UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

LINA MARIA VARÓN CARDONA

Estudo experimental da secagem e carbonização do Eucalipto Saligna para
produção de carvão vegetal

São Paulo
2012

LINA MARIA VARÓN CARDONA

Estudo experimental da secagem e carbonização do Eucalipto Saligna para
produção de carvão vegetal

Dissertação de Mestrado apresentado ao Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre.

Área de Concentração: Engenharia Metalúrgica

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão

São Paulo
2012

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com anuência de seu orientador.

São Paulo, 26 de Outubro de 2012.

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

FICHA CATALOGRÁFICA

Varon Cardona, Lina Maria

**Estudo experimental da secagem e carbonização do eucalipto Saligna para produção de carvão vegetal / L.M. Varon Cardona. ed.rev. -- São Paulo, 2012.
109 p.**

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

**1. Secagem 2. Carvão vegetal 3. Madeira 4. Carbonização
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.**

Nome: CARDONA, Lina Maria Varón

Título: Estudo experimental da secagem e carbonização do Eucalipto Saligna para produção de carvão vegetal

Dissertação de Mestrado apresentado ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir ver realizados e conquistados meus sonhos.

A minha família por seu apoio incondicional mesmo com a distância.

Ao Dr. Marcelo Breda Mourão e ao Dr. Cyro Takano pela confiança e paciência durante este processo de pesquisa.

Ao diretor do laboratório Dr. Guilherme Lenz e ao equipe do laboratório de Auto Redução e Fusão e do Laboratório de Moagem de Alta energia, Cesar Narita, Guilherme Wunsch, Alberto Anduze, pela colaboração e ajuda durante o convívio.

Aos Drs. Mario Fernando Ramirez e Luis Alberto Payan e a todas minhas amigas do Movimento Estudantil Teoterapico.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo”, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

RESUMO

CARDONA, L.M.V. **Estudo experimental da secagem e carbonização do Eucalipto Saligna para produção de carvão vegetal**. 2012. 109 f. Dissertação de Mestrado - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

A crescente busca por formas de energia mais limpas e renováveis têm colocado o carvão vegetal como possível alternativa ao fóssil na siderurgia brasileira. A secagem de toras de *EUCALYPTUS Saligna* é uma importante etapa do processo de carbonização. O objetivo deste trabalho é analisar o comportamento de algumas variáveis que afetam os processos de secagem e carbonização da madeira para produção de carvão vegetal, assim como entender o efeito da pré-secagem na carbonização; visando estabelecer coeficientes básicos de engenharia neste processo. Para isso, foi determinada a densidade básica da madeira através do método de Maximo Teor de Umidade (TEU); foram secadas toras de madeira a temperatura constante de 120°C, foram feitos ensaios de carbonização em retorta de aço inoxidável aquecida com resistência elétrica e finalmente foram feitos ensaios de perda de massa durante a carbonização com amostras cúbicas de 10 mm de lado; neste ultimo ensaio foi variada a temperatura de carbonização e o tempo de secagem das amostras antes de serem carbonizadas. Foram utilizadas toras de *EUCALYPTUS Saligna* com sete anos de idade. A secagem de toras de *EUCALYPTUS Saligna* a 120°C apresentou duas fase de velocidade variavel. A densidade básica do *EUCALYPTUS Saligna* diminuiu no sentido centro – periferia e os valores médios obtidos foram 0,59 g/cm³ no centro, 0,49 g/cm³ no ponto médio entre o centro e casca, e 0,44 g/cm³ na periferia. A carbonização de toras em retorta com taxa de aquecimento inicial entre 4,3°C/min e 5,4 °C/min, apresentou comportamento exotérmico; de tal forma que a temperatura nominal do forno pouco afetou o rendimento em carvão. Para taxas de aquecimento inicial maiores que 12,6°C/min não se observaram temperaturas da madeira superiores a do forno. Para a carbonização a 420°C,o rendimento em carvão diminui com o tempo de carbonização; para uma hora a carbonização é incipiente. O teor de carbono fixo para a carbonização a duas ou três horas apresentou pouca variação. Carbonizações de amostras pequenas de eucalipto indicaram rendimento em

carvão de 38,2% a 420°C e 20,94% a 950°C. Em relação a posição da amostra na tora, observa-se que, quando carbonizadas a 420°C, a perda de massa ocorre aumentando na direção centro – periferia, no sentido das menores densidades. Aumentando-se a temperatura de carbonização, a perda de massa aumenta até 500°C; Já a 950°C a perda de massa resultou a mesma que a 500°C, mas com o aumento da temperatura diminui o tempo para atingir massa constante. A carbonização com temperatura variável ate 420°C, de amostras com umidade de equilíbrio, apresentou menor perda de massa que a carbonização de amostras secas em estufa. Finalmente foram avaliados os conceitos relacionados à exotermia e endotermia da madeira assim como aos processos de secagem e carbonização da madeira, de modo a direcionar trabalhos futuros do Grupo de Pesquisa.

ABSTRACT

CARDONA, L.M.V. **Experimental study on drying and carbonization of Saligna's Eucalyptus for the production of wood charcoal**. 2012. 96 f. Dissertação de Mestrado - Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

The use of charcoal as a thermal and reducing agent in the process of iron ore reduction has great potential as a promoter of sustainability for the steel industry. In order to fully realize this potential it is required the continuous generation of basic knowledge that allows to obtain the technological coefficients of the various process steps. This paper presents experimental results on drying *Eucalyptus saligna* with the aim to carbonization of the same for the production of charcoal. The following parameters were determined: basic wood density, thermal profile survey of eucalyptus logs, kiln drying speed, thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) of wood samples and carbonization of wood with different moisture levels. The results obtained can be used in the determination of technological parameters of the carbonization processes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Histórico da área de plantios florestais no Brasil, 2005-2011. Anuário estadístico da ABRAF [4]	6
Figura 2 Elementos constituintes da madeira [14].....	11
Figura 3: Estrutura molecular da celulose [27]	20
Figura 4 Representação do grupo de cadeias de celulose "envolvidas" por moléculas de hemicelulose pode ser chamada de microfibrila [14].....	21
Figura 5 Exemplo de isoterma de equilíbrio [31].	25
Figura 6. Representação do movimento da água livre [33].	28
Figura 7 Representação esquemática da água livre na madeira [14].	30
Figura 8 Representação esquemática da água higroscópica na madeira [14].....	31
Figura 9. Representação esquemática da água de constituição ou água combinada, Fragmento de uma hemicelulose [14].	31
Figura 10 Curva Ilustrativa de Adsorção e Desorção de água para secagem a temperatura constante	32
Figura 11 Gráfico ilustrativo da energia de sorção da água na madeira como função do Teor de umidade	33
Figura 12 Curva característica de secagem para materiais porosos [36].....	35
Figura 13. Gráfico ilustrativo do comportamento da umidade na secagem como função do tempo.....	36
Figura 14 Ilustração dos principais períodos de secagem e alguns dos mecanismos que estão envolvidos na migração da umidade pelos poros da madeira [14].	37
Figura 15 Etapas da secagem como função do teor de umidade.	39
Figura 16 Curva termogravimetrica ou curva TG [46]	45
Figura 17 Curva DTG em comparação com a correspondente curva TG [46].	47
Figura 18 Ilustração da posição e tamanho de onde foram tiradas as amostras para realizar os ensaios de densidade básica e perda de massa..	48

Figura 19: Madeira posicionada no forno mufla Brasimet, para secagem a temperatura constante de 120 °C.....	50
Figura 20 Representação esquemática do forno de retorta de aço inoxidável, mostra-se a posição do tubo de saída de gases,	51
Figura 21 Variação de umidade em função do tempo durante a secagem de madeira para diferentes diâmetros. Base seca.	58
Figura 22 Velocidade de primeira ordem para três diâmetros diferentes	59
Figura 23: Representação gráfica de $\ln (M_i/M_t)$ como uma função do tempo (min) para a Madeira de maior diâmetro.	60
Figura 24 Representação gráfica de $\ln (M_i/M_t)$ como uma função do tempo (min) para a Madeira de diâmetro médio.....	61
Figura 25: Representação gráfica de $\ln (M_i/M_t)$ como uma função do tempo (min) para a Madeira de diâmetro menor.	61
Figura 26. Velocidade de perda de umidade como função da umidade para madeira a diferentes diâmetros.	62
Figura 27. Gráfico de $\ln ([M]^0 / [M]^t)$ em função de $A/V \times t$ para os três diferentes diâmetros acima do ponto de saturação das fibras	64
Figura 28. Gráfico de $\ln ([M]^0 / [M]^t)$ em função de $A/V \times t$ para os três diferentes diâmetros abaixo do ponto de saturação das fibras.	64
Figura 29 Carbonização de toras de eucalipto de diâmetro entre 14 e 15 cm e 20 cm de comprimento a diferentes temperaturas constantes, em retorta de aço inoxidável aquecida em forno poço de resistência elétrica.	65
Figura 30 Carbonização a tempos de carbonização diferentes. Temperatura constante 420 °C, madeira após 3 dias na estufa a 103 °C.	68
Figura 31. Termogravimetria de <i>EUCALYPTUS Saligna</i> , posição 2, com velocidade de 10 °C/min até 950 °C em atmosfera de nitrogênio. TUE 12% base seca. A) Temperatura do forno. B) Perda de massa.	71
Figura 32 Termogravimetria de <i>EUCALYPTUS Saligna</i> , posição 2, com velocidade de 10 °C/min até 420 °C em atmosfera de nitrogênio. TUE 12% base seca. A) Temperatura do forno. B) Perda de massa	72

Figura 33. Termogravimetria de <i>EUCALYPTUS Saligna</i> , posição 1,2 e 3 com velocidade de 10°C/min ate 420°C em atmosfera de nitrogênio. TUE 12% base seca.....	74
Figura 34. Termogravimetria de <i>EUCALYPTUS Saligna</i> , posição 2, com temperaturas constantes em atmosfera de nitrogênio. Umidade inicial de 12,3%. ...	76
Figura 35: Termogravimetria de <i>EUCALYPTUS Saligna</i> , posição 2, com temperaturas constantes em atmosfera de nitrogênio. A) 300°C, B) 350°C, C) 400°C, D)450 °C, E) 500°C e F) 950°C.....	78
Figura 36. Curvas termogravimetrias, com velocidades de aquecimento de 10°C/min, de <i>EUCALYPTUS Saligna</i> , posição 2 com diferentes dias (0,3,6 ou 9) de secagem.....	80
Figura 37. Curvas TG e DTG para uma amostra seca e uma com umidade de equilíbrio de madeira de <i>EUCALYPTUS Saligna</i> . Velocidade de aquecimento de 10°C/min.	81
Figura 38 Curvas de DSC de hemicelulose, celulose e lignina tomado de [35].	83
Figura 39. DSC para madeira de <i>EUCALYPTUS Saligna</i> , a uma velocidade de aquecimento 10°C/min	84
Figura 40. TG/ DSC para madeira de <i>EUCALYPTUS Saligna</i> , a uma velocidade de aquecimento 5°C/min	85
Figura 41. Perfil térmico teórico da madeira de eucalipto proposto por [39]	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Principais propriedades de diferentes espécies de eucaliptos. Adaptado de [12]	10
Tabela 2-Principais propriedades de <i>EUCALYPTUS Saligna</i> , com diferentes idades. Adaptado de [15].	15
Tabela 3-Relação entre densidades básicas da madeira e densidades aparentes de seus respectivos carvões [17].	18
Tabela 4 Composição química de alguns tipos de madeiras de eucalipto, tomado [12]	21
Tabela 5 Dados comparativos entre a densidade básica de alguns tipos de eucaliptos e o teor de lignina [12].	22
Tabela 6 Divisão em cinco intervalos de temperaturas, caracterizados pela ocorrência da decomposição de determinados componentes individuais.	42
Tabela 7 Condições iniciais do <i>EUCALYPTUS Saligna</i> para secagem a 120°C.....	49
Tabela 8 Descrição dos ensaios de perda de massa durante a carbonização de <i>EUCALYPTUS Saligna</i>	52
Tabela 9 Valores médios da densidade básica, obtidos de amostras de <i>EUCALYPTUS Saligna</i> . Da posição 1,2 e 3 como se descreve na Figura 17.....	55
Tabela 10. Dados da densidade básica de <i>EUCALYPTUS Saligna</i> , de acordo com a literatura e o método utilizado para seu cálculo.	56
Tabela 11 Dados da umidade em base seca inicial das amostras de <i>EUCALYPTUS Saligna</i>	57
Tabela 12: Valores das constantes de secagem “k” e coeficientes de correlação para duas diferentes fases, em amostras de <i>EUCALYPTUS Saligna</i>	60
Tabela 13 Dados técnicos da carbonização de toras de eucalipto a diferentes temperaturas constantes, em retorta de aço inoxidável aquecida em forno poço de resistência elétrica.....	66
Tabela 14. Rendimentos em carvão da carbonização de eucalipto comum. [17].....	66

Tabela 15 Análise imediata do carvão obtido da carbonização de toras de eucalipto a diferentes temperaturas constantes, em retorta de aço inoxidável aquecida em forno poço de resistência elétrica.....	67
Tabela 16 Análise imediata do carvão vegetal de eucalipto comum [17]	67
Tabela 17 Condições iniciais de carbonização, para temperatura constante de 420°C, com tempos de carbonização diferentes.....	68
Tabela 18 Resultados das análises imediatas do carvão feito a diferentes tempos de carbonização e a temperatura do controle do forno de 420°C.	69
Tabela 19 Dados obtidos da termogravimetria de <i>EUCALYPTUS Saligna</i> , posição 2, com velocidade de 10°C/min ate 420°C e 950°C em atmosfera de nitrogênio, umidade inicial de 12,29% em base seca.	73
Tabela 20. Faixas de temperatura obtidas da termogravimetria de <i>EUCALYPTUS Saligna</i> , posição 2, com velocidade de 10°C/min ate 420°C e 950°C em atmosfera de nitrogênio.....	73
Tabela 21. Dados obtidos da termogravimetria de <i>EUCALYPTUS Saligna</i> , posição 1,2 e 3, com velocidade de 10°C/min ate 420°C em atmosfera de nitrogênio; com umidade de 12,29% em base seca	75
Tabela 22. Faixas de temperatura e tempo nos ensaios de termogravimetria de <i>EUCALYPTUS Saligna</i> , posição 2, com temperaturas constantes em atmosfera de nitrogênio.....	77
Tabela 23 Porcentagem de carbono fixo, voláteis e cinzas de amostras de <i>EUCALYPTUS Saligna</i> da posição do meio, após a carbonização a temperatura constante.....	78
Tabela 24. Dados referentes as termogravimetrias a velocidades de aquecimento de 10°C/min, de <i>EUCALYPTUS Saligna</i> , posição 2 com diferentes dias (0,3,6,9) de secagem.....	79
Tabela 25. Descrição das faixas de temperatura e o tipo de reação para a curva teórica [39] e a curva real da madeira de eucalipto	86

CONTEUDO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 JUSTIFICATIVA	1
1.2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	4
1.2.1 OBJETIVO GERAL	4
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
2. REVISÃO DE LITERATURA	5
2.1 CARVOEJAMENTO: SEU IMPACTO NA SIDERURGIA A CARVÃO VEGETAL	5
2.2 SILVICULTURA	5
2.3 PRODUÇÃO DE GUSA	6
2.4 UTILIZAÇÃO DA BIOMASSA NA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA.....	7
2.5 PRODUÇÃO DE CARVÃO.....	8
2.6 CARVÃO VEGETAL PARA A SIDERURGIA	9
2.7 CARACTERIZAÇÃO DE EUCALIPTO	9
2.8 GERALIDADES SILVICULTURAIS	11
2.9 EUCALYPTUS SALIGNA	14
2.10 DENSIDADE BÁSICA DA MADEIRA.....	17
2.11 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA	19
2.12 UMIDADE	23
2.12.1 ANÁLISE DA CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO DA MADEIRA ÚMIDA COM O AR	25
2.12.2 MOVIMENTO DA ÁGUA DENTRO DA MADEIRA.....	26
2.12.3 TIPOS DE ÁGUA NA MADEIRA	29
2.13 SECAGEM	34
2.14 POTENCIAL DE SECAGEM (PS)	37
2.15 PIRÓLISE	41
2.15.1 PIRÓLISE DA CELULOSE	42
2.15.2 PIRÓLISE DA LIGNINA	43
2.15.3 PIRÓLISE DA HEMICELULOSE	44
2.16 TÉCNICAS DE ANÁLISE TÉRMICA	44
2.17 TERMOGRAVIMETRIA.....	45
2.17.1 TERMOGRAVIMETRIA DEFERENCIAL (DTG).....	46

2.17.2	CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)	47
3.	<u>MATERIAIS E MÉTODOS</u>	<u>48</u>
3.1	A MADEIRA.....	48
3.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.	48
3.3	SECAGEM A 120°C.....	49
3.4	DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE BÁSICA.....	50
3.5	ENSAIOS DE CARBONIZAÇÃO	50
3.6	ENSAIOS DE PERDA DE MASSA DURANTE A CARBONIZAÇÃO	52
3.7		54
3.8	ANÁLISE IMEDIATA DO CARVÃO	54
3.9	ANÁLISE TÉRMICA TG/DSC	54
4.	<u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	<u>55</u>
4.1	DENSIDADE BÁSICA	55
4.2	SECAGEM A 120°C.....	57
4.3	ENSAIOS DE CARBONIZAÇÃO	64
4.3.1	CARBONIZAÇÃO A TEMPERATURA CONSTANTE	64
4.3.2	CARBONIZAÇÃO A 420°C COM DIFERENTES TEMPOS DA AMOSTRA DENTRO DA RETORTA	67
4.4	ENSAIOS DE PERDA DE MASSA DURANTE A CARBONIZAÇÃO.....	71
4.4.1	VARIAÇÃO DA POSIÇÃO	74
4.5	TERMOGRAVIMETRIA A TEMPERATURA CONSTANTE.....	75
4.5.1	TERMOGRAVIMETRIAS A DIFERENTES DIAS DE SECAGEM	79
4.6	ANALISE TÉRMICA TG/DSC	80
4.7	CARBONIZAÇÃO A 5°C/MIN	84
5.	<u>CONCLUSÕES.....</u>	<u>88</u>
6.	<u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</u>	<u>90</u>

1. INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVA

Atualmente no mundo, considera-se que os recursos naturais são finitos e constituem-se no maior patrimônio da sociedade. Antes os recursos eram utilizados de forma abusiva como se fossem inesgotáveis; agora se enfatiza a grande vantagem que tem a utilização da biomassa cultivada como fonte de energia. O Brasil é um país com alto potencial para o uso da biomassa na produção de carvão vegetal, por conseguinte, sua meta mais próxima deve ser melhorar os processos na siderurgia caracterizando-se pela adoção de técnicas de produção com menor impacto ambiental, com o uso de tecnologias mais limpas. Um dos usos industriais da biomassa como carvão vegetal no Brasil é como combustível e redutor na indústria siderúrgica sendo utilizado nos altos fornos para a produção de ferro gusa, também é usado como redutor nos fornos elétricos para a produção de ferroligas[1].

Tendo identificado que há cadeia produtiva de gusa a carvão vegetal sob o ponto de vista tecnológico, está na indústria do carvão vegetal o grupo de pesquisa do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, com auxílio do CNPq, vem desenvolvendo um processo de carvoejamento de alto rendimento energético analisado primeiramente pelo professor Nilton Toledo [1]; este processo consiste sucintamente em toras cortadas de 2m, secas em pilha; transporte por monovia suportada em árvores; carregadas em retortas e transferidas a forno contínuo contendo duas regiões – uma de pré-secagem da madeira e outra de pirólise na região do forno mantido a 400°C. Os gases de pirólise (sem vapor provindo de umidade) são recuperados por condensação (alcatrão, ácido pirolenhoso). Este projeto envolve a secagem como uma de suas fases, visando a gerar dados técnicos que ajudem no desenvolvimento de um balanço térmico de carbonização mais exato; bem como aqueles resultantes da pirólise da madeira.

O processo da produção de carvão vegetal pode ser dividido em etapas como secagem, pirólise e resfriamento. É necessário analisar cada uma destas etapas desde um ponto de vista laboratorial procurando gerar informações básicas para o estabelecimento de coeficientes técnicos de engenharia.

A secagem é um processo endotérmico que tem por objeto diminuir a porcentagem de umidade que contem a madeira. A pirólise é uma etapa exotérmica, em que a estrutura química da madeira é destruída sob temperatura acima dos 380°C na ausência do ar, e o resfriamento, deve ser feito dentro do forno ou retorta completamente selada para evitar a queima do carvão vegetal pelo ar atmosférico eventualmente infiltrado.

De acordo com a literatura [2], toda árvore em crescimento contém grande quantidade de água, que pode variar de 30 até 200% em base seca, dependendo da espécie e da posição da amostra na árvore. O alburno, geralmente é a parte mais clara da madeira e localizada próxima à casca, apresenta um teor de umidade mais alto que o cerne, porém, mais baixo do que o da medula; existe, também, uma tendência de a madeira localizada no topo e na base apresentarem um teor de umidade superior à parte mediana da árvore. Em geral, o teor de umidade se apresenta inversamente correlacionado com a densidade. Neste contexto, a etapa da secagem adquire importância já que a quantidade da água retida pela madeira é alta e é a etapa de maior consumo energético devido à reação bastante endotérmica da vaporização de água. Portanto é um aspecto importante a ser levado em conta por seu impacto econômico e energético no processo de carbonização.

O teor de umidade da madeira, visando o carvoejamento, influi nos custos de transporte da matéria-prima, no aumento do tempo da carbonização, no consumo de combustíveis e no rendimento gravimétrico.

O uso de carvão vegetal como opção para a diminuição de emissões de CO₂ e contribuição ao desenvolvimento sustentável nos processos da siderurgia é ainda um tema com pouca fundamentação conceitual especialmente na etapa de secagem para carbonização, que permita testar consumos energéticos no processo produtivo e fazer análises econômicas de custo-benefício na utilização deste combustível. A compreensão de conceitos relacionados à umidade e aplicados particularmente a madeira de *EUCALYPTUS Saligna* visando a carbonização, permitirá o desenvolvimento de técnicas eficientes para o monitoramento e controle da umidade durante o processo da secagem. Além disso, permitirá estabelecer coeficientes técnicos de engenharia para melhorar os sistemas atuais de produção de carvão vegetal. A análise e a caracterização da fase de secagem implicam

relacionar e compreender o comportamento de variáveis como a porcentagem e distribuição de umidade, a densidade básica e a temperatura, entre outras variáveis, para estabelecer indicadores de avaliação tanto de impacto econômico como energético desta fase dentro do processo de carvoejamento.

Para incrementar os indicadores de produção de carvão vegetal, por unidade de madeira, é preciso o desenho de novas tecnologias, fundamentadas em parâmetros claros que permitam prever o comportamento das principais variáveis de um processo de carbonização. A parametrização e compreensão do processo de secagem contribuirão para atingir estes objetivos. A adequada seleção das técnicas e parâmetros para a secagem da madeira com fins de carbonização, tem-se tornado um aspecto importante por sua influência no custo do produto final. A secagem da madeira impacta essencialmente os custos de preparação e transformação do carvão vegetal num produto de qualidade, dada sua influência no rendimento gravimétrico, custos de transporte, tempos de carbonização e maior eficiência energética.

1.2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

1.2.1 Objetivo Geral

Analisar o comportamento de algumas variáveis que afetam os processo de secagem e carbonização da madeira para produção de carvão vegetal, visando a estabelecer coeficientes básicos de engenharia neste processo.

1.2.2 Objetivos Específicos

Determinar parâmetros da secagem do *EUCALYPTUS Saligna* em estufa a temperaturas acima do ponto de ebulição da água.

Relacionar as principais variáveis da secagem de madeira com o processo de carvoejamento.

Avaliar as características do carvão proveniente de *EUCALYPTUS Saligna* entrando no processo de carbonização com diferentes tempos de secagem.

Contribuir para o conhecimento dos processos de secagem e carbonização da madeira, de modo a direcionar trabalhos futuros do Grupo de Pesquisa.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CARVOEJAMENTO: SEU IMPACTO NA SIDERURGIA A CARVÃO VEGETAL

O projeto “*Carvoejamento: seu impacto na siderurgia a carvão vegetal*”[1] ressalta a importância do desenvolvimento e melhoria de técnicas de produção de carvão vegetal apropriado para utilizar na indústria da siderurgia. Segundo o estudo [1], destaca-se a importância do carvão vegetal baseando-se no fato que em torno de 40% do custo de gusa é decorrente do custo de carvão vegetal. Assim, são necessários desenvolvimentos no carvoejamento, que é de importância crucial à competitividade do setor. Como exemplo, os autores apresentam uma proposta de novo processo que permite aproveitamento integral de subprodutos e melhor aproveitamento energético em relação aos processos tradicionais de carvoejamento em fornos tipo Meda ou de superfície rabo-quente, extensivamente utilizados em Brasil.

2.2 SILVICULTURA

Brasil se destaca no ramo da silvicultura, já que tem excelentes condições climáticas, como temperatura, luminosidade e umidade elevada, que se convertem para o país numa vantagem competitiva a nível mundial em florestas plantadas, especialmente do eucalipto.

De acordo com [4], em 2011, a produção brasileira de florestas plantadas concentra-se na produção de eucalipto e pinus, havendo reduzido sua participação de outras fontes de madeira. Para o ano de 2011, totalizaram-se 6.515.844 hectares de florestas plantadas no Brasil, sendo que o eucalipto respondeu por 74,8% e o pinus por 25,2%.

Apresenta-se na Figura 1 que a área de florestas de eucaliptos está em franca expansão no Brasil. Esta expansão na área plantada de eucalipto tem ocorrido por conta de uma série de fatores, entre os quais se destacam o rápido crescimento em ciclo de curta rotação, a alta intensidade de fotossíntese, a grande produtividade florestal com foco no melhoramento genético, o qual gera o incremento das taxas de crescimento, uma maior adaptabilidade às condições climáticas e de solo, o

aumento da qualidade da madeira, como a densidade, além de uma maior tolerância a pragas e doenças [5].

Figura 1. Histórico da área de plantios florestais no Brasil, 2005-2011. Anuário estatístico da ABRAF [4]

2.3 PRODUÇÃO DE GUSA

O Brasil se destaca como o maior produtor mundial de ferro gusa a partir de carvão vegetal. A competitividade do aço no Brasil depende, entre outros fatores, da produção em escala e a baixos custos de ferro-gusa. O processo siderúrgico pode ser classificado principalmente das seguintes formas; *Usinas integradas* que utilizam altos-fornos para a redução do minério de ferro, com o auxílio do coque de carvão mineral, produto final do processo das coquerias. Estas usinas englobam as etapas de redução, refino e laminação e as *Usinas semi-integradas* que são usualmente compostas apenas pelas fases de refino e laminação. Nestas usinas, obtém-se o aço por meio da fusão de metálicos, como a sucata, o ferro-gusa e o ferro-esponja e refinado em forno elétrico. Além da produção através de usinas integradas e semi-integradas, há outro modo de produção, com arranjo tipicamente brasileiro, a produção independente de ferro-gusa. Seu objetivo não é a obtenção do aço, mas simplesmente a produção de ferro-gusa em altos fornos a carvão vegetal, para suprir as aciarias elétricas e fundições de ferro fundido, e é parcialmente direcionado ao mercado externo [6,7].

Em grandes usinas integradas, utiliza-se o coque como combustível e redutor na produção. A alternativa de produção é por intermédio de fornos que utilizam o carvão vegetal como substituto funcional do carvão mineral (coque). As usinas integradas a carvão vegetal já tiveram maior importância, com a produção de 10% do ferro-gusa nacional em 1999. A produção de ferro-gusa a partir dos guseiros

independentes, que era aproximadamente de 20% entre 1994 e 1998, passou a ganhar espaço com o crescimento de suas exportações, e chegou ao nível de 29% da produção brasileira de ferro-gusa em 2006 segundo [6].

Para a obtenção do aço, o setor siderúrgico brasileiro necessita de grande quantidade de energia, sendo um dos segmentos industriais que mais consomem energia [MME/EPE, 2009], além de ser um dos principais emissores industriais de CO₂ do País [MCT, 2009]. Uma das possibilidades de mitigação das emissões de CO₂ na siderurgia brasileira é a ampliação da utilização, do carvão vegetal.

2.4 UTILIZAÇÃO DA BIOMASSA NA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA

As seguintes alternativas se apresentam para a utilização da biomassa cultivada na indústria siderúrgica.

- ✓ Utilização do carvão vegetal proveniente da floresta cultivada como termo-redutor em altos fornos.
- ✓ Utilização do carvão vegetal proveniente da biomassa cultivada, micro-pulverizado injetado nas ventaneiras dos altos fornos a coque.
- ✓ Utilização da biomassa cultivada como fonte de energia para a geração termolétrica.
- ✓ Utilização da biomassa cultivada como fonte de energia em substituição aos combustíveis fósseis em fornos industriais e em caldeiras para a geração de vapor

As propriedades do carvão vegetal estão intimamente ligadas aos parâmetros do processo de produção e da matéria-prima que lhe deu origem. Cada minério exige um redutor com certas propriedades, sendo o conhecimento dessas propriedades e seu controle de grande utilidade na fabricação e escolha de carvão vegetal a ser utilizado.

A variabilidade nas propriedades da madeira exerce um papel decisivo sobre a qualidade do carvão vegetal. Algumas características intrínsecas à madeira, como teor de lignina, densidade básica, dimensão das peças e umidade influenciam na qualidade do carvão.

2.5 PRODUÇÃO DE CARVÃO

O carvão vegetal se enquadra no tema do carvão de biomassa, já que contempla a possibilidade de produção como sólidos carbonosos a partir da desvolatilização em alta temperatura de quaisquer materiais de origem vegetal, tais como de gramíneas (capim elefante), de babaçu e de rejeitos agrícolas. A siderurgia a carvão vegetal representa apenas 1% da produção mundial de ferro-gusa e de 25% a 30% da produção brasileira. Embora existam usinas integradas a carvão vegetal no país, a maior parcela do ferro-gusa brasileiro, fabricado a partir de carvão vegetal, é proveniente dos guseiros independentes, que possuem mais de 160 mini altos-fornos [8].

A possibilidade de produção do ferro-gusa, e posteriormente do aço, a partir do uso do carvão vegetal como redutor é uma oportunidade única para a siderurgia brasileira. De fato, o conceito de carvão vegetal corresponde ao de uma mina de carvão renovável. Ademais, a produção de carvão vegetal gera coprodutos cuja recuperação poderia trazer vantagens econômicas para o processo de carbonização da madeira, reduzindo o custo de produção. Aliás, no Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL¹), o carvão vegetal apresenta vantagens competitivas, em particular no que concerne às menores emissões de CO₂ e à possibilidade de crédito de carbono.

¹Para FBDS (2007), O MDL incentiva o desenvolvimento sustentável em países em desenvolvimento, implantando-se projetos que permitem a redução da emissão de gases de efeito estufa. Entre esses projetos estão a substituição de combustíveis fósseis por energias renováveis, a captação de metano em aterros sanitários, o plantio de florestas e o reflorestamento de áreas degradadas. Os créditos de carbono gerados por projetos deste tipo podem ser comercializados no âmbito do Protocolo de Quioto

2.6 CARVÃO VEGETAL PARA A SIDERURGIA

Segundo Brito [9] o carvão deve ser inodoro, ser duro, apresentar ruído metálico ao ser quebrado, ter uma superfície de ruptura curva, lisa e sedosa, mostrar a estrutura da madeira, queimar sem desprender fumaça, fagulha ou cheiro, ter cor negra e brilhante.

Uma madeira de qualidade para carvão é o resultado da interação entre suas características físicas, químicas e morfológicas. A densidade da madeira é comumente utilizada como índice dessa qualidade [10]; esta é uma das mais práticas e conhecidas maneiras para definir que seja um carvão vegetal de qualidade. No entanto, tal definição é bastante simplista para a definição do conceito de qualidade do produto para emprego siderúrgico. Dadas as funções que o carvão vegetal exerce no alto forno de redução de minério, a sua qualidade exerce uma significativa influência na produtividade do forno.

Pode-se afirmar que a maior parte das exigências para a definição dessa qualidade está razoavelmente definida. A experiência de diferentes autores adquirida por várias décadas de uso desse produto, associada às comparações que podem ser efetuadas com o coque mineral permitem tal referência. Tais exigências estão definidas através do conhecimento de características físicas e químicas do carvão vegetal.

2.7 CARACTERIZAÇÃO DE EUCALIPTO

Embora o carvão vegetal possa ser produzido a partir de qualquer biomassa vegetal, a matéria-prima mais utilizada é a madeira pelo fato de que é um material lenhoso que propicia as características qualitativas necessárias do carvão, principalmente, por resultar produto com maior densidade e maior resistência mecânica. É importante fazer uma boa escolha da madeira, pois a qualidade do carvão vegetal pode sofrer variações, em função das diversas opções existentes de espécies florestais produtoras de madeira. Neste sentido, afirma-se [12] que o gênero *Eucalyptus*, mostra-se bastante favorável, pois permite a escolha de material adequado e homogêneo para produção de carvão vegetal, além de altamente produtivo. Mesmo assim, para Bacha e Barros [11], a preferência pelo eucalipto para a produção do carvão vegetal a ser utilizado na siderurgia se deu em função da sua maior densidade em comparação com a madeira de pinus. Os valores

médios de densidades das madeiras de eucalipto relacionados na literatura variam entre 0,61 g/cm³ (*Eucalyptus grandis*) e 0,81 g/cm³ (*Eucalyptus tereticornis*), enquanto o pínus (da espécie *pinus taeda*) tem densidade média bem inferior, da ordem de 0,46 g/cm³ [13].

De acordo com CGEE [8], entre as principais características que devem ser avaliadas para carvão vegetal são a densidade básica, resistência mecânica e o valor energético; entre os gêneros de eucaliptos mais destacados para esses fins encontra-se: camaldulensis, citriodora, grandis, Saligna , urophylla. Na Tabela 1, pode-se observar o valor destas características para estes tipos de gêneros

Tabela 1-Principais propriedades de diferentes espécies de eucaliptos. Adaptado de [12]

Parâmetro	Espécie de eucalipto				
	camaldulensis	citriodora	grandis	saligna	urophylla
Densidade Básica (g/cm ³)	0,687	0,73	0,479	0,548	0,564
Rendimento em carvão (%)	34,7	32,6	33,7	33,7	34,1
PCS _{madeira} ⁽¹⁾ (kcal/kg)	5,085	4,718	4,340	4,633	4,312
PCS _{carvão} ⁽²⁾ (kcal/kg)	7,977	8,088	6,626	6,972	7,439
Indicação feita pela Embrapa Florestas, baseado em árvores de 10,5 anos de idade, plantadas em espaçamentos de 3x2 m					
(1) Poder calorífico superior da madeira; (2) Poder calorífico superior do carvão					

O gênero Eucaliptos é nativo da Austrália e pertence à família Myrtaceae, existem ao redor de 800 espécies, dezenas delas estão perfeitamente aclimatadas nas regiões sul e sudeste do Brasil, com predominância de eucaliptus grandis, eucaliptus Saligna , eucaliptus citriodora, eucaliptos paniculata, eucaliptos tereticornis [14]. O eucalipto é do tipo angiosperma, os mais organizados vegetais, distinguem-se entre as Dicotiledôneas, usualmente designadas na literatura internacional como "hardwoods" e em português como folhosas. Produzem árvores com folhas de diferentes formatos, renovadas periodicamente. Na maioria das madeiras, como se pode observar na Figura 2, num corte transversal do tronco é possível notar seus elementos constituintes: Medula – É a parte central do caule, região inicial de crescimento de uma árvore, sua função é a de armazenar substâncias nutritivas para a planta, durante a fase inicial de crescimento. Alburno –

É constituído por células vivas que conduzem a seiva bruta em movimento ascendente, esta é a região da madeira que permite grande penetração dos líquidos. Cerne – é a camada mais interna do alburno que perdeu a atividade fisiológica; e a Casca – que é a proteção externa da árvore, formada por duas camadas; uma externa morta (ritidoma) de espessura variável com a idade e com a espécie, uma fina camada interna (floema) de tecido vivo e macio, que conduz o alimento sintetizado nas folhas para as partes em crescimento.

Figura 2 Elementos constituintes da madeira [14].

2.8 GERALIDADES SILVICULTURAIS

O eucalipto representa a maior fonte de madeira para produção de carvão vegetal para a siderurgia no Brasil, devido à sua rusticidade, à produtividade e às características da sua madeira, é uma das melhores opções para estes fins; o eucalipto é uma floresta de rápido crescimento, e por ser uma fonte renovável, apresenta vantagens ambientais em comparação ao uso do carvão mineral; ao passo que a produção de 1 tonelada (t) de aço pela rota que utiliza coque emite 1,883 tCO₂, 7 kg de SO₂ e fixa 1,274 t de O₂, enquanto que a rota a carvão vegetal absorve 1,11 tCO₂ e regenera 0,164 t de O₂. (CGEE).

Em função das altas pluviosidades e temperaturas, a produtividade média das plantações de eucalipto no Brasil chega a ser mais de dez vezes superior à de países com clima temperado. O eucalipto tem uma capacidade de acumulação de carbono de 10 t C/ha-ano; depois de seis anos, tempo em que geralmente ocorre o seu primeiro corte para produção de carvão vegetal, este valor comparado com uma árvore nativa é maior em cerca de 26% [8]. O maior tempo envolvido no ciclo de

exploração florestal e maior eficiência na conversão de água em biomassa fazem com que os impactos do eucalipto sejam menores que aqueles observados em outras culturas de ciclo anual.

A otimização da produtividade da cultura de eucalipto tem sido um fator determinante para a garantia de suprimento crescente de carvão vegetal para a cadeia produtiva siderúrgica. Este incremento de produtividade se deve ao uso de clones com material genético mais adequado às condições edafoclimáticas² locais.

De acordo com a finalidade que terá a madeira, da-se relevância aos diferentes defeitos e características físicas que podem ser analisadas na madeira; em termos gerais descreve-se como é o comportamento do eucalipto sob alguns destes:

Anisotropia e Contração: Em geral, a contração da madeira de eucalipto varia da medula até a região mais periférica do tronco (lenho adulto), sendo que o lenho adulto apresenta maior contração volumétrica e massa específica mais alta que o lenho juvenil. Desta forma, o lenho juvenil apresenta-se menos permeável, estando, portanto mais sujeito a defeitos durante o processo de secagem. A madeira de eucalipto apresenta alto coeficiente de contração volumétrica (18%) e baixa anisotropia de contração (1,7).

Colapso: Caracteriza-se por ondulações nas superfícies da peça de madeira, que pode apresentar-se bastante distorcida. O colapso é basicamente ocasionado por forças geradas durante a movimentação da água capilar, as quais deformam as células. O colapso aparece quando a tensão desenvolvida durante a saída da água capilar supera a resistência da madeira à compressão. A madeira de eucalipto é altamente propensa ao surgimento de colapso, sendo, inclusive, considerado um dos principais defeitos de sua secagem em baixas temperaturas. Na madeira de eucalipto o colapso pode surgir na parte externa da peça e na porção interna.

Tensão de Crescimento: Quando a árvore é cortada ocorre o rompimento de equilíbrio natural dentro do tronco e as tensões de crescimento são liberadas, sendo manifestadas imediatamente.

²Condições edafoclimáticas - condições de solo e clima

Após a derrubada da árvore observam-se rachaduras radiais nos topos das toras. Uma das principais características da madeira de eucalipto é a presença das tensões de crescimento, ocorrendo com maior frequência em lenho juvenil quando comparado ao lenho adulto.

Rachadura: As rachaduras aparecem como consequência da diferença de retração nas direções radial e tangencial da madeira e de diferenças de umidade entre regiões contíguas de uma peça, durante o processo de secagem. Essas diferenças levam ao aparecimento de tensões que, tornando-se superiores à resistência dos tecidos lenhosos, provocam a ruptura da madeira. Na secagem as rachaduras superficiais podem aparecer quando as condições são muito severas, isto é, baixas umidades relativas provocando a rápida secagem das camadas superficiais até valores inferiores ao ponto de saturação das fibras (PSF³), enquanto as camadas internas estão ainda com mais de 30% de umidade. Sua ocorrência na madeira de eucalipto está associada às tensões de crescimento ou ao processo de secagem (ar livre ou em estufa).

Empenamento: é qualquer distorção da peça de madeira em relação aos planos originais de suas superfícies. Assim, levando-se em conta os planos em relação aos quais houve alteração, os empenos podem ser encanoados, longitudinais e torcidos. Esse tipo de empeno aparece em consequência da diferença de estabilidade entre as direções radial e tangencial, que provoca a maior movimentação de uma das faces da peça em relação à outra.

Dentre os vários tipos de empenamentos, o arqueamento e o encurvamento são os mais observados em peças de madeira de eucalipto.

Encruamento: é causado basicamente por secagem muito rápida ou desuniforme. Uma secagem rápida da madeira, com umidade inicial superior ao PSF, faz com que as suas camadas externas atinjam rapidamente baixos valores de umidade.

³ É o ponto no qual toda a água líquida (livre) da madeira foi removida, restando apenas a água de adesão e de constituição

Em consequência essas camadas ficam sob o efeito de esforços de tração, enquanto a parte central, estando acima do PSF, não se retrai e fica sob compressão.

Continuando a secagem nas mesmas condições a parte central passa a uma umidade menor ao PSF e começa a retrair-se. Entretanto, essa retração não é acompanhada pelas camadas externas, ocasionando a sua compressão.

Dureza: Em correlação com sua densidade, os eucaliptos mais pesados classificam-se como duros (*E. tereticornis*), intermediários e semiduros (*E. viminalis*, *E. globulus*) e mais leves como brando (*E. grandis*); isto faz que possam se adaptar a distintos usos segundo o requerimento de dureza (por exemplo, os duros e semiduros são preferidos para fazer carvoejamento).

Numero Kappa: é o termo usado para definir o grau de deslignificação no processo de fabricação de celulose, a qual exerce influência sobre rendimento do processo e propriedades da polpa celulósica. As características do eucalipto como teor de lignina, teor de extrativos, densidade básica e a espessura dos cavacos, influenciam diretamente neste parâmetro da polpa.

2.9 EUCALYPTUS SALIGNA

Estudos realizados no Laboratório da Madeira da *Embrapa Florestas* [15] apresentam as principais características das centenas de tipos de eucaliptos que se encontram no Brasil; para melhor entendimento, tem-se organizado, na Tabela 1, a informação referente ao *EUCALYPTUS Saligna*, em cinco grupos de amostras de 5 árvores cada.

Na análise destes dados não é possível encontrar uma relação matemática entre as características silviculturais e tecnológicas assim como não se encontra relação com os resultados das análises imediatas do carvão. Mas é possível destacar que, em média, o *EUCALYPTUS Saligna* tem uma densidade básica média de 0,5134 (g/cm^3), embora este valor não esteja na faixa dada por IWAKIRI [13], continua sendo um valor acima da densidade de outras florestas nativas; a porcentagem de

lignina média é de 26,24% e pode ser relacionado com o teor de carbono fixo médio que é de 81,12%.

Tabela 2-Principais propriedades de *EUCALYPTUS Saligna*, com diferentes idades. Adaptado de [15].

Procedência:	Barrengary Mountain- NS Wales, Austrália (34º 40' S; 150º 30' E; 610m)	Barrengary Mountain - NS Wales, Austrália (34º 40' S; 150º 30' E; 610m)	N.Batemans Bay-New South Wales, Austrália (35º 40' S; 0º 15' E; 30m)	Beaumont - New South Wales, Austrália (34º 47' S; 150º 34' E; 300m)	Kenilworth – Queensland, Austrália (26º 40' S; 152º 33' E; 532 m)
Local de plantio:	Capão Bonito – SP (23º 55' S; 48º 32' W; 647m)	Pelotas– RS (31º 46' S; 52º 20' W; 7 m)	Capão Bonito – SP (23º 55' S; 48º 32' W; 647m)	Pelotas–RS (31º 46' S; 52º 20' W; 7 m)	Uberaba– MG (19º 45' S; 47º 55' W; 820m)
Características silviculturais					
Espaçamento de plantio: (m)	2,0 x 2,0	2,0 x 2,0	2,0 x 2,0	2,0 x 2,0	3,0 x 2,0
Idade do povoamento:	8 anos	9 anos	8 anos	9 anos	10,5 anos
Altura total (m):	24,4±0,6	23,6±1,6	25,3±0,6	25,4±1,1	20,6±0,9
Diâmetro a 1,30m do solo (DAP, em cm):	18,8±0,7	19,2±1,4	18,7±0,9	21,2±1,0	19,8±1,8
Volume comercial com casca (m³):	0,309±0,031	0,344±0,071	0,336±0,044	0,475±0,055	0,251±0,068
Porcentagem de casca:	16,5±0,7	20,9±3,2	17,5±0,7	16,2±0,8	17,7±1,5
Características Tecnológicas					
Densidade básica média da árvore (g/cm³):	0,529±0,016	0,515±0,010	0,534±0,011	0,441±0,011	0,548±0,012

Procedência:	Barrengary Mountain- NS Wales, Austrália (34º 40' S; 150º 30' E; 610m)	Barrengary Mountain - NS Wales, Austrália (34º 40' S; 150º 30' E; 610m)	N.Batemans Bay-New South Wales, Austrália (35º 40' S; 0º 15' E; 30m)	Beaumont - New South Wales, Austrália (34º 47' S; 150º 34' E; 300m)	Kenilworth – Queensland, Austrália (26º 40' S; 152º 33' E; 532 m)
Densidade básica a 1,30m do solo (g/cm3):	0,527± 0,015	0,512± 0,010	0,534± 0,023	0,423± 0,012	0,567± 0,011
Densidade básica média da casca (g/cm³):	0,328± 0,009	0,254± 0,014	0,324± 0,014	0,270± 0,005	
Teor de lignina (%):	24,5±0,7	27,1±1,1	25,4±0,7	27,9±0,7	26,3%
Rendimentos da destilação seca da madeira					
Rendimento em carvão (%):	31,2±1,6	33,2±0,7	31,3±1,2	35,7±0,8	33,7%
Rendimento em licor pirolenhoso (%):	43,7±2,6	45,7±0,8	43,7±2,2	43,6±0,7	44,1%
Rendimento em gases não condensáveis (%):	25,1±2,1	21,1±0,4	25,0±1,6	20,7±0,3	22,2%
Análise imediata do carvão					
Teor de carbono fixo (%):	81,6±2,8	79,2±1,7	83,4±1,7	76,6±1,5	84,8%
Teor de voláteis (%):	17,5±2,8	19,8±1,8	15,7±1,7	22,4±1,5	14,7%
Teor de cinzas (%):	0,9±0,07	1,0±0,11	0,9±0,09	1,0±0,07	0,5%

2.10 DENSIDADE BÁSICA DA MADEIRA

Quando se pretende avaliar a qualidade da madeira, a densidade é uma das principais características a serem consideradas, uma vez que está relacionada com alguns aspectos tecnológicos e econômicos muito importantes. Citam-se, como exemplos, a contração e o inchamento, a resistência mecânica das peças, o rendimento e a qualidade da polpa celulósica, a produção e a qualidade do carvão vegetal e os custos operacionais ligados ao transporte e armazenamento. Madeira mais leve possui aproximadamente o mesmo poder calorífico por unidade de peso, mas possui menor poder calorífico por unidade de volume.

Em um estudo realizado pela *Embrapa* [15], comenta-se que o uso de madeiras de maiores densidades, para fins energéticos, apresenta as seguintes vantagens: a) menor área de estocagem e manuseio da madeira; b) maior rendimento energético no transporte; c) maior rendimento das caldeiras para queima direta da madeira; e) maior rendimento dos gaseificadores da madeira para produção de gasogênio ou gás de síntese do metanol; f) maior rendimento dos reatores para hidrólise ácida.

A densidade básica da madeira constitui-se numa das mais importantes características para identificar espécies produtoras de carvão de boa qualidade, pois ela está correlacionada positivamente com a densidade aparente do carvão vegetal e esta com a resistência mecânica do mesmo carvão [17]. 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 de ter maior capacidade calorífica por unidade de volume. Também é interessante uma maior densidade de carvão vegetal, pois permite o melhor aproveitamento do espaço utilizado para seu armazenamento. Na siderurgia, também, haverá vantagem no uso de madeira mais densa, pois o volume requerido pelo termorreduzidor será menor.

A densidade básica pode ser definida como o peso seco da madeira dividido pelo volume úmido da mesma madeira [18]. A densidade básica de qualquer tipo de espécie de árvore aumenta quanto mais idade a árvore tem, porém, esse aumento não é tão significativo [19]. A Tabela 3 a seguir mostra uma relação linear entre densidades básicas de algumas espécies de eucalipto e as densidades aparentes de seus respectivos carvões. O Eucalipto *maculata* é o que apresenta maior densidade básica, seguido pelo Eucaliptus propinqua; o *EUCALYPTUS Saligna*

ocupa o quarto lugar nesta lista; mas comercialmente é um tipo de árvore que tem características técnicas tanto para a produção de carvão vegetal como para celulose de papel. É evidente então, a importância de selecionar uma madeira com maior densidade básica.

Tabela 3-Relação entre densidades básicas da madeira e densidades aparentes de seus respectivos carvões [17].

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

Baseando-se na relação entre a densidade básica e o máximo teor de umidade da madeira, Keyl Werth⁴ (Apud [20]) desenvolveu um método de determinação da densidade básica que posteriormente foi empregado com sucesso por diversos autores [18,21]. Usando-se este método são necessárias somente duas pesagens, uma com a amostra completamente saturada de água e outra com a amostra seca em estufa a 105±3°C até peso constante.

⁴KEYWERTH, R. A Contribution to Qualitative Growth Analysis. Holz Roh-u Werkstoff. Vol. 12(3): 77-83, 1954

Numa comparação entre vários métodos de determinação de densidade básica, concluiu-se [18] que o Método do Máximo Teor de Umidade era o que menor desvio dava em relação ao da imersão em água, além de ser o mais rápido e de mais fácil execução.

As únicas possibilidades de erro, seriam assumir a densidade da «substância madeira» como constante (1,53 g/cm³) quando a mesma varia entre 1,50 e 1,55 g/cm³, e a dificuldade de conseguir completa saturação da amostra com água em certos casos. Afirma-se que há possibilidade de se atingir a saturação máxima trabalhando-se com amostras de volume entre 200 e 1.000 milímetros cúbicos [20]. Smith [25] destaca que, do ponto de vista prático, o Método de Máximo Teor de Umidade é inteiramente satisfatório quando o volume das amostras varia de 100 a 1.600 milímetros cúbicos.

Admitindo-se que a densidade média da «substância madeira» é 1,53 g/cm³, pode-se utilizar para o cálculo da densidade básica a equação (1):

Equação 1. Densidade básica pelo Método do Máximo Teor de Umidade

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

Onde:

D_b= Densidade Básica (g/cm³); *M_{sat}*= Massa saturada (g); *M_{seca}*= Massa a 0% de umidade (g).

2.11 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA

A madeira é um material extremamente complexo, poroso e com características diferentes nos seus três sentidos de crescimento. Segundo Klock et. al. [26], a madeira é formada através das reações da fotossíntese onde a água e os sais minerais que estão no solo ascendem pelo tronco no xilema ativo (responsável pela translocação da seiva bruta) que ao chegar as folhas (estruturas clorofiladas), possibilita a ocorrência da fotossíntese na presença da luz solar, utilizando o CO₂ que está presente na atmosfera, produzindo glucose (C₆H₁₂O₆) e liberando oxigênio.

A equação simplificada que rege este fenômeno é: 6CO₂ + 6H₂O ⇒ C₆H₁₂O₆ + 6O₂. A glucose, glicose ou dextrose é o monômero básico a partir do qual são originados todos os polímeros que formam a madeira; é transportada das folhas das árvores no sentido descendente pelas células do floema (responsável pela condução de seiva elaborada).

Os principais elementos e as suas porcentagens existentes na madeira são: (49%-50%) Carbono (C), (6%) Hidrogênio (H), (44%-45%) Oxigênio (O) e (0,1%-1%) Nitrogênio (N). Encontram-se também pequenas quantidades de Cálcio (Ca), Potássio (K), Magnésio (Mg) e outros, constituindo as substâncias minerais existentes na madeira [26].

Do ponto de vista da análise dos componentes da madeira, uma distinção precisa ser feita entre os principais componentes macromoleculares constituintes da parede celular: Celulose, Polioses (hemiceluloses), e Lignina.

A Celulose é um polissacarídeo que se apresenta como um polímero de cadeia linear com comprimento suficiente para ser insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e álcalis diluídos, à temperatura ambiente. Consiste única e exclusivamente de unidades de β - D - anidroglucopiranoose, que se ligam entre si através dos carbonos, possuindo uma estrutura organizada e parcialmente cristalina [26,27]. Na Figura 3 observa-se a estrutura da molécula de celulose, onde as moléculas de glucose se juntam por meio de ligações dando origem a cadeias compridas, equivalente a uma fórmula empírica de $C_6H_{10}O_5$ e um peso molecular de 162.

Figura 3: Estrutura molecular da celulose [27]

No que se refere à hemicelulose, são polímeros em cuja composição podem aparecer, condensados em proporções variadas, as seguintes unidades de açúcar: xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácido glucourônico e ácido metilglucourônico. Estas macromoléculas são polímeros amorfos, constituídos de uma cadeia central à qual se somam cadeias laterais. Além de atuarem como uma "matriz" onde estão imersas as cadeias de celulose, as hemiceluloses são os componentes mais higroscópicos das paredes celulares, conforme [26]. A associação de um grupo de cadeias de celulose "envolvidas" por moléculas de hemicelulose pode ser chamada de microfibrila (ver Figura 4).

Figura 4 Representação do grupo de cadeias de celulose "envolvidas" por moléculas de hemicelulose pode ser chamada de microfibrila [14].

A lignina, segundo Eaton e Hale⁵ (Apud Arlindo [14]), é definida como um polímero amorfo hidrófobo de estrutura tridimensional complexa, de elevado peso molecular, que trabalha como material incrustante em torno das microfibrilas, conferindo rigidez às paredes celulares dos elementos anatômicos, tornando-as resistentes a solicitações mecânicas.

A Tabela 4 apresenta a composição química de alguns tipos de madeiras de eucalipto, feita por Barrichelo e Brito [12]. Pode-se observar como uma mesma espécie de eucalipto (Saligna) tem diferentes teores dos componentes macromoleculares; para todas as espécies analisadas encontra-se que a celulose compõe a maior parte da madeira seguida pela hemicelulose.

Tabela 4 Composição química de alguns tipos de madeiras de eucalipto, tomado [12]

Espécie de Eucalipto	Teor [%]				
	Idade	Lignina	Celulosa	Pentosanais	Extrativos
saligna	8	18,7	61,5	18,8	6,3
saligna	8	24,5	49,5	16,2	4,4
paniculata	6	17,8	63,0	25,0	5,2
citriodora	7	15,3	61,4	23,5	7,0
grandis	7	26,2	55,0	17,3	5,0

⁵ EATON, R and HALE, M. 1993. *Wood Decay, Pest and Protection*. Chapman & Hall, London. 546 p.
8. EDLUND, M. 1998.

O conteúdo de lignina é muito importante para o resultado final depois da carbonização. Segundo [12] fizeram-se testes para encontrar relação entre a densidade básica e o teor de lignina, mas não foi observada a existência de correlação entre estas variáveis como se observa na Tabela 5. Neste mesmo estudo, os autores afirmam que na escolha de madeiras para obtenção de carvão com melhores propriedades químicas (maiores teores em carbono fixo e menores teores em substâncias voláteis e cinzas), devem-se procurar aquelas que possuam altos teores de lignina. Com relação ao aumento do rendimento volumétrico em carvão, as madeiras devem possuir além de um mais alto teor de lignina, uma mais alta densidade básica para aumentar a quantidade de matéria seca colocada no forno de carbonização.

Tabela 5 Dados comparativos entre a densidade básica de alguns tipos de eucaliptos e o teor de lignina [12].

Espécie de Eucalipto	Densidade básica da madeira (g/cm ³)	Teor de lignina (%)	Rendimento em carvão* (%)	Teor de carbono fixo (%)	Teor de voláteis (%)	Teor de cinzas (%)
camaudulensis	0,56	28,1	30,7	76,0	23,9	0,2
grandis	0,63	26,7	31,3	77,0	22,5	0,4
saligna	0,66	26,5	29,3	74,3	25,2	0,5
tereticornis	0,68	27,3	28,7	76,4	23,1	0,5
urophylla (Rio Claro)	0,75	29,8	30,7	77,8	22,0	0,3
paniculata	0,77	21,3	26,5	74,0	25,5	0,6
propinqua	0,75	31,2	30,8	78,2	21,6	0,3
citriodora	0,71	21,1	25,9	73,5	25,4	1,0
robusta	0,62	26,5	27,8	74,0	25,6	0,5
urophylla (Timor)	0,51	23,6	26,2	75,0	24,3	0,7

A madeira contém outras substâncias poliméricas secundárias em pequenas quantidades, como amidos e substâncias pécnicas. Proteínas somam pelo menos 1% das células parenquimáticas da madeira, mas são principalmente encontradas nas partes não lenhosas do tronco, como o câmbio e casca interna. Mesmo assim, contem substâncias de baixo peso molecular que junto com os componentes da parede celular são chamadas de materiais acidentais. Estes materiais são responsáveis muitas vezes por certas propriedades da madeira como: cheiro, gosto, cor, etc.

De acordo com a literatura [26], embora estas substâncias poliméricas secundárias contribuam somente com uma pequena porcentagem da massa da madeira, podem apresentar uma grande influência nas propriedades e na qualidade de processamento das madeiras. Uma classificação simples pode ser feita dividindo-se estas substâncias em material orgânico e inorgânico. O material orgânico é comumente chamado de extrativos, e a parte inorgânica é resumidamente obtida como cinzas.

No contexto da composição química da madeira, o estudo feito por Brito e Barrichelo [12] pode ser utilizado como exemplo para verificar a relação entre as componentes químicas da madeira e as características do carvão obtido; eles conseguiram observar que houve uma correlação positiva entre o rendimento gravimétrico e o teor de carbono fixo; foi observado com os teores de voláteis e cinzas que apresentaram correlações negativas com o rendimento. Com relação à densidade básica observaram que a mesma não apresentou correlação alguma com o rendimento gravimétrico, carbono fixo, voláteis e cinzas. Também encontraram correlações positivas entre o teor de lignina e rendimento e com teor de carbono fixo e, conseqüentemente, negativo com teores de voláteis e com teores de cinzas.

2.12 UMIDADE

A madeira contém uma importante quantidade de água, variando seu teor de umidade de acordo com a época do ano, a região de origem, o tipo da árvore; as madeiras moles são mais porosas, pelo que contem maior quantidade de água que as duras. O alburno, por estar conformado por células cuja função principal é a condução de água, apresenta maior conteúdo de umidade que no cerne. Isso indica

que a porcentagem de água contida nos espaços e nas paredes celulares da madeira é muito variável na árvore viva.

Quando se lê um valor para a umidade de um sólido, deve-se ficar alerta se o número se refere à base seca ou úmida. A negligência deste fato pode levar a se receber uma matéria prima com mais água do que se supõe. Define-se umidade de um sólido na base seca (U_{bs}) como o quociente entre a massa de água livre e de adesão (M_a) e a massa da madeira isenta desta umidade (M_d):

$$U_{bs} = \frac{M_a}{M_d} \quad (2)$$

U_{bs} pode ser expresso por exemplo em kg de água por kg de madeira seca.

Define-se [31] umidade de um sólido na base úmida (U_{bu}) como o quociente entre a massa de umidade (M_a) e a massa da madeira úmida ($M_d + M_a$):

$$U_{bu} = \frac{M_a}{M_a + M_d} \quad (3)$$

U_{bu} pode ser expresso por exemplo em kg de água por kg de madeira úmida.

A transformação da umidade de uma base para outra pode ser obtida pelas seguintes expressões:

$$U_{bu} = \frac{U_{bs}}{1 + U_{bs}} \quad (4)$$

$$U_{bs} = \frac{U_{bu}}{1 + U_{bu}} \quad (5)$$

Onde:

U_{bu} = umidade de um sólido na base úmida

U_{bs} = umidade de um sólido na base seca;

A compreensão do conceito de umidade inclui o conhecimento dos tipos de água que compõe a madeira, o movimento da água dentro da madeira, assim como os conceitos de Ponto de Saturação de Fibras (PSF), pressão de saturação, umidade relativa do ar e o Teor de Umidade de Equilíbrio (TUE).

A água na madeira pode estar presente preenchendo os espaços vazios dentro das células ou entre elas (água livre ou água de capilaridade), pode estar aderida à parede das células (água de adesão) ou pode estar compondo a estrutura química do próprio tecido (água de constituição). Esta última pode ser eliminada através da carbonização ou a combustão do material.

2.12.1 Análise da condição de equilíbrio da madeira úmida com o ar

Uma madeira com certa umidade (U_{bs}), colocada em recipiente, que contém ar a uma temperatura (T), pressão (P) e umidade relativa W_r ; a experiência mostra que, mantendo-se constantes as condições do ar, o sistema evolui ao longo do tempo para uma condição de equilíbrio térmico com a madeira apresentando uma umidade (U_e), (maior ou menor do que a U_{bs} inicial), denominada Umidade de Equilíbrio da madeira ou Teor de Umidade de Equilíbrio (TUE) para aquelas condições.

A umidade de equilíbrio é a umidade limite a que um sólido pode ser seco para uma determinada condição de temperatura e umidade do ar. Mantida a temperatura do sistema e variando-se a umidade relativa do ar obter-se-ão valores diferentes para a umidade de equilíbrio. O conjunto dos pontos de umidades de equilíbrio em diferentes umidades relativas do ar é denominado isoterma de equilíbrio. A Figura 5 representa uma isoterma de equilíbrio; nela pode-se entender alguns dos conceitos fundamentais, na secagem.

Figura 5 Exemplo de isoterma de equilíbrio [31].

As isotermas de equilíbrio variam pouco de uma temperatura para outra. A Figura 5 revela que existe um valor de umidade de equilíbrio para o sólido em contato com ar saturado. No caso de madeiras, têxteis e outros materiais celulares esta umidade é denominada de Ponto de Saturação de Fibra.

Termodinamicamente a umidade de equilíbrio ocorre quando a pressão interna de vapor de água na parede celular for igual à pressão externa de vapor de água. Ela varia de espécie para espécie. A umidade de equilíbrio é obtida em função da umidade relativa e da temperatura. Esta umidade de equilíbrio é fundamental para a condução da secagem artificial, que é afetada pela umidade relativa do ambiente, pelas temperaturas e influência da espécie, do teor de extrativos, da porcentagem de cerne e alburno de uma mesma espécie.

Em secagem natural a madeira irá secar até ficar na numa umidade de equilíbrio com o ambiente, nunca abaixo da mesma. Em uma região seca e quente a madeira apresentará uma umidade de equilíbrio menor que o encontrado em uma região fria e úmida.

2.12.2 Movimento da água dentro da madeira

Afirma-se [30] que, acima do ponto de umidade de equilíbrio, o movimento de umidade do interior para a superfície é causado por forças capilares, e segue as leis de *Poiseuille*⁶. Em um capilar cheio com determinado líquido, o movimento de água é produzido pelas diferenças de tensão existentes, devido as forças existentes na superfície do menisco dentro do capilar. Assim mesmo, o movimento capilar é favorecido pelo aumento da temperatura, pela existência de bolhas de ar no interior das células e pelo aumento do diâmetro das pontuações.

⁶As leis de *Poiseuille* tratam do fluxo de um líquido, com certa viscosidade, no interior de um tubo cilíndrico. Nestas leis relaciona-se o caudal Q de um tubo cilíndrico transportando um líquido viscoso com o raio R , comprimento l , pressão P e coeficiente de viscosidade η :

A Figura 6 foi utilizada para ilustrar hipoteticamente o movimento da água livre contida nos lúmens celulares durante a secagem da madeira. No estágio 1, os lúmens das células estão inicialmente cheios de água livre, exceto em dois casos que apresentam bolhas de ar de diferentes tamanhos. A secagem ocorre desde a superfície de evaporação que está exposta ao ar. Para este caso o raio capilar é relativamente grande e a tensão capilar pequena. No estágio 2, a água dos lúmens que estão mais perto da superfície evaporou, baixando a superfície de evaporação ao nível das pontuações das células. Diminui em consequência o raio capilar. No estágio 3, o raio capilar é reduzido ao mesmo tamanho que a bolha maior, então a tensão capilar atua sob a interface ar líquido que está ao redor da bolha, permitindo a expansão da bolha de ar. A expansão da bolha empurra a água desde o interior até a superfície de evaporação.

No estágio 4, a água contida no lúmen com a expansão da bolha tem sido removida completamente. Observa-se que a célula mais interna secou primeiro porque está com menor quantidade de água que as células mais perto da superfície. Estas últimas podem em ocasiões ficar com umidade, devido à expansão das bolhas dos lúmens interiores.

No estágio 5 o raio capilar pode continuar reduzindo-se, ao entrar a superfície de evaporação através da pontuação. Quando alcança o tamanho da bolha menor, a tensão capilar atuará sob a bolha permitindo, como antes, a expansão desta e em consequência se empurrará a água da célula até a superfície de evaporação. No estágio 6, a expansão da bolha permitiu evacuar toda a água contida no lúmen da célula. Quando se está no estágio 7, a superfície de evaporação continua entrando, esta vez a um lúmen de uma célula interior com maior raio do capilar. Finalmente no estágio 8, a evaporação continua e a superfície de evaporação chega até as pontuações, onde o raio do capilar diminui. Pela ausência de bolhas de ar, que absorvem parte da tensão capilar em sua expansão, a tensão capilar tende a ser de maior magnitude. Esta tensão atua principalmente sob as paredes celulares, com um efeito de sucção perpendicular as fibras. Muitas espécies são capazes de suportar esta tensão capilar máxima, mas algumas vezes pode gerar colapso.

Abaixo do ponto de umidade de equilíbrio o movimento da umidade através da madeira é considerado um fenômeno de difusão. A água de impregnação move-se

através das paredes celulares por um gradiente de umidade, evapora e atravessa as cavidades celulares por um gradiente de pressão de vapor, torna a condensar para atravessar as paredes celular, e assim sucessivamente até atingir a superfície da madeira. A umidade pode deslocar-se praticamente em qualquer direção, tanto lateral quanto longitudinalmente. Entretanto a sua difusão no sentido longitudinal é de 10 a 15 vezes mais rápida que no sentido transversal, assim como a difusão no sentido radial é mais rápida que no sentido tangencial [29].

Figura 6. Representação do movimento da água livre [33].

Segundo Klitzke J. [30], a translocação radial da água na árvore é feita pelas pontuações, as quais são localizadas na parede secundária entre as células adjacentes. Duas pontuações ligadas entre células vizinhas formam um par de pontuações. O transporte de água pelas células adjacentes ocorre pelos lúmens através das membranas das pontuações as quais consistem de parede primária e de lamela média. As diferentes formas das pontuações são características distintivas na identificação microscópica de madeira e fibras.

Siau [28] afirma que nas madeiras de latifoliadas existe uma permeabilidade transversal dual: a) através das aberturas das membranas das pontuações e b) através da parede da fibra. Na madeira de alta permeabilidade, os passos através

das pontuações predominarão, enquanto que em madeiras de baixa permeabilidade ambas são importantes.

Para explicar o movimento da umidade em meios porosos como é a madeira, tem-se uma divisão em “*mecanismos de movimento da umidade*” e descreve-os:

Difusão Líquida: devido aos gradientes de concentração da umidade;

Difusão de vapor: devido aos gradientes de pressão parcial de vapor;

Movimento do líquido: devido a forças capilares,

Fluxo do líquido ou vapor: devido a diferenças na pressão que existe no interior dos poros e no meio secante;

Efusão (Fluxo Knudsen): se apresenta quando o caminho livre das moléculas é da ordem do diâmetro dos poros;

Movimento do líquido: devido á forças gravimétricas;

Difusão superficial.

Assim mesmo, considera-se que o fluxo capilar é predominante durante o período de secagem a velocidade constante, em quanto que os mecanismos de condensação-evaporação e fluxo de vapor correspondem ao período de secagem a velocidade decrescente.

Uma das principais conclusões é que a madeira é um material higroscópico que mantém relações dinâmicas com a água do meio ambiente, podendo ceder ou adquirir água ao meio. Para compreender o movimento da água dentro da madeira de uma forma simplificada pode-se considerar que a água se desloca das regiões de alto para as de baixo teor de umidade. Basicamente; a secagem da madeira consiste na remoção da umidade do centro até sua superfície.

2.12.3 Tipos de água na madeira

Água Livre (Capilar):

É a água que se encontra ocupando as cavidades celulares ou lúmen dos elementos vasculares, resultando numa condição de “verde” para a madeira. A quantidade de água livre que contem uma madeira esta limitada por seu volume poroso. Ao iniciar a secagem, a água livre vai saindo facilmente pela evaporação, já que é mantida na madeira através de forças capilares muito fracas, até o momento em que não se contém mais este tipo de água. Neste ponto a madeira estará no

que se denomina “*Ponto De Saturação Das Fibras*” (PSF) que é o ponto no qual toda a água líquida (livre) da madeira foi removida, restando apenas a água de adesão e de constituição; normalmente corresponde a um conteúdo de umidade entre 28 e 32% em base seca[32]. (ver Figura 7)

Figura 7 Representação esquemática da água livre na madeira [14].

Água de Impregnação (Higroscópica) ou água de adesão:

Uma água se torna higroscópica ou de impregnação por diferentes motivos dependendo do material: ficar retida em pequenos capilares sujeitos a fortes efeitos de tensão superficial; pertencer a uma parede fibrosa, etc. É água que se encontra nas paredes celulares, esta água está constituída por hidrogênios fixados principalmente por grupos hidroxilas da celulose, das polioses e em menores quantidades na lignina formando pontes de hidrogênio. Durante a secagem da madeira, quando esta perdeu sua água livre por evaporação e continua secando-se, a perda de umidade ocorre com maior lentidão até chegar a um estado de equilíbrio higroscópico com a umidade relativa da atmosfera circundante [34].

A água higroscópica move-se por difusão através das paredes celulares como indica-se na Figura 8, em conseqüência de forças originadas pelo gradiente de umidade. A contribuição do vapor d’água, para a quantidade total de água movimentada, pode ser desprezada nas condições normais de secagem. A rapidez ou facilidade de secagem (coeficiente de difusão da água higroscópica) varia diretamente com a temperatura e a umidade, inversamente com a densidade e depende da direção estrutural da madeira.

Figura 8 Representação esquemática da água higroscópica na madeira [14].

✓ Água de constituição ou água combinada:

É aquela que se encontra como componente das substâncias orgânicas principalmente na forma de radicais hidroxilas. Pode ser constituinte de uma solução celular ou compor uma solução homogênea através de toda a madeira (Figura 9).

Figura 9. Representação esquemática da água de constituição ou água combinada, Fragmento de uma hemicelulose [14].

Gradiente de umidade (GU):

Somente em madeira recém-cortada se encontra uma distribuição mais ou menos uniforme do conteúdo de umidade através da seção transversal de uma peça. Assim que comece a secagem, seja natural ou artificial, a distribuição do conteúdo de umidade no interior da peça se modifica. Ao colocar-se uma peça de madeira úmida em contato com um ambiente seco inicia-se a evaporação da água presente

nas capas superficiais, enquanto que as capas internas permanecem ainda úmidas. A diferença entre o teor de umidade do centro da peça e da superfície denomina-se gradiente de umidade (GU), significando que quanto maior a diferença entre o teor de umidade da superfície e do centro mais elevado o GU. Quanto maior a diferença entre o teor de umidade da superfície do centro, mais rapidamente secará a madeira e inversamente, se o gradiente for baixo, o tempo da secagem aumentará causando um aumento nos custos de secagem.

✓ Sorção de umidade:

Quando a madeira é exposta a mudanças na umidade relativa, pode ganhar ou perder umidade até ficar numa condição estável no teor de umidade (TUE). À temperatura constante, a relação entre pressão de vapor relativa ou umidade relativa e o teor de umidade na madeira caracteriza-se pelas chamadas isotermas de sorção (Figura 10). De acordo com Stamm 1964, citado por Barbosa 2000, a sorção da umidade refere-se ao processo combinado de adsorção e desorção de vapor de água por materiais higroscópicos, quer dizer, materiais que apresentam afinidade pela água ou outras sustancias polares.

A capacidade higroscópica da madeira está determinada pelo número de lugares de sorção acessíveis, principalmente nas regiões amorfas e em menor grau sobre a superfície de regiões cristalinas, e além disso pelo número de moléculas da água que podem manter em cada lugar. [28].

Figura 10 Curva Ilustrativa de Adsorção e Desorção de água para secagem a temperatura constante

A umidade relativa e a temperatura são os fatores principais que determinam o TUE da madeira; outros fatores são as condições de secagem, a densidade, o teor de

extrativos [28]. No gráfico observa-se que a isoterma de desorção da madeira que não foi previamente seca é maior que a isoterma obtida em adsorção; a diferença é denominada por Barbosa [34] como o efeito da histerese originado pela rehidratação incompleta dos lugares de desorção em adsorção e os esforços de compressão durante o inchamento da madeira.

O processo de sorção na madeira envolve mudanças na energia e no estado físico da água, para isso precisa-se entender que o conceito de calor diferencial de sorção, EI (cal/g água), definido como a energia adicional além do calor de vaporização da água líquida (Eo) que se deve aplicar para evaporar um grama de água combinada Expresso como $EI = Ev - Eo$, o calor diferencial de sorção é a diferença entre a energia requerida para evaporar a água desde a parede celular (Ev) e a energia necessária para evaporar a água líquida (Eo). Na Figura 11 apresenta-se a energia de sorção na madeira como função do teor de umidade.

Figura 11 Gráfico ilustrativo da energia de sorção da água na madeira como função do Teor de umidade

Se $Eo = 569$ cal/g (2,38 (kJ/g)) a 50 °C, então EI varia de 260 cal/g em madeira seca até 0 cal/g no PSF; pelo que Ev é 829 cal/g (3,47 (kJ/g)) na condição seca e 569 cal/g no PSF. O calor diferencial de sorção tem significado como a energia calorífica que deve ser cedida às moléculas da água para romper a ligação que mantém com a madeira.

As moléculas sorvidas na parede celular estão retidas com diferentes níveis de energia de ligação dependendo do teor de umidade, com seu ponto mais alto próximo da condição seca e o mais baixo no PSF, onde essencialmente é igual à água líquida.

2.13 SECAGEM

A secagem da madeira é um processo que visa a redução do seu teor de umidade. O processo de secagem para carvoejamento pode ser feito ao ar livre, assim como artificialmente. Sem importar o modo da secagem, a água é extraída da madeira por evaporação. A secagem natural conduz necessariamente ao teor de umidade residual definida pelo Teor de Umidade de Equilíbrio (TUE). A velocidade de evaporação é controlada pela temperatura, a umidade do ambiente e a velocidade do ar que passa através da pilha de madeira a secar. Do ponto de vista físico, a secagem de madeiras pode ser definida como um balanço entre a transferência de calor da corrente de ar para a superfície da madeira e a transferência de umidade da superfície da madeira para a corrente de ar. Durante a secagem da madeira a água se movimenta de zonas de alta umidade para zonas de baixa umidade, significando que a parte externa deve estar mais seca que o interior da madeira [36].

Após o corte da madeira, ela é empilhada e deixada às condições ambientais até atingir o TUE, normalmente contendo ainda 20% de umidade; depois que isto acontece, a madeira é levada para o forno onde é carbonizada. Outra maneira de fazer a secagem é numa câmara de desumidificação onde as variáveis termodinâmicas do ambiente como temperatura, velocidade, pressão e umidade relativa são controladas para obter uma secagem mais rápida e completa.

A secagem completa, isto é, a eliminação total da umidade (água livre e higroscópica) só é possível a temperaturas acima da ebulição da água; normalmente é realizada a temperaturas de 110 a 130°C; temperaturas maiores podem eliminar parte dos voláteis.

Na bibliografia revisada encontra-se que sem importar o tipo de secagem que seja utilizado no carvoejamento, este processo é abordado desde diferentes pontos de vista como: a distribuição da umidade, sua variação antes e após o ponto de saturação das fibras (PSF), o comportamento desta variável com as modificações de temperatura, de diâmetro das toras, e especialmente sua influencia nos balanços energéticos e econômicos feitos aos diferentes tipos de produção de carvão vegetal na indústria.

Na literatura [36] faz-se uma descrição da curva que mostra comportamento da umidade durante a saída dos dois primeiros tipos de água. Explica-se [36] que durante o processo de secagem por convecção ocorrem três fases ou estágios distintos (Figura 12), caracterizados pela variação na taxa da perda de umidade e que determinam a curva característica de secagem do material.

Figura 12 Curva característica de secagem para materiais porosos [36].

No primeiro estágio ocorre taxa de secagem constante, com movimentação da água livre ou capilar até a superfície, decorrente pelas forças de capilaridade. Pela superfície ocorre o deslocamento de uma corrente do ar, caracterizando uma secagem por convecção. A energia (calor sensível) da corrente de ar é transferida para a superfície da madeira, promovendo a vaporização da água ali existente e que, no estado de vapor, é transferida para a corrente de ar. As condições externas exercem um grande efeito sobre o processo nessa fase, regulando a taxa de secagem desse período.

Parte da energia recebida pela superfície provocará o aumento da temperatura nessa região, iniciando a transferência de calor para o centro da peça. No momento em que restrições ao fluxo capilar impedem que a água livre alcance a superfície da madeira, o teor de umidade nessa região atinge o TUE, caracterizando o início da primeira fase de taxa decrescente. A madeira atinge um teor de umidade no qual a linha de evaporação da água se desloca em direção ao centro da peça. A vaporização da água presente na superfície gerará uma gradiente de umidade, principalmente no sentido da espessura, dando início à movimentação da água do

interior até a superfície por difusão, a qual também é influenciada pelo fluxo de calor que ocorre no sentido inverso.

A movimentação interna da água ocorre nas fases de líquido, de vapor e como água higroscópica (fisicamente ligada aos componentes da parede celular) Figura 13. A movimentação na fase líquida é fundamentalmente um fenômeno de capilaridade, sendo afetado pela estrutura anatômica da madeira. A movimentação nas outras fases é basicamente um fenômeno difusivo, afetado não só pelas condições termodinâmicas da corrente de ar como também por características da própria madeira, tornando-se, esta última, significativa no controle da taxa de secagem.

No estágio final (segunda fase de taxa decrescente), iniciado quando a linha de evaporação de água se restringe ao centro da peça, não há mais água livre no material e a taxa de secagem é regulada pelas características do material, até que o teor de umidade de equilíbrio seja alcançado.

Figura 13. Gráfico ilustrativo do comportamento da umidade na secagem como função do tempo.

Explica-se [38] que o processo da secagem mostrado na Figura 14, onde estão ilustrados os principais períodos de secagem e alguns dos mecanismos que estão envolvidos na migração da umidade pelos poros da madeira. Considera-se que o mecanismo do fluxo capilar é o que predomina durante o período da secagem a velocidade constante, enquanto que os mecanismos de condensação e evaporação correspondem ao período de velocidade decrescente.

Figura 14 Ilustração dos principais períodos de secagem e alguns dos mecanismos que estão envolvidos na migração da umidade pelos poros da madeira [14].

Em resumo a secagem da madeira pode ser considerada como sendo um processo físico constituído, inseparadamente, de movimentos capilares e de difusão de vapor de água, que pode ser dividida em três importantes momentos, dois deles sendo os mais representativos: acima do PSF, o movimento da água livre seguirá em geral as leis capilares, ou seja, quanto menor for o diâmetro dos capilares, maior será a força de tração da coluna de água nestes capilares e, abaixo do PSF, a secagem é considerada geralmente como sendo um processo de difusão, ou seja, a água das camadas mais internas se difundem na forma de vapor preenchendo os espaços vazios deixados pela água livre, até atingirem a superfície da madeira por capilaridade.

Aseguir apresentam-se alguns termos importantes que ajudam a compreender melhor o processo da secagem. Na bibliografia revisada até agora, não se encontrou relações de como estes conceitos afetam a secagem para carvoejamento e na qualidade do carvão vegetal, mas é preciso ter clareza sobre estes já que podem ser utilizados como indicadores de eficiência ou ser relacionados com variáveis da carbonização.

2.14 POTENCIAL DE SECAGEM (PS)

No processo de secagem artificial existem dois valores que são de grande importância para estabelecer o comportamento da secagem. Estes valores são; o teor de umidade atual real (TU atual real) da madeira em um determinado momento

e o conteúdo de umidade de equilíbrio (UE) que depende das condições do ambiente do secador.

A relação entre os dois valores se denomina potencial de secagem (PS). O potencial de secagem irá determinar a forma e o progresso da secagem da madeira. Ele pode ser calculado da seguinte forma:

$$PS = \frac{TU_{atual}}{UE} \quad (6)$$

Onde:

PS = Potencial de secagem;

TU atual = Teor de umidade atual calculado (%);

UE = Umidade de equilíbrio calculado (%);

Potenciais de secagem elevados produzem altas taxas de secagem reduzindo o tempo, causando uma secagem excessiva das capas superficiais da madeira com o risco de formação de tensões internas, rachaduras, deformações e endurecimento superficial. Um valor ótimo do potencial de secagem depende de vários fatores: espécie, espessura da madeira.

✓ Gradientes de Secagem:

Gradiente de secagem ou também chamado Decurso de secagem, é o período de tempo que uma peça de madeira leva até atingir peso constante, ou seja, até ser considerada seca.

Na madeira, por ser um material higroscópico, o decurso de secagem ocorre de maneira diferente, como representado na Figura 15

Figura 15 Etapas da secagem como função do teor de umidade.

A primeira etapa da secagem situa-se entre os pontos I até o II, representado pela Fase A. Nesta etapa, ocorre a evaporação da água livre contida nos espaços intercelulares das camadas superficiais da madeira. A segunda etapa ocorre entre os pontos II e III, representada pela Fase B. Nesta etapa, ocorre a evaporação da água das camadas mais abaixo da superfície da peça, onde os movimentos capilares e de difusão estão estreitamente ligados. Nesta fase nota-se a existência de certo fator de resistência à evaporação. No final da segunda etapa, toda a água livre terá sido liberada tendo, portanto, a madeira atingido o seu TUE. Deste ponto em diante, há um aumento gradual do movimento de difusão, e uma conseqüente diminuição do teor de umidade da peça. Com isto, a resistência à evaporação cresce, fazendo com que a velocidade de secagem torne-se cada vez mais baixa.

A velocidade com que a madeira é seca pode sofrer influência de determinados fatores, tanto internos, relacionados à própria madeira, como externos, relacionados às condições atmosféricas, às quais a peça de madeira estará sujeita.

✓ Fatores que afetam a secagem:

Dentre os fatores internos que influem na secagem podem ser destacados como principais; a espécie de madeira, a massa específica da madeira, a quantidade de alburno, a geometria dos anéis de crescimento e o teor de umidade inicial. Madeiras coníferas, por exemplo, precisam, normalmente, de menos tempo para secar, do que madeiras folhosas como o eucalipto; as madeiras com maior massa específica levam mais tempo para secar e vice-versa, o eucalipto precisa ter maior massa específica para favorecer as propriedades do carvão. A maior umidade inicial maior

tempo para secagem, quando o eucalipto é levado para a carbonização normalmente sua umidade é a de seu ponto de saturação das fibras, na faixa 22 a 30% de umidade.

Foi proposta [39] a seguinte equação para estimar o tempo de secagem da madeira, em função do seu teor de umidade inicial, juntamente com outros fatores. É preciso esclarecer que estes autores propõem esta equação visando secagem para a indústria madeireira.

$$t = \frac{1}{k} \times \ln \frac{U_i}{U_f} \text{ ou } t = \frac{1}{k} \times (\ln U_i - \ln U_f) \quad (7)$$

t = tempo (h)

k = coeficiente de secagem

folhosas = 0,0265

coníferas = 0,0477

U_i = teor de umidade inicial

U_f = teor de umidade final

Dentro dos fatores externos avaliados na secagem estão a temperatura, umidade relativa do ar, a circulação do ar; estes fatores estão relacionados com a velocidade de secagem da madeira.

Quanto mais baixa for a umidade relativa do ar, mais umidade este poderá absorver da superfície da madeira, favorecendo a velocidade de secagem. Isto acontece porque esta propriedade está diretamente ligada à quantidade de água que o ar pode absorver.

Para ter maior eficiência na secagem, deve-se fornecer ao processo circulação do ar dentro da estufa, pois do contrário o ar que está na estufa absorvendo a umidade da madeira entrará em equilíbrio com a carga da madeira, o que faz que o processo de secagem se estabilize. A circulação do ar dentro da estufa fará que o ar úmido seja substituído por ar seco, assim se conseguirá dar sequência ao processo.

2.15 PIRÓLISE

O estudo da cinética da degradação térmica da madeira é essencial para a compreensão da dinâmica do processo. Comumente essa informação pode ser obtida de duas maneiras diferentes:

A partir da curva de perda de massa, ou curva termogravimétrica (tanto isotérmica como com elevação programada da temperatura); e a partir da dinâmica de formação dos produtos em reatores de pequena escala.

A análise termogravimétrica (ATG ou TG) tem sido uma ferramenta fundamental na modelagem da cinética de pirólise. Esta técnica permite determinar a perda de peso de uma amostra quando se aumenta a temperatura a taxa constante (caso não isotérmico).

Este tipo de análise somente proporciona informações acerca da perda de massa global da amostra em relação à temperatura, sem levar em conta as complexas reações químicas que acontecem durante a degradação térmica da biomassa. Porém os resultados proporcionados por este tipo de análise permitem estabelecer comparações entre análises realizadas para vários níveis de temperatura e taxa de aquecimento, parâmetros que afetam significativamente as reações de termoconversão.

A ATG de madeira tem sido aplicada extensamente para determinar os parâmetros cinéticos envolvidos, tais como a energia aparente de ativação, constantes de reação e o fator pré-exponencial.

Vários trabalhos sobre pirólise de madeira e outros materiais lignocelulósicos estão baseados na velocidade de perda de massa. A pirólise de materiais lignocelulósicos ocorre como resultado de uma série de reações competitivas consecutivas. As curvas de ATG aplicadas a materiais lignocelulósicos muitas vezes exibem três picos, situação que mostra que o mecanismo cinético da pirólise destes materiais é uma superposição dos mecanismos envolvidos na decomposição térmica de seus componentes.

O processo de volatilização inclui a formação de voláteis pela destruição térmica dos componentes da biomassa, basicamente a celulose e a hemicelulose, a partir da sua remoção da matriz de carbono. A lignina é o componente termicamente mais estável, que se transforma basicamente na própria estrutura de carbono.

Segundo os resultados obtidos na literatura [40], a decomposição da biomassa pode-se dividir em cinco intervalos de temperaturas, caracterizados pela ocorrência da decomposição de determinados componentes individuais. Estas zonas são indicadas na Tabela 6.

Tabela 6 Divisão em cinco intervalos de temperaturas, caracterizados pela ocorrência da decomposição de determinados componentes individuais.

Zonas	Faixas de temperatura °C	Característica de decomposição
Zona I	<100	Evolução, principalmente, de umidade.
Zona II	100-250	Início da decomposição dos extrativos
Zona III	250-350	Predomínio da decomposição da hemicelulose
Zona IV	350-500	Decomposição, principalmente, da celulose e parte da lignina
Zona V	>500	Decomposição, fundamentalmente, da lignina

2.15.1 Pirólise da celulose

Ao investigar a decomposição térmica de madeira, a celulose tem sido o componente mais estudado. Algumas razões para isto são os parâmetros de pirólise, a relação entre celulose e a madeira durante o comportamento de pirólise e a combustão, e os mecanismos básicos que levam á decomposição e á inflamabilidade.

Relata-se [41] uma energia de ativação de cerca de 40 quilocalorias por mol de celulose com a taxa de decomposição máxima em 315°C. Eles interpretaram os diversos picos endotérmicos e exotérmicos e planaltos da seguinte forma:

Picos endotérmicos entre 95°C a 100 C, a evaporação da água higroscópica. Patamar: 155°C a 259°C, aquecimento de celulose sem quebrar vínculo.

Picos exotérmicos: 259 a 389°C. (muito inclinada 299-389°C.), a 414°C, e 452°C; separação de macromoléculas de celulose.

Patamar: 452 a 500 °C, a formação de substâncias estáveis.

Reação endotérmica 500-524 °C, a conclusão da reação.

Por outro lado, a partir de experimentos desenvolvidos a temperaturas moderadas, postulava-se que a pirólise da celulose envolve três grupos de processos. O primeiro é uma desidratação intra-molecular para formar anidro celulose, processo levemente endotérmico que acontece a temperaturas ao redor de 220 °C. O segundo processo compete com o primeiro para produzir levoglucosan (ao redor de 280 °C) e é mais endotérmico. O terceiro processo, envolve um elevado número de reações com a divisão C-C, C-O e, reações via radicais livres, para formar gases e compostos voláteis, principalmente a partir da decomposição da anidro celulose.

2.15.2 Pirólise da lignina

Os produtos e a cinética da pirólise da lignina refletem a complexidade de sua molécula, na qual diferentes unidades monoméricas estão unidas entre si por vários tipos de ligações etéreas e ligações C-C. O anterior explica porque a pirólise da lignina não origina um produto principal, comparável com o levoglucose obtido da pirólise da celulose. Em consequência, os modelos cinéticos que são válidos para a celulose não podem ser aplicados à decomposição térmica da lignina.

Embora uma parte da macromolécula de lignina seja menos estável que a celulose e se decompõe a baixa temperatura, a maior parte se decompõe a elevadas temperaturas. A lignina obtida a partir de diferentes fontes pode apresentar diferenças importantes enquanto à proporção dos três monômeros fenólicos que formam o polímero. Por outro lado, o método de separação apresenta influência considerável no comportamento da pirólise da lignina.

O principal produto obtido a partir da pirólise da lignina é o carvão vegetal (85% de rendimento), e 20% de destilado aquoso contendo fundamentalmente água, metanol, acetona e ácido acético. Os produtos restantes são alcatrão e gases, constituídos, majoritariamente por compostos fenólicos tais como fenóis simples, guaiacol e cotecol.

2.15.3 Pirólise da hemicelulose

A hemicelulose é o componente menos estável dos materiais lignocelulósicos. A faixa de temperatura de decomposição é de 225°C a 325°C. A cinética da pirólise não tem sido estudada detalhadamente pela dificuldade que existe para isolá-la de forma pura.

Investigaram-se [43] as características DTA de xilana isolada de bétula. Eles notaram que a água higroscópica é mais difícil de remover da xilana que da celulose; isso reflete numa profunda e mais prolongada reação endotérmica da xilana. Um patamar entre 175°C e 210°C precede a reação principal exotérmica. A decomposição é completada por 273°C, e é seguido por um aquecimento da massa residual entre 273° e 330 °C. Após a reação endotérmica ocorrem as reações secundárias, levando à formação de gases.

Estudos realizados [44] permitiram concluir que o processo acontece através de reações intermediárias que envolvem a formação de anidro açúcares, tais como acontece com a celulose. Pelo fato das interações entre os componentes e produtos durante a pirólise apresentarem influência significativa, se torna difícil o desenvolvimento de um modelo global da decomposição dos materiais lignocelulósicos a partir dos resultados obtidos durante a pirólise da celulose, hemicelulose lignina (seus polímeros naturais).

2.16 TÉCNICAS DE ANÁLISE TÉRMICA

Análise térmica é um grupo de técnicas através das quais uma propriedade física de uma espécie química ou seus produtos de reação, podem ser medidos em função da temperatura ou tempo, enquanto a mesma é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Entre as técnicas termoanalíticas mais empregadas no estudo dos materiais em geral estão: a Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

2.17 TERMOGRAVIMETRIA

A Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Três tipos de termogravimetria são comumente usados: *Termogravimetria isotérmica*: a massa da amostra é registrada como uma função do tempo à temperatura constante; *Termogravimetria quase-isotérmica*: a amostra é aquecida até massa constante a cada série de incrementos de temperaturas e, *Termogravimetria dinâmica*: a amostra é aquecida num ambiente cuja temperatura está variando de uma maneira pré-determinada, preferencialmente a uma razão linear.

Entre os três tipos, a Termogravimetria Dinâmica é aquela usualmente mais empregada. Para este tipo, o registro é a curva termogravimétrica ou curva TG (Figura 16), onde T_i é a temperatura inicial, ou seja, a temperatura em que a mudança de massa alcança uma magnitude que a termobalança é capaz de detectar, e T_f é a temperatura final, temperatura onde a perda de massa alcança seu valor máximo, correspondendo à reação completa; dessa forma $T_f - T_i$ corresponde ao intervalo de reação.

Figura 16 Curva termogravimétrica ou curva TG [46]

Aplicações da TG [46]

Dentre as inúmeras aplicações existentes da termogravimetria destacam-se:

- Calcinação e torrefação de minerais;
- Corrosão de materiais em várias atmosferas;
- Curvas de adsorção e desadsorção;
- Decomposição de materiais explosivos;
- Degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas;
- Desenvolvimento de processos gravimétricos analíticos (peso constante);
- Decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos;
- Destilação e evaporação de líquidos;
- Determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de aditivos voláteis;
- Determinação da umidade, volatilidade, e composição de cinzas;
- Estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis;
- Estudo da desidratação e da higroscopicidade;
- Identificação de polímeros novos, conhecidos e intermediários; Propriedades magnéticas como temperatura Curie, suscetibilidade magnética; Reações no estado sólido que liberam produtos voláteis.

2.17.1 TERMOGRAVIMETRIA DEFERENCIAL (DTG)

A derivada primeira da curva TG, em função do tempo ou da temperatura, permite o registro da curva termogravimetrica diferencial DTG.

Nesse método, os degraus observados nas curvas TG (Figura 17) são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa com o aquecimento da amostra. No entanto, a curva DTG não contém mais informações do que as obtidas numa curva TG sob as mesmas condições experimentais; ela simplesmente apresenta os dados de uma forma que é mais visualmente acessível. Por exemplo, eventos que ocorrem dentro de uma perda dentro de uma mesma faixa de temperatura (sobrepostos) produzem curvas TG que parecem consistir de uma perda de massa continua. Contudo, as curvas DTG são linhas descontínuas, onde variações de massa sutis podem ser ressaltadas.

Figura 17 Curva DTG em comparação com a correspondente curva TG [46].

2.17.2 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

É a técnica que permite registrar a energia, na forma de calor, requerida para reduzir a zero a diferença de temperatura entre uma espécie química e uma referência, em função tanto do tempo quanto da temperatura, a uma determinada taxa de aquecimento ou resfriamento, assumindo que tanto a amostra em ensaio e a referência estejam no mesmo ambiente.

Esta técnica é análoga à DTA com a diferença de que na DSC a amostra e a referência têm aquecedores e sensores de temperatura próprios, enquanto a DTA tem um aquecedor comum para ambos. O DSC obtém a energia de transição diretamente do calor medido. A curva obtida, ou curva DSC, indica a quantidade de calor aplicado em função do tempo ou da temperatura, para análise das transformações que podem ocorrer em uma espécie química sob aquecimento.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 A MADEIRA

A madeira utilizada em todos os ensaios foi fornecida pela estação experimental da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (Esalq), denominada “*EUCALYPTUS Saligna*” de sete anos de idade; as toras de um metro (1m) de comprimento tinham diâmetros entre 10 e 15 cm. As amostras após a chegada da madeira no Departamento de Metalurgia e Materiais da USP, foram colocadas em um lugar coberto onde permaneceram durante três meses em condições ambientais.

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.

Para os ensaios de secagem a temperatura constante de 120°C e para os ensaios de variação de temperatura dentro da tora, foram selecionadas aleatoriamente amostras, com diâmetro entre 14 e 15 cm e cortadas com serra para comprimento igual a 40 cm.

Por outro lado, para a determinação da densidade básica e os ensaios de perda de massa durante a carbonização foram utilizadas amostras de eucalipto no sentido medula casca, classificando-as em três partes: ponto do centro ou posição 1, ponto do meio ou posição 2 e ponto da periferia ou posição 3, como se indica na Figura 18. Para isto, tomou-se uma amostra aleatoriamente, e com uma serra de fita horizontal foram cortados discos de 1,5 cm de espessura; posteriormente, com a serra de fita vertical, foram tirados cubos de 1 cm de lado das três posições antes descritas.

Figura 18 Ilustração da posição e tamanho de onde foram tiradas as amostras para realizar os ensaios de densidade básica e perda de massa..

Finalmente, para os ensaios de carbonização em retorta de aço inoxidável foram utilizadas amostras de diâmetro entre 14 e 15 cm, cortadas com serra em comprimentos de 20 cm.

3.3 SECAGEM A 120°C

Foram selecionadas aleatoriamente três amostras com diâmetros médios de: 13,5 cm, 8,2 cm e 7 cm; e cortadas com serra horizontal com comprimento igual a 40 cm; de acordo com seu diâmetro as amostras serão denominadas “*D. Maior*” para a amostra de diâmetro de 13,5 cm; “*D. Médio*” para a amostra de diâmetro de 8,2 cm e “*D. Menor*” para a amostra de diâmetro de 7 cm. As condições iniciais das amostras são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 Condições iniciais do *EUCALYPTUS Saligna* para secagem a 120 °C

Característica	D. Maior	D. Meio	D. Menor
Diâmetro [cm]	13,7	8,3	7,0
Peso [cm]	3873,2	1622,1	837,4
Comprimento [cm]	40,0	40,0	40,0
Área base [cm²]	146,7	54,5	38,5
Área lateral [cm²]	1717,4	1047,2	879,6
Área Total [cm²]	1864,1	1101,7	918,1

O comportamento da umidade na secagem de madeira de eucalipto foi observado no forno tipo mufla marca Brasimet a temperatura constante de 120 °C, sendo esta monitorada por um termopar no centro do forno.

Depois de ligar o forno e este atingir a temperatura requerida (120°C), as amostras foram posicionadas horizontalmente como se indica na Figura 19. O ensaio consistiu em retirar em diferentes tempos a amostra do forno e logo a seguir pesá-las em balança digital com sensibilidade de 0,01g; este procedimento foi repetido até que a massa ficasse constante. Definiu-se massa constante quando a diferença com duas medidas consecutivas com mais de três (3) horas no intervalo, fosse menor ou igual a 0,3%.

Figura 19: Madeira posicionada no forno mufla Brasimet, para secagem a temperatura constante de 120 °C.

3.4 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE BÁSICA

A determinação da densidade básica do eucalipto foi feita pelo método do máximo teor de umidade (MTU), conforme descrito no capítulo 3. As amostras foram colocadas em vácuo num recipiente contendo água; foram pesadas durante vários dias, até ser obtida a condição saturada. Para isto foram retiradas da água, enxugando o excesso de água com papel toalha, e pesadas, obtendo-se a massa saturada em balança digital com sensibilidade de 0,1 mg. Posteriormente a obtenção da massa saturada, as amostras permaneceram por sete dias secando ao ar livre, perdendo água capilar. Em seguida elas foram colocadas a temperatura de $103 \pm 2^\circ\text{C}$ em estufa Biomatic do laboratório de auto redução, para retirada de água higroscópica. Nesta parte do procedimento, as amostras foram pesadas periodicamente, até atingir a massa constante. A massa seca livre de umidade foi considerada quando a diferença percentual das pesagens entre dois dias consecutivos atingiu valores inferiores a 0,3%.

3.5 ENSAIOS DE CARBONIZAÇÃO

Foram realizados dois tipos de ensaios de carbonização, em diferentes equipamentos: as primeiras carbonizações foram realizadas em retorta de aço inoxidável aquecida em forno poço de resistência elétrica e as seguintes carbonizações foram feitas em forno vertical com retorta de aço inoxidável aquecida com resistência elétrica. Para ambos os casos, foram selecionadas e cortadas amostras aleatórias de 20 cm de comprimento e diâmetros entre 14 e 15 cm. Para

ambos os casos, antes de carbonizar as amostras foram secadas em estufa a $110 \pm 5^\circ\text{C}$ por 24 horas.

Tanto no forno poço como na retorta de aço inoxidável um tubo foi fixado na tampa para permitir a saída dos gases e um termopar foi colocado dentro da retorta para medir a temperatura, como se indica na Figura 20..

Nas carbonizações do forno poço, os gases condensáveis eram recuperados em condensador, e os não condensáveis eram liberados e queimados. A retorta com a madeira era colocada no forno desligado e à temperatura ambiente. A taxa de aquecimento da retorta variou entre $3,5^\circ\text{C}/\text{min}$ e $6,2^\circ\text{C}/\text{min}$. Quando a temperatura da retorta atingia o valor máximo especificado (300 , 400 ou 500°C), um tempo de 1 hora era contado até o desligamento do forno. A retorta era resfriada dentro do forno até que fosse possível sua retirada. Os carvões eram armazenados em sacos plásticos e devidamente identificados.

Figura 20 Representação esquemática do forno de retorta de aço inoxidável, mostra-se a posição do tubo de saída de gases,

Nas carbonizações em retorta de aço inoxidável, a madeira a madeira foi colocada no forno previamente aquecido até a temperatura de 420°C . Foi colocado um termopar dentro da retorta para acompanhar a temperatura. Fechou-se a tampa e foi iniciada a carbonização por 1,2 ou 3 horas, após os respectivos tempos o forno foi desligado. Abriu-se a retorta e retirou-se o carvão, resfriada com nitrogênio até a amostra atingir a temperatura ambiente.

3.6 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA DURANTE A CARBONIZAÇÃO

Tomando um disco de madeira de 1,5 cm de espessura, foram cortadas amostras de eucalipto do tamanho de um cubo de 1 cm de lado, em diferentes posições no sentido medula casca (ver Figura 18). Cada amostra foi acoplada a balança acima do forno vertical através de fio de Ni-Cr . As amostras foram carbonizadas com atmosfera de nitrogênio e com as seguintes variações:

Não isotérmica: Uma vez a amostra posicionada na zona quente, iniciou-se o processo com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até atingir uma temperatura máxima de carbonização (420°C e 950°C).

Istotérmica: Ligar o forno até atingir a temperatura de trabalho (300,350,400,450,500 e 950 °C) e depois que se consiga esta temperatura colocar a amostra para iniciar a carbonização.

Estas variações foram misturadas com amostras de diferentes posições (1,2 e 3), com madeira no TUE (12%) e madeira previamente seca (3,6 e 9 dias) na estufa a 103°C, como se descreve na Tabela 8. Obtiveram-se dados de peso da amostra a cada minuto. Cada ensaio foi realizado até o peso ficar constante.

Tabela 8 Descrição dos ensaios de perda de massa durante a carbonização de *EUCALYPTUS Saligna* .

Nº Ensaio	Velocidade C/min	T _{ini}	T _{max}	T _{Cte}	Posição da amostra	Nº dias de secagem na estufa	Variáveis analisadas
3	10	83	420	-	Centro	0	T, m,t
4	10	38	420	-	Centro	0	T,t
5	10	75	420	-	Centro	0	T, m,t
6	10	102	420	-	Centro	0	T,t
7	10	34	420	-	Médio	0	T, m,t
8	10	51	420	-	Extremo	0	T, m,t
9	10	23	420	-	Médio	3	T, m,t

T: temperatura;
m: Massa
t: tempo
 T_{ini} : Temperatura inicial
 T_{max} : Temperatura máxima
 T_{cte} : Temperatura constante

3.7

3.8 ANÁLISE IMEDIATA DO CARVÃO

Do carvão obtido nos anteriores ensaios, prepararam-se amostras entre 1 e 2 gramas moídas e peneiradas para fazer análise imediata, determinando-se a quantidade de material volátil, cinzas e carbono fixo. Em cadinho de alumina e com atmosfera controlada de nitrogênio foram colocadas por 40 min a uma temperatura de 950 °C; depois, pesou-se a amostra, abriu-se o fluxo de ar até que todo o carvão queimasse gerando as cinzas. A porcentagem de carbono fixo foi calculada por diferença de peso.

3.9 ANÁLISE TÉRMICA TG/DSC

As carbonizações foram levadas a cabo em equipamento TGA (NETZSCH STA 409C, Germany). O peso das amostras variou na faixa de 36mg e 54 mg, estas amostras foram aquecidas até 950 °C a velocidades de 10 °C/min e 5 °C/min em uma atmosfera inerte de argônio (50 ml/min).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DENSIDADE BÁSICA

Baseando-se na relação entre a densidade básica e o máximo teor de umidade da madeira, KEYL WERTH apud [45] desenvolveu um método que posteriormente foi empregado com sucesso por diversos autores. Para aplicar este método, foram selecionadas amostras de 1 cm^3 , das três posições da madeira.

Admitindo-se que a densidade média da «substância madeira» é $1,53 \text{ g/cm}^3$, pode-se utilizar para o cálculo da densidade básica a *Equação 1*, conforme descrito na revisão bibliográfica para o Método do Maximo Teor de Umidade.

São apresentados na Tabela 9 os valores médios da densidade básica da madeira nas posições de 1 a 3 no sentido radial medula - casca.

Tabela 9 Valores médios da densidade básica, obtidos de amostras de *EUCALYPTUS Saligna*. Da posição 1,2 e 3 como se descreve na Figura 18.

Repetições	Densidade Básica g/cm^3		
	Posição		
	Centro	Ponto médio	Extremo
1	0,63	0,48	0,47
2	0,66	0,49	0,43
3	0,61	0,50	0,46
4	0,53	0,48	0,42
5	0,55	0,49	0,43
6	0,56	0,47	0,43
7	0,57	0,49	0,46
8	0,53	0,55	0,43
9	0,54	0,47	0,45
10	0,64	0,49	0,43
Media	0,58	0,49	0,44

A densidade básica no sentido radial medula-casca varia, em média, de 0,5868 g/cm³ a 0,4401 g/cm³. A tendência sempre foi de aumento da densidade básica da casca em direção à medula, no entanto, um ligeiro decréscimo é observado na amostra 8.

Ailton et al [10], explicaram o fato da variação da densidade no sentido medula-casca, afirmando que o alburno, que é um tecido vivo, está em constante atividade para atender às necessidades da planta, seja na condução de alimentos ou, por meio da mudança na formação de novos tecidos, e portanto, contendo células em início de divisão, influenciando a relação da densidade básica da madeira tanto com as posições axiais como radiais. Também a idade da madeira influi na relação da densidade com a posição, por ser um tecido com características tão variáveis em relação ao tecido adulto, este fato foi mencionado por Vale (1997) e Ailton et al em seus ensaios.

Calculando a media entre as três posições, 0,5062 g/cm³, obtêm-se um valor que fica dentro da faixa dos valores fornecidos por outros autores, como se indica na Tabela 10.

Tabela 10. Dados da densidade básica de *EUCALYPTUS Saligna*, de acordo com a literatura e o método utilizado para seu cálculo.

Autor	Densidade Básica	Idade (anos)	Condições
Jose Octavio Brito	0,413/0,528	5	Método da balança hidrostática, método do máximo teor de umidade.
Jose Octavio Brito e Luis Ernesto G. Barrichelo	0,66	11	Para esta determinação foi utilizado o método do máximo teor de umidade segundo (Norma ABCP* - M 14/70).
Laboratório da Madeira da Embrapa Florestas	0,529±0,016	8	A densidade básica foi determinada pelo método da balança hidrostática (Norma ABCP M 14/70).
	0,515±0,010	8	
	0,534±0,011	8	
	0,441±0,011	9	
	0,548±0,012	10,5	

4.2 SECAGEM A 120°C

Na Figura 21 apresenta-se a curva de secagem de madeira obtida, representando a perda de umidade em base seca em função do tempo. Os resultados mostram que Independentemente do diâmetro da madeira na faixa estudada o comportamento é similar. Em outras palavras, as três curvas apresentaram uma rápida fase de secagem a velocidade constante até ao redor dos 1.000 min., a partir deste tempo as curvas apresentam claramente uma variação na velocidade até chegar a massa constante. A madeira de menor diâmetro chegou ao massa constante num tempo de 2780 min. e as outras duas amostras chegaram num tempo ao redor de 3410 min. Na Tabela 11 apresentam-se os pesos iniciais, finais e as umidades em base seca das amostras antes de entrar no forno.

Tabela 11 Dados da umidade em base seca inicial das amostras de *EUCALYPTUS Saligna*

Característica	D. Maior	D. Médio	D. Menor
Peso inicial [g]	4485,3	2137,3	1045,3
Peso Final [g]	3361,6	1374,6	747,5
Umidade em base seca [%]	33,43%	55,49%	39,84%

De acordo com Vasconcelos dos Santos [36], as águas higroscópica e capilar saem da madeira em três fases, uma a velocidade constante e duas a velocidade decrescente. Durante o processo de secagem por convecção há três diferentes fases ou estágios caracterizados pela perda na taxa de umidade que determinam a curva característica de secagem deste material. No primeiro estágio a secagem ocorre a uma taxa de secagem constante, com movimentação da água livre ou capilar até a superfície, provocada pelas forças de capilaridade. Pela superfície ocorre o deslocamento de uma corrente de ar, caracterizando uma secagem por convecção, a energia (calor sensível) da corrente de ar é transferida para a superfície da madeira, promovendo a vaporização da água ali existente e que, no estado de vapor, é transferida para a corrente de ar. As condições externas exercem um grande efeito sobre o processo nessa fase, regulando a taxa de secagem desse período.

Figura 21 Variação de umidade em função do tempo durante a secagem de madeira para diferentes diâmetros. Base seca.

A primeira fase de taxa decrescente acontece no momento em que as restrições ao fluxo capilar impedem que a água livre alcance a superfície da madeira e o teor de umidade nessa região atinge o (TUE); já no estágio final não há mais água livre no material e a taxa de secagem é regulada pelas características do material, até que o teor de umidade de equilíbrio seja alcançado. No estágio final considera-se que se consome uma alta quantidade de energia para uma pequena diminuição da umidade. Considera-se neste trabalho que nas fases imediatamente anterior e posterior ao teor de umidade de equilíbrio a secagem apresenta velocidade de primeira ordem em relação ao teor instantâneo de umidade, conforme representado pela equação (8), sendo as constantes de velocidade diferentes para cada uma destas etapas.

$$\frac{dM}{dt} = -k[M] \quad (8)$$

Para as condições iniciais $t=0$, $[M] = [M]^0$; e, para $t= t$, $[M] = [M]t$

Integrando:

$$\int_{[M]^0}^{[M]^f} \frac{d[M]}{[M]} = -k \int_0^t dt \rightarrow kt = \ln \left(\frac{[M]^f}{[M]^0} \right) \quad (9)$$

Neste caso, a constante “k” é constante de secagem e depende da temperatura; também é constante só em condições isotérmicas.

Observando a Figura 22 apresenta o $\ln([M]^0 / [M]^f)$ em função do tempo para os três diâmetros diferentes, poder-se dizer que as curvas têm um comportamento similar, iniciando com um crescimento linear de uma inclinação determinada e depois diminuindo a inclinação ate um tempo t, os últimos pontos das curvas pertencem à fase de secagem constante, quer dizer onde a massa da madeira se encontrava na faixa de peso de equilíbrio para estas condições de secagem.

Figura 22 Velocidade de primeira ordem para três diâmetros diferentes

De acordo com a Figura 22, há uma constante de secagem que poderia ser a inclinação da reta que melhor correlaciona os dados. Figura 23-25, e na Tabela 12 apresentam-se as retas traçadas e os valores das constante de secagem para as

duas fases descritas, (K1: início do fenômeno; K2: final do fenômeno). Dado que os coeficientes de correlação para os três casos é superior a 97%, pode se concluir que há claramente dois estágios.

Tabela 12: Valores das constantes de secagem “k” e coeficientes de correlação para duas diferentes fases, em amostras de *EUCALYPTUS Saligna* .

Amostra	K1	R ²	K2	R ²
D. Maior	0,001186	0,99	0,00047	0,98
D. Médio	0,001712	0,99	0,000486	0,99
D. Menor	0,001805	0,99	0,001401	0,97

Figura 23: Representação gráfica de $\ln (M_i/M_t)$ como uma função do tempo (min) para a Madeira de maior diâmetro.

Figura 24 Representação gráfica de $\ln(M_i/M_t)$ como uma função do tempo (min) para a Madeira de diâmetro médio.

Figura 25: Representação gráfica de $\ln(M_i/M_t)$ como uma função do tempo (min) para a Madeira de diâmetro menor.

Para as Figuras 22 e 23, o ponto de corte entre as linhas encontra-se em um tempo de 1.064 min e 1.076 min respectivamente, estes pontos correspondem a uma umidade em base seca de 12,9% para o diâmetro maior e 12,14% para o diâmetro menor. Pode-se associar a fase inicial com a saída da água livre e a segunda fase com o começo do movimento difusivo, com o encontrado na literatura.

Na Figura 25 correspondente ao diâmetro menor, não se observa claramente a transição entre uma fase e outra, isto pode ser devido a uma alta velocidade da secagem na qual não se percebe claramente a mudança para movimento difusivo. Embora tenha sido difícil perceber esta mudança, o ponto de corte entre as linhas ocorre ao redor dos 366 min e corresponde a uma umidade de 20%. Para as três amostras e devido às condições das amostras, relaciona-se a umidade no ponto de corte das retas com o ponto Teor de Umidade de Equilíbrio (TUE) da madeira utilizada.

Figura 26. Velocidade de perda de umidade como função da umidade para madeira a diferentes diâmetros.

A velocidade de secagem como uma função do teor de umidade pode ser determinada empregando os valores das constantes de secagem obtidas nas Figuras 22 à Figura 25. Desta forma, a Figura 26 apresenta a velocidade de secagem para diferentes tamanhos de amostras em função do teor de umidade. Observa-se que a taxa de secagem decresce quando o teor de umidade diminui.

Também observa-se que há uma diminuição acentuada na velocidade quando o teor de umidade esta abaixo do ponto de saturação das fibras, indicando uma mudança no mecanismo de secagem. Esta mudança não foi detectada para a amostra de diâmetro menor.

A fim de levar em conta o tamanho das diferentes amostras, foi introduzido o parâmetro de A/V [cm^{-1}], Isto é, a razão entre a área de superfície da amostra e o volume da amostra. A Figura 27 apresenta o gráfico de $\ln([M]^0/[M]^t)$ como uma função de $A/V \times t$ para os três diferentes diâmetros presentes, para valores de umidade acima do ponto de saturação das fibras; enquanto que a Figura 28, apresenta o mesmo tipo de valores para umidades inferiores ao ponto de saturação das fibras. Observa-se um coeficiente de correlação de 0,98 e 0,99 para ambos os casos. Os valores determinados para as constantes de secagem foram 0,003195 cm/s e 0,001986 cm/s para teores de umidade acima e abaixo do ponto de saturação das fibras respectivamente. Com base nestes resultados, propõe-se para a madeira de eucalipto, para secagem a temperaturas acima do ponto de ebulição da água (105°C - 110°C), as seguintes equações:

Acima do ponto de saturação das fibras:

$$[M]^t = [M]^0 \exp (0,003195 \times A/V \times t) \quad (10)$$

Abaixo do ponto de saturação das fibras:

$$[M]^t = [M]^0 \exp (0,001986 \times A/V \times t) \quad (11)$$

Figura 27. Gráfico de $\ln ([M]^0 / [M]^t)$ em função de $A/V \times t$ para os três diferentes diâmetros acima do ponto de saturação das fibras

Figura 28. Gráfico de $\ln ([M]^0 / [M]^t)$ em função de $A/V \times t$ para os três diferentes diâmetros abaixo do ponto de saturação das fibras.

4.3 ENSAIOS DE CARBONIZAÇÃO

4.3.1 Carbonização a temperatura constante

Nos ensaios de carbonização feitos em retorta de aço inoxidável aquecida em forno poço de resistência elétrica, tiraram-se dados do tempo e de temperatura dentro da retorta; o forno foi aquecido junto com a amostra até a temperatura desejada (300, 400 ou 500°C), após o controlador atingir a temperatura desejada, a carbonização durou duas (2) horas. As amostras utilizadas encontravam-se a 19% de umidade em base seca, ou seja, no teor de umidade de equilíbrio para essas condições.

Nestes ensaios encontra-se que além da temperatura de trabalho (300, 400 ou 500°C), a temperatura de pico definida como a temperatura máxima atingida durante a carbonização foi de 500 °C, como se ilustra na Figura 29 Nessa figura pode-se verificar que apesar das grandes diferenças de temperatura de controle do forno as temperaturas reais medidas no interior da retorta são muito próximas e praticamente atingiu-se o mesmo pico de temperatura de 500°C.

Figura 29 Carbonização de toras de eucalipto de diâmetro entre 14 e 15 cm e 20 cm de comprimento a diferentes temperaturas constantes, em retorta de aço inoxidável aquecida em forno poço de resistência elétrica.

Com isto, as temperaturas reais de carbonização das amostras foram praticamente independentes da temperatura do forno. A temperatura de pico controla a qualidade do carvão, que ao mesmo tempo é função da quantidade de voláteis, a porcentagem de cinzas e densidade básica da madeira. As temperaturas máximas de carbonização foram muito próximas e altas, perto de 500°C, o que resultou em pequenas variações tanto no rendimento em carvão como no teor de carbono fixo dos mesmos para temperaturas de 400°C e 500°C como se vê na Figura 22.

Para temperatura de 300°C, embora o pico de temperatura no interior da retorta tenha atingido 500°C, o tempo a esta temperatura foi curto em comparação com as outras temperaturas e mostra que sobrou uma quantidade maior de materiais voláteis no produto.

Com relação ao efeito da temperatura de pico da carbonização da madeira no rendimento em carvão vegetal não se observou uma sensibilidade grande da relação entre o rendimento em carvão e a temperatura mostrada no controlador do

forno de carbonização, Na Tabela 13 apresentam-se os resultados dos rendimentos obtidos a partir das diferentes temperaturas. Os resultados muito próximos foram decorrentes das reações exotérmicas que ocorrem durante a carbonização.

Tabela 13 Dados técnicos da carbonização de toras de eucalipto a diferentes temperaturas constantes, em retorta de aço inoxidável aquecida em forno poço de resistência elétrica.

Temperatura de trabalho	300	400	500
Madeira seca (g)	1686,6	1720,6	1673,4
Carvão vegetal (g)	518,4	571,3	517,3
Rendimento em carvão	30,7%	33,2%	30,9%

Na pesquisa realizada por Narita [17], utilizando a mesma metodologia de carbonização de um eucalipto comum, encontrou uma leve tendência do rendimento em carvão vegetal a diminuir em função do aumento da temperatura. Porém encontrou que esse efeito é tanto menor quanto maior é a temperatura. A Tabela 14 apresenta os rendimentos obtidos pelo autor nas diferentes temperaturas.

Tabela 14. Rendimentos em carvão da carbonização de eucalipto comum. [17]

T [°C]	300	400	500
Madeira seca (g)	969,1	1115,6	1040,6
Carvão vegetal (g)	351,7	350,3	315,3
Rendimento eucalipto comum	36,29%	31,40%	30,30%

Nas análises imediatas apresentadas na Tabela 15 encontra-se que a porcentagem de voláteis e de carbono fixo obtido à temperatura de 300°C, não é coerente com a bibliografia revisada, já para a temperatura de 400°C e 500°C, obtiveram-se valores que podem ser confrontados com a bibliografia como, por exemplo, Narita [17].

Tabela 15 Análise imediata do carvão obtido da carbonização de toras de eucalipto a diferentes temperaturas constantes, em retorta de aço inoxidável aquecida em forno poço de resistência elétrica.

Temperatura °C	400	500
%Cinzas	0,85%	1,61%
% voláteis	30,29%	33,71%
% Carbono Fixo	68,87%	64,67%

Tabela 16 Análise imediata do carvão vegetal de eucalipto comum [17]

T[°C]	Carbono fixo (%)	Matéria volátil (%)	Cinzas (%)
300°C	60,89	34,83	4,28
400°C	75,51	17,85	6,64
500°C	79,23	13,68	7,09

4.3.2 Carbonização a 420°C com diferentes tempos da amostra dentro da retorta

Utilizando retorta de aço inoxidável aquecida com resistência elétrica e a temperatura do controlador do forno de 420°C, aquecido antes de colocar a amostra, foram carbonizadas toras de madeira a diferentes tempos de permanência dentro da retorta. A amostra foi colocada dentro da retorta, e a partir desse momento, foram contados 1,2 ou 3 horas respectivamente.

Observa-se que antes de uma hora na carbonização, as madeiras já tinham começado a desvolatilização, que se verificava visualmente com saída de gases. Na amostra que ficou por uma hora dentro da retorta observou-se que faltou material lenhoso para degradação, quer dizer havia mais madeira do que carvão. A pouca degradação apresentada nesta amostra foi no sentido casca medula. Mediante esta experiência, nota-se que a carbonização faz que a umidade volte de novo para o centro da tora precisando de maior energia nesta zona que outras zonas da

madeira. Independente do tempo mostra-se que as três amostras têm a mesma faixa de temperatura de pico, mas esta vez ao redor de 400 °C.

Figura 30 Carbonização a tempos de carbonização diferentes. Temperatura constante 420 °C, madeira após 3 dias na estufa a 103 °C.

Pode-se afirmar que as carbonizações de duas horas e três horas não apresentaram muita diferença, isto é, o rendimento em carvão obtido nos dois casos só difere em 2,2%, como se indica na

Tabela 17. Após uma hora de iniciar o processo de carbonização, só consegue-se perder 19,1% da massa da madeira.

Tabela 17 Condições iniciais de carbonização, para temperatura constante de 420 °C, com tempos de carbonização diferentes.

t_c (h)	Massa inicial (g)	Massa Seca (g)	U_{bs}	Massa Carvão (g)
1	2221	1884,67	17,84%	1523,81
2	2156	1785,58	20,74%	653,22
3	2289	1903,05	20,28%	654,8

t_c : Tempo de carbonização

U_{bs} : Umidade em base seca

Na Tabela 18, mostram-se os dados obtidos das análises imediatas em função das posições da madeira no sentido medula casca. Fazendo a análise da carbonização separadamente, não se encontra uma relação clara entre a porcentagem de cinzas, carbono fixo e voláteis com a posição nem com o tempo. Para a carbonização a 1 hora os resultados obtidos das análises imediata não são coerentes com a bibliografia revisada e com as propriedades da madeira.

Tabela 18 Resultados das análises imediatas do carvão feito a diferentes tempos de carbonização e a temperatura do controle do forno de 420 °C.

t	% Cinzas			% Carbono fixo			% Voláteis		
Carb	Posição			Posição			Posição		
	Centro	Meio	Extremo	Centro	Meio	Extremo	Centro	Meio	Extremo
3	3,80%	1,66%	2,55%	57,22%	71,24%	55,37%	38,98%	27,10%	42,08%
2	1,48%	1,40%	1,61%	65,71%	67,86%	62,00%	32,82%	30,74%	31,50%
t_{Carb} : tempo de carbonização									

Calculando os valores médios obtidos da tabela anterior, pode-se dizer que para uma hora de carbonização os dados obtidos da análise imediata mostram que a maior parte da amostra era material volátil, posto que ainda havia material para decompor. Assim mesmo confirma-se que não existe muita diferença entre carbonizar duas ou três horas já que só tem uma variação de 4% em peso. É preciso mencionar que a carbonização de madeira é um processo complexo, que devido à variedade na composição química da madeira e à rapidez das reações químicas que ocorrem simultaneamente durante a carbonização, pode fornecer diferenças nos dados obtidos nas diferentes provas, como rendimento em carvão ou análise imediata, já que para uma mesma temperatura de carbonização podem-se obter dados diferentes. Com o objetivo de ter maior precisão sobre os dados obtidos

neste Capítulo, decidiu-se aprofundar o estudo com análise térmicas no equipamento especial para TG/DSC.

4.4 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA DURANTE A CARBONIZAÇÃO

Nesta fase experimental foram realizados 25 ensaios termogravimétricos em forno vertical; por meio destes ensaios buscou-se relacionar algumas das variáveis que intervêm na carbonização. Estudou-se a temperatura máxima de carbonização (420 °C e 950 °C) com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, carbonização a diferentes temperaturas constantes (300,350,400,450,500 e 950 °C), carbonização a diferentes posições da madeira (ver Figura 18) e carbonização de amostras com diferentes dias de secagem em estufa a 103 °C.

A carbonização a velocidade de aquecimento de 10 °C/min até chegar a temperatura de 950 °C permitiu observar os fenômenos durante este processo pirolítico, já que de acordo com a literatura nesta faixa de temperatura toda a água e material volátil são eliminados ficando a maior porcentagem de carbono fixo na amostra. Na Figura 31 são apresentados os dados obtidos para estas condições de carbonização.

Figura 31. Termogravimetria de *EUCALYPTUS Saligna* , posição 2, com velocidade de 10 °C/min até 950 °C em atmosfera de nitrogênio. TUE 12% base seca. A) Temperatura do forno. B) Perda de massa.

Na Figura 31 observa-se a saída total da água higroscópica num tempo ao redor de 35 min; a partir deste tempo começa a decomposição da lignina, hemicelulose e finalmente a celulose. Levando a carbonização até 950°C, à velocidade de aquecimento de 10°C/min, com o tempo total de 90 min, pode-se observar que a perda de massa foi de 80% e que permanece praticamente constante com o tempo. Para as mesmas condições de termogravimetria, mas mudando a temperatura máxima para 420°C a perda de massa foi de 62%; mostrando que essa amostra contém ainda material volátil que fica no carvão. Na Figura 32 apresenta-se a curva termogravimétrica obtida, onde se percebe que a saída total de água foi ao redor dos 39 min.

Figura 32 Termogravimetria de *EUCALYPTUS Saligna*, posição 2, com velocidade de 10°C/min até 420°C em atmosfera de nitrogênio. TUE 12% base seca. A) Temperatura do forno. B) Perda de massa

Na Tabela 19 são apresentados os dados comparativos das termogravimetrias a diferentes temperaturas máximas e com velocidade de aquecimento de 10°C/min, com umidade inicial de 12,29% em base seca. Como se esperava a diferença foi sensível no rendimento em madeira, com um aumento de 17,26% quando a temperatura máxima foi de 420°C em relação à temperatura máxima de 950°C. Estas experiências fisicamente apresentaram comportamentos similares. Na faixa

As faixas de temperatura de evaporação e de máxima degradação não apresentam muitas variações para as diferentes temperaturas trabalhadas, mas a porcentagem de massa residual apresenta uma diferença representativa.

4.4.1 Variação da posição

Sob condições de velocidade de aquecimento de 10°C/min, temperatura máxima de 420 °C e umidade de 12,29% em base seca foram carbonizadas amostras de diferentes posições da madeira no sentido medula- casca; a madeira do centro foi denominada posição 1, e a madeira mais perto do extremo foi denominada posição 3 como foi descrito no capítulo 3.

Nas três curvas apresentadas na Figura 33 observa-se que têm o mesmo comportamento na degradação da madeira, só apresentam entre elas um espaçamento vertical; as faixas de tempo para perda de água livre, e perda de voláteis constituintes são as mesmas nas três posições. Para este caso, conseguiu-se relacionar a densidade básica do *EUCALYPTUS Saligna* com a porcentagem de rendimento em carvão, já que a posição do centro da madeira que apresentou maior densidade básica teve um maior rendimento.

Figura 33. Termogravimetria de *EUCALYPTUS Saligna*, posição 1,2 e 3 com velocidade de 10°C/min até 420°C em atmosfera de nitrogênio. TUE 12% base seca.

Na Tabela 21 podem-se observar os dados obtidos destes ensaios, onde verifica-se muita semelhança no comportamento da curva, pelo que se mostra que a madeira não apresenta grandes diferenças na carbonização com relação a posição no sentido medula-casca.

Tabela 21. Dados obtidos da termogravimetria de *EUCALYPTUS Saligna*, posição 1,2 e 3, com velocidade de 10 °C/min ate 420 °C em atmosfera de nitrogênio; com umidade de 12,29% em base seca

N° Ensaio	Posição da amostra	P amostra ao entrar no forno(g)	P final (Amostra g)	Rendimento em carvão	Densidade Básica g/cm ³
17	1	0,74	0,30	40,32%	0,59
7	2	0,60	0,23	38,20%	0,49
8	3	0,70	0,24	33,51%	0,44

4.5 TERMOGRAVIMETRIA A TEMPERATURA CONSTANTE

Estes ensaios foram feitos com cubos de um centímetro de lado de *EUCALYPTUS Saligna* da posição 2, com pesos iniciais entre 1 e 2 gramas, com umidade de entrada em base seca de 12,29%. As termogravimetrias foram feitas a diferentes temperaturas constantes, isto é, as amostras foram posicionadas diretamente na região de temperatura de ensaio. A Figura 34 mostra que o comportamento das curvas na primeira fase dos ensaios tem maior perda de massa, tornando-se uma degradação mínima ao final do processo. Para as temperaturas entre 400 e 950 °C, a velocidade máxima de degradação ocorre antes dos 10 minutos, precisando menor tempo. Quanto menor é a temperatura observa-se que a velocidade de degradação diminuiu, como se verifica para as temperaturas de 350°C e 300°C; percebe-se que não há uma mudança entre a velocidade máxima de degradação e a sua estabilização, isto é, não é claro o ponto de inflexão na curva.

Figura 34. Termogravimetria de *EUCALYPTUS Saligna*, posição 2, com temperaturas constantes em atmosfera de nitrogênio. Umidade inicial de 12,3%.

Nota-se que nas carbonizações com velocidade de aquecimento de 10 °C/min, a temperaturas máximas de 950 e 420°C (Figura 31 e Figura 32), as amostras precisaram ao redor de 63 minutos para atingir o massa constante, porém nos ensaios com o forno a temperatura constante entre 350 e 950°C demoraram no máximo 15 minutos para atingir a massa constante.

Comparando os processos a 950°C com velocidade de aquecimento de 10°C/min, (Figura 31), e a temperatura constante, (Figura 34), observam-se massas remanescentes de 20,94% e 19,42% respectivamente; a diferença que se encontrou foi no tempo necessário em cada processo para atingir massa constante, ao redor dos 71 e 5 minutos respectivamente. Na Tabela 22, são apresentados os dados das faixas de temperatura para as diferentes perdas de massa.

Tabela 22. Faixas de temperatura e tempo nos ensaios de termogravimetria de *EUCALYPTUS Saligna*, posição 2, com temperaturas constantes em atmosfera de nitrogênio.

Velocidade de aquecimento 10 °C/min													
Amostra		300 °C		350 °C		400 °C		450 °C		500 °C		950 °C	
		t (min)	%W	t (min)	%Peso	t (min)	%Peso	t (min)	%Peso	t (min)	%Peso	t (min)	%Peso
Faixa	Início												
Evaporação	(min)	0-6	100-90	0-3	100-91,3	0-3	100-90,7	0-2	100-91,8	0-2	100-92,2	0-0,75	100-90,3
Faixa	de												
Velocidade													
máxima	de	07-43	89,3-44	0-14	90,7-40,2	04-8	89,4-39,5	03-7	90-29,4	02-6	90,2-25,3	02-03	24,8-21,4
degradação													
(min)													
Tempo para													
atingir peso													
constante (min)		71		21		11		10		8		4	

Com ajuda da Figura 35, observa-se que a carbonização a 300 °C apresentou uma fase de secagem diferente em relação às temperaturas maiores; ou seja o começo da curva é mais inclinado que as demais curvas; todavia as curvas a 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C e 950 °C apresentam uma fase de secagem muito rápida, quase imperceptível. Assim mesmo na degradação máxima a 300 °C não tem comportamento linear como nas outras temperaturas.

Figura 35: Termogravimetria de *EUCALYPTUS Saligna*, posição 2, com temperaturas constantes em atmosfera de nitrogênio. A) 300 °C, B) 350 °C, C) 400 °C, D) 450 °C, E) 500 °C e F) 950 °C

Com as amostras de carvão vegetal que resultaram das termogravimetrias foram feitas análises imediatas e obtiveram-se os dados fornecidos na Tabela 23. Observa-se que há diferenças importantes e coerentes em relação aos teores de carbono fixo com a variação de temperatura.

Tabela 23 Porcentagem de carbono fixo, voláteis e cinzas de amostras de *EUCALYPTUS Saligna* da posição do meio, após a carbonização a temperatura constante.

N° Ensaio	T constante [°C]	% Carbono fixo	% Voláteis	% Cinzas
20	400	64,58	34,89	0,52
22	500	69,47	27,89	2,63

N° Ensaio	T constante [°C]	% Carbono fixo	% Voláteis	% Cinzas
23	950	80,57	12,99	06,43

4.5.1 Termogravimetrias a diferentes dias de secagem

Para estas experiências foram feitas termogravimetrias com amostras de madeira da posição 2, em diferentes dias (0,3,6 e 9) de secagem na estufa a 105°C. Estas termogravimetrias foram feitas a velocidade de aquecimento de 10°C/min até atingir a temperatura máxima de 420°C. Na Tabela 24 são apresentados os dados referentes aos ensaios e os resultados obtidos.

Tabela 24. Dados referentes as termogravimetrias a velocidades de aquecimento de 10°C/min, de *EUCALYPTUS Saligna*, posição 2 com diferentes dias (0,3,6,9) de secagem.

N° Ensaio	T _{ini}	P antes de entrar na estufa	Pi para entrar no forno(g)	P final (g)	n°dias	Rendimento em carvão
7	34	NA	0,5971	0,2281	0	38,20%
9	23	1,0239	0,9111	0,2961	3	32,50%
13	21	0,8954	0,799	0,239	6	29,91%
24	48	0,7736	0,6904	0,215	9	31,14%

P= Peso da amostra
Pi=Peso inicial da amostra
n°d=de dias de secagem na estufa

Na Figura 36, observa-se que com maior tempo de secagem na estufa a amostra demora menos tempo para iniciar a degradação máxima.

Figura 36. Curvas termogravimétricas, com velocidades de aquecimento de 10 °C/min, de *EUCALYPTUS Saligna*, posição 2 com diferentes dias (0,3,6 ou 9) de secagem

Nestes ensaios, pode-se dizer que a 3 dias da secagem na estufa a 103 °C, a amostra perde toda a água livre que pudesse ter, e por isso as curvas termogravimétricas com secagem a 6 e 9 dias, Figura 36, não apresentam uma perda representativa de massa entre elas. Infere-se que por meio da secagem a amostra precisa de menor quantidade de energia para a carbonização. Na figura 14 observa-se que para amostra em umidade de equilíbrio (TUE) há uma fase de perda de água livre que não ocorre nas amostras secas. A energia fornecida para a amostra sem secagem, é utilizada para a evaporação da água livre e de constituição, além da energia sobranete para a desvolatilização da madeira; a energia fornecida para as amostras secas com mais de 3 dias, é utilizada para desvolatilização; espera-se que as amostras previamente secas tenham uma maior porcentagem de carbono fixo.

4.6 ANÁLISE TÉRMICA TG/DSC

Na análise térmica do eucalipto por meio de TG (% em peso) e DTG (% em peso/t), mostrados na Figura 37, indica-se as diferenças e semelhanças no comportamento da carbonização de amostras de madeira seca e úmida. O comportamento das

curvas de perda de massa em função da temperatura e a sua derivada, no caso de amostra úmida e seca, é muito similar para ambos os casos. Mesmo quando as temperaturas se deslocam para direita ou esquerda, as curvas exibem o mesmo número de picos tanto no TG como no DTG.

Diferentemente da amostra seca, a amostra úmida apresenta uma perda de massa entre a temperatura inicial e a temperatura de 103°C, fato que se associa com a perda de água livre e de constituição na amostra; esta perda representou 7,18% do peso inicial da amostra. Analisando as duas curvas, encontra-se que após a perda de água, que chega até ao redor de 135,7°C começa a degradação de hemicelulose e a produção de gases oxigenados até perto de 300°C. Este fato é evidenciado no primeiro pico comum das curvas de DTG. O segundo pico das curvas DTG, ao redor de 355°C, associa-se principalmente à degradação de celulose e à produção de hidrocarbonetos; esta fase, onde se apresenta a máxima velocidade de degradação, termina ao redor dos 500°C com uma perda de massa perto de 22% para ambas as amostras. Depois dos 500°C há dissociação dos hidrocarbonetos formados e inicia-se a produção de H_2 ; nota-se como a velocidade de perda é constante para esta faixa de temperatura.

Figura 37. Curvas TG e DTG para uma amostra seca e uma com umidade de equilíbrio de madeira de *EUCALYPTUS Saligna*. Velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Segundo [35], a degradação da terceira macromolécula que conforma o eucalipto, ou seja, a lignina, não tem uma velocidade máxima de degradação, de modo que não pode ser identificada em uma faixa de temperatura específica, posto que sua lenta decomposição se dá desde o início do processo a uma velocidade constante.

Na última fase de carbonização percebe-se que a perda de peso na madeira deixa de ser sensível ao aumento de temperatura; assim a 950 °C, a massa residual foi de 19,36% para o eucalipto seco e 19,42% para o eucalipto úmido. De acordo com [37], entre 700 °C e 900 °C o carvão vegetal ganha sua porcentagem máxima de carbono e a produção de H₂ atinge seu ponto máximo.

Na tabela 4 do capítulo 2, encontra-se que a composição química média do *EUCALYPTUS Saligna* é de 21,65% lignina, 55,5% celulose, 17,5% hemicelulose e 5,35% extrativos; segundo o resultado do TG/DSC feito por [35] destas macromoléculas separadamente, encontra-se que com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min e até uma temperatura de 900 °C os resíduos sólidos seriam de 45,30% de lignina, 6% de celulose e 23,33% de hemicelulose. Fazendo uma análise ideal com estes valores, assumindo a desvolatilização total dos extrativos, a perda de peso que deveria ter o eucalipto depois deste tratamento térmico é de 17,22%, valor que se diferencia em 2,16% do valor obtido nestes ensaios, atribuindo esta diferença as cinzas.

Fazendo uma comparação entre os resultados do DSC obtidos por [35] das três diferentes macromoléculas, Figura 38, e os DSC obtidos neste trabalho para a madeira de eucalipto da Figura 39 para uma amostra com umidade de equilíbrio e uma amostra seca, quando são analisadas as macromoléculas individualmente, observa-se claramente seu comportamento endotérmico e exotérmico nas diferentes faixas de temperatura. Já quando estas três moléculas se juntam conformando a madeira, o seu comportamento endo e exotérmico é mais difícil de perceber, posto que no eucalipto, essas moléculas estão emaranhadas e presas através de algumas ligações químicas e forças moleculares. Elas dão unidade a madeira, de forma mais complexa do que se são consideradas separadas. Além disso, existem os óleos, as cinzas e alguns voláteis que estão presentes entre essas moléculas e que também ajudam a formar a unidade da estrutura da madeira.

Figura 38 Curvas de DSC de hemicelulose, celulose e lignina tomado de [35].

Na Figura 38 observa-se comportamento endotérmico para as três componentes até ao redor de 200°C; isto se associa com a remoção de umidade nas amostras. Para a amostra úmida de madeira conserva-se este comportamento até 103°C. A amostra seca de madeira não apresenta este pico; depois da perda de umidade, para ambos os casos de eucalipto, o comportamento foi exotérmico até ao redor de 695°C, temperatura na qual a curva da amostra seca apresenta uma faixa endotérmica.

Neste período de liberação de energia, percebe-se como o primeiro pico exotérmico que apresenta a hemicelulose na Figura 38 a 275°C coincide com o pico das curvas da madeira em 294°C para amostra úmida e em 301°C para amostra seca; logo depois as curvas de eucalipto apresentam um pico mínimo relacionado com a degradação da celulose em 368°C para a amostra úmida e em 367°C para amostra seca. Este fato concorda com a Figura 38, onde a celulose apresenta o maior pico endotérmico a uma temperatura de 355°C. Devido a que a madeira é composta de 55% de celulose esperava-se que o DSC da madeira apresentasse maior endotermia nesta faixa. Na Figura 38 a lignina apresentou um pico exotérmico aos 365°C, consistente com o terceiro pico das curvas da madeira em 413°C e 388°C para a amostra úmida e seca respectivamente. Para a amostra seca, encontra-se que a partir dos 695°C até o final tem um comportamento endotérmico, comportamento similar ao da hemicelulose e lignina a partir de 500°C.

Em resumo, embora nessas análises por DSC feitas para o *EUCALYPTUS Saligna*, não se encontrou perfeitamente evidenciadas as fases exotérmicas e endotérmicas apresentadas pelas macromoléculas na Figura 39, os picos máximos e mínimos das curvas reais da madeira permitem perceber esta mudança no tipo de reação.

Figura 39. DSC para madeira de *EUCALYPTUS Saligna*, a uma velocidade de aquecimento 10°C/min

4.7 CARBONIZAÇÃO A 5°C/MIN

Com o propósito de esclarecer sobre a exotermia encontrada na madeira entre 103°C e 695°C, foi realizada análise TG/DSC da mesma madeira de eucalipto, mas com a velocidade de aquecimento de 5°C/min; os resultados obtidos apresentam-se na Figura 40. Observou-se a fase endotérmica de remoção de umidade desde a temperatura inicial até 137°C, seguida por uma fase exotérmica até 312°C com um pico máximo em 274°C, relacionado a degradação de hemicelulose; logo depois acontece de novo fase endotérmica até 783°C. Nesta ultima fase, encontrou-se um primeiro pico mínimo em 345°C associado com a decomposição de celulose, seguido por um pico máximo relativo em 369°C, representando a liberação de energia da lignina; após esse pico há decréscimo na curva que coincide com a endotermia apresentada pela lignina e a hemicelulose a partir dos 500°C na Figura 38.

Figura 40. TG/ DSC para madeira de *EUCALYPTUS Saligna* , a uma velocidade de aquecimento 5°C/min

Para estas condições de carbonização o número de picos da curva do DSC coincide com as faixas de temperatura apresentadas a velocidade de 10°C/min, confirmando, com isto, que a degradação das macromoléculas acontece nestas faixas de temperatura e com a liberação e absorção de energia proposta por Yang et al [35].

Baseado nas curvas de DSC das três macromoléculas de maneira independentes, Naso [39] apresentou uma curva DSC teórica (Figura 41) do processo de pirólise de eucalipto, O autor assume um eucalipto seco, com composição típica de: 50% de celulose, 27% de lignina e 23% de hemicelulose. Neste estudo não se tem em conta as interações entre as macromoléculas, que devem ser quebradas e exigem energia para tal. Assim como os outros produtos que poderiam ser formados, e consequentemente outras reações aconteceriam, se os reagentes estivessem acoplados como no eucalipto.

Figura 41. Perfil térmico teórico da madeira de eucalipto proposto por [39]

O perfil térmico da Figura 41, apresenta uma fase exotérmica na faixa de temperatura do início (200°C) até ao redor de 307°C, relacionada com a degradação de hemicelulose. Nota-se que não há fase endotérmica no começo do processo, devido a que se assume a madeira totalmente seca. A partir de 307°C e até 392°C propõe-se uma fase endotérmica devido à degradação de celulose principalmente. Há uma terceira fase entre 392°C e 536°C que se caracteriza por ser exotérmica, seguida por uma fase endotérmica até 735°C; a partir desta temperatura o processo volta a ser exotérmico até a temperatura final de 800°C.

Embora o autor dê ênfase que não é possível confiar fielmente na curva teórica, encontra-se uma boa relação entre a curva teórica da Figura 41 e a curva obtida na Figura 40, posto que coincidem em quatro de suas diferentes fases, como se descreve na Tabela 25.

Tabela 25. Descrição das faixas de temperatura e o tipo de reação para a curva teórica [39] e a curva real da madeira de eucalipto

Tipo de Reação	[T°C] Curva teórica	[T°C] curva real
Exotérmica	200-307	200-307
Endotérmica	307-392	307-392
Endotérmica	536-735	536-735
Exotérmica	735-800	735-800

Como se pode ver, as curvas diferem só numa fase compreendida entre 392°C e 536°C, já que no perfil térmico teórico nesta faixa de temperatura o comportamento é exotérmico e na curva real existe um comportamento endotérmico contínuo entre 312°C e 735°C. Um fato importante nesta discussão é que o comportamento teórico descrito, só consegue observar-se na realidade diminuindo a velocidade de aquecimento da amostra, devido a que ao aumentar esta velocidade pode-se ter falta de controle térmico preciso. As evidências experimentais sobre as temperaturas picos tanto endotérmicas como exotérmicas podem ser diferentes dependendo da velocidade que seja utilizada no ensaio.

5. CONCLUSÕES

A secagem de madeira *EUCALIPTO Saligna* foi estudada com a finalidade de fornecer base para um processo de carbonização de madeira. Três amostras de madeira de diferentes diâmetros foram estudadas e verificou-se que o processo de secagem consiste em dois passos principais consecutivos, ambos os quais podem ser descritos por uma equação de velocidade de primeira ordem. O primeiro estágio corresponde essencialmente à libertação de água livre, enquanto que a água adsorvida é liberada no último estágio. Equações de velocidade para ambas as etapas foram obtidas, permitindo a previsão das condições de secagem para as amostras de *Eucaliptus Saligna* de tamanho diferente.

A densidade básica do *EUCALYPTUS Saligna* diminui no sentido centro – periferia e os valores médios obtidos foram $0,58 \text{ g/cm}^3$ no centro, $0,49 \text{ g/cm}^3$ no ponto médio entre o centro e casca, e $0,4401 \text{ g/cm}^3$ na periferia.

A carbonização de toras em retorta com taxa de aquecimento inicial entre os $4,3^\circ\text{C/min}$ e $5,39^\circ\text{C/min}$, apresentou comportamento exotérmico; de tal forma que a temperatura nominal do forno pouco afetou o rendimento em carvão.

Para taxas de aquecimento inicial maiores que $12,6^\circ\text{C/min}$ não se observaram temperaturas da madeira superiores a do forno.

Para a carbonização a 420°C , o rendimento em carvão diminui com o tempo de carbonização; para 1 hora a carbonização é incipiente. O teor de carbono fixo para a carbonização a 2 ou 3 horas apresenta pouca variação.

Carbonização de amostras pequenas (1 cm^3) de eucalipto indicaram rendimento em carvão de $38,2^\circ\text{C}$ a 420°C e $20,94^\circ\text{C}$ a 950°C .

Em relação a posição da amostra na tora, observa-se que, quando carbonizadas a 420°C , a perda de massa ocorre aumentando na direção centro – periferia, no sentido das menores densidades.

Aumentando-se a temperatura de carbonização, a perda de massa aumenta até 500°C . Ao passo que o tempo para atingir massa constante diminui até 950°C .

A carbonização de amostras com umidade de equilíbrio até 420°C apresenta menor perda de massa que a carbonização de amostras secas em estufa.

Por meio de análise TG/DSC se estabeleceram as faixas de tempo aproximadas onde poderia estar ocorrendo a degradação das macromoléculas que conformam a madeira. Por outro lado se comparou com a literatura, a endotermia ou exotermia das reações e a influencia da velocidade de aquecimento dentro destas reações.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Cruz, Anderson J., Toledo, Nilton N.; Takano, Cyro; Mourão, Marcelo B.; Salvagnini, Wilson M.. Carvão Vegetal: uma proposta de produção sustentável. Metalurgia e Materiais.. Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. São Paulo-SP. 2009,.65 (600), jul-ago 09, p 268-271. ISSN 0104-0898

[2] Secagem da Madeira de Eucalipto. Revista Da Madeira, Brasília, Edição N°75 - Agosto De 2003. Disponível em <http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=414&subject=Secagem&title=Secagem%20da%20Madeira%20de%20Eucalipto>. Acesso em: 23 Abr. 2012.

[3] BRACELPA-Sociedade Brasileira de Celulose e Papel, Panorama da Indústria Brasileira de Celulose e Papel e Relatório Florestal de 2010. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/?q=node/34>>. 17 Dezembro 2011.

[4] ABRAF - Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas; Anuário Estatístico de 2012 - Ano Base 2011. Capítulo 1: Florestas plantadas no Brasil Disponível em: <<http://www.abraflor.org.br/estatisticas/ABRAF12/ABRAF12-BR.pdf>>. Acesso em: 11 de junho de 2012.

[5] SBS– Sociedade Brasileira de Silvicultura, Fatos e números do Brasil florestal. São Paulo, 2008, 93p. Capítulo 7: Setor Florestal Brasileiro, Disponível em: <<http://www.sbs.org.br/FatoseNumerosdoBrasilFlorestal.pdf>>. Acesso em: 14 de junho 2012.

[6] Dos Santos Junior, A. Possibilidades e Impactos da Ampliação da Siderurgia a Carvão Vegetal Oriundo de Florestas Plantadas No Brasil. 2011, 142p. Dissertação (Mestrado em Engenharia, COPPE) - Instituto Alberto Luiz Coimbra. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

[7] Vital, M.H.F; Pinto, M.A.C. Condições para a sustentabilidade da produção de carvão vegetal para fabricação de ferro-gusa no Brasil. Siderurgia, BNDES Setorial 30, p. 237 – 297. Disponível em: http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set3006.pdf. Acesso em 26 de jun 2012.

[8] CGEE – Centro de Gestão e Estudos Energéticos, Siderurgia no Brasil 2010-2025, Capítulo 1: Materias-Primas. Serie de documentos técnicos. Novembro de 2010, N°9. Disponível em: http://www.cgEE.org.br/publicacoes/documentos_tecnicos.php; Acesso em: 19 de dezembro 2011

[9] Brito, José Otávio. Reflexões sobre qualidade do carvão vegetal para uso siderúrgico; IPEF: Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais. Circular técnica n°181. Fev. 1993.

[10] Teixeira do Vale, Ailton; Florian da Costa, Alexandre, Joaquim; Gonçalves, Carlos; Nogueira, Marcelo. Relações entre a densidade básica da madeira, o rendimento e a qualidade do carvão vegetal de espécies do cerrado. Ciência Florestal, Vol. 20, Núm. 1, enero-marzo, 2010, pp. 137-145 Universidade Federal de Santa Maria.

[11] Bacha, C. J. C.; Barros, A. L. M. de, 2004. Reflorestamento no Brasil: evolução recente e perspectivas para o futuro. Scientia Forestalis, n. 66, p. 191-203. Dezembro de 2004.

[12] Brito, José Otávio; Barrichelo G, Luiz Ernesto. Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal: I. Densidade e teor de lignina da madeira de eucalipto. IPEF: Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais n.20, p.101-113, jun.1980.

[13] Iwakiri, S. Mendes Marin, L. Saldanha Karman, L. Dos Santos, C. Utilização da madeira de eucalipto na produção de chapas de partículas orietadas - OSB.Cerne, v.10, n.1, p.46-52, 2004.

[14] Costa, Arlindo. Coletâneas de Anatomia da Madeira- 2001. Disponível em: <http://www.joinville.udesc.br/sbs/professores/arlindo/materiais/APOSTILANATOMIA1.pdf>. Acesso em: 13 Ago. 2011.

[15] Pereira, J.C.D.; Sturion, J.A.; Higa, A.R.; Higa, R.C.V.; Shimizu, J.Y. Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil. Colombo: Embrapa Florestas, p.86-92, 2000.

[16] Goulart, M.; Haselein, R.C.; Hoppe, J.M; Farias, J.A; Pauleski, D.T. Massa específica e massa seca de madeira de eucaliptos grandis sob o efeito do espaçamento de plantio e da posição axial no tronco, 2003.

[17] Narita, C.Y. Efeito das condições de carbonização da madeira nas características redutoras do carvão vegetal. São Paulo : s.n., 2010. Trabalho de Formatura - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. 2010.

[18] Trugilho, P.F.; Silva, D.A.; Frazão, F.J.L.; Matos, J.L.M. Comparação de métodos de determinação de densidade básica em madeira. *Acta Amazonica*, 20 (único): p 307-319. 1990.

[19] Garlipp, R.C.D.; Bertoloti, G. 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. 1980.

[20] Foelkel, C.E.B., Brasil, M.A.M.; Barrichelo, L.E.G; Métodos para determinação da densidade básica de cavacos para coníferas e folhosas; IPEF; n.2/3; p.65-74; Piracicaba; 1971.

[21] SMITH, D. M. Maximum Moisture Content Method for Determining Specific Gravity of Small Wood Samples. U.S. Forest Products Laboratory Report n.o 2014 8 p. 1954.

[25] Smith 1955 - 1955. A Comparison of Two Methods for Determining the Specific Gravity of Small Samples of Second Growth Douglas-Fir. U. S. Forest Products Laboratory. Report n.o 2033. 21 p. 1955

[26] Klock, U.; Bolzon de Muñiz, G.I.; Hernandez, J.A.; Sulato de Andrade, A. Química da Madeira. Universidade Federal do Paraná; Setor de Ciências Agrárias; Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. 3ª. Edição revisada. 2005.

[27] GRACIA, C. Ecología Forestal: Estructura, Funcionamiento y Producción de las masas forestales. p 221-259. Disponível em: http://www.ub.edu/ecologia/Carlos.Gracia/PublicacionesPDF/La_madera.pdf.

Acesso em: 20 de jun 2012.

[28] SIAU, J.F. 1984. Transport processes in wood. Springer-Verlag, New York.

[29] Da Costa, A.F. Secagem da Madeira. Disponível em: http://www.efl.unb.br/arq_de_texto/prof_alexandre/als_secagem.pdf. Aceso 22 de jun 2012.

[30] Klitzke, Ricardo Jorge. Curso de Secagem da Madeira. DETF/UFPR MÓDULO – 01. Disponível em: <http://www.madeira.ufpr.br/graduacao/secagemmadeira.pdf>. Aceso em 22 de jun 2012.

[31] Pacheco de Freitas, Cláudio Roberto. Curso especializado em papel e celulose. Disponível em: http://sites.poli.usp.br/d/pqi2530/alimentos/pacheco_secagem_cap_1.pdf. Acesso em 25 de jun. de 2012.

[32] Rezende, R.N. Secagem de Toras de Clones de Eucalyptus Empregados na Produção de Carvão. 2009, 178p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira). Universidade Federal de Lavra, Minas Gerais, 2009.

[33] Ananias, R. Física de la Madera. Departamento Ingeniería en Maderas. Universidad del Biobío. Chile. Disponível em http://zeus.dci.ubiobio.cl/~ananias/apuntes_fisica_madera.pdf. Acesso em 22 jun 2012.

[34] Barbosa, Gustavo, Determinación de coeficientes de difusión de humedad de la madera de dos especies del género Quercus. 2000, 88p. (Trabalho de Licenciatura) Universidade Autónoma de Chapingo, Texcoco, Edo. de México. Abril de 2000.

[35] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C. *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*. Fuel. 2007, Vol. 86, pp. 1781-1788

[36] Vasconcelos dos Santos, G.; Jankowsky, R.; Pontes, I.; Ariel, A. Curva Característica de Secagem para Madeira de Eucalyptus grandis. Scientia Forestalis n. 63, p. 214-220, jun. 2003.

[37] Ribeiro, T.R. 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.

[38] Rodríguez, H.J; Diez, P.Q; Secado de medios porosos: Una revisión a las teorías actualmente en uso. Instituto Politécnico Nacional. Científica, Abril – Jun, año/vol. 9, numero 002 pp 63-71. Distrito Federal, México, 2005.

[39] Naso, P.G. Carvão Vegetal: Análise Do Processo De Carvoejamento. São Paulo : s.n., 2010. Trabalho de Formatura - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. 2010.

[40] Connor, M.A. E J. Piskorz. Advances in thermochemical biomass conversion, p.1502, 1994.

[41] VAN KREVELEN, D. W.; VAN HEERDEN, C.; HUTJENS, F. J., Kinetics study by thermogravimetry, *Fuel*, 30: 253, 1951.

[42] F.J. Kilzer, and A. Broido, “Speculations on the nature of cellulose pyrolysis”, *Pyrodynamics*, vol. 2, pp. 151-163, 1965.

[43] Sergeeva, V.N and Vaivads, A. Thermographic study of pyrolysis of wood and its constituents, *Latvijas PSR Zinat. Akad Vetis* 86 (9), 103-108 (Rus)

[45] Bochetti F., Celso E., Mourão B., Maria A., George B.L.E. Métodos para determinação da densidade básica de cavacos para coníferas e folhosas.

[46] Ramachandran, V.S., Paroli, R.M., Beaudoin, J.J, Delgado, A.H., Handbook of thermal analysis of construction materials, Ed. Noyes Publications/William Andrew Publishing, N.Y, 2003, 680p