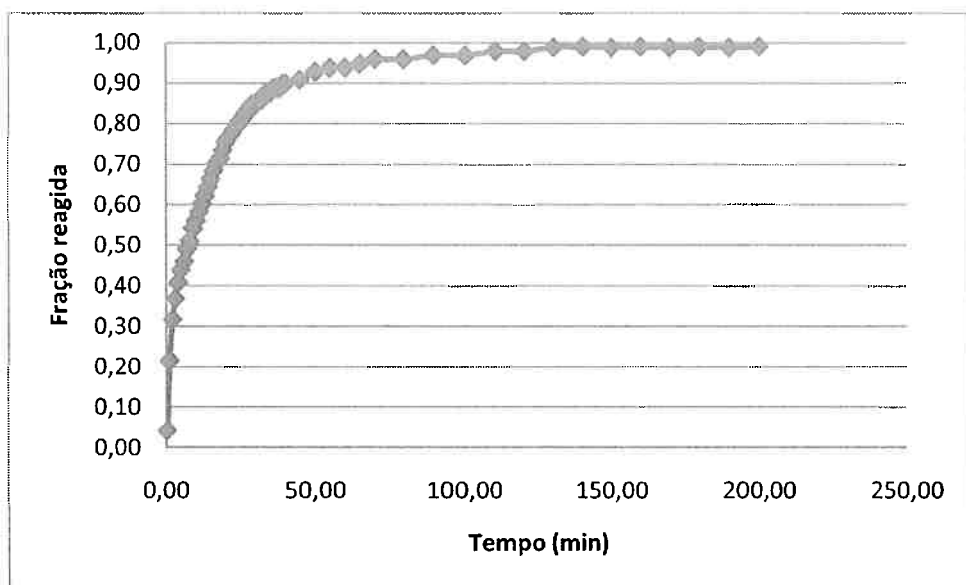


Figura 65. Termogravimetria da pelota 950a a 950°C da amostra 300°C/2horas.

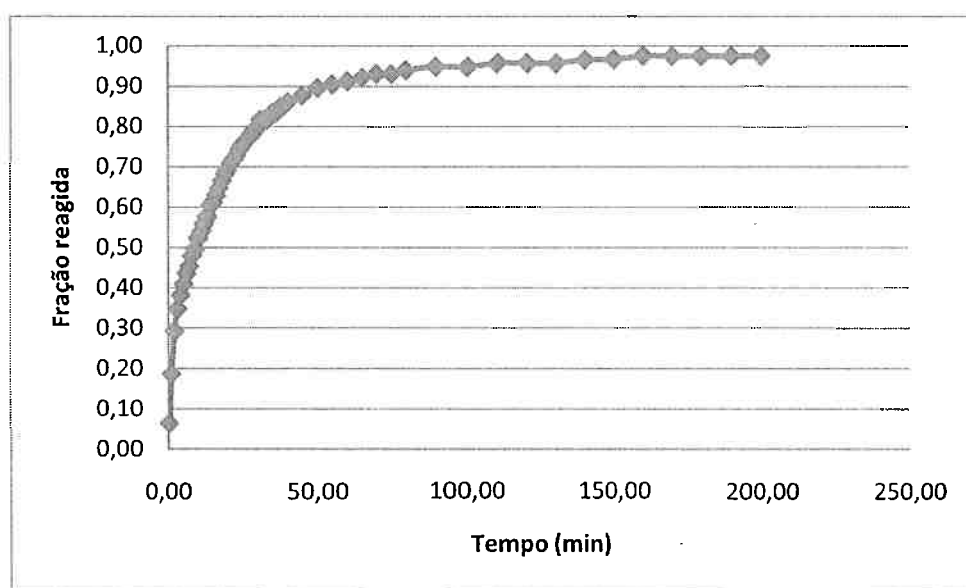


Figura 66. Termogravimetria da pelota 950b a 950°C da amostra 300°C/2horas.

A partir desses dados foram traçadas as curvas de $-\ln(1-f_r)$ x tempo.

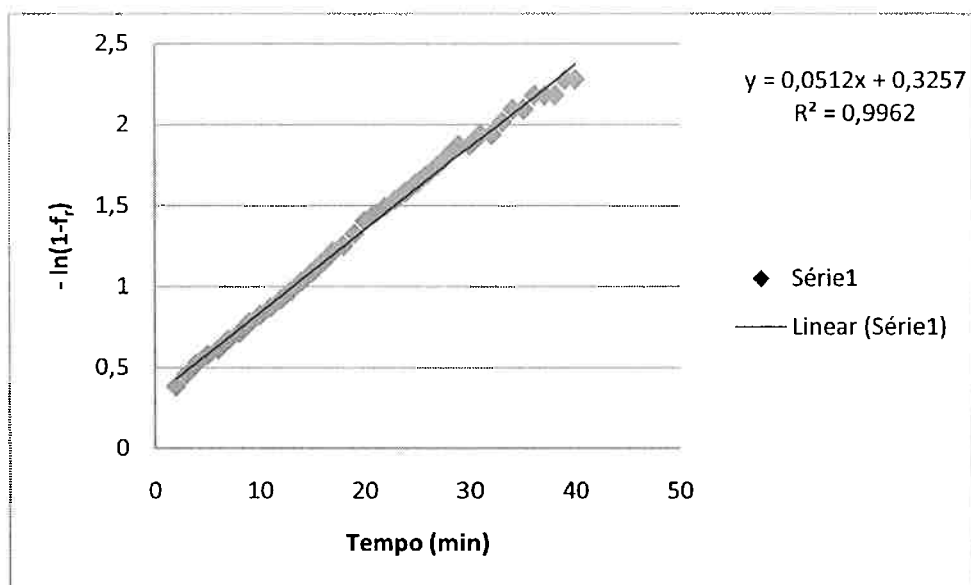


Figura 67. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 950a a 950°C da amostra 300°C/2horas.

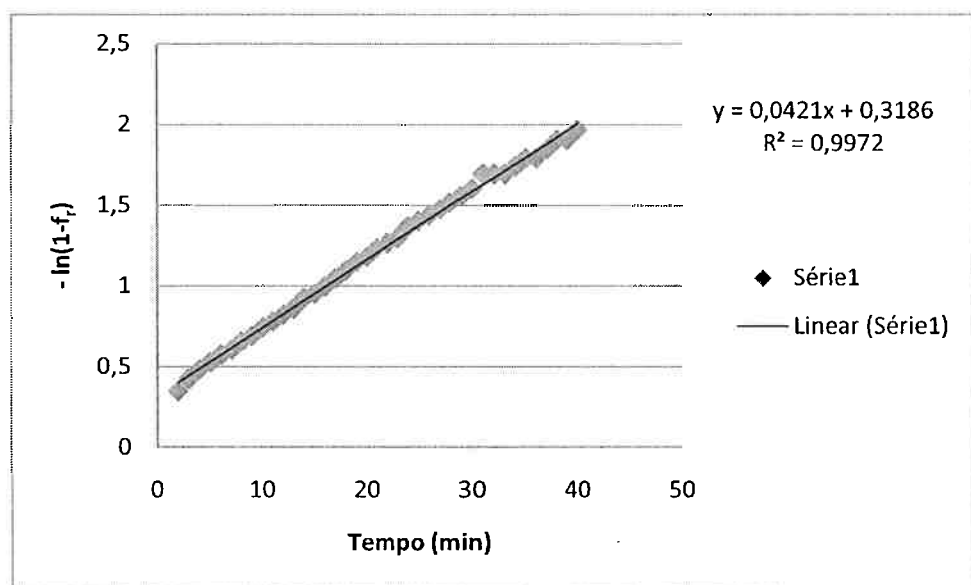


Figura 68. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 950b a 950°C da amostra 300°C/2horas.

Equação cinética do processo

Os valores da constante de velocidade aparente estão na tabela a seguir.

Tabela 33. Constantes de velocidade aparente para a amostra 300°C/2horas.

Pelota	Temperatura (°C)	k
950a	950	0,0512
950b	950	0,0421
1000a	1000	0,1289
1000b	1000	0,1441
1050a	1050	0,2407
1050b	1050	0,2324

A partir desses dados, constrói-se o gráfico a seguir.

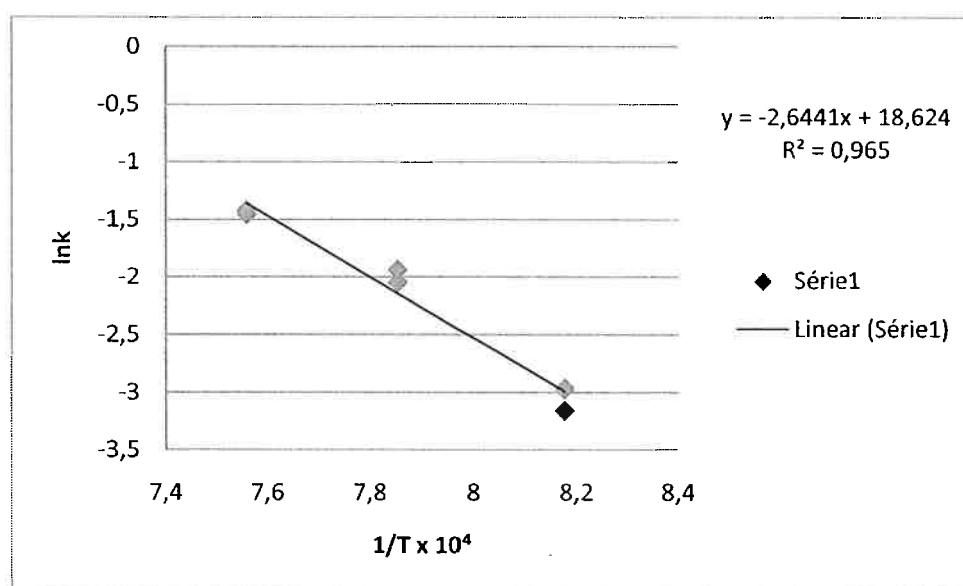


Figura 69. Curva $\ln k \times 1/T$ das amostras 300°C/2horas.

Daí, multiplicando o coeficiente da reta por $(-R)$, temos que a energia de ativação E para esse processo é 219,7 kJ/mol. E, a partir do coeficiente linear da reta calculamos a constante A da equação de Arrhenius elevando-se o número de Euler ao valor do coeficiente linear da reta (18,624), resultando em $A=1,2 \times 10^8$. Portanto, a equação cinética dessa mistura é:

$$-\ln(1 - f_r) = 1,2 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(\frac{-2,6 \cdot 10^4}{T}\right) \times t \quad (\text{Eq. 19})$$

Onde f_r = fração reagida, T = temperatura do processo (em kelvin) e t = tempo (em minutos)

5.7.3. Resultados do carvão feito a 400°C/1hora

A mistura utilizada nesse experimento se encontra na Tabela 10, porém, para facilitar os cálculos, tem-se a tabela a seguir com os valores percentuais (em peso) de cada um dos componentes.

Tabela 34. Porcentagem em peso dos componentes da pelota 400°C/1hora.

Amostra	Pellet feed (% em peso)	Carvão vegetal (% em peso)	CMC (% em peso)
400°C/1hora	77,50	22,18	0,32

A tabela a seguir mostra as quantidades percentuais de carbono fixo do carvão, de materiais voláteis do carvão, de oxigênio no pellet feed e de CMC. Além da perda de massa máxima teórica da pelota, e a relação carbono-oxigênio.

Tabela 35. Análise da perda de massa máxima.

Amostra	C_{fixo} (% em peso)	Voláteis (% em peso)	O (% em peso)	CMC (% em peso)	Perda de massa máxima (% em peso)	Relação C_{fixo} / O
400°C/1hora	16,75	3,96	22,32	0,32	43,35	0,751

Foram feitas 2 experiências para cada temperatura de ensaio, para uma melhor convergência dos dados. Os resultados estão mostrados a seguir.

Ensaio a 1050°C

As curvas de fração reagida em função do tempo da amostra 400°C/1hora estão mostradas abaixo.

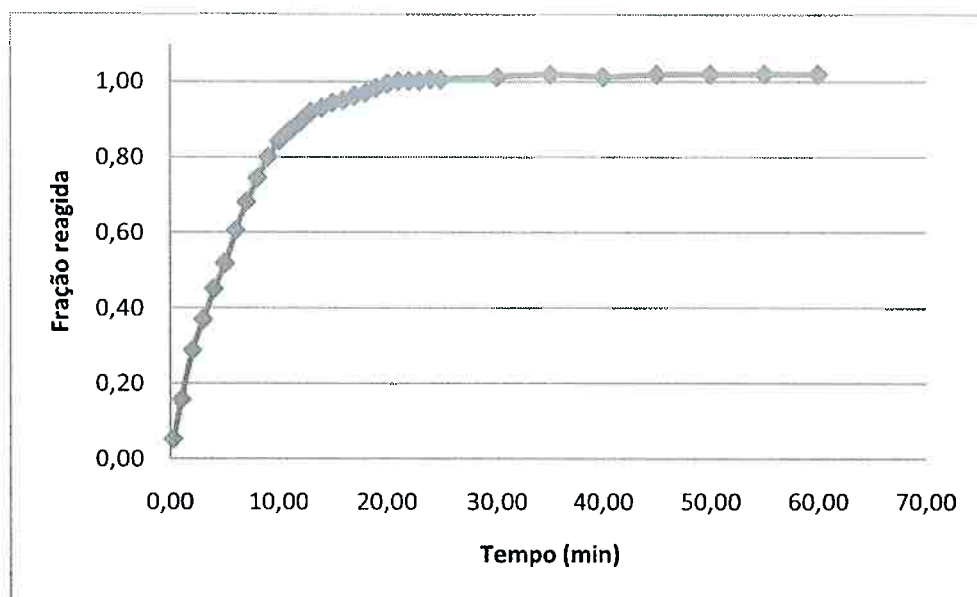


Figura 70. Termogravimetria da pelota 1050a a 1050°C da amostra 400°C/1hora.

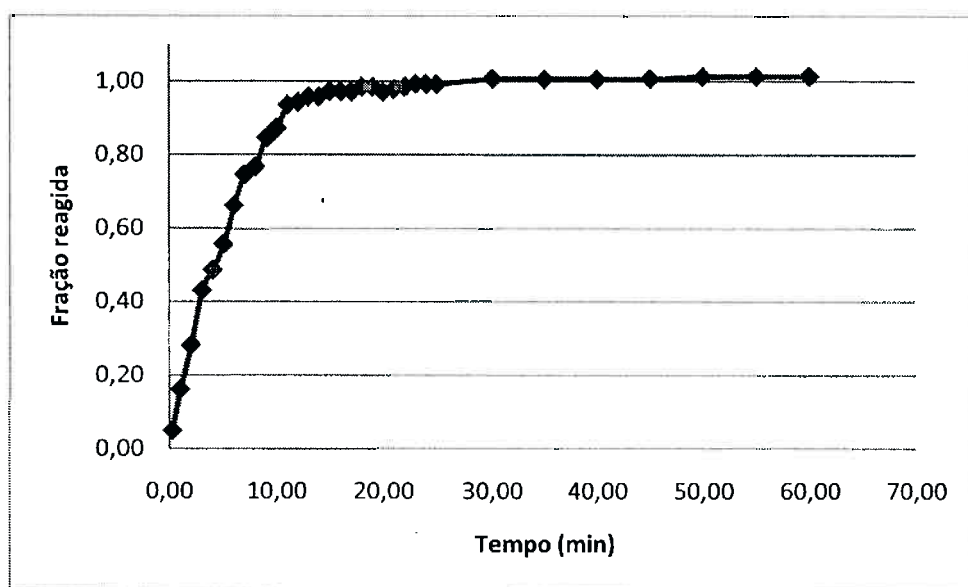


Figura 71. Termogravimetria da pelota 1050b a 1050°C da amostra 400°C/1hora.

A partir desses dados foram traçadas as curvas de $-\ln(1-f_r)$ x tempo.

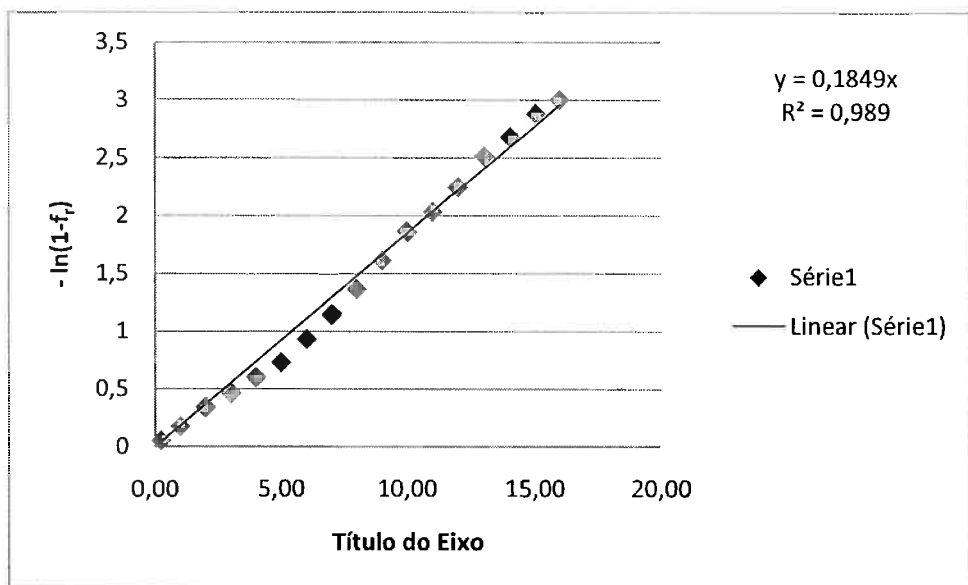


Figura 72. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1050a a 1050°C da amostra 400°C/1hora.

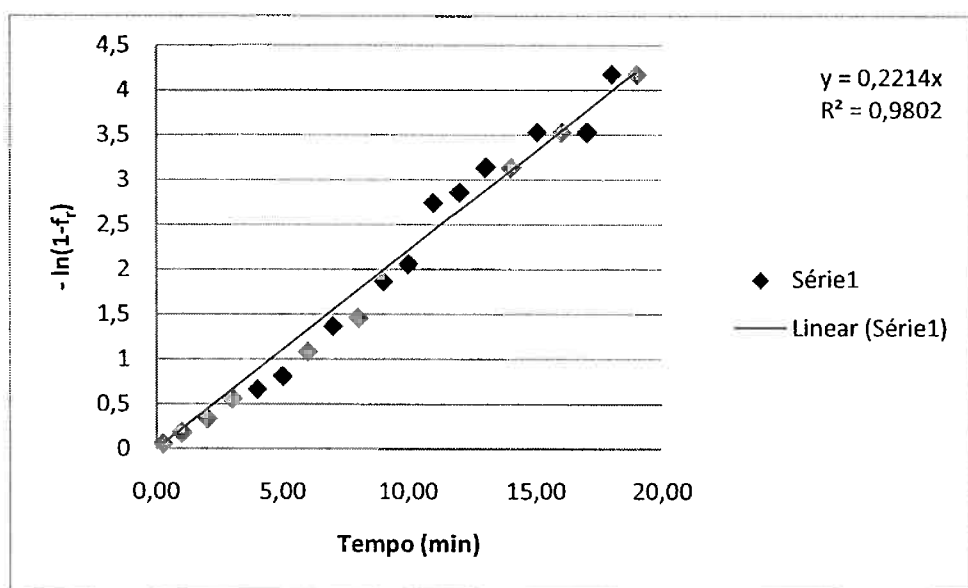


Figura 73. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1050b a 1050°C da amostra 400°C/1hora.

Ensaaios a 1000°C

As curvas de fração reagida em função do tempo da amostra 400°C/1hora estão mostradas abaixo.

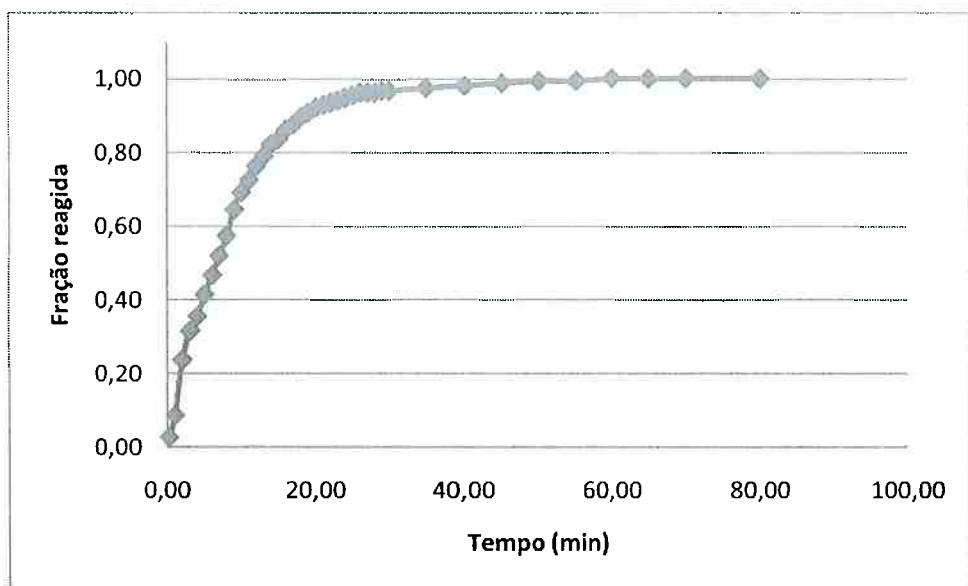


Figura 74. Termogravimetria da pelota 1000a a 1000°C da amostra 400°C/1hora.

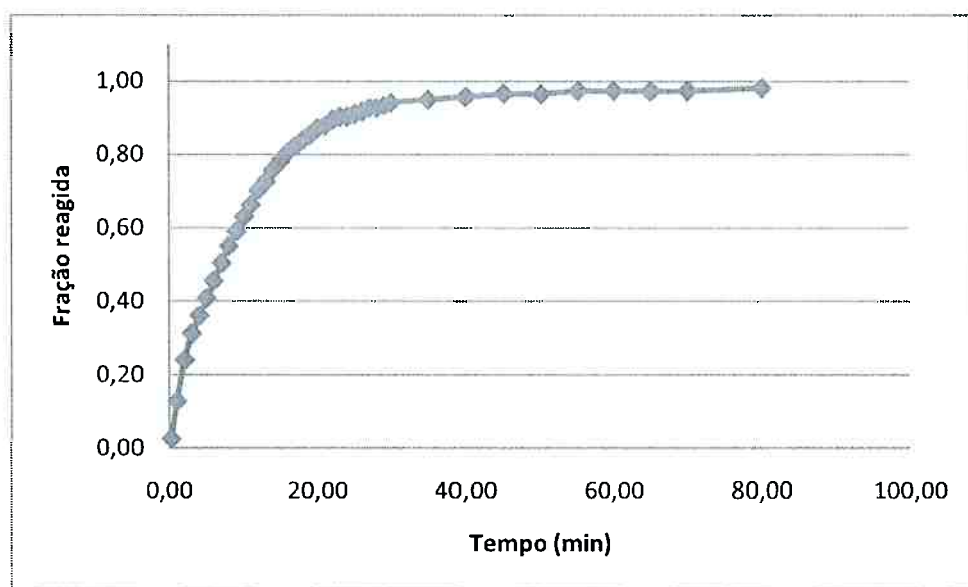


Figura 75. Termogravimetria da pelota 1000b a 1000°C da amostra 400°C/1hora.

A partir desses dados foram traçadas as curvas de $-\ln(1-f_r)$ x tempo.

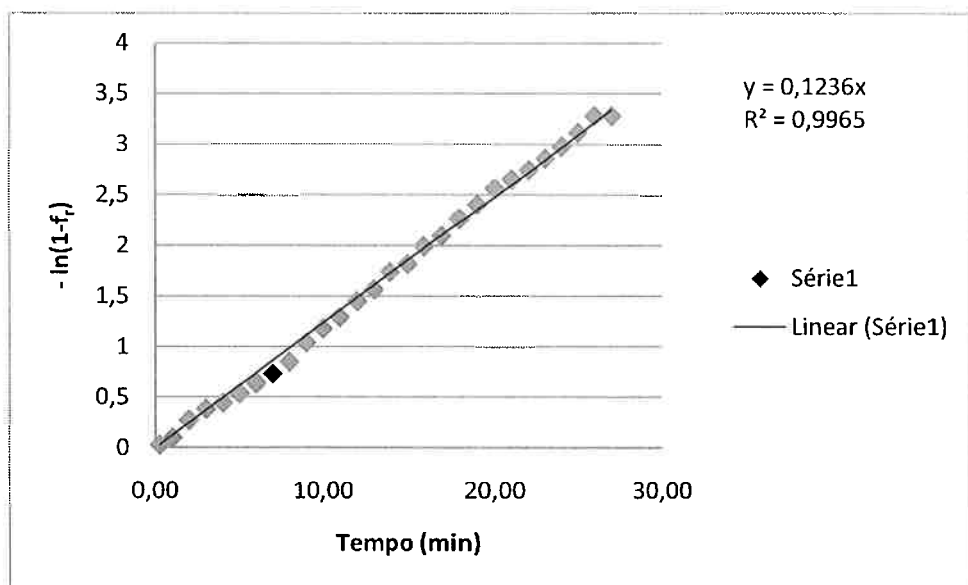


Figura 76. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1000a a 1000°C da amostra 400°C/1hora.

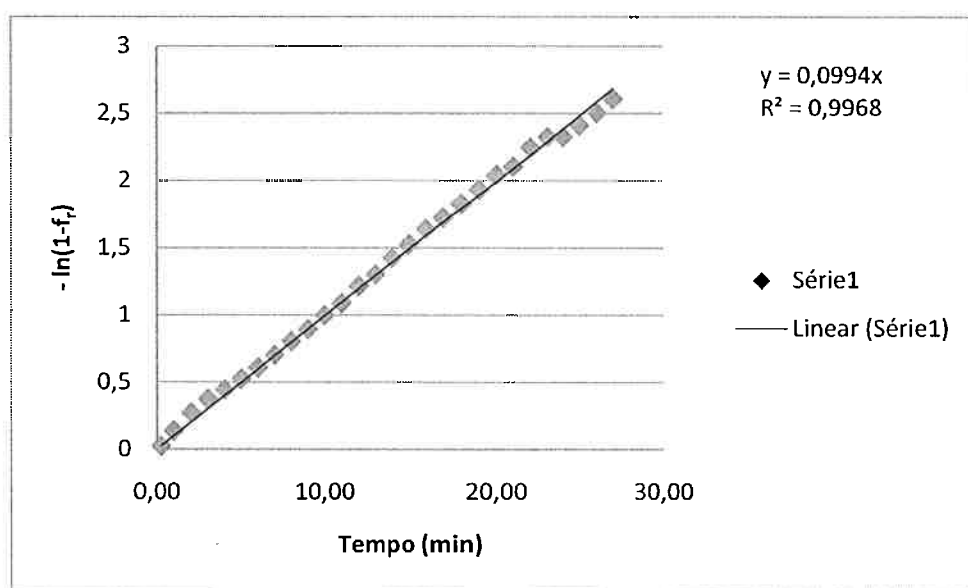


Figura 77. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1000b a 1000°C da amostra 400°C/1hora.

Ensaio a 950°C

As curvas de fração reagida em função do tempo da amostra 400°C/1hora estão mostradas abaixo.

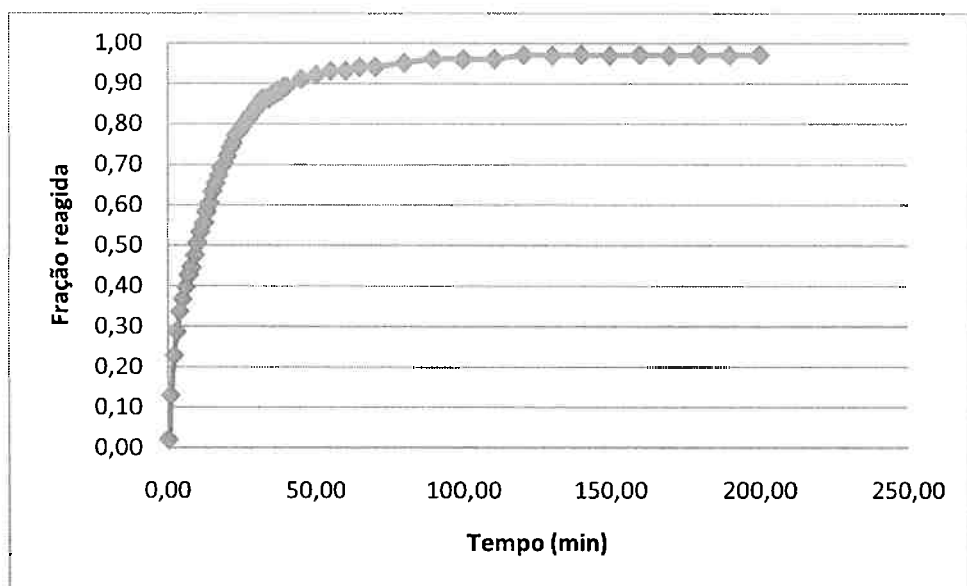


Figura 78. Termogravimetria da pelota 950a a 950°C da amostra 400°C/1hora.

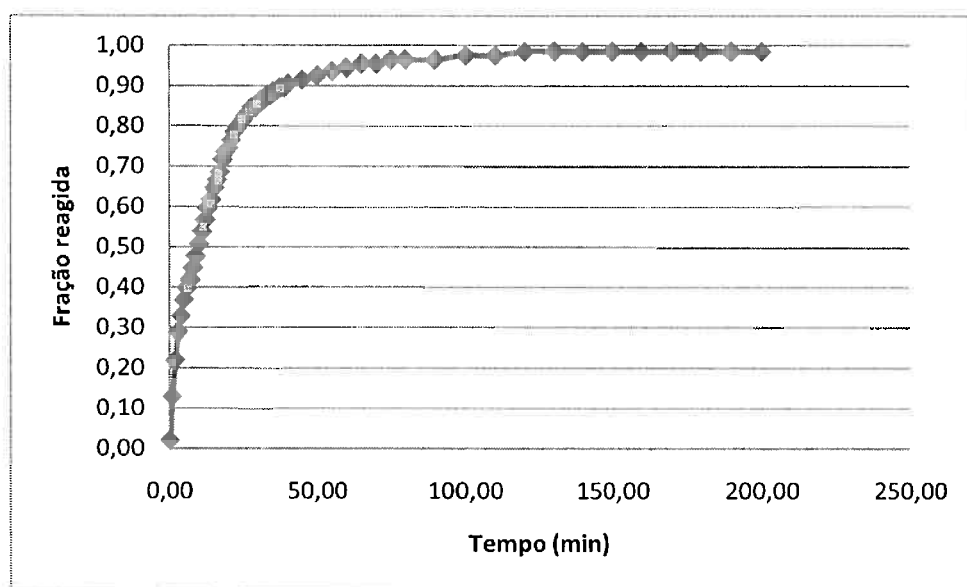


Figura 79. Termogravimetria da pelota 950b a 950°C da amostra 400°C/1hora.

A partir desses dados foram traçadas as curvas de $-\ln(1-f_r)$ x tempo.

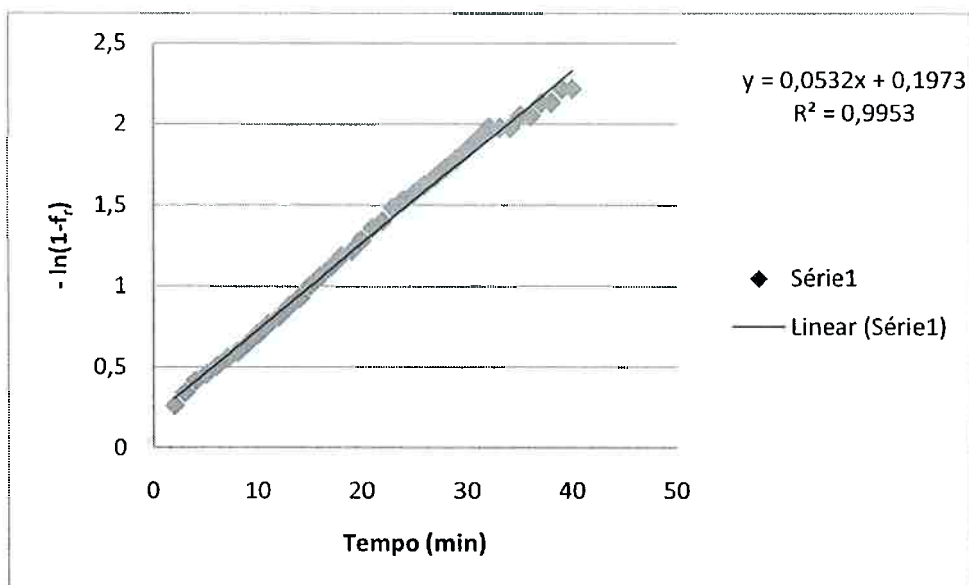


Figura 80. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 950a a 950°C da amostra 400°C/1hora.

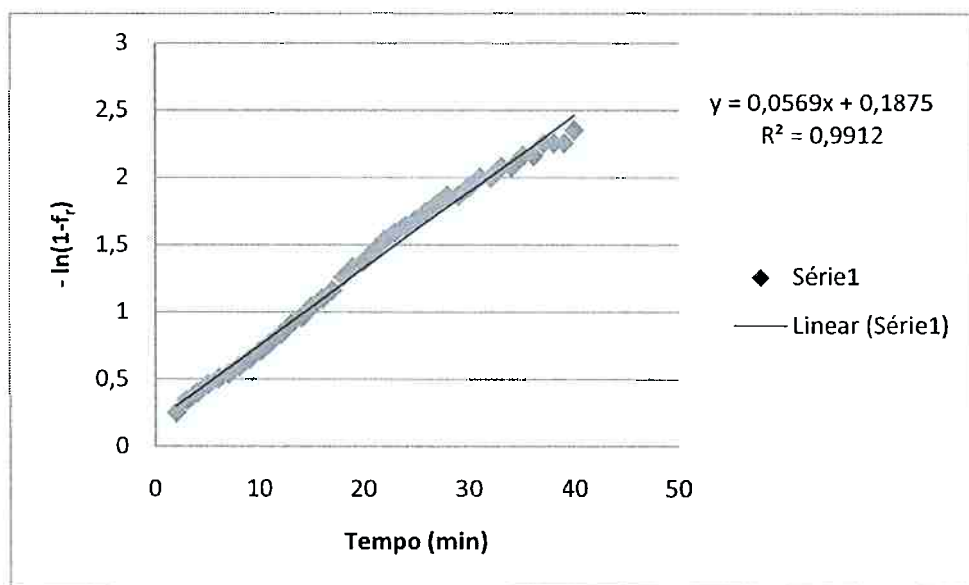


Figura 81. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 950b a 950°C da amostra 400°C/1hora.

Equação cinética do processo

Os valores da constante de velocidade aparente estão na tabela a seguir.

Tabela 36. Constantes de velocidade aparente para a amostra 400°C/1hora.

Pelota	Temperatura (°C)	k
950a	950	0,0512
950b	950	0,0421
1000a	1000	0,1289
1000b	1000	0,1441
1050a	1050	0,2407
1050b	1050	0,2324

A partir desses dados, constrói-se o gráfico a seguir.

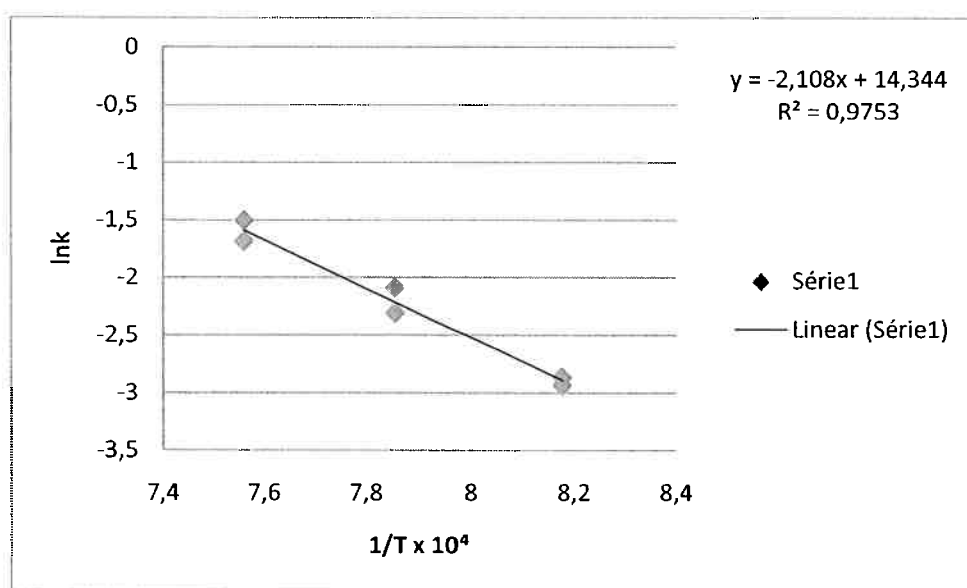


Figura 82. Curva lnk x 1/T das amostras 400°C/1hora.

Daí, multiplicando o coeficiente da reta por (-R), temos que a energia de ativação E para esse processo é 175,2 kJ/mol. E, a partir do coeficiente linear da reta calculamos a constante A da equação de Arrhenius elevando-se o número de Euler ao valor do coeficiente linear da reta (14,344), resultando em $A = 1,7 \times 10^6$. Portanto, a equação cinética dessa mistura é:

$$-\ln(1 - f_r) = 1,7 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-2,1 \cdot 10^4}{T}\right) \times t \quad (\text{Eq. 20})$$

Onde f_r = fração reagida, T = temperatura do processo (em kelvin) e t = tempo (em minutos)

5.7.4. Resultados do carvão feito a 400°C/2horas

A mistura utilizada nesse experimento se encontra na Tabela 10, porém, para facilitar os cálculos, tem-se a tabela a seguir com os valores percentuais (em peso) de cada um dos componentes.

Tabela 37. Porcentagem em peso dos componentes da pelota 400°C/2horas.

Amostra	Pellet feed (% em peso)	Carvão vegetal (% em peso)	CMC (% em peso)
400°C/2horas	77,62	21,95	0,43

A tabela a seguir mostra as quantidades percentuais de carbono fixo do carvão, de materiais voláteis do carvão, de oxigênio no pellet feed e de CMC. Além da perda de massa máxima teórica da pelota, e a relação carbono-oxigênio.

Tabela 38. Análise da perda de massa máxima.

Amostra	C_{fixo} (% em peso)	Voláteis (% em peso)	O (% em peso)	CMC (% em peso)	Perda de massa máxima (% em peso)	Relação C_{fixo} / O
400°C/2horas	16,76	3,95	22,36	0,43	43,49	0,750

Foram feitas 2 experiências para cada temperatura de ensaio, para uma melhor convergência dos dados. Os resultados estão mostrados a seguir.

Ensaio a 1050°C

As curvas de fração reagida em função do tempo da amostra 400°C/2horas estão mostradas abaixo.

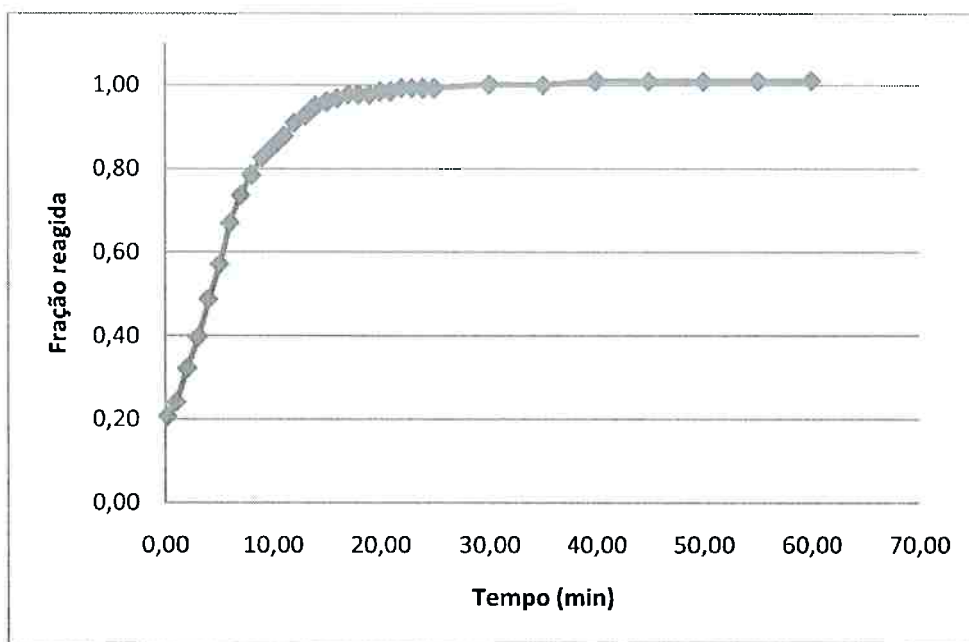


Figura 83. Termogravimetria da pelota 1050a a 1050°C da amostra 400°C/2horas.

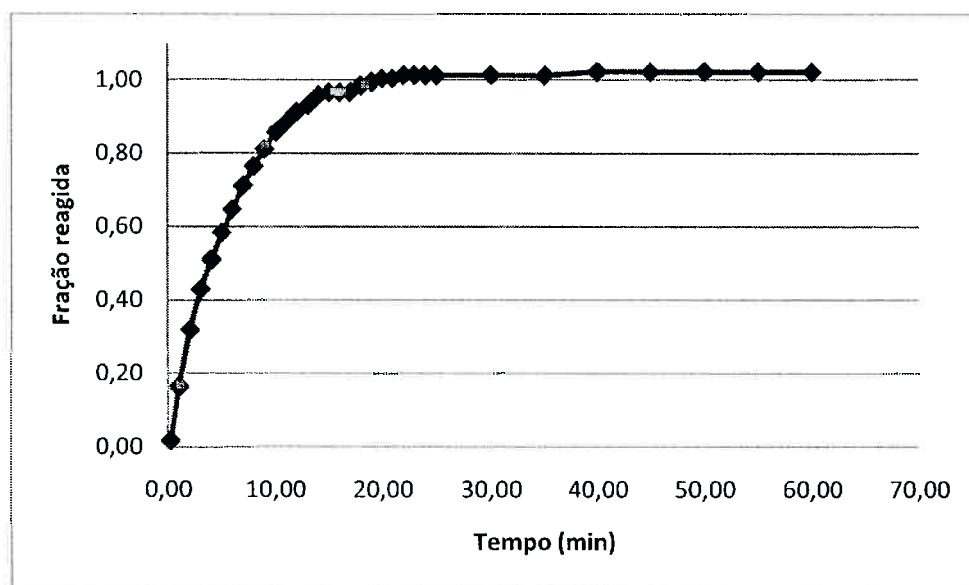


Figura 84. Termogravimetria da pelota 1050b a 1050°C da amostra 400°C/2horas.

A partir desses dados foram traçadas as curvas de $-\ln(1-f_r)$ x tempo.

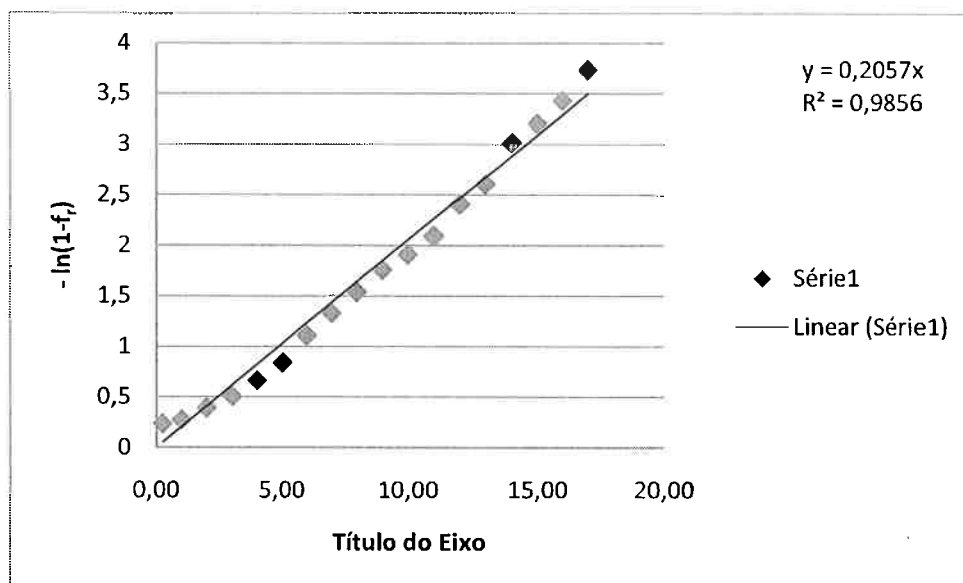


Figura 85. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1050a a 1050°C da amostra 400°C/2horas.

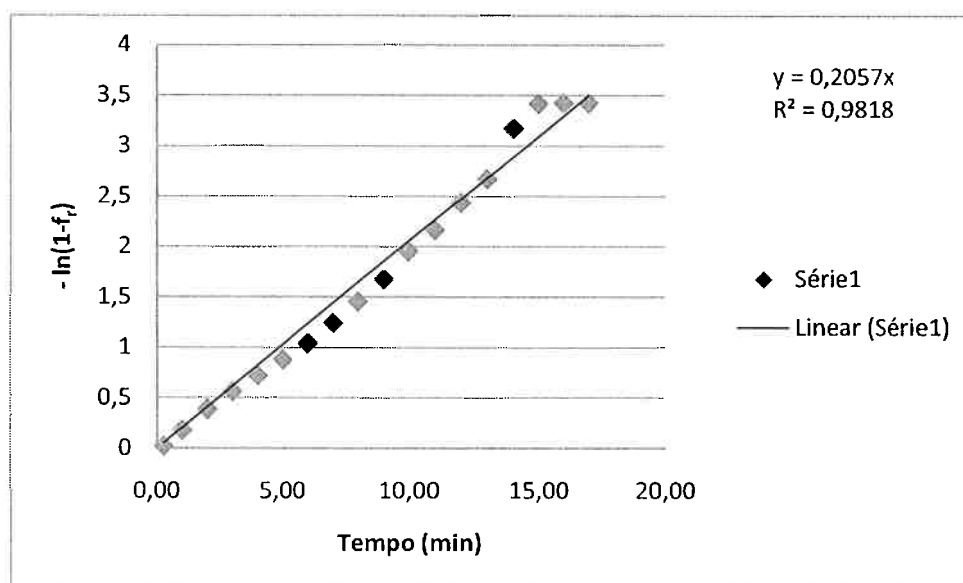


Figura 86. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1050b a 1050°C da amostra 400°C/2horas.

Ensaaios a 1000°C

As curvas de fração reagida em função do tempo da amostra 400°C/2horas estão mostradas abaixo.

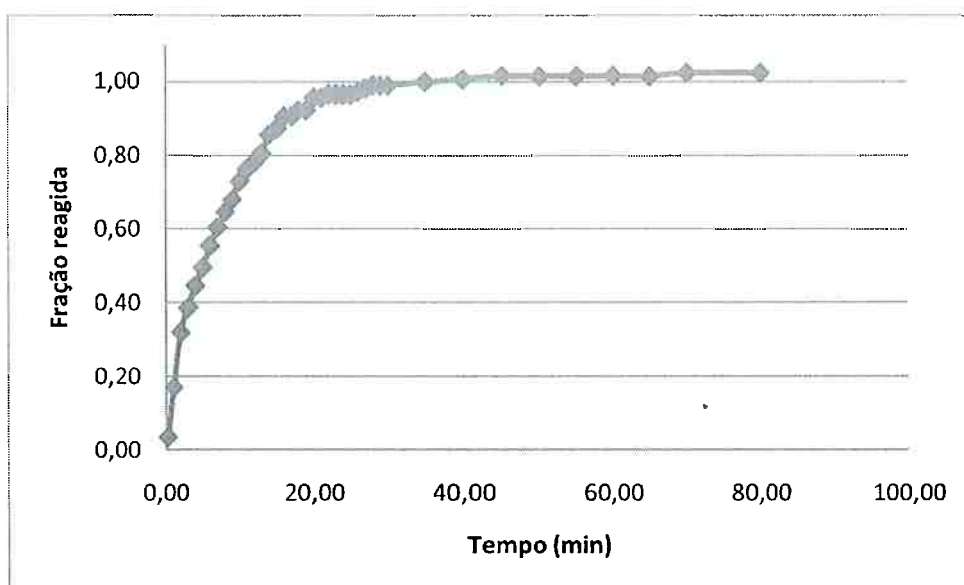


Figura 87. Termogravimetria da pelota 1000a a 1000°C da amostra 400°C/2horas.

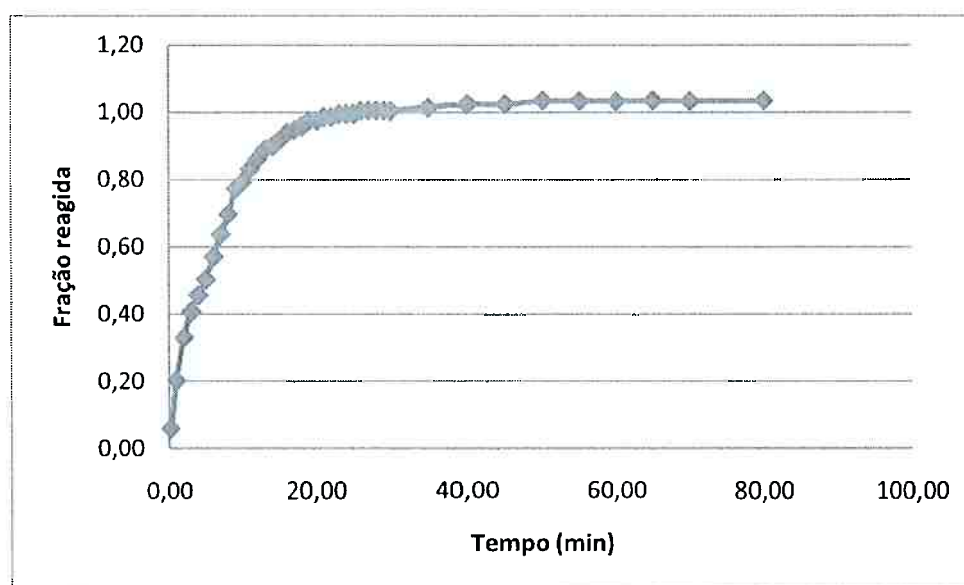


Figura 88. Termogravimetria da pelota 1000b a 1000°C da amostra 400°C/2horas.

A partir desses dados foram traçadas as curvas de $-\ln(1-f_r)$ x tempo.

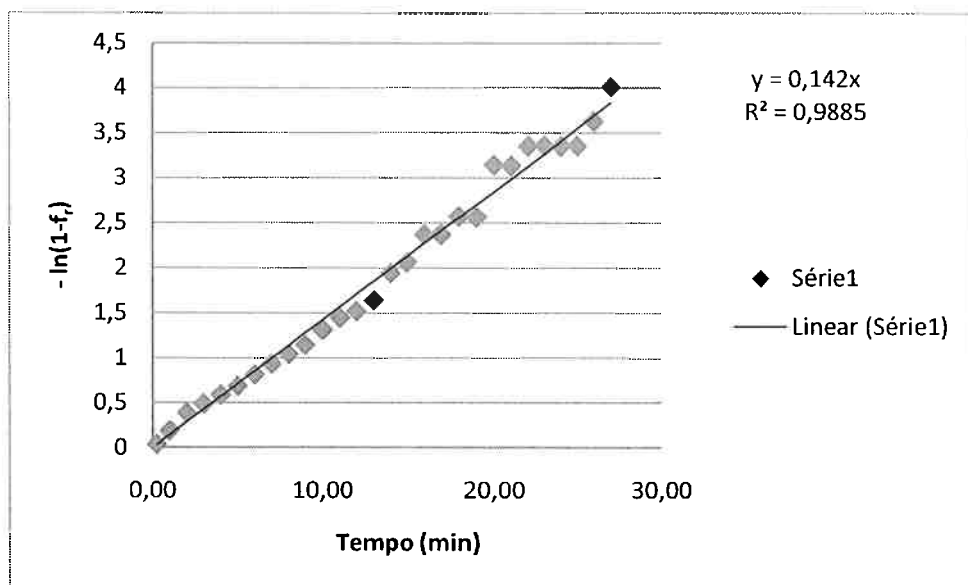


Figura 89. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1000a a 1000°C da amostra 400°C/2horas.

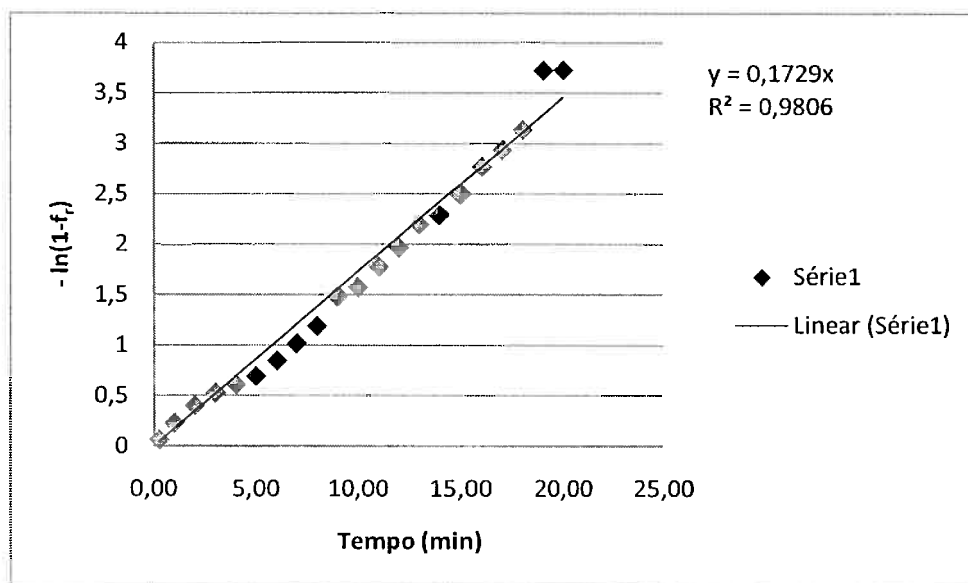


Figura 90. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1000b a 1000°C da amostra 400°C/2horas.

Ensaio a 950°C

As curvas de fração reagida em função do tempo da amostra 400°C/2horas estão mostradas abaixo.

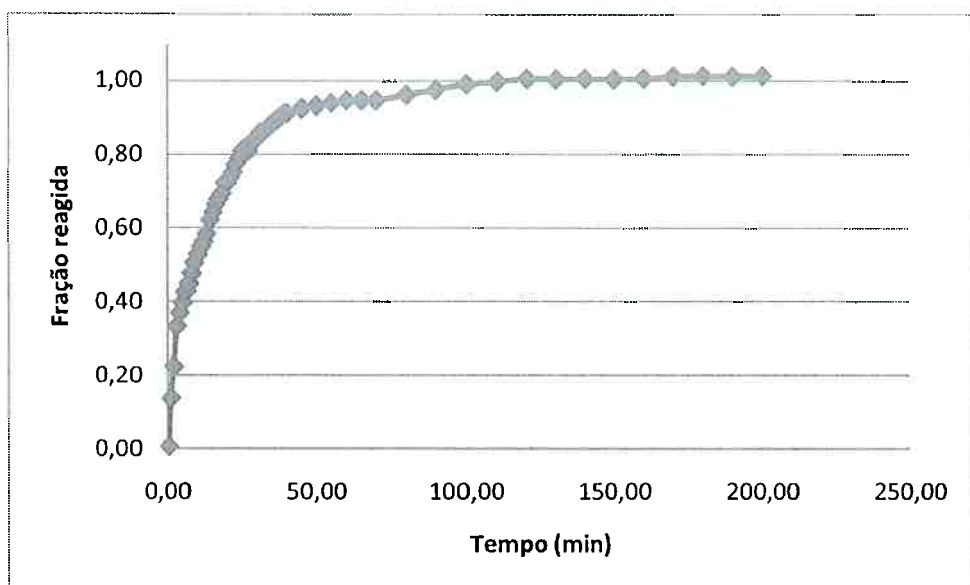


Figura 91. Termogravimetria da pelota 950a a 950°C da amostra 400°C/2horas.

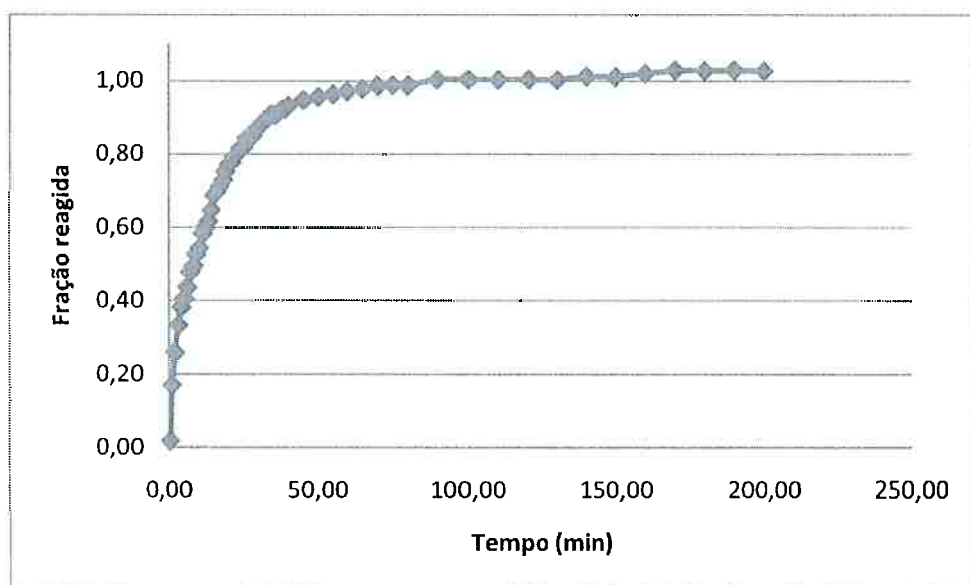


Figura 92. Termogravimetria da pelota 950b a 950°C da amostra 400°C/2horas.

A partir desses dados foram traçadas as curvas de $-\ln(1-f_r)$ x tempo.

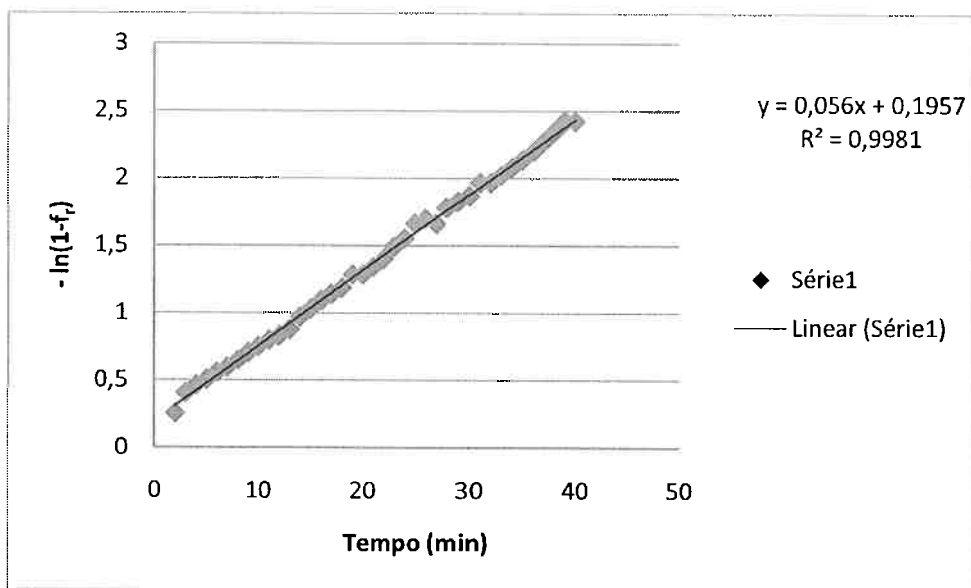


Figura 93. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 950a a 950°C da amostra 400°C/2horas.

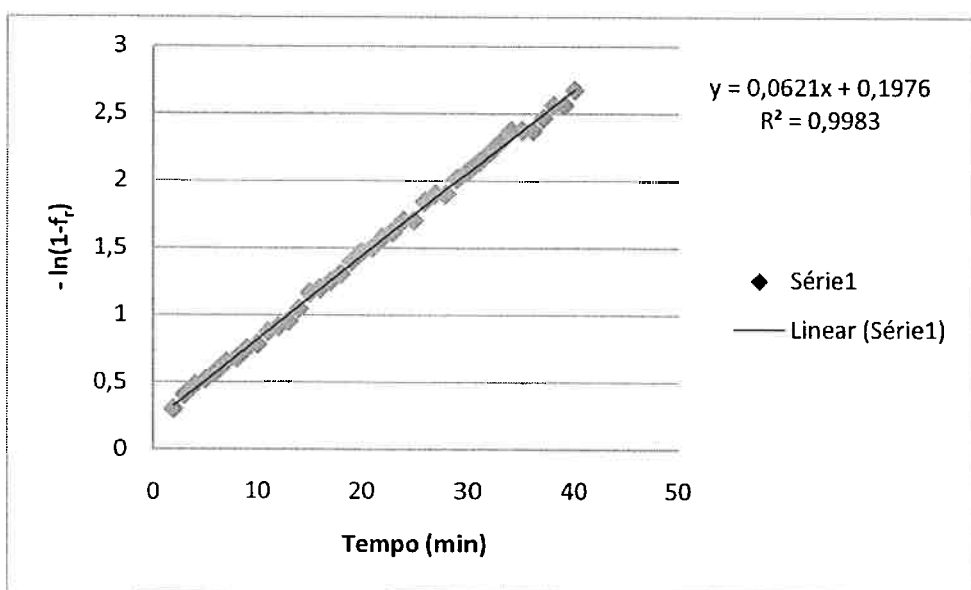


Figura 94. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 950b a 950°C da amostra 400°C/2horas.

Equação cinética do processo

Os valores da constante de velocidade aparente estão na tabela a seguir.

Tabela 39. Constantes de velocidade aparente para a amostra 400°C/2horas.

Pelota	Temperatura (°C)	k
950a	950	0,0560
950b	950	0,0621
1000a	1000	0,1420
1000b	1000	0,1291
1050a	1050	0,1900
1050b	1050	0,2057

A partir desses dados, constrói-se o gráfico a seguir.

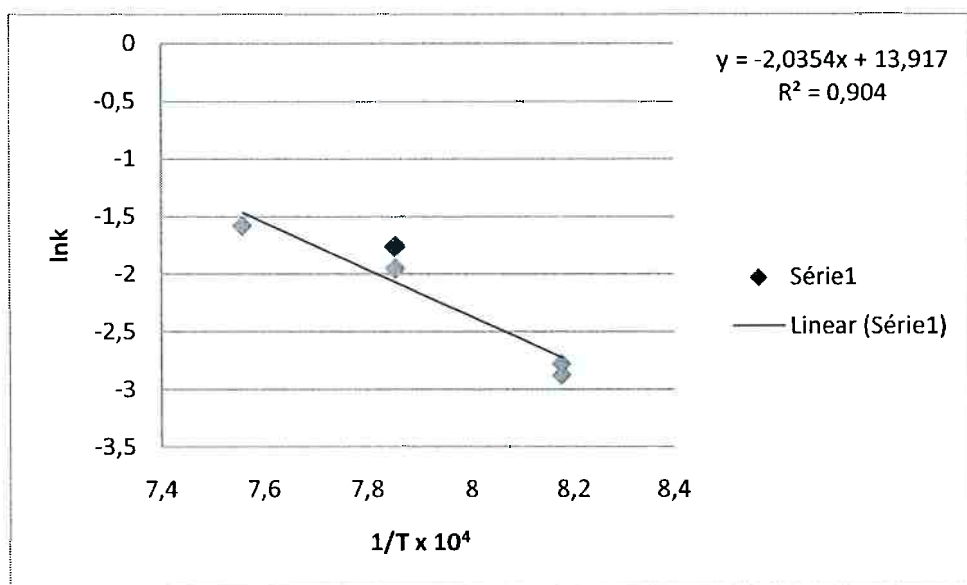


Figura 95. Curva $\ln k \times 1/T$ das amostras 400°C/2horas.

Daí, multiplicando o coeficiente da reta por $(-R)$, temos que a energia de ativação E para esse processo é 169,1 kJ/mol. E, a partir do coeficiente linear da reta calculamos a constante A da equação de Arrhenius elevando-se o número de Euler ao valor do coeficiente linear da reta (13,917), resultando em $A=1,1 \times 10^6$. Portanto, a equação cinética dessa mistura é:

$$-\ln(1 - f_r) = 1,1 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-2 \cdot 10^4}{T}\right) \times t \quad (\text{Eq. 21})$$

Onde f_r = fração reagida, T = temperatura do processo (em kelvin) e t = tempo (em minutos)

5.7.5. Resultados do carvão feito a 500°C/1 hora

A mistura utilizada nesse experimento se encontra na Tabela 10, porém, para facilitar os cálculos, tem-se a tabela a seguir com os valores percentuais (em peso) de cada um dos componentes.

Tabela 40. Porcentagem em peso dos componentes da pelota 500°C/1 hora.

Amostra	Pellet feed (% em peso)	Carvão vegetal (% em peso)	CMC (% em peso)
500°C/1 hora	78,25	21,34	0,41

A tabela a seguir mostra as quantidades percentuais de carbono fixo do carvão, de materiais voláteis do carvão, de oxigênio no pellet feed e de CMC. Além da perda de massa máxima teórica da pelota, e a relação carbono-oxigênio.

Tabela 41. Análise da perda de massa máxima.

Amostra	C_{fixo} (% em peso)	Voláteis (% em peso)	O (% em peso)	CMC (% em peso)	Perda de massa máxima (% em peso)	Relação C_{fixo} / O
500°C/1 hora	16,91	2,92	22,54	0,41	42,77	0,750

Foram feitas 2 experiências para cada temperatura de ensaio, para uma melhor convergência dos dados. Os resultados estão mostrados a seguir.

Ensaio a 1050°C

As curvas de fração reagida em função do tempo da amostra 500°C/1 hora estão mostradas abaixo.

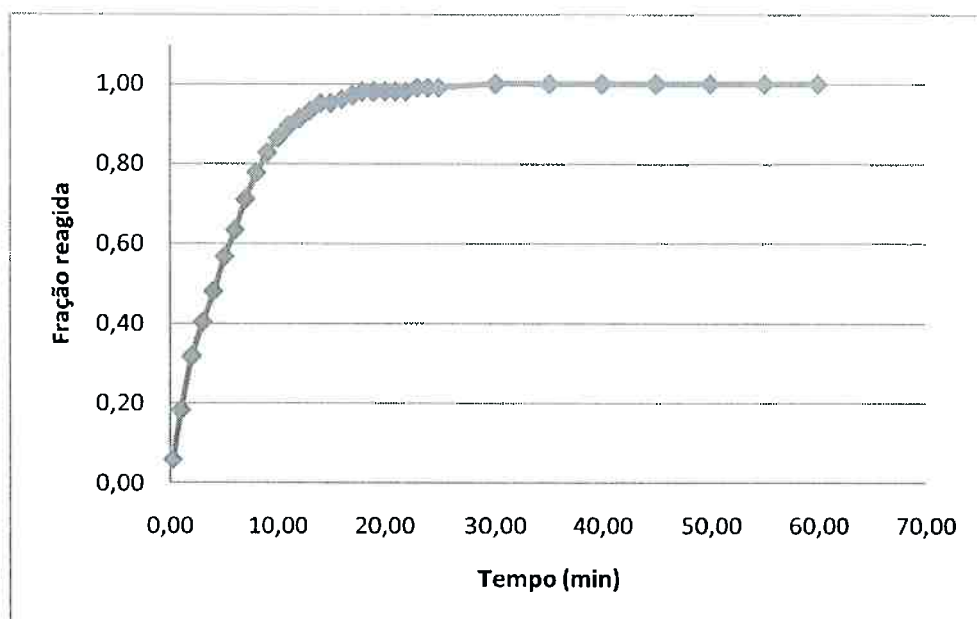


Figura 96. Termogravimetria da pelota 1050a a 1050°C da amostra 500°C/1 hora.

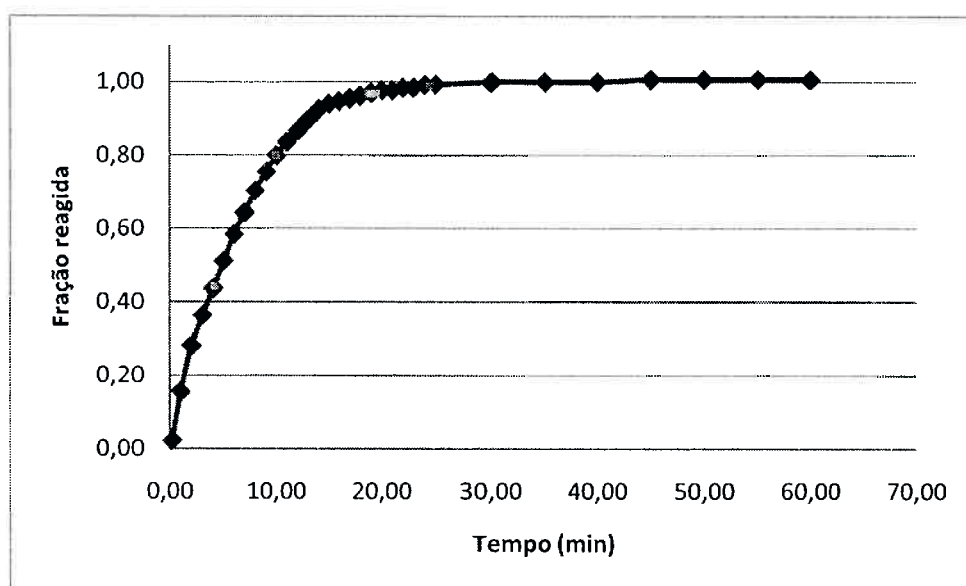


Figura 97. Termogravimetria da pelota 1050b a 1050°C da amostra 500°C/1 hora.

A partir desses dados foram traçadas as curvas de $-\ln(1-f_r)$ x tempo.

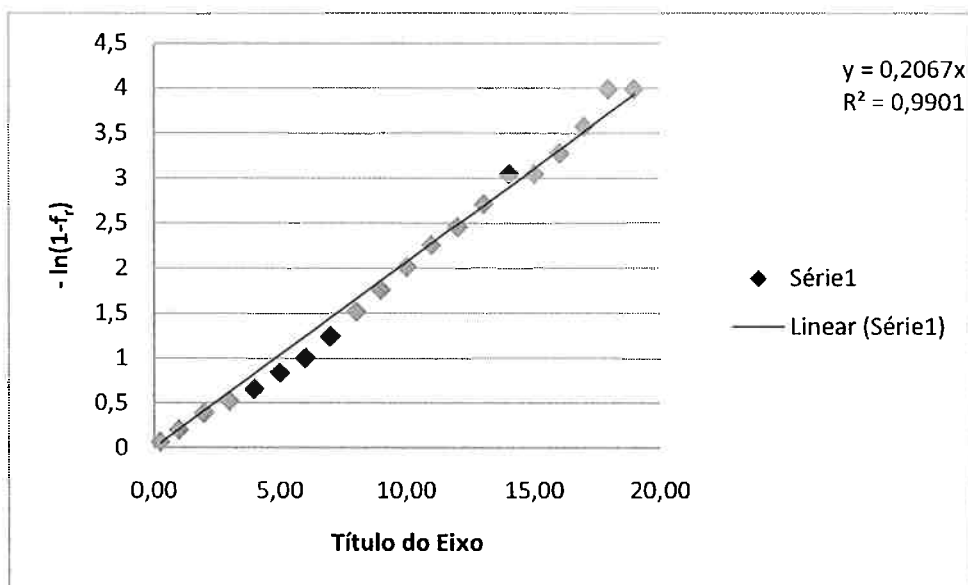


Figura 98. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1050a a 1050°C da amostra 500°C/1hora.

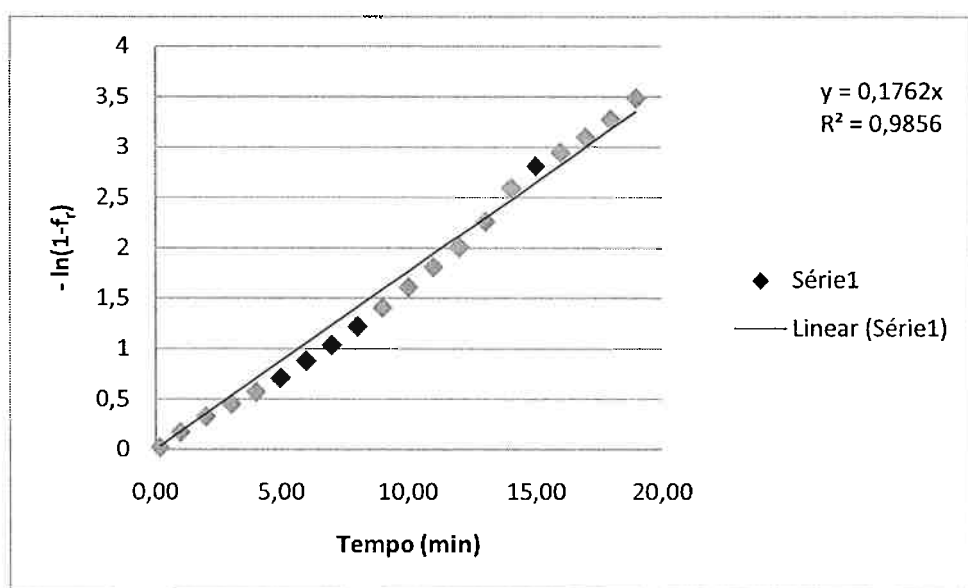


Figura 99. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1050b a 1050°C da amostra 500°C/1hora.

Ensaio a 1000°C

As curvas de fração reagida em função do tempo da amostra 500°C/1hora estão mostradas abaixo.

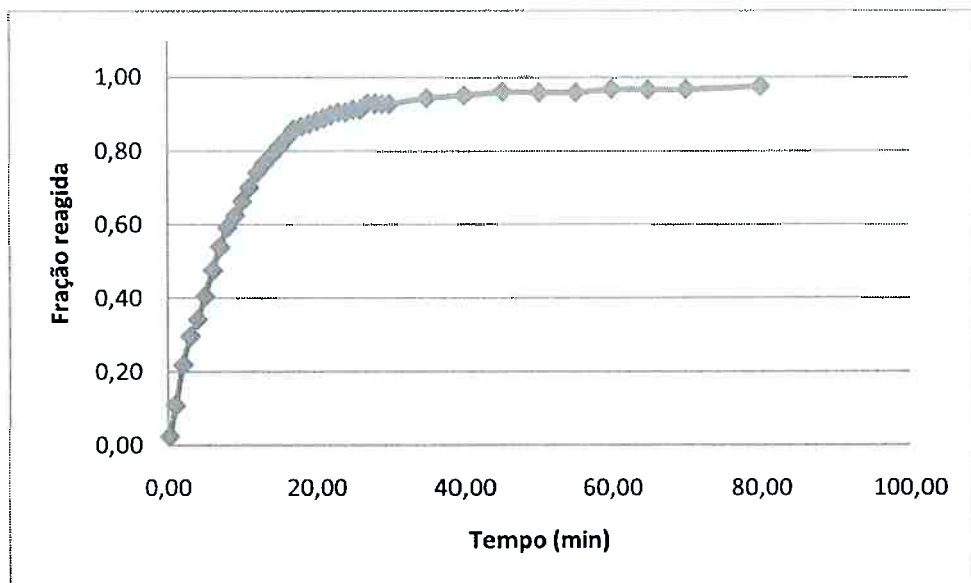


Figura 100. Termogravimetria da pelota 1000a a 1000°C da amostra 500°C/1 hora.

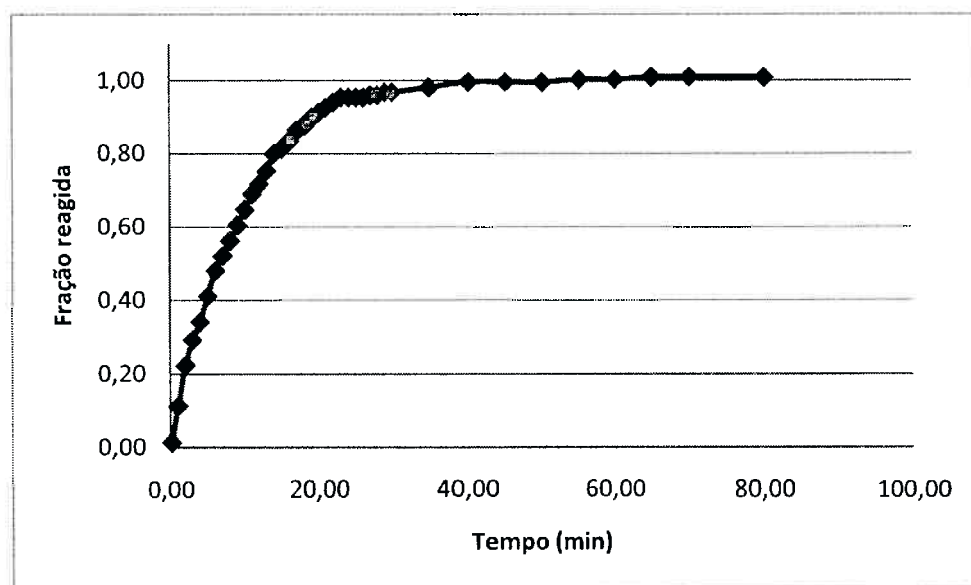


Figura 101. Termogravimetria da pelota 1000b a 1000°C da amostra 500°C/1 hora.

A partir desses dados foram traçadas as curvas de $-\ln(1-f_r)$ x tempo.

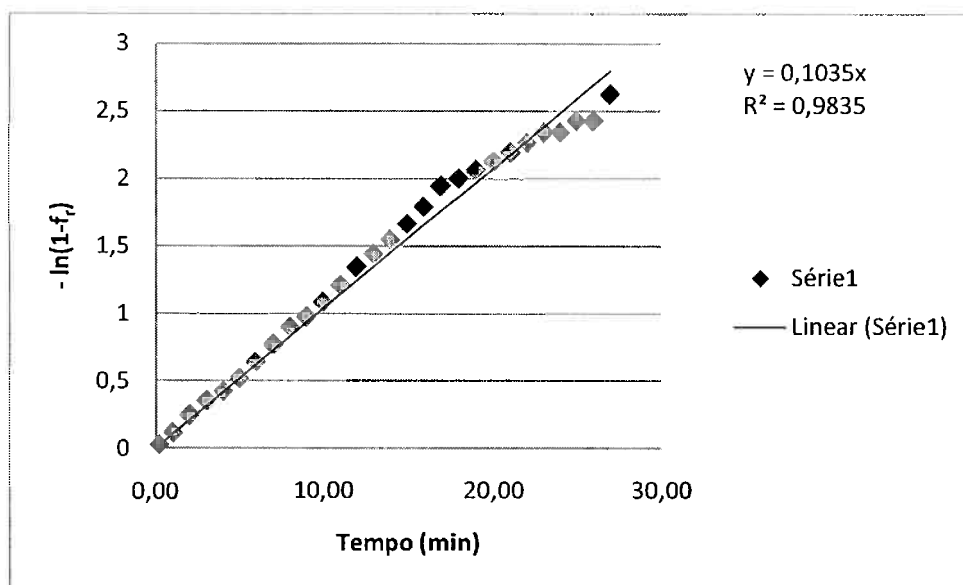


Figura 102. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1000a a 1000°C da amostra 500°C/1hora.

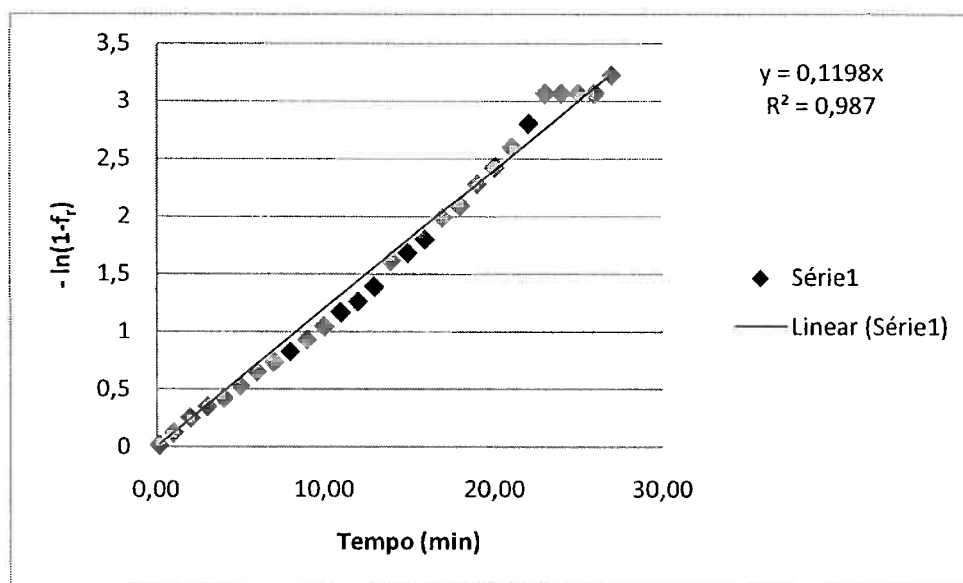


Figura 103. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1000b a 1000°C da amostra 500°C/1hora.

Ensaaios a 950°C

As curvas de fração reagida em função do tempo da amostra 500°C/1hora estão mostradas abaixo.

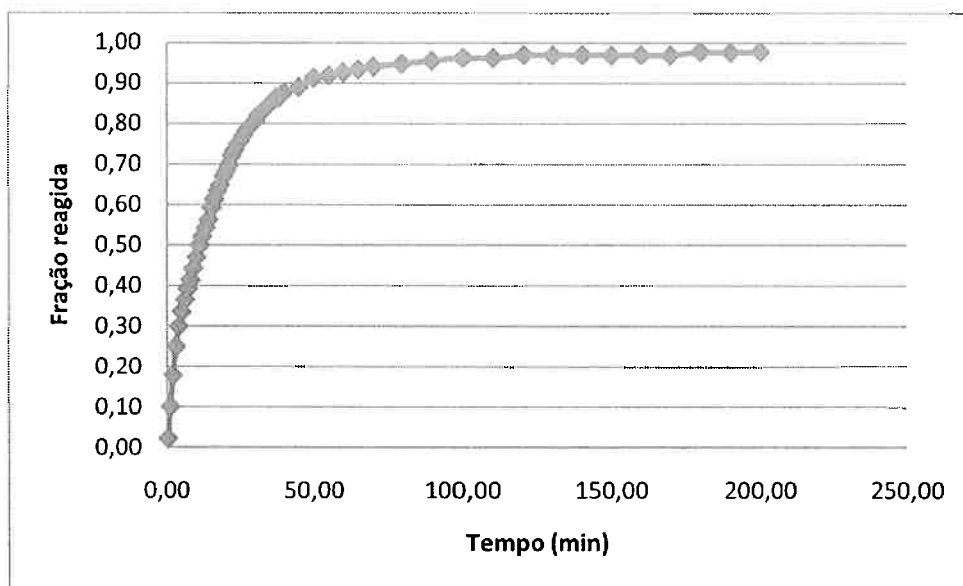


Figura 104. Termogravimetria da pelota 950a a 950°C da amostra 500°C/1hora.

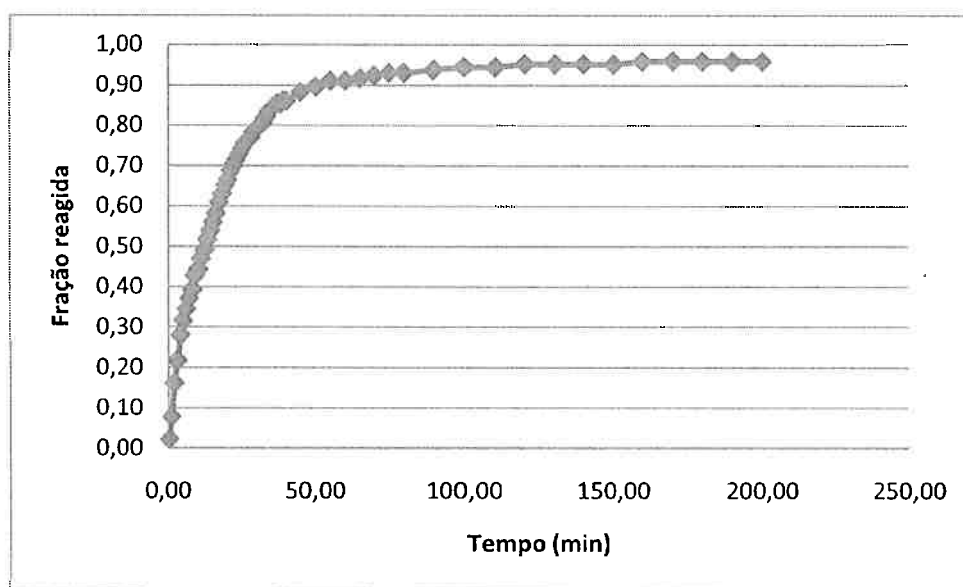


Figura 105. Termogravimetria da pelota 950b a 950°C da amostra 500°C/1hora.

A partir desses dados foram traçadas as curvas de $-\ln(1-f_r)$ x tempo.

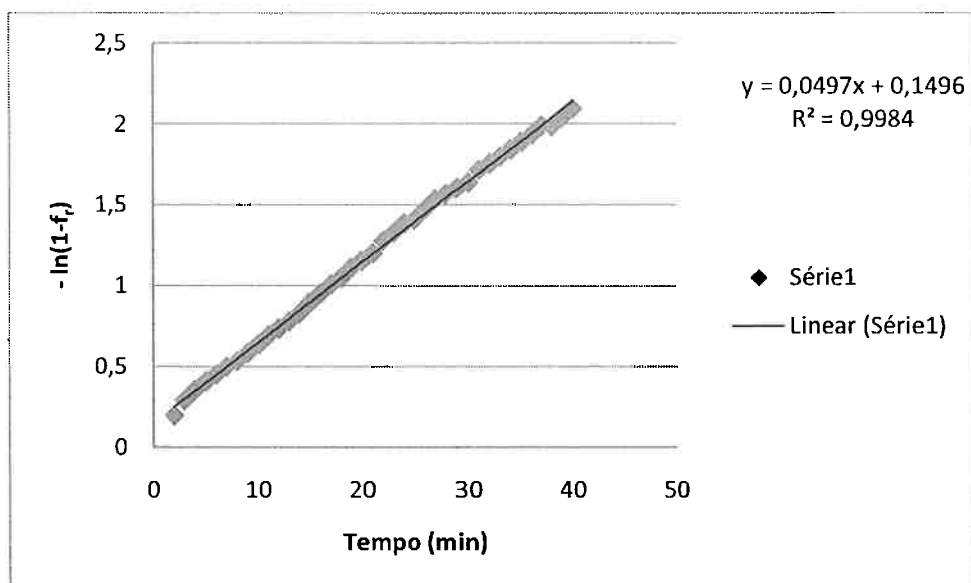


Figura 106. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 950a a 950°C da amostra 500°C/1hora.

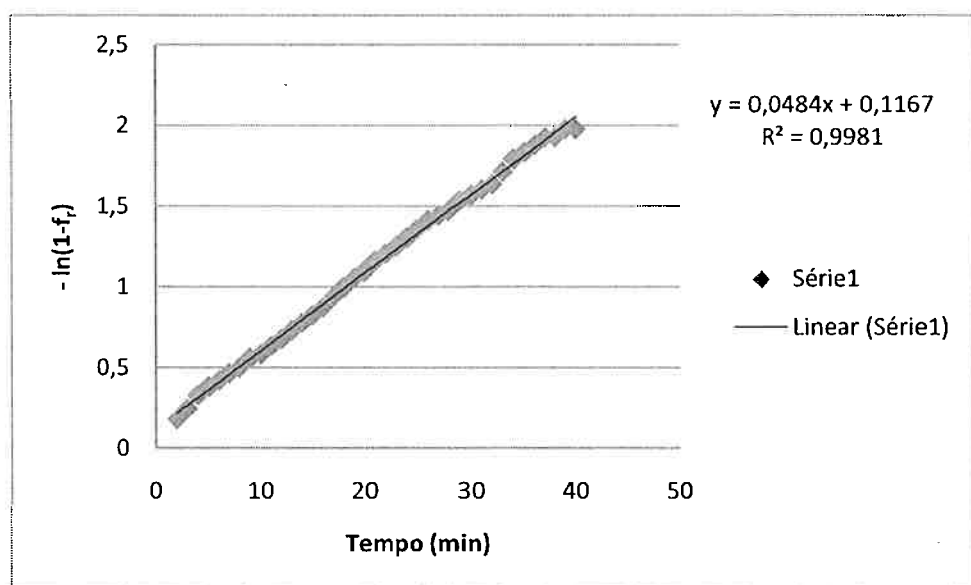


Figura 107. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 950b a 950°C da amostra 500°C/1hora.

Equação cinética do processo

Os valores da constante de velocidade aparente estão na tabela a seguir.

Tabela 42. Constantes de velocidade aparente para a amostra 500°C/1hora.

Pelota	Temperatura (°C)	k
950a	950	0,0497
950b	950	0,0484
1000a	1000	0,1035
1000b	1000	0,1198
1050a	1050	0,2067
1050b	1050	0,1762

A partir desses dados, constrói-se o gráfico a seguir.

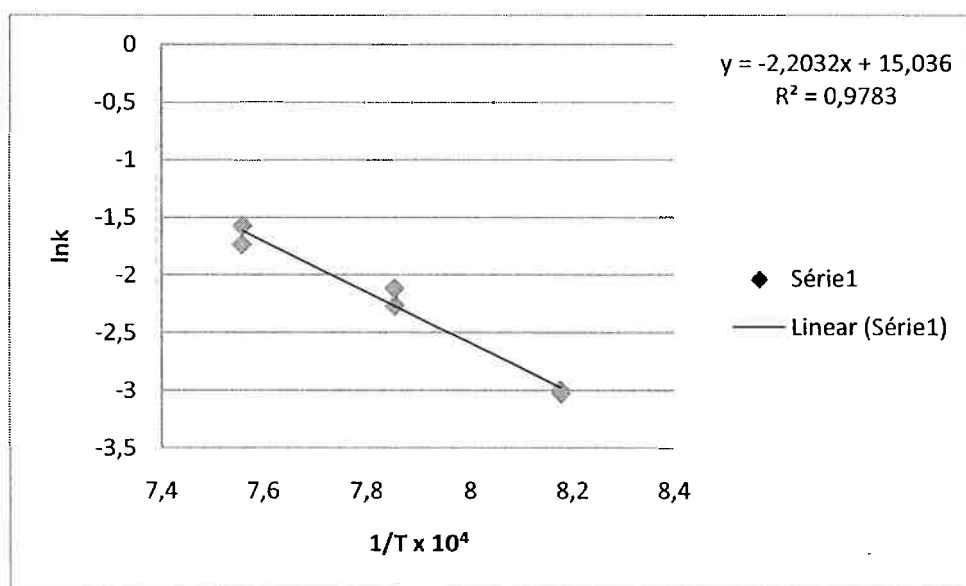


Figura 108. Curva $\ln k \times 1/T$ das amostras 500°C/1hora.

Daí, multiplicando o coeficiente da reta por $(-R)$, temos que a energia de ativação E para esse processo é 183,1 kJ/mol. E, a partir do coeficiente linear da reta calculamos a constante A da equação de Arrhenius elevando-se o número de Euler ao valor do coeficiente linear da reta (15,036), resultando em $A=3,4 \times 10^6$. Portanto, a equação cinética dessa mistura é:

$$-\ln(1 - f_r) = 3,4 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-2,2 \cdot 10^4}{T}\right) \times t \quad (\text{Eq. 22})$$

Onde f_r = fração reagida, T = temperatura do processo (em kelvin) e t = tempo (em minutos)

5.7.6. Resultados do carvão feito a 500°C/2horas

A mistura utilizada nesse experimento se encontra na Tabela 10, porém, para facilitar os cálculos, tem-se a tabela a seguir com os valores percentuais (em peso) de cada um dos componentes.

Tabela 43. Porcentagem em peso dos componentes da pelota 500°C/2horas.

Amostra	Pellet feed (% em peso)	Carvão vegetal (% em peso)	CMC (% em peso)
500°C/2horas	79,06	20,69	0,25

A tabela a seguir mostra as quantidades percentuais de carbono fixo do carvão, de materiais voláteis do carvão, de oxigênio no pellet feed e de CMC. Além da perda de massa máxima teórica da pelota, e a relação carbono-oxigênio.

Tabela 44. Análise da perda de massa máxima.

Amostra	C_{fixo} (% em peso)	Voláteis (% em peso)	O (% em peso)	CMC (% em peso)	Perda de massa máxima (% em peso)	Relação C_{fixo} / O
500°C/2horas	16,96	2,35	22,77	0,25	42,33	0,745

Foram feitas 2 experiências para cada temperatura de ensaio, para uma melhor convergência dos dados. Os resultados estão mostrados a seguir.

Ensaio a 1050°C

As curvas de fração reagida em função do tempo da amostra 500°C/2horas estão mostradas abaixo.

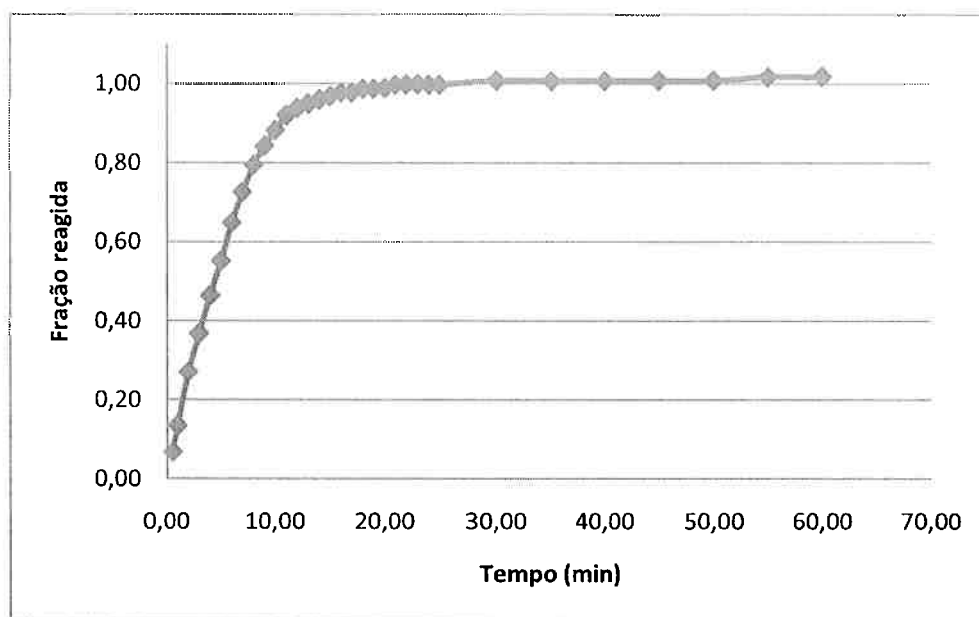


Figura 109. Termogravimetria da pelota 1050a a 1050°C da amostra 500°C/2horas.

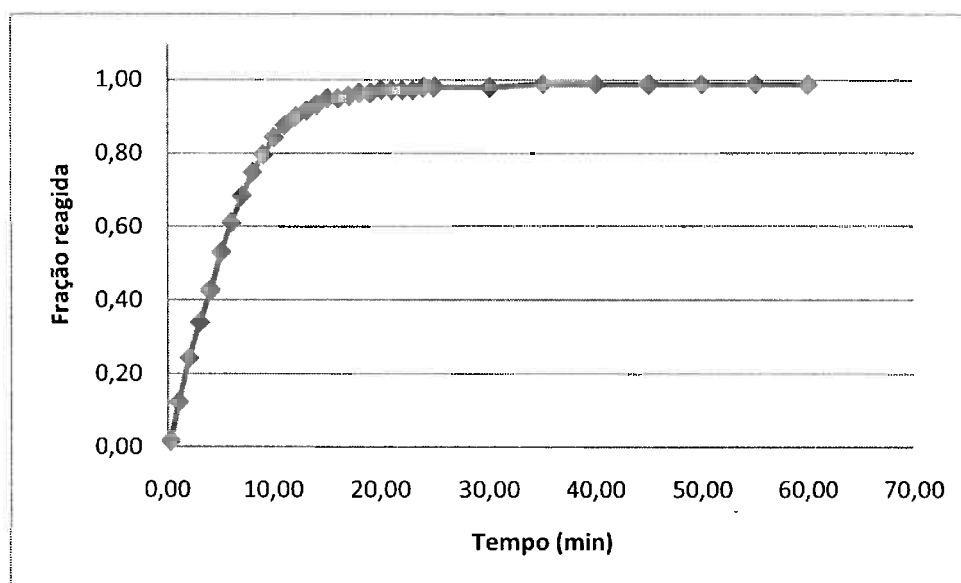


Figura 110. Termogravimetria da pelota 1050b a 1050°C da amostra 500°C/2horas.

A partir desses dados foram traçadas as curvas de $-\ln(1-f_r)$ x tempo.

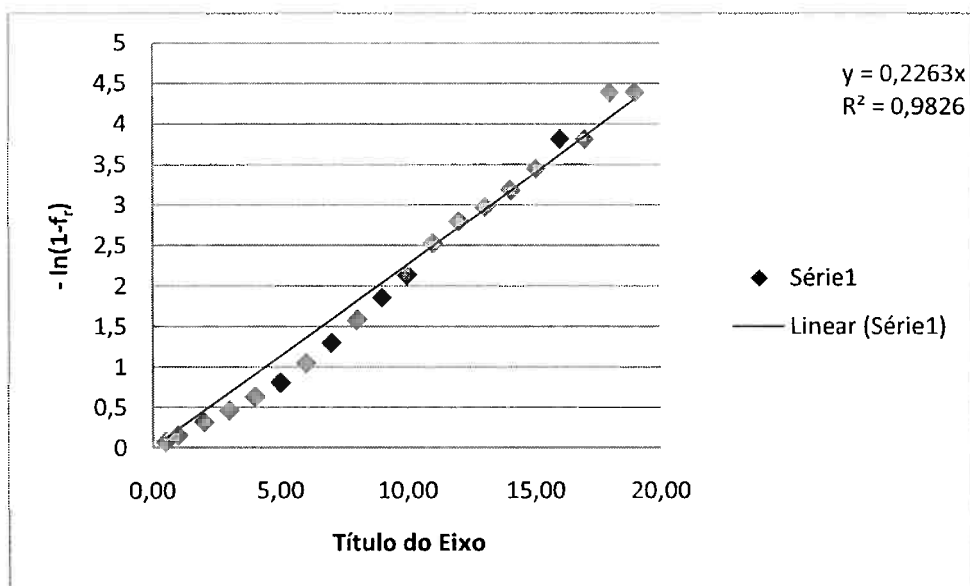


Figura 111. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1050a a 1050°C da amostra 500°C/2horas.

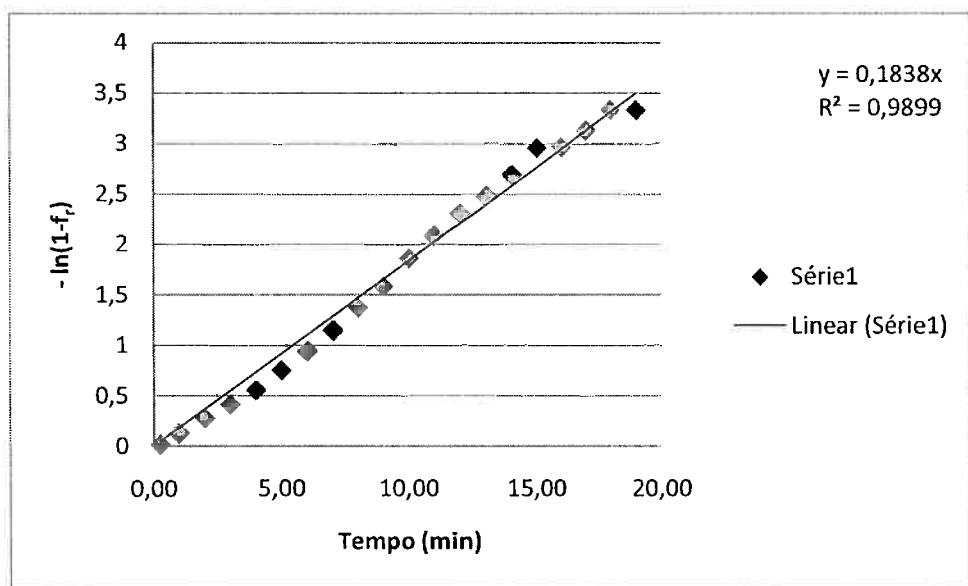


Figura 112. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1050b a 1050°C da amostra 500°C/2horas.

Ensaio a 1000°C

As curvas de fração reagida em função do tempo da amostra 500°C/2horas estão mostradas abaixo.

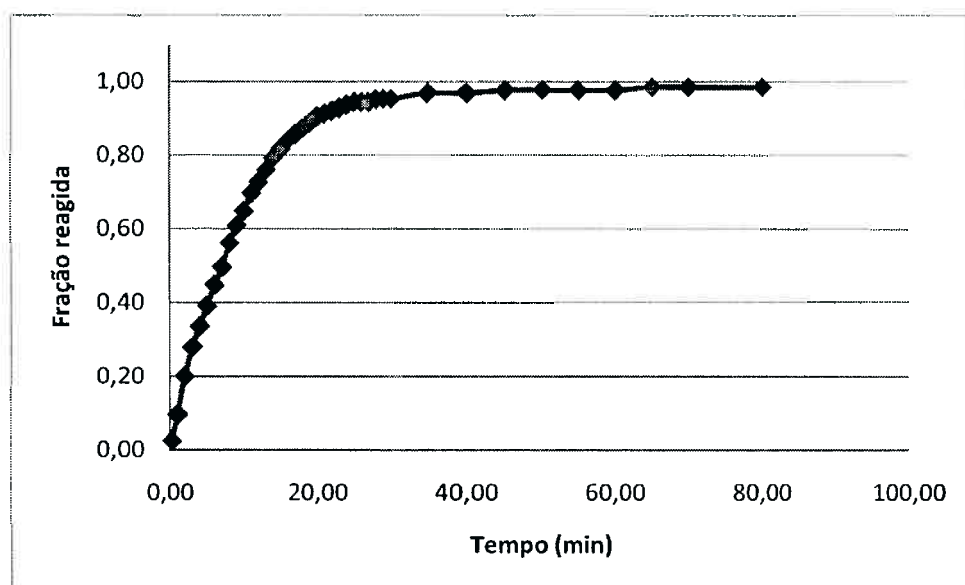


Figura 113. Termogravimetria da pelota 1000a a 1000°C da amostra 500°C/2horas.

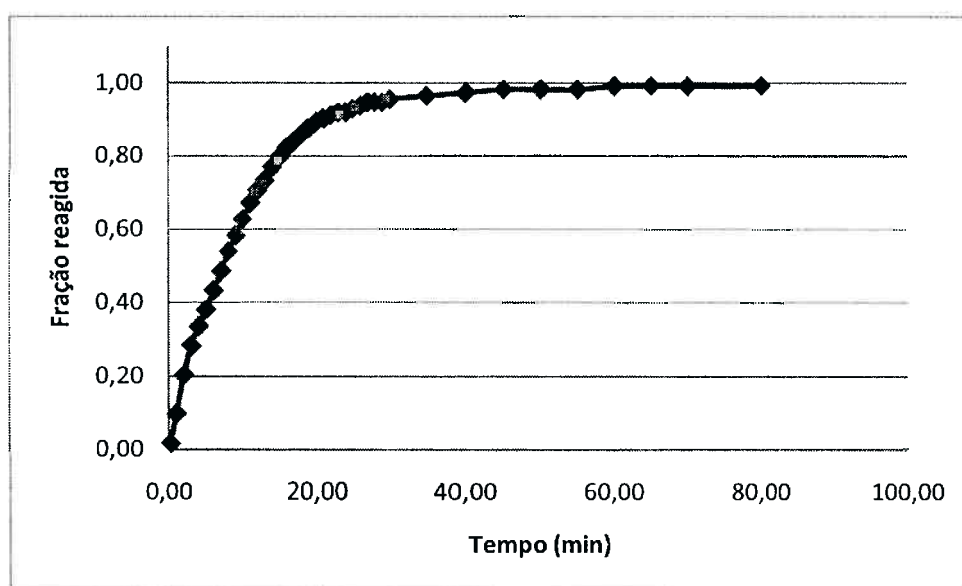


Figura 114. Termogravimetria da pelota 1000b a 1000°C da amostra 500°C/2horas.

A partir desses dados foram traçadas as curvas de $-\ln(1-f_r)$ x tempo.

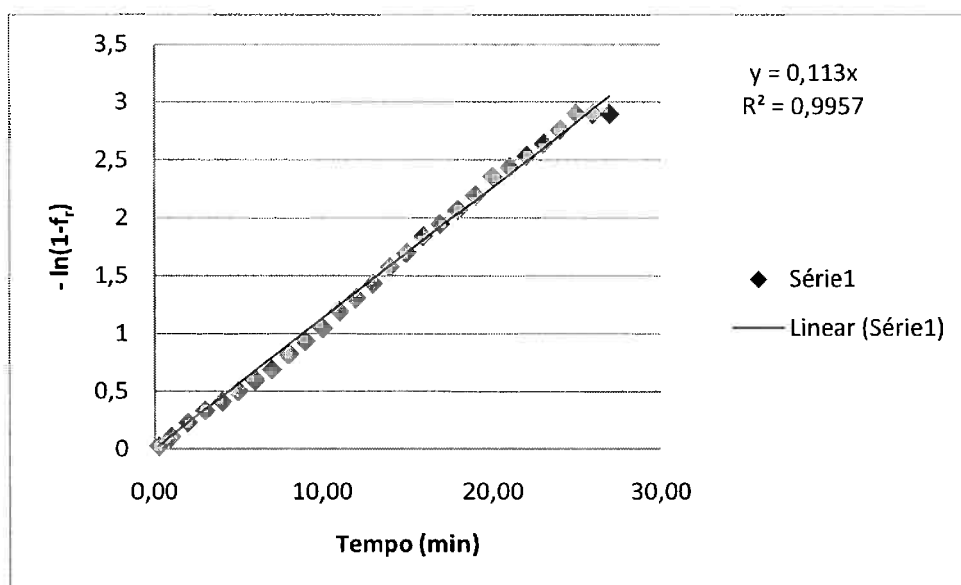


Figura 115. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1000a a 1000°C da amostra 500°C/2horas.

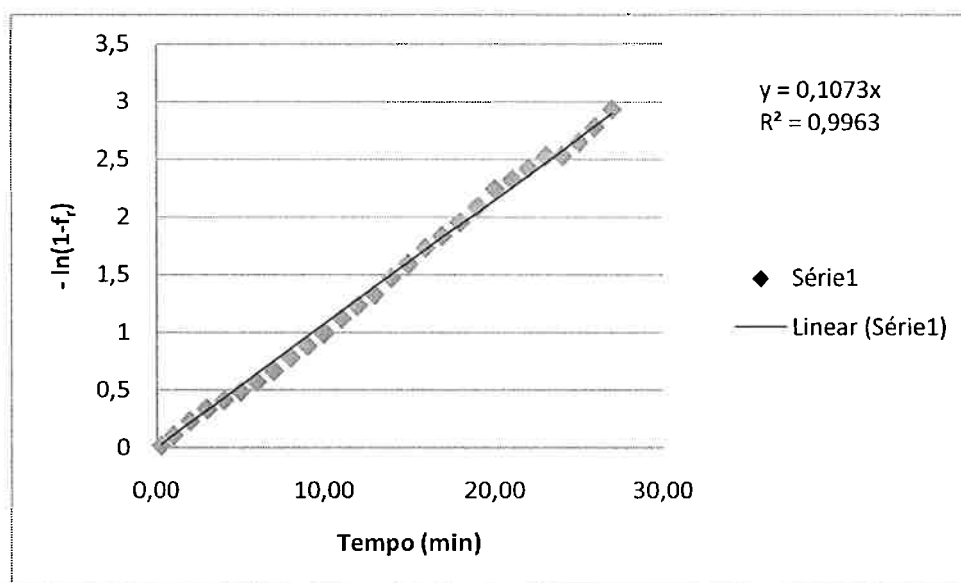


Figura 116. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 1000b a 1000°C da amostra 500°C/2horas.

Ensaio a 950°C

As curvas de fração reagida em função do tempo da amostra 500°C/2horas estão mostradas abaixo.

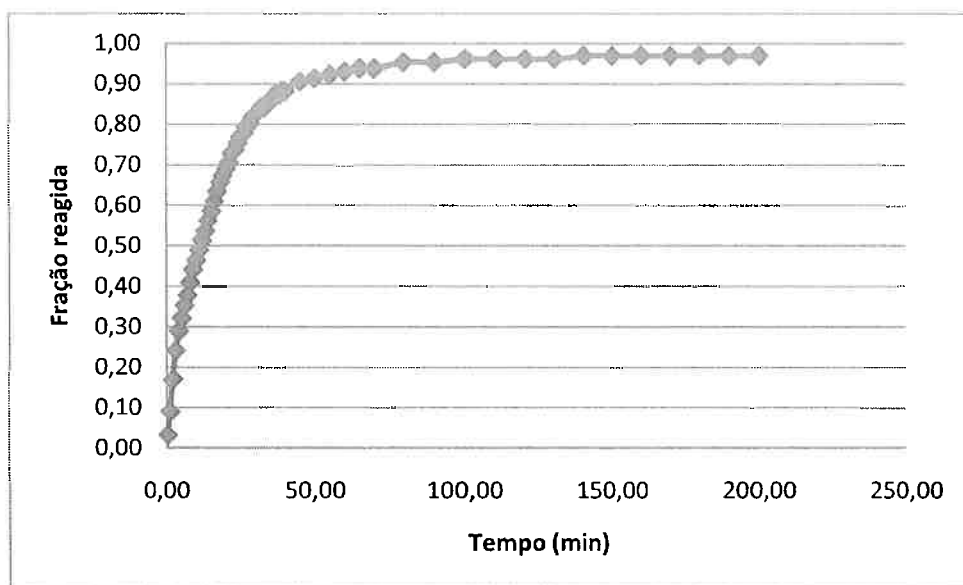


Figura 117. Termogravimetria da pelota 950a a 950°C da amostra 500°C/2horas.

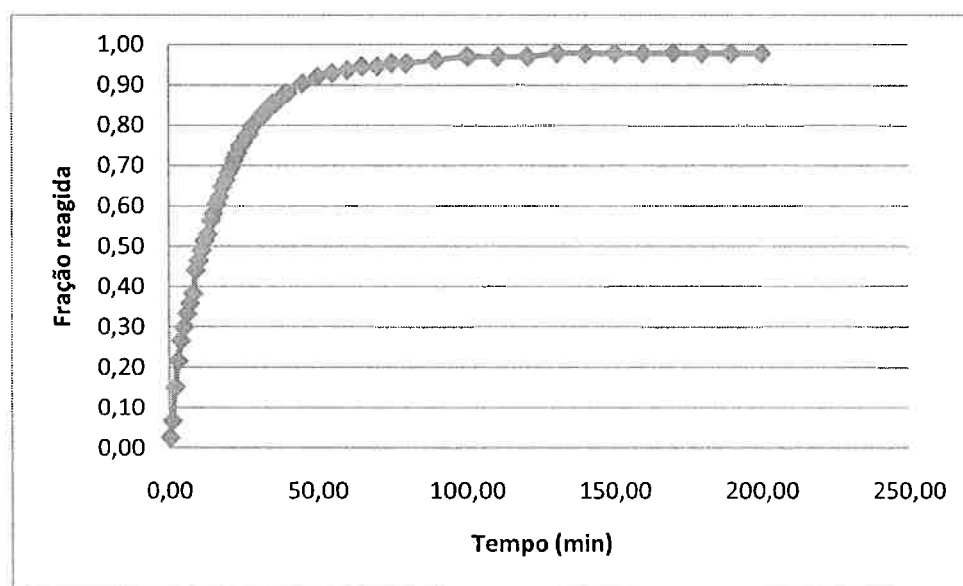


Figura 118. Termogravimetria da pelota 950b a 950°C da amostra 500°C/2horas.

A partir desses dados foram traçadas as curvas de $-\ln(1-f_r)$ x tempo.

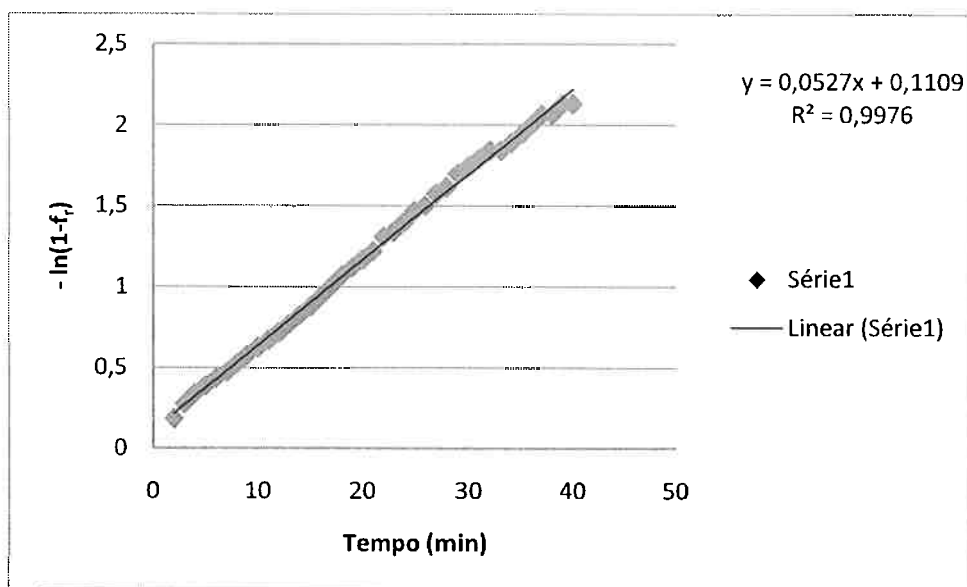


Figura 119. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 950a a 950°C da amostra 500°C/2horas.

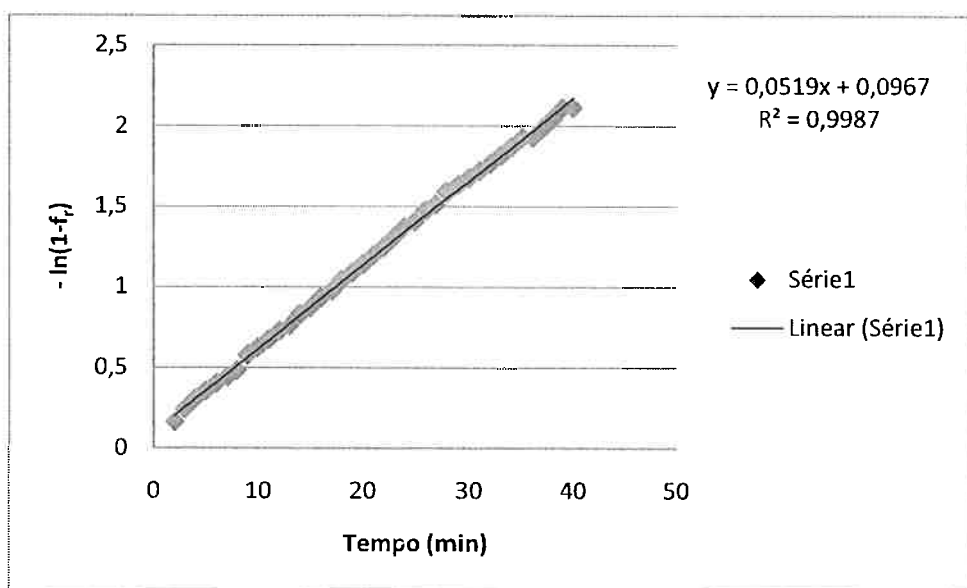


Figura 120. Curva linearizada da termogravimetria da pelota 950b a 950°C da amostra 500°C/2horas.

Equação cinética do processo

Os valores da constante de velocidade aparente estão na tabela a seguir.

Tabela 45. Constantes de velocidade aparente para a amostra 500°C/2horas.

Pelota	Temperatura (°C)	k
950a	950	0,0527
950b	950	0,0519
1000a	1000	0,1130
1000b	1000	0,1073
1050a	1050	0,2263
1050b	1050	0,1838

A partir desses dados, constrói-se o gráfico a seguir.

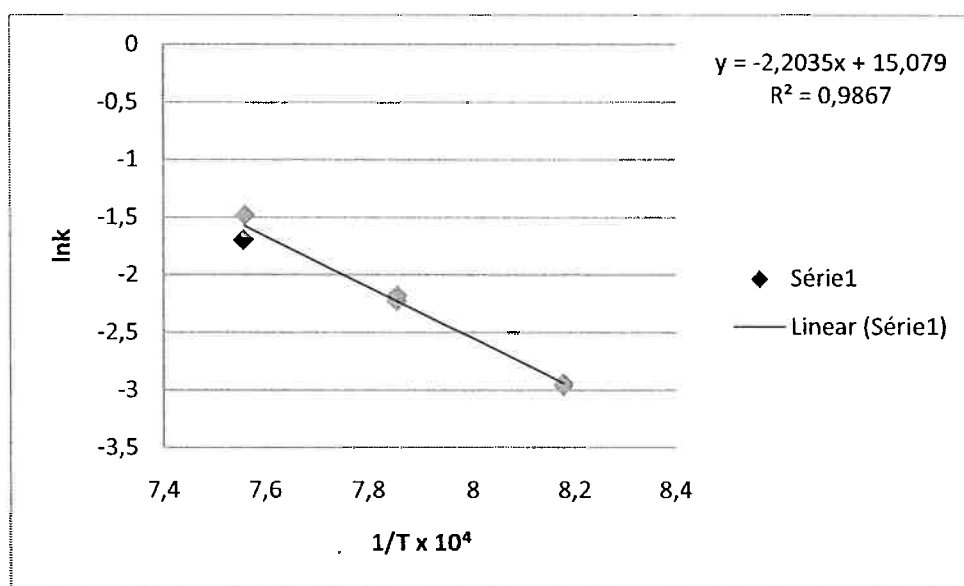


Figura 121. Curva $\ln k \times 1/T$ das amostras 500°C/2horas.

Daí, multiplicando o coeficiente da reta por $(-R)$, temos que a energia de ativação E para esse processo é 183,1 kJ/mol. E, a partir do coeficiente linear da reta calculamos a constante A da equação de Arrhenius elevando-se o número de Euler ao valor do coeficiente linear da reta (15,079), resultando em $A=3,5 \times 10^6$. Portanto, a equação cinética dessa mistura é:

$$-\ln(1 - f_r) = 3,5 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-2,2 \cdot 10^4}{T}\right) \times t \quad (\text{Eq. 23})$$

Onde f_r = fração reagida, T = temperatura do processo (em kelvin) e t = tempo (em minutos)

5.8. Efeito das condições de carbonização da madeira de eucalipto na reatividade do carvão produzido

Os parâmetros estudados relacionados com as propriedades redutoras do carvão vegetal foram as curvas de fração reagida em função do tempo, a análise foi feita visualmente a partir das curvas sobrepostas em um mesmo gráfico. As curvas comparadas foram obtidas a partir dos ensaios com as pelotas 950a, 1000a e 1050a de cada uma das amostras de carvão vegetal. As curvas estão separadas em função das temperaturas do ensaio de redução.

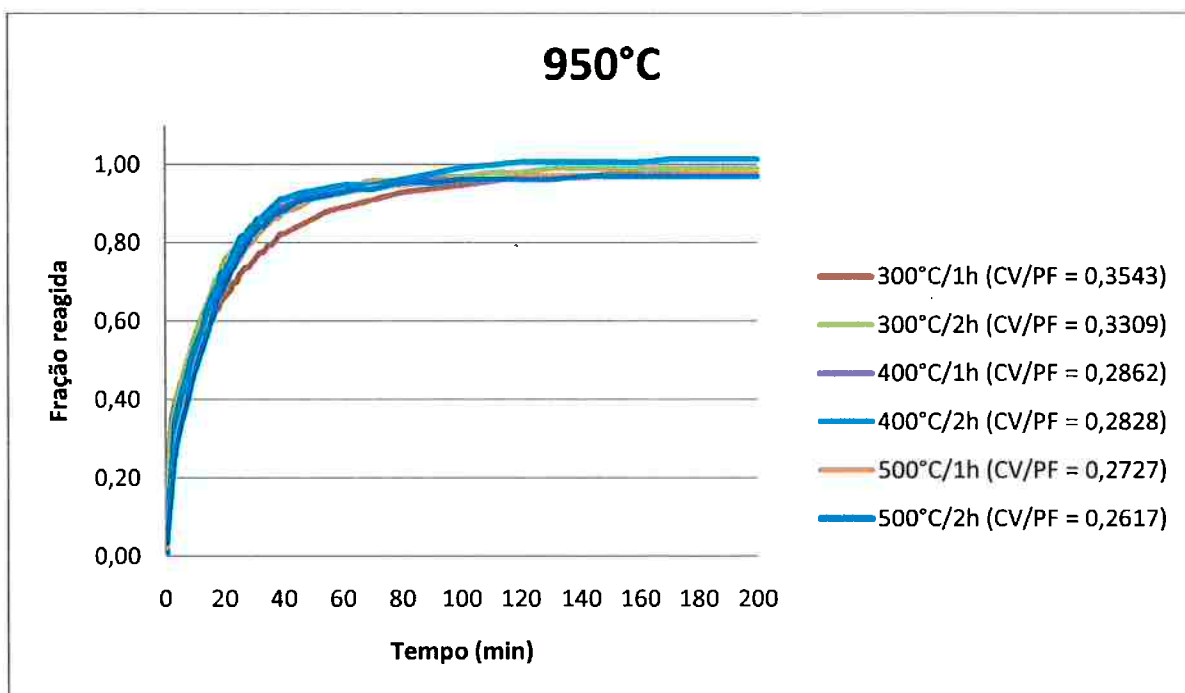


Figura 122. Curvas de fração reagida em função do tempo de reação das pelotas 950a a 950°C, pelotas fabricadas com os carvões produzidos em diferentes condições de temperatura e tempo. CV/PF é a relação, em peso, entre a quantidade de carvão vegetal e a quantidade de pellet feed na pelota.

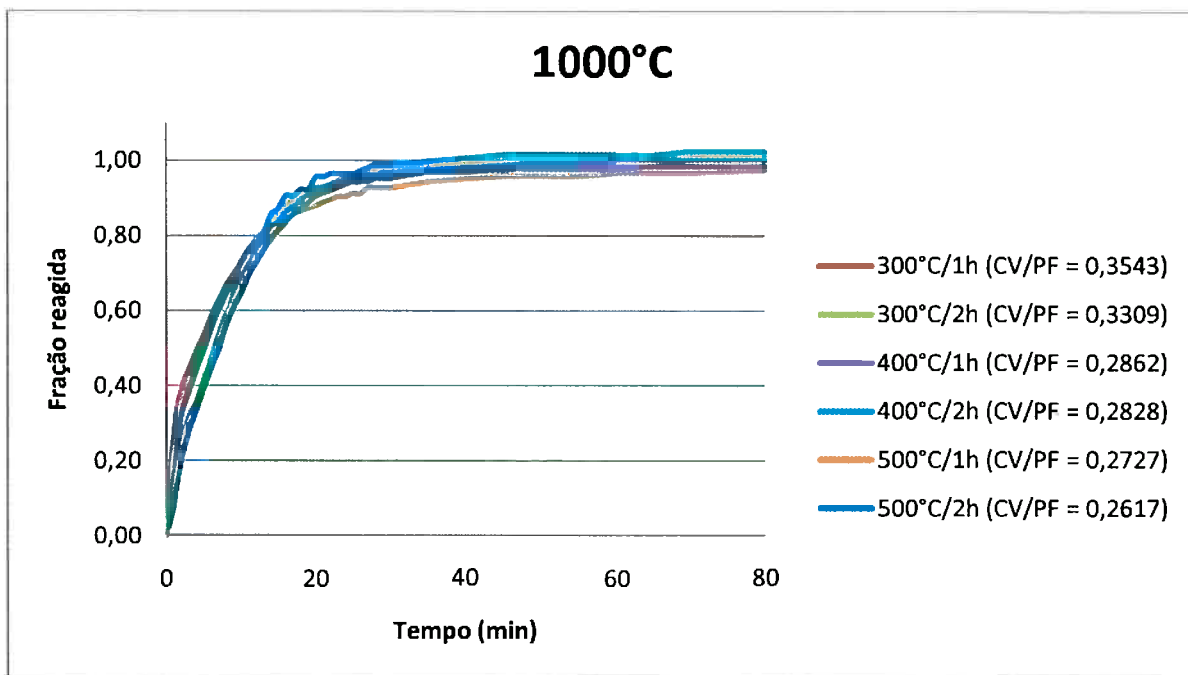


Figura 123. Curvas de fração reagida em função do tempo de reação das pelotas 1000a a 1000°C, pelotas fabricadas com os carvões produzidos em diferentes condições de temperatura e tempo. CV/PF é a relação, em peso, entre a quantidade de carvão vegetal e a quantidade de pellet feed na pelota.

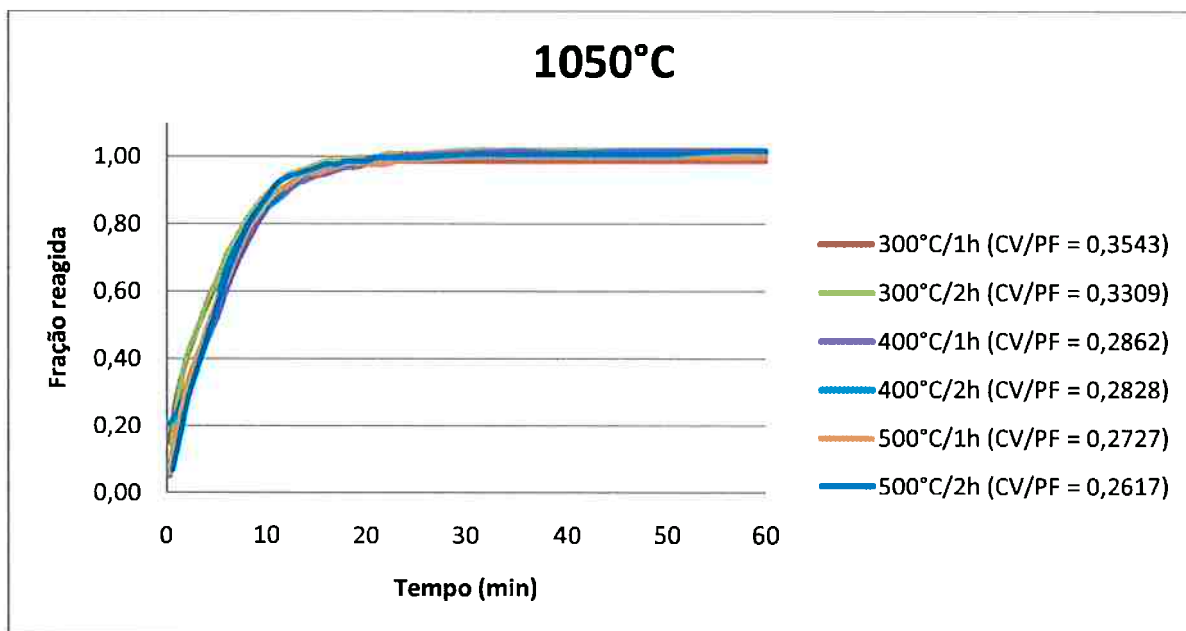


Figura 124. Curvas de fração reagida em função do tempo de reação das pelotas 1050a a 1050°C, pelotas fabricadas com os carvões produzidos em diferentes condições de temperatura e tempo. CV/PF é a relação, em peso, entre a quantidade de carvão vegetal e a quantidade de pellet feed na pelota.

Analisando as curvas dos gráficos acima, nota-se que as curvas praticamente coincidem entre si, ou seja, não há diferença aparente na reatividade das pelotas. As composições das pelotas foram calculadas a partir do carbono fixo dos carvões utilizados nas misturas e todas as pelotas tinham a mesma proporção de hematita e carbono fixo, então, mesmo com uma maior quantidade de carvão na mistura, no caso das pelotas feitas com o carvão feito a 300°C/1 hora, devido à maior presença de voláteis, as reações tiveram o mesmo comportamento no tempo. Portanto, a presença de voláteis no carvão não influencia significativamente na redução do ferro da hematita.

6. Conclusões

- Quanto à secagem ao ambiente da madeira de eucalipto, a perda de umidade em função do tempo segue um padrão que é independente do tamanho da amostra ensaiada. Esse padrão foi percebido nas curvas de umidade em função do tempo obtidas, e como resultado, é possível observar que essas curvas podem ser divididas em 4 partes:
 - Início: período inicial que começa logo após o corte da madeira até aproximadamente o tempo em que a madeira atinge 110% de umidade (em base seca). Esse intervalo de tempo é onde a área específica tem grande influência na velocidade de secagem.
 - Período de velocidade constante: período que começa após a fase inicial (até a madeira atingir, aproximadamente, 110% de umidade) até onde a umidade atinge valores entre 30~50% (em base seca). Esse intervalo de tempo é onde a velocidade de secagem é praticamente constante e, independente de sua área específica.
 - Transição: período que começa após a madeira atingir 30~50% (em base seca) de umidade até onde a umidade atinge valores aproximados de 20% (em base seca). Esse intervalo de tempo é onde ocorre uma mudança na velocidade de secagem, que diminui drasticamente, mudando de uma reta para uma exponencial.

- Fim: período após a madeira atingir 20% de umidade (em base seca) até atingir valores aproximados de 16% de umidade (em base seca). Esse intervalo de tempo é onde a curva se torna exponencial e chega à assíntota horizontal de valor 16% de umidade, ponto onde a umidade da madeira entra em equilíbrio com a umidade do ambiente.
- Outra conclusão quanto à secagem ao ambiente da madeira de eucalipto foi que quanto maior a área específica da madeira secada, maior a velocidade de secagem durante os primeiros dias logo após o corte, ou seja, cerca de uma semana após o corte. Após esse período, a secagem tem comportamento como descrita acima. Portanto, o aumento da área específica da madeira aumenta a velocidade de secagem, porém, esse efeito só é válido nos primeiros dias de secagem.
- Quanto ao rendimento em carvão vegetal em função das condições de carbonização da madeira de eucalipto pode-se concluir:
 - Quanto maior a temperatura de pico da carbonização da madeira, menor é o rendimento em carvão vegetal.
 - Quanto maior o tempo de carbonização da madeira, menor é o rendimento em carvão vegetal.
- Quanto à análise imediata dos carvões produzidos em diferentes condições de carbonização da madeira, pode-se concluir:
 - Foi observada uma tendência de aumento percentual na quantidade de cinzas do carvão vegetal produzido em função do aumento da temperatura de pico, porém, a mesma tendência não foi observada em função do aumento do tempo de carbonização, o que era esperado, já que os voláteis saíam mais com o aumento no tempo de carbonização e, assim, aumentando percentualmente a quantidade de cinzas no carvão. Entretanto, este autor não estudou a quantidade de cinzas na madeira enfiada, portanto, as flutuações de quantidade de cinzas da madeira podem ter influenciado de forma mais efetiva na quantidade de cinzas do carvão que o tempo de carbonização.
 - A quantidade de voláteis diminui com o aumento tanto da temperatura de pico quanto do tempo de carbonização.

- A quantidade de carbono fixo do carvão vegetal aumenta com o aumento tanto da temperatura de pico quanto do tempo de carbonização.
- Quanto à reatividade do carvão vegetal em pelotas auto-redutoras de minério de ferro e carvão vegetal, pode-se concluir que não há diferença aparente na reatividade do carvão produzido em diferentes condições de carbonização. Porém, como a composição das pelotas foi calculada a partir do carbono fixo dos carvões, nas misturas que utilizavam carvões com menor quantidade de carbono fixo tinham que ser adicionadas mais quantidade de carvão vegetal por quantidade de minério de ferro. Por exemplo, a quantidade de carvão vegetal utilizado na mistura com o carvão que tinha a menor quantidade de carbono fixo (60,89% em peso) foi 35% maior em comparação com a quantidade de carvão vegetal utilizado na mistura com o carvão que tinha a maior quantidade de carbono fixo (81,98% em peso). Portanto, os voláteis provavelmente não participam da reação de redução do minério de ferro. Esse fato foi observado nas experiências de termogravimetria das pelotas auto-redutoras, pois em todos os ensaios foi notado que no período inicial (1 a 2 minutos) a taxa de perda de massa era muito maior que nos instantes posteriores, fenômeno ainda mais amplificado nas pelotas fabricadas com carvões com maior quantidade de voláteis. Portanto, como a desvolatilização do carvão das pelotas ocorria nos instantes iniciais dos ensaios de termogravimetria, os voláteis não participavam da reação de redução do ferro da hematita. Por fim, pode-se concluir que apenas o carbono fixo influencia na redução da hematita.

7. Bibliografia

1. **Sablowski, A. R. M.** Balanço de Materiais na Gestão Ambiental da Cadeia Produtiva do Carvão Vegetal para Produção de Ferro Gusa em Minas Gerais. [Tese (Doutorado)]. Brasília : Universidade de Brasília, 2008. pp. 68-73.
2. **de Oliveira, J. B. et al.** Estudos preliminares de normalização de testes de controle de qualidade do carvão vegetal. *FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS - Carvão Vegetal: destilação, carvoejamento, propriedades, controle de qualidade*. Belo Horizonte : CETEC, 1982, pp. 7 - 38.
3. Anuário Estatístico da ABRAF 2010 - ano base 2009. *Associação Brasileira dos Produtores de Florestas Plantadas*. [Online] ABRAF. [Citado em: 11 de 10 de 2010.] <http://www.abraflor.org.br/estatisticas/ABRAF10-BR/controle.html>.
4. **Valente, Osvaldo Ferreira e Ferreira, Aloísio Rodrigues.** Carbonização de Madeira. [A. do livro] Hiroshi Masuda. *Carvão e Coque Aplicados à Metalurgia*. 2. ed. São Paulo : ABM, 1983, Vol. 2v.
5. **Khezami, L., et al.** Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan. *Powder Technology*. 2005, pp. 48-56.
6. Lignin. *Wikipedia, the free encyclopedia*. [Online] Wikipedia, 2010. [Citado em: 21 de outubro de 2010.] <http://en.wikipedia.org/wiki/Lignin>.
7. Hemicellulose. *Rensselaer Polytechnic Institute (RPI) :: Architecture, Business, Engineering, IT, Humanities, Science*. [Online] Julho de 1996. [Citado em: 22 de outubro de 2010.] <http://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/FUNDAMNT/hemicel.htm>.
8. Cellulose. *Wikipedia, the free encyclopedia*. [Online] 2010. [Citado em: 22 de outubro de 2010.] <http://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose>.
9. **Carvalho, Walter, et al.** Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. *Quim. Nova*. 2009, Vol. 32, pp. 2191-2195. Departamento de Biotecnologia, Escola de Engenharia de Lorena, USP.

10. **Jr., Michael Jerry Antal, et al.** Attainment of the Theoretical Yield of Carbon from Biomass. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2000, Vol. 39, pp. 4024-4031.
11. **Barbosa, Reinaldo Imbrozio e Ferreira, Carlos Alberto Cid.** Densidade básica da madeira de um ecossistema de "campina" em Roraima, Amazônia Brasileira. *Acta Amazonica*. 2004, Vol. 34, pp. 587-591.
12. **Garlipp, Rubens Cristinão Damas e Bertoloti, Gilmar.** Influência da Idade de Corte da Madeira de Eucalipto sobre a Produção de Carvão Vegetal. *Boletim Informativo da Região Centro-Oeste*. Piracicaba : s.n., 1980, pp. 55-60. Departamento de Silvicultura da ESALQ/USP.
13. **Carneiro, Angélica de Cássia O.** Qualidade da madeira e tecnologias para produção de carvão vegetal. *Seminário Florestas Plantadas*. Campo Grande, MS : s.n.
14. **da Costa, Alexandre Florian.** *Secagem da madeira*. [Aulas] Brasília, DF : UnB - Departamento de Engenharia Florestal.
15. **Ribeiro, Tiago Ramos.** *Estudo da produção de carvão vegetal*. São Paulo : s.n., 2009. Trabalho de Formatura - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.
16. **de Oliveira, Joffre Batista, Gomes, Paulo Aguiñélio e de Almeida, Mauro Rodrigues.** Propriedades do carvão vegetal. *FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS - Carvão Vegetal: destilação, carvoejamento, propriedades, controle de qualidade*. Belo Horizonte : CETEC, 1982, pp. 39-61.
17. **Antal, Michael Jerry Jr. e Gronli, Morten.** The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, Vol. 42, pp. 1619-1640.
18. **Brito, J. O. e Barrichelo, L. E. G.** Comportamentos isolados da lignina e da celulose da madeira frente à carbonização. *IPEF. Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais - Circular Técnica*. 1977, Vol. 28, pp. 1-4.
19. **Pinheiro, Paulo Cesar da Costa, Figueiredo, Francisco José e Seye, Omar.** Influência da Temperatura e da Taxa de Aquecimento da Carbonização nas

Propriedades do Carvão Vegetal de Eucalyptus. *Biomassa & Energia*. 2005, Vol. 2, pp. 159-168.

20. **de Oliveira, Joffre Batista, Gomes, Paulo Aguinélio e de Almeida, Mauro Rodrigues.** Caracterização e otimização do processo de fabricação de carvão vegetal em fornos de alvenaria. *FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS - Carvão Vegetal: destilação, carvoejamento, propriedades, controle de qualidade*. Belo Horizonte : CETEC, 1982, pp. 63-102.

21. **Yang, Haiping, et al.** Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*. 2007, Vol. 86, pp. 1781-1788.

22. **Mourão, Marcelo Breda.** *Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras*. São Paulo : s.n., 1988. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

23. **Ferreira, Mário, et al.** Adaptabilidade de espécies, fontes de sementes e possibilidades de melhoramento de Eucalyptus em Minas Gerais. *Boletim Informativo Especial - Reunião Conjunta do IPEF em Minas Gerais*. 1978, pp. 49-79. IPEF - Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais.