

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SABRINE BASSO

ANÁLISE DO CARVÃO VEGETAL PARA USO DOMÉSTICO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2017

SABRINE BASSO

ANÁLISE DO CARVÃO VEGETAL PARA USO DOMÉSTICO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Giane Gonçalves Lenzi

PONTA GROSSA

2017



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Ponta Grossa



TERMO DE APROVAÇÃO

ANÁLISE DO CARVÃO VEGETAL PARA USO DOMÉSTICO

por

SABRINE BASSO

Monografia apresentada no dia 10 de novembro de 2017 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. César Arthur Chornobai

Mestranda Deborah Cristina Crominski

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi
Orientador

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

- A Folha de Aprovação assinada encontra-se arquivada na Secretaria Acadêmica -

RESUMO

BASSO, Sabrine. **Análise do Carvão Vegetal para Uso Doméstico**. 2017. 42p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

Neste trabalho foram analisadas amostras de carvão vegetal destinado ao uso doméstico, produzidos pela empresa Carvão Ipiranga LTDA e comercializados na Região dos Campos Gerais, estado do Paraná, com o intuito de verificar a qualidade do produto em relação à análise química imediata, a qual mede o teor de umidade, carbono fixo, materiais voláteis e cinzas, e comparar com os padrões exigidos pelo Selo Premium - SP. Os valores médios determinados estão entre 4,54 e 4,98% para umidade, 70,43 e 71,87% para o teor de carbono fixo, 25,61 e 28,40% para o teor de materiais voláteis e entre 1,17 e 2,52% para o teor de cinzas. Tais valores são condizentes com aqueles encontrados na literatura, no entanto o produto não cumpre as exigências estabelecidas. Também foram realizadas análises de FTIR, possibilitando a caracterização dos espectros encontrados e comprovando a ocorrência da carbonização em uma mesma faixa de temperatura, e de MEV, onde se observou o surgimento das fendas de retração e a deterioração da estrutura da amostra 3 causada possivelmente pela elevada taxa de aquecimento.

Palavras-chave: Carvão Vegetal. Qualidade. Análise Imediata. Consumo.

ABSTRACT

BASSO, Sabrine. **Analysis of charcoal for domestic use**. 2017. 42p. Work of Conclusion Course (Graduation in Chemical Engineering) - Federal Technology University - Paraná. Ponta Grossa, 2017.

In this work, samples of charcoal destined for domestic use, produced by the company Carvão Ipiranga LTDA and marketed in the Region of Campos Gerais, state of Paraná, were analyzed in order to verify the quality of the product in relation to the immediate chemical analysis, which measures the moisture content, fixed carbon, volatile materials and ashes, and compare with the standards required by Premium Seal - SP. The mean values determined are between 4,54 and 4,98% for moisture, 70,43 and 71,87% for the fixed carbon content, 25,61 and 28,40% for the content of volatile materials and 1,17 and 2,52% for the ash content. They are compatible with those found in the literature, however the product does not meet the established requirements. FTIR analyzes were also performed, enabling the characterization of the spectra found and proving the occurrence of carbonization in the same temperature range, and MEV, where the appearance of retraction slits occurred and the structure of sample 3 deteriorated, possibly caused by high rate of heating.

Keywords: Charcoal. Quality. Immediate Analysis. Consumption.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação estrutural da molécula de celulose.....	15
Figura 2 - Principais unidades constituintes das hemiceluloses.....	16
Figura 3 - Modelo da estrutura química da lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	17
Figura 4 - Massas finais dos componentes da madeira versus temperatura de carbonização	19
Figura 5 - Conversão da madeira em carvão vegetal.....	22
Figura 6 - Resultado da análise FTIR: (a) amostra 1, (b) amostra 2 e (c) amostra 3.	33
Figura 7 - Resultado da análise MEV: (A) amostra 1, (B) amostra 2 e (C) amostra 3.	35
Quadro 1 - Fases da conversão da madeira em carvão vegetal	18

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Média dos resultados obtidos a partir da análise imediata para as três amostras e o respectivo desvio padrão.....	31
--	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
2 OBJETIVOS	9
2.1 OBJETIVO GERAL	9
2.1.1 Objetivos Específicos.....	9
3 REFERENCIAL TEÓRICO	10
3.1 A MATÉRIA-PRIMA NA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL	10
3.1.1 A Espécie Eucalipto	10
3.2 PROPRIEDADES DA MADEIRA	11
3.3 O CARVÃO VEGETAL.....	13
3.3.1 Pirólise da Madeira	13
3.3.1.1 <i>Celulose</i>	15
3.3.1.2 <i>Hemicelulose</i>	16
3.3.1.3 <i>Lignina</i>	16
3.4 PRODUÇÃO DO CARVÃO VEGETAL	17
3.5 PROPRIEDADES DO CARVÃO VEGETAL.....	19
3.6 PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA CARBONIZAÇÃO	21
3.7 CARVÃO VEGETAL PARA USO DOMÉSTICO	23
3.8 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	24
3.8.1 Espectrômetros de Transformada de Fourier	25
3.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 ANÁLISE IMEDIATA	27
4.1.1 Determinação do Teor de Umidade do Carvão	27
4.1.2 Determinação dos Materiais Voláteis.....	28
4.1.3 Determinação do Teor de Cinzas	28
4.1.4 Determinação do Teor de Carbono Fixo	29
4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	29
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	29
4.4 PODER CALORÍFICO	30
5 RESULTADOS	31
5.1 ANÁLISE IMEDIATA	31
5.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	33
5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	34
5.4 PODER CALORÍFICO	36
6 CONCLUSÃO	38
REFERÊNCIAS	39

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor de carvão vegetal respondendo por quase um terço da produção mundial, título ganho pela larga utilização do produto como agente redutor na obtenção de ferro gusa, sendo que quase todo o carvão produzido é destinado a esse fim (SANTOS, 2007; BRITO et al., 2012; COSTA, 2012). O setor residencial ocupa a segunda posição com a comercialização para uso doméstico, principalmente na região sul do país, empregado geralmente no preparo do churrasco (BRAND, 2015).

O setor de transformação que utiliza madeira para fins energéticos é responsável pelo maior consumo de lenha no país, onde o carvão vegetal representa cerca de 39% de todo o gasto. Devido as crescentes preocupações ambientais, atualmente, grande parte desta madeira é proveniente de reflorestamento, em geral, representado por espécies de *Eucalyptus* que atendem bem os requisitos necessários para a obtenção de um carvão de qualidade (SANTOS, 2010).

O carvão vegetal é obtido por meio do processo de carbonização que consiste na degradação térmica da madeira com o intuito de aumentar o conteúdo energético do produto com a concentração de carbono e eliminação de oxigênio. Neste processo também ocorre a liberação de gases condensáveis (licor pirolenhoso) e gases não condensáveis que podem ser utilizados como subprodutos.

Ao longo do tempo não houve modernização no processo de produção. O método tradicional baseado na utilização de fornos rudimentares e sem nenhum controle do processo continua sendo empregado pelos pequenos e médios produtores devido ao baixo custo de produção, mesmo embora caracterize-se pelo baixo rendimento, baixa eficiência energética e não recuperação dos gases liberados na carbonização (BRITO et al., 2012; COSTA, 2012).

Sem parâmetros para controle, o processo baseia-se em técnicas empíricas e fatores subjetivos, como a cor da fumaça, resultando em baixíssimos rendimentos gravimétricos que giram em torno de 25% quando poderiam alcançar valores próximos a 33% - 35%, interferindo ainda na qualidade do produto final (BARCELLOS, 2007).

O carvão destinado ao uso doméstico é bastante semelhante àquele empregado no setor industrial quanto ao controle de densidade, poder calorífico e altas concentrações do teor de carbono. Contudo, não há leis que regulamentem a produção com qualidade satisfatória mínima, tão pouco regulamentação que avalie se o carvão produzido está ou não dentro dos padrões de qualidade. Além disso, a falta de informação e conhecimento que limitam os produtores se faz demasiadamente presente neste ramo.

Por sua vez, a expressividade da produção e consumo de carvão vegetal em nosso país justificam a necessidade de novas demandas tecnológicas, as quais atualmente se concentram no contexto da origem e qualidade da matéria prima, no controle do processo de carbonização e no destino a ser dado aos gases deste processo. Por isso, destaca-se a importância de se caracterizar o carvão vegetal, com o intuito de aprimorar o processo de produção.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar amostras de carvão vegetal proveniente da espécie *Eucalyptus grandis*, produzidos pelo processo de carbonização em sistema artesanal de fornos de alvenaria, destinado ao consumo doméstico, a fim de determinar a qualidade apresentada em relação aos dados encontrados na literatura.

2.1.1 Objetivos Específicos

- Efetuar experimentos de análise química imediata para as amostras de carvão vegetal, destinado ao uso doméstico, comercializados na Região dos Campos Gerais;
- Realizar análise de Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) nas amostras de carvão vegetal, destinado ao uso doméstico, comercializados na Região dos Campos Gerais;
- Realizar análise de Microscopia Eletrônica de varredura (MEV/EDS), equipado com detector com sistema de energia dispersiva (EDS), nas amostras de carvão vegetal, destinado ao uso doméstico, comercializados na Região dos Campos Gerais;
- Realizar análise do poder calorífico nas amostras de carvão vegetal, destinado ao uso doméstico, comercializados na Região dos Campos Gerais.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 A MATÉRIA-PRIMA NA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL

O carvão vegetal é originado pelo processo de decomposição térmica de biomassas objetivando um produto final rico em carbono fixo. Segundo Rosa (2012), qualquer tipo de biomassa pode ser empregado neste processo de transformação, embora se observe majoritariamente o uso de madeira como matéria prima devido qualidades como alta densidade básica.

Sabe-se que a produção de carvão vegetal foi por muito tempo um processo extrativista e de exploração das florestas de mata nativa disponíveis no país. Apenas a alguns anos a preocupação em utilizar madeira de origem renovável para a produção de carvão vegetal vem crescendo, resultando no aumento da área florestal plantada no Brasil. Além de mais sustentável, o uso de madeira de reflorestamento permite a obtenção de uma matéria prima com mais homogeneidade e material genético superior.

A qualidade e desempenho do carvão vegetal são influenciados diretamente pelas propriedades da madeira (PEREIRA, 2012). Para a produção de carvão vegetal com alto rendimento, baixo custo e elevada qualidade deve-se procurar madeiras que apresentem determinadas características específicas. Entre elas, podemos destacar a densidade básica, a constituição química, o poder calorífico e a umidade como os principais critérios de seleção (OLIVEIRA, 2010). Para o autor, o rendimento na produção de carvão vegetal é maximizado com o uso de madeira que apresentem os requisitos citados acima.

3.1.1 A Espécie Eucalipto

Espécies vegetais do gênero *Eucalyptus* são as mais empregadas na produção de carvão vegetal devido ao crescimento rápido, grande plasticidade, ampla distribuição geográfica no território brasileiro e as características genéticas que apresentam (PEREIRA, 2012).

Pereira (2012) afirma ainda que "as variações nas propriedades da madeira são grandes entre as espécies, embora dentro da mesma espécie elas também ocorram principalmente em função da idade e de fatores genéticos e ambientais".

Contudo, florestas de eucalipto planejadas e bem manejadas produzem em geral, árvores de tronco reto com crescimento bastante uniforme e madeira com densidade desejada para a produção de carvão de boa qualidade (SANTOS, 2007).

Dentre todas as espécies de *Eucalyptus* cultivadas no Brasil para fins energéticos, as principais são *E. grandis*, *E. saligna*, *Corymbia citriodora*, *E.camaldulensis* e *E. urophylla*, assim como seus híbridos (BARCELLOS, 2007; SANTOS, 2007; SANTOS, 2010).

A seleção da espécie mais adequada ou de seus clones, permite a otimização dos processos e melhoria da qualidade do carvão vegetal. Para tanto, é necessária a melhor compreensão do desempenho da madeira antes e durante a carbonização (PEREIRA, 2012).

3.2 PROPRIEDADES DA MADEIRA

Dentre as propriedades da madeira, a densidade básica é a propriedade física mais relevante a ser considerada e de maior influência na qualidade de seus derivados, pois está diretamente ligada às demais propriedades (ROSA, 2012; SCREMIN, 2012).

A densidade entre as espécies varia conforme as "diferenças de espessura da parede celular, as dimensões das células, as inter-relações entre esses dois fatores e a quantidade de componentes presentes por unidade de volume", diz Barcellos (2007).

A tendência da densidade básica é aumentar com a maturidade da árvore devido à composição química mais estável e maior concentração de carbono adquirida (OLIVEIRA, 2010; ROSA, 2012). Portanto, a densidade elevada implica em um menor volume de espaços vazios na madeira e, conseqüentemente, menos higroscopicidade (BARCELLOS, 2007).

A temperatura de ignição tem relação direta com a densidade, pois tendo menor volume de poros, a circulação de oxigênio pela madeira é dificultada e há

menos possibilidade de ignição. Ou seja, "entre peças com mesmas dimensões, a que possui a menor densidade será consumida no menor tempo" (ROSA, 2012). Fato este que, segundo Scremin (2012), afeta a capacidade de produção da carvoaria em termos de rendimento gravimétrico de carvão vegetal.

Também exerce bastante influência na qualidade do carvão vegetal o teor de lignina presente na madeira. Contrariamente à densidade, a lignina tende a diminuir com a idade da árvore, pois é característica de madeiras jovens que ainda não atingiram a estabilidade química (OLIVEIRA, 2010; ASSIS et al., 2012).

Madeiras que apresentam altos teores de lignina possuem maior estabilidade térmica, o que afeta positivamente o rendimento da carbonização devido à estabilidade de sua matriz aromática (ASSIS et al., 2012). Assim, para garantir uma boa produtividade de carvão vegetal com alto rendimento gravimétrico, aumento no teor de carbono fixo e na densidade aparente do carvão, deve-se associar densidade básica elevada a altos teores de lignina em uma espécie vegetal (SANTOS, 2010).

Outra propriedade importante é o poder calorífico que está relacionado à quantidade de energia liberada (kcal) por unidade de massa (kg) da matéria, quando submetida ao processo de combustão. É influenciado diretamente pela umidade presente na madeira e sua composição química. A presença de água representa a redução do poder calorífico em razão da energia necessária para evaporá-la. Quanto à composição química, sabe-se que madeiras ricas em lignina, extrativos solúveis e compostos orgânicos apresentam elevado poder calorífico (SANTOS, 2010; SCREMIN, 2012).

A madeira a ser utilizada para fins energéticos deve ter uma estrutura anatômica adequada que permita uma secagem natural eficiente a fim de que atinja teores de umidade desejados para o processo de carbonização. Além disso, se o teor de umidade for muito variável, o controle do processo de combustão pode se tornar difícil (SANTOS, 2010).

3.3 O CARVÃO VEGETAL

Para a produção de carvão vegetal é necessário que ocorra a degradação parcial da madeira por meio da aplicação de calor em quantidades controladas e na ausência ou em baixas proporções de oxigênio (ROSA, 2010; SCREMIN, 2012; BRITO et al., 2012). Este processo é chamado de pirólise lenta da madeira, comumente conhecido como carbonização, e tem como objetivo o aumento no teor de carbono fixo na massa resultante, o carvão vegetal, por meio da volatilização e remoção dos outros componentes presentes na matéria prima (SOARES, 2011).

Além do carvão vegetal, o processo de carbonização gera a liberação de vapor d'água e uma fração de gases parcialmente condensáveis. Da condensação da matéria volátil, resultam o licor pirolenhoso e o alcatrão insolúvel (BRITO et al., 2012).

Segundo Brito et al. (2012), o controle de entrada de ar no sistema, aliado à espécie vegetal e qualidade da matéria prima, notadamente à sua umidade, exerce um papel fundamental na eficiência da obtenção do produto final e na quantidade de gases que são emitidos.

As demais variações interferentes no processo de produção dão-se pelo dimensionamento e capacidade dos equipamentos empregados, materiais construtivos, níveis de controle do processo e o método de fornecimento do calor inicialmente necessário, o qual pode ser gerado externa ou internamente ao sistema (SCREMIN, 2012).

Quando o sistema tem geração de calor por meio de fonte interna, uma parcela do peso da carga de madeira, cerca de 10 a 20%, sofre combustão total a fim de iniciar o processo de pirólise (SCREMIN, 2012). Esse é o método abordado pela grande maioria dos produtores de carvão vegetal por ser de fácil aplicação e manipulação.

3.3.1 Pirólise da Madeira

O objetivo da carbonização é o aumento do conteúdo energético do produto por meio da concentração de carbono e eliminação de oxigênio que, antes da carbonização, em média, apresentam, respectivamente, teores de 49% e 44% em

espécies de *Eucalyptus*. Após o processo, estes valores atingem, em média, 82% e 13,7%. No carvão vegetal ficam retidos 57% do carbono inicialmente presente na madeira, sendo o restante apresentado nos demais produtos da carbonização (BARCELLOS, 2007; SANTOS, 2010).

De acordo com Scremin (2012), "a carbonização consiste em um conjunto de complexas reações químicas acompanhadas de processos de transferência de calor e massa" que ocorrem paralela, consecutiva e competitivamente.

Para Soares (2011), as três reações primárias competitivas que ocorrem na pirólise da madeira são: I. a fragmentação à hidroxiacetaldeído e outros compostos carbonílicos, ácidos e alcoóis; II. a despolimerização à levoglucosana e outros anidroaçúcares primários; III. a desidratação que produz o carvão vegetal, gases e água.

Entretanto, Soares (2011) ressalta que analisar o comportamento apenas dos componentes principais é uma aproximação grosseira do fenômeno, pois as interações entre os mesmos são relevantes ao processo e não são consideradas. Estas interações são chamadas de reações secundárias e acontecem a altas temperaturas entre a fase gasosa ou entre a fase gasosa e sólida para formar gases. Duas das mais importantes delas são: craqueamento ($> 500^{\circ} \text{C}$) e a reação de deslocamento (substituição) água-gás ($< 800^{\circ} \text{C}$): $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ (SOARES, 2011).

Portanto, além de ser influenciado pelas características físicas e anatômicas da madeira, o processo de carbonização está intrinsecamente ligado à sua composição química e pode ser mais bem compreendido ao se estudar o comportamento de seus três componentes principais - a celulose, as hemiceluloses e a lignina (COSTA, 2012; SANTOS, 2010; SOARES, 2011).

Estes componentes reagem de diferentes formas ao processo de aquecimento e possuem uma cinética de decomposição térmica específica, onde cada um deles decompõe-se mais intensamente em faixas determinadas de temperaturas (SANTOS, 2010).

A taxa de aquecimento da biomassa, transferência de calor e diâmetro da partícula são os fatores que determinam as diferentes extensões em que essas reações podem ocorrer. Portanto, Soares (2011) sugere que a pirólise pode ser dividida em duas fases distintas quando analisado o rendimento de carbono fixo. Na

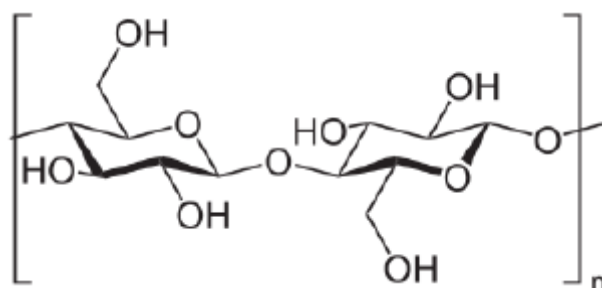
primeira, ocorre a decomposição da celulose e hemiceluloses a temperaturas mais brandas com redução mássica quase total, e conseqüente formação de gases não condensáveis e ácido pirolenhoso. Enquanto que a segunda é marcada pela decomposição da lignina a temperaturas mais elevadas resultando no carvão vegetal, onde o rendimento do carbono fixo é proporcional ao tempo de residência no processo. A autora afirma ainda que esta divisão torna o processo mais eficiente e econômico, devido à diferença na demanda de energia em cada estágio.

3.3.1.1 Celulose

A celulose "é o principal constituinte químico da madeira com volumes entre 40 a 45% da matéria seca da maioria das espécies" (PEREIRA, 2012), e o maior responsável pela degradação da madeira devido à sua alta taxa de pirólise, fato que ajuda a provocar e disseminar a combustão (SOARES, 2011). Apresenta um comportamento de estabilidade térmica em baixas temperaturas (< 300°C), onde ocorre uma pequena degradação gradual e baixa perda de massa devido a reações de desidratação. Acima desta temperatura, decompõe-se abruptamente e sua redução mássica chega a 80% em temperaturas na faixa de 300 a 350°C (BARCELLOS, 2007; SOARES, 2011; COSTA, 2012; PEREIRA, 2012).

A decomposição da celulose pouco contribui no rendimento gravimétrico do carvão vegetal, mas resulta predominantemente na liberação de voláteis de todos os componentes da madeira, sendo o principal contribuinte para a produção de licor pirolenhoso (SOARES, 2011; PEREIRA, 2012; SCREMIN, 2012). Sua estrutura é representada na Figura 1.

Figura 1 - Representação estrutural da molécula de celulose

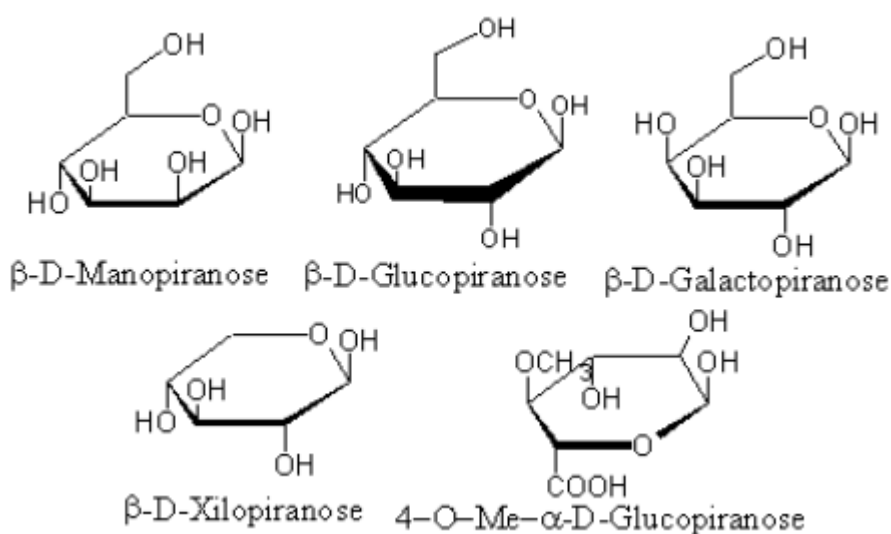


Fonte: Soares (2011)

3.3.1.2 Hemicelulose

As hemiceluloses são menos estáveis à ação do calor devido à sua estrutura ramificada e natureza amorfa. Possuem mais de um tipo de unidade formadora, como apresentado na Figura 2, e são responsáveis pela formação da maior parcela de ácido acético. Iniciam o processo de decomposição em temperaturas entre 220 a 315°C, sendo que começam a perder volume mássico próximo aos 260°C e têm degradação quase completa em temperaturas finais de carbonização (> 500°C). O baixo rendimento mássico mostra a pouca contribuição das hemiceluloses na formação de carvão vegetal, uma vez que sua decomposição implica a formação de gases não condensáveis e licor pirolenhoso, assim como as celuloses (SOARES, 2011; COSTA, 2012; PEREIRA, 2012; SCREMIN, 2012).

Figura 2 - Principais unidades constituintes das hemiceluloses



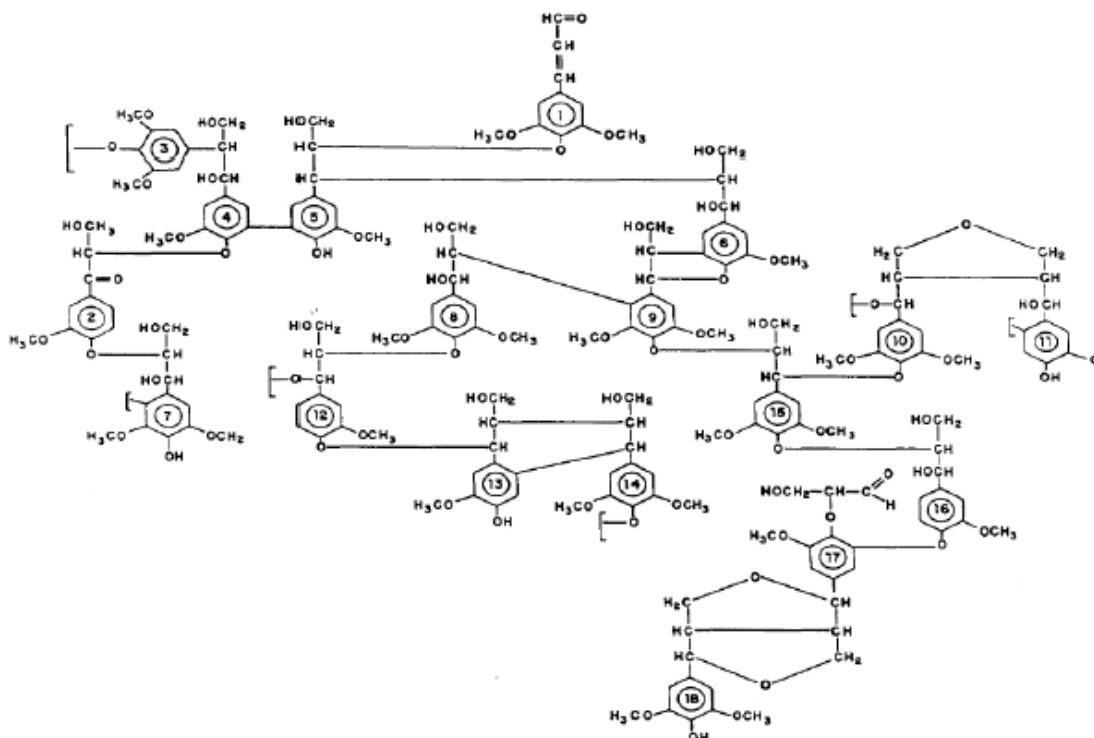
Fonte: Soares (2011)

3.3.1.3 Lignina

Devido à sua aromaticidade, ao tamanho e ao arranjo de sua estrutura (Figura 3), a lignina apresenta a maior estabilidade térmica dentre os componentes principais (COSTA, 2012). Sua decomposição térmica se inicia em temperaturas relativamente baixas, próximo aos 200°C, com reações de desidratação da madeira, e prossegue lentamente com o aumento da temperatura. Atingidos 400°C, as ligações químicas presentes são rompidas dando início à decomposição secundária.

Em temperaturas superiores a 500°C, reações complexas ocorrem envolvendo um rearranjo completo do esqueleto de carbono, com liberação de gases e outros componentes. Assim, a lignina continua a perder peso, porém, sua massa residual conserva valores próximos a 40% de rendimento gravimétrico em carvão vegetal (BARCELLOS, 2007; SOARES, 2011; PEREIRA, 2012).

Figura 3 - Modelo da estrutura química da lignina de *Eucalyptus grandis*



Fonte: Soares (2011)

3.4 PRODUÇÃO DO CARVÃO VEGETAL

O rendimento e a qualidade da produção de carvão vegetal são afetados diretamente por alguns fatores que exercem grande influência no processo de carbonização. Santos (2010), Rosa (2012) e Scremim (2012) determinam quatro deles como sendo de maior importância: taxa de aquecimento, tempo de residência, temperatura final de carbonização e pressão do processo.

Entretanto, a temperatura é o principal fator responsável pela conversão da madeira em carvão vegetal e define a marcha de carbonização. A análise termogravimétrica mostra o comportamento da biomassa quando aquecida, e torna

possível o acompanhamento do curso desse processo identificando comportamentos como o início da decomposição térmica e picos e/ou faixas de ocorrência das reações, por exemplo.

Muitos autores dividem a carbonização em etapas relacionadas ao aumento gradual de temperatura ao longo do tempo. Do trabalho de Rosa (2010) e Scremin (2012), observamos as taxas de temperatura determinantes de cada fase e as características resultantes apresentadas sob a biomassa, como podemos observar no quadro 1.

Quadro 1 - Fases da conversão da madeira em carvão vegetal

Fase	Temperatura (°C)	Características
I	Abaixo de 200 Fase endotérmica	* Poucas reações importantes * Secagem e início da decomposição térmica
II	200 à 280 Fase endotérmica	* Aumento de reação * Início da liberação dos gases
III	280 à 380 Fase exotérmica	* Importante fase de reações e grande eliminação de gases * Composição de gases: centenas de componentes químicos (alguns recuperáveis) * Formação do carvão vegetal ainda com compostos volatilizáveis em sua estrutura
IV	380 à 500 Fase exotérmica	* Redução da saída de gases * Purificação na composição química do carvão vegetal com a eliminação dos voláteis restantes * Aumento no teor de carbono fixo
V	Acima de 500 Fase exotérmica	* Degradação do carvão vegetal * Término da carbonização e início da gaseificação do carvão.

Fonte: Adaptado de Rosa (2012) e Scremin (2012)

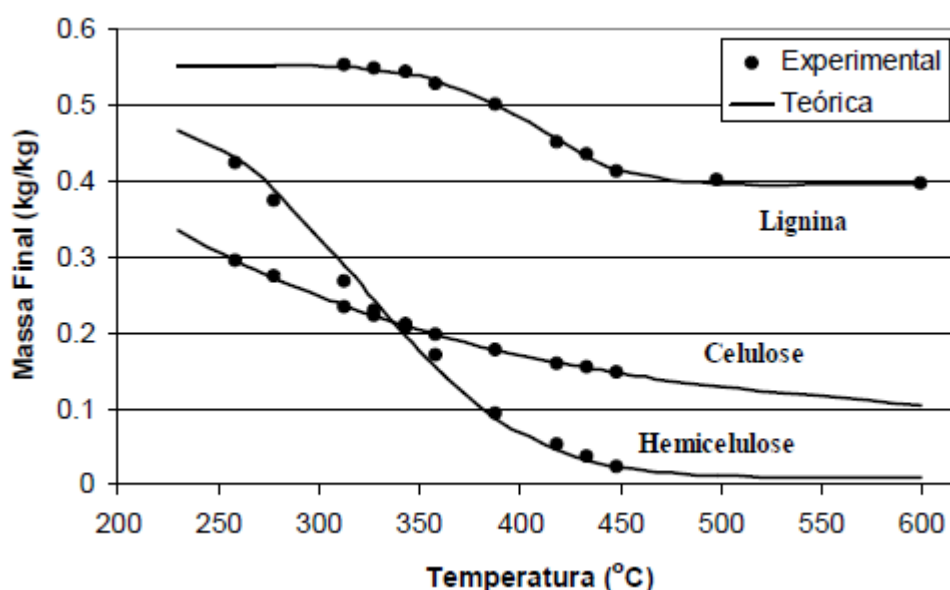
Sabe-se que atingindo determinada temperatura o processo de carbonização inicia o desprendimento dos componentes químicos voláteis da madeira em forma de gases, resultando no aumento na energia interna do sistema e provocando a liberação de calor. Como descrito no quadro 1 esse comportamento pode ser

observado quando as temperaturas ultrapassam os 280°C e o processo deixa de ser endotérmico e torna-se exotérmico, tecnicamente autossustentável.

Concordando com os autores citados acima, Santos (2007) também considera a carbonização parcialmente finalizada quando alcançados 350°C. A partir de então, reduz-se gradualmente a liberação dos voláteis, em grande maioria gases combustíveis, e continua a fixação de carbono. Entretanto, segundo Soares (2011) a maior permanência da madeira no processo ocasiona a redução no rendimento gravimétrico em carvão vegetal devido à perda de massa da fração sólida.

Na Figura 4 observa-se o comportamento dos três componentes principais durante a decomposição térmica em relação ao rendimento mássico obtido, onde os maiores picos de degradação ocorrem nas faixas de temperatura correspondentes a 380 a 400°C, aproximadamente.

Figura 4 - Massas finais dos componentes da madeira versus temperatura de carbonização



Fonte: Santos (2010)

3.5 PROPRIEDADES DO CARVÃO VEGETAL

Para Santos (2007), o controle dos parâmetros do processo de produção é fundamental para obtenção do carvão vegetal, pois estes influenciam diretamente nas propriedades do carvão atuando sobre o rendimento do processo de

carbonização e sobre suas características físicas e químicas. A espécie vegetal e a idade da madeira também são fatores de influência.

Uma vez que o carvão vegetal é composto basicamente por três frações distintas (carbono fixo, materiais voláteis e cinza, sendo a temperatura o principal parâmetro que regula os teores de materiais voláteis e carbono fixo do carvão), suas propriedades químicas podem ser investigadas por meio da análise imediata que consiste em determinar a porcentagem de cada uma dessas frações, bem como a umidade presente no mesmo (OLIVEIRA, 2010; SANTOS, 2010).

Os materiais voláteis são aqueles componentes presentes na madeira que podem ser removidos por efeito da temperatura em atmosfera não oxidante ou inerte (KURAUCHI, 2014). Em relação à composição química, os materiais voláteis representam a matéria volátil residual do carvão composta principalmente de hidrogênio, hidrocarbonetos, monóxido de carbono e dióxido de carbono (SANTOS, 2010).

As cinzas representam a mistura de todos os componentes restantes após a combustão completa do carvão, geralmente resíduos de óxido de minerais. Sua presença dá-se pela composição química da madeira e possíveis contaminantes provenientes de poeira, terra, etc., não tendo ligação direta com o processo de carvoejamento (SANTOS, 2010; KURAUCHI, 2014).

Já o teor de carbono fixo consiste na quantidade de carbono presente no carvão após o processo de carbonização. Está diretamente ligado com a temperatura de carbonização, sendo que o aumento da temperatura infere no aumento do teor de carbono fixo até que seja atingido o ponto máximo de conversão, quando o mesmo começa a diminuir (SOARES, 2011). O rendimento em carbono fixo apresenta também relação positiva com os teores de lignina, extrativos e densidade da madeira (OLIVEIRA, 2010).

O rendimento gravimétrico é a relação percentual de peso entre o produto (carvão) e a matéria prima (madeira). Apresenta correlação positiva com o teor de lignina total e teor de extrativos, logo, com teor de carbono fixo também. Já, é inversamente proporcional ao aumento da temperatura e tempo de residência no processo que, de maneira geral, provocam a perda de massa da fração sólida (BARCELLOS, 2007; SOARES, 2011). O rendimento gravimétrico em carvão, em média, é de 30%, contendo 75% de carbono fixo (SANTOS, 2010). São obtidos

maiores valores de rendimento quando mantém-se a temperatura máxima média na faixa dos 400 °C e lenta taxa de aquecimento (SCREMIN, 2012).

O teor de materiais voláteis presente no produto final exerce influência direta no poder calorífico do carvão vegetal, pois o hidrogênio contido nos mesmos possui poder calorífico de 34 cal/kg, enquanto o do carbono fixo é de 7,9 cal/kg. Como o aumento da temperatura de carbonização provoca a redução dos materiais voláteis no carvão, conseqüentemente do hidrogênio presente em sua estrutura, ocorre uma redução no poder calorífico e na facilidade de ignição (ROSA, 2012). Porém, carvões com baixo teor de materiais voláteis queimam de forma mais limpa, sem geração de fumaça (KURAUCHI, 2014).

Em relação às propriedades físicas do carvão vegetal, a densidade é a mais importante delas e pode ser definida de três formas diferentes no que se refere ao carvão vegetal: densidade a granel (relação entre o peso em um determinado volume), densidade aparente (considera-se a porosidade do carvão) e densidade verdadeira (desconta-se o volume da porosidade interna) (SCREMIN, 2012).

A densidade apresentada pelo carvão vegetal é determinada pela densidade básica da madeira, assim como a resistência mecânica, densidade energética e quantidade de carbono fixo (ASSIS et al., 2012).

Santos (2010) ressalta que a densidade é uma característica fundamental no carvão vegetal, pois, quanto mais denso, maior é a quantidade de energia por unidade de volume, além de caracterizar também um produto menos friável. Sendo assim, "a análise térmica, juntamente com resultados de análises químicas e instrumentais, facilita o entendimento e a identificação dos processos que ocorrem durante a degradação térmica da madeira" (SOARES, 2011).

3.6 PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA CARBONIZAÇÃO

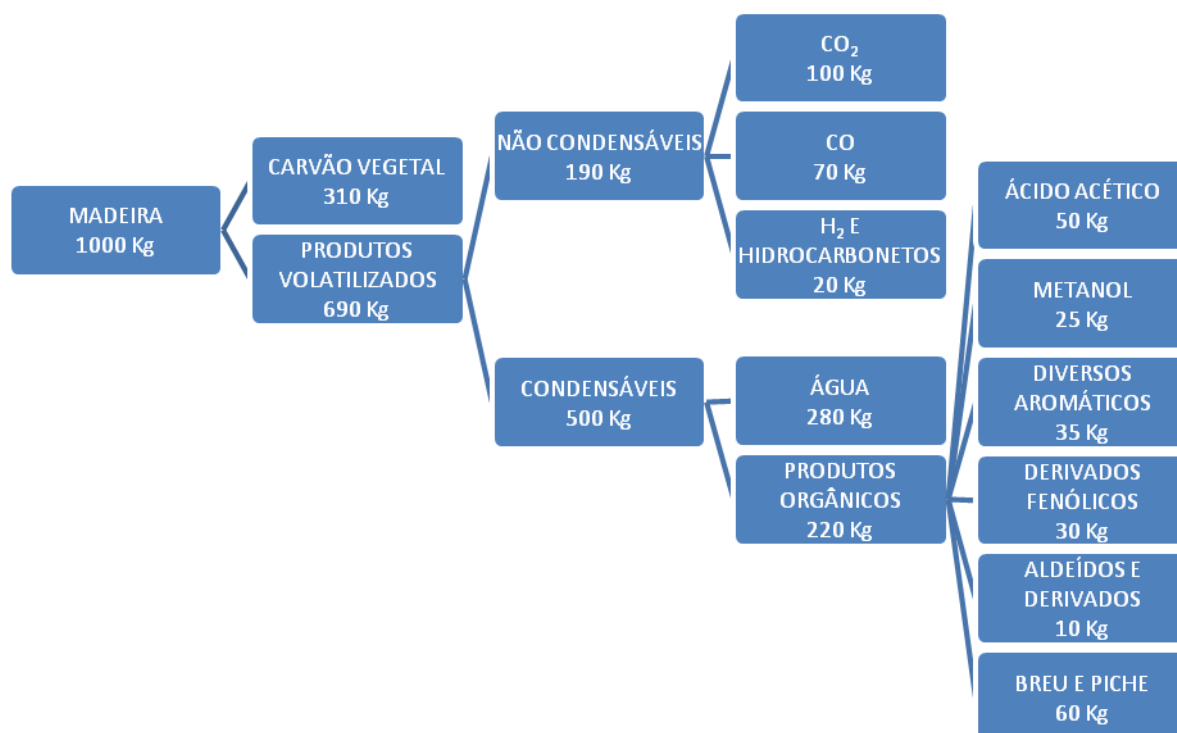
Durante o processo de carbonização, a cinética das reações pode ocorrer em diferentes rotas que são determinadas pela temperatura e taxa de aquecimento aplicadas ao processo.

Com a decomposição térmica da madeira é produzido o carvão vegetal e liberado em forma de gases grande parte dos materiais voláteis presente na

madeira. Rosa (2012) relata que somente 31% da madeira são convertidos em carvão e os outros 69% transformam-se nos produtos volatilizados, como apresentado na Figura 5. Porém, de acordo com Costa (2012), "as proporções entre os compostos produzidos dependem do método de pirólise empregado, que variam em relação aos parâmetros do processo e das características específicas da biomassa empregada".

As diferenças na formação de produtos e tempos de conversão são resultadas das diferentes energias de ativação, razão entre a taxa de formação das rotas competitivas principais (SOARES, 2011). De modo geral, temperaturas e taxa de aquecimento elevadas maximizam o rendimento em gases.

Figura 5 - Conversão da madeira em carvão vegetal



Fonte: Adaptado de Rosa (2012)

Dos produtos voláteis, aproximadamente 28% são gases não condensáveis constituídos, prioritariamente, por dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), metano (CH₄), hidrogênio (H₂) e hidrocarbonetos (C_nH_n). Já o restante (82%), corresponde aos gases condensáveis formados pelo vapor d'água e produtos orgânicos, conhecido como licor pirolenhoso (COSTA, 2012; ROSA, 2012).

De acordo com Costa (2012), este licor é separado por decantação em duas fases diferentes: a fase aquosa que contém álcoois, cetonas e vários compostos de

baixo peso molecular; e a fase viscosa chamada de alcatrão vegetal composta por água, fenóis voláteis e piche.

Sem necessitar de tratamentos, o licor pirolenhoso pode ser utilizado em sua forma bruta para fins agrícolas, pois tem baixo risco de toxidez e age de forma a aumentar a absorção de nutrientes pelas plantas e como defensivo natural. Quando destilado, obtém-se com ele, entre outros compostos, o ácido acético amplamente utilizado na indústria química de modo geral (ROSA, 2012).

A decantação do condensado também permite a obtenção do alcatrão insolúvel, uma solução oleosa de cor negra, mais densa e viscosa do que o licor pirolenhoso que apresenta possibilidade de aplicação para diversos fins, como piche para asfalto e na defumação de alimentos, por exemplo (ROSA, 2012).

3.7 CARVÃO VEGETAL PARA USO DOMÉSTICO

O uso doméstico deste material é representado principalmente como fonte de aquecimento e preparação de alimentos. No sul do país observa-se sua grande utilização para o preparo de churrasco que é símbolo da cultura desta região (BRAND, 2015). É substituto da lenha por apresentar-se como um combustível de fácil ignição com alto poder calorífico, que possui combustão intensa, estável e prolongada, e não provoca a liberação de fumaça, fatores que o tornam mais vantajoso.

Sua comercialização ao cliente final é feita em quilogramas, o que reflete a importância de se ter elevada densidade neste produto. Quanto maiores esses valores, maior será o rendimento gravimétrico em carvão e melhores serão as propriedades apresentadas.

A qualidade do carvão vegetal destinado ao uso doméstico é determinada também por altos valores de poder calorífico e teor de carbono fixo, enquanto que o teor de materiais voláteis, cinzas e umidade deve ser o menor possível (ROSA, 2012). Essas características influenciam diretamente a posterior queima do carvão vegetal em relação à quantidade de energia a ser liberada e a emissão ou não de fumaça.

Como não existe uma norma nacional estabelecida para determinar a qualidade do carvão vegetal, o Estado de São Paulo criou em 2003 o Selo Premium atribuído para Carvão Vegetal Premium com o objetivo de padronizar características de qualidade, segundo Oliveira et al. (2015). Para receber este selo o carvão vegetal deve ser oriundo de madeira de florestas plantadas, submetida ao processo de carbonização em fornos especialmente construídos para este fim e apresentar valores abaixo de determinados parâmetros.

São considerados valores satisfatórios para um carvão vegetal de boa qualidade aqueles que se encontram abaixo de 5,00% para umidade, menores que 23,50% e 1,50% para o teor de materiais voláteis e o teor de cinzas, respectivamente, e maiores que 75,00% para o teor de carbono fixo (SÃO PAULO, 2003).

3.8 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia é uma das técnicas que nos permite analisar qualitativamente e quantitativamente espécies de caráter biológico, inorgânico e orgânico em relação à radiação eletromagnética que as amostras absorvem quando excitadas. Permite uma análise das transições eletrônicas nas regiões espectrais do ultravioleta e do visível, vibracionais na região do infravermelho, e rotacionais na região de micro-ondas (HOLLER, 2009).

A espectroscopia no infravermelho parte do princípio que as ligações químicas possuem frequências vibracionais específicas correspondentes a níveis de energia da molécula. Analisar estas vibrações permite a identificação da estrutura de uma molécula devido à absorção de diferentes níveis de energia característicos de cada tipo de ligação (PAVIA et al., 2010).

O movimento vibracional provoca a variação de momento de dipolo elétrico da molécula e permite que ocorra a absorção da radiação infravermelha quando o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. As frequências vibracionais absorvidas de radiação no infravermelho são equivalentes às frequências naturais da molécula e provocam o aumento na

amplitude dos movimentos vibracionais devido à energia absorvida (PAVIA et al., 2010).

Esta técnica permite a medição de grupos funcionais orgânicos, como C-H, C=H, C≡O, N-H, C-O, etc., e torna-se possível estimar a concentração de determinadas substâncias ou de uma propriedade física, dependendo da intensidade e/ou comprimento de onda dos espectros produzidos pela amostra (BARCELLOS, 2007).

3.8.1 Espectrômetros de Transformada de Fourier

Os espectrômetros de Transformada de Fourier (FTIR) permitem colher o espectro infravermelho mais rapidamente por serem guiados através de um interferômetro que produz um padrão do traçado do caminho óptico em forma de ondas contendo todas as frequências que formam o espectro. O interferograma é um espectro no domínio temporal, mas com o auxílio da Transformada de Fourier é possível separar as frequências em absorções individuais e produzir um espectro no domínio frequência, virtualmente idêntico ao obtido com um espectrômetro de sistema dispersivo (PAVIA et al., 2010). É uma técnica rápida e eficiente com diversos campos de aplicação.

3.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica permite a obtenção de uma imagem ampliada e tridimensional da amostra alcançando um resultado muito superior ao da microscopia ótica, devido à irradiação de um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz (DEDAVID, 2007). Essa irradiação ocorre por um filamento de tungstênio e incide sobre a amostra gerando uma série de sinais emitidos sob a forma de elétrons (secundários, retroespehados, absorvidos, transmitidos, difratados, etc.) e de fótons (fotoluminescentes e raios-X), que são captados e processados por detectores apropriados para cada tipo de sinal (OREFICE, 2012).

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários, resultantes da interação

inelástica entre o feixe e a amostra, e os retroespalhados, elétrons do feixe primário que sofrem interações com mudança de direção sem perda acentuada de carga, os quais produzem informações sobre a topografia da superfície e proporcionam o contraste fotográfico, permitindo, desse modo, estudar os baixos relevos da superfície conforme o feixe varre a amostra, formam uma imagem virtual ponto a ponto (DEDAVID, 2007; OREFICE, 2012).

A microscopia eletrônica de varredura tem seu potencial elevado quando acoplado um equipamento de microanálise chamado EDS (espectroscopia de energia dispersiva), que consiste na detecção dos raios-X característicos resultantes da interação do feixe primário com a amostra, permitindo a obtenção de informações químicas da amostra. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, ao retornarem à sua posição inicial depois de excitados liberam a energia adquirida emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X, a qual é detectável pelo EDS, permitindo assim, no ponto de incidência do feixe, determinar quais elementos químicos estão presentes naquele local em termos qualitativos e quantitativos (DEDAVID, 2007; OREFICE, 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram adquiridas três amostras de carvão vegetal da marca Carvão Ipiranga LTDA disponível em diferentes estabelecimentos nas cidades da Região dos Campos Gerais, no Paraná. O carvão vegetal foi produzido a partir de madeira de reflorestamento da espécie *Eucalyptus grandis* em fornos de alvenaria do tipo "superfície" e possui a documentação exigida para sua comercialização no Estado. As amostras foram selecionadas aleatoriamente a fim de se ter diferentes processos de carbonização para análise.

4.1 ANÁLISE IMEDIATA

A análise imediata foi realizada nos Laboratórios H006 e C002 do Câmpus Ponta Grossa da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. As amostras foram moídas e passadas em peneira 60 e, então, submetidas à análise conforme os procedimentos descritos a seguir baseados na Norma Brasileira Regulamentadora – NBR 8112, cancelada em 2015 sem substituição (ABNT, 1983).

4.1.1 Determinação do Teor de Umidade do Carvão

Para a determinação da umidade pesou-se um grama das amostras em cadinhos previamente secos e aplicou-se o método de secagem em estufa regulada a 105°C por aproximadamente 1 hora e 30 min até a amostra atingir massa constante. Logo após, retirou-se o material da estufa e esperou que esfriasse a temperatura ambiente em um dessecador, aproximadamente 20 min.

A análise foi feita em triplicata e o teor de umidade determinado por meio da Equação (1):

$$\%U = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

U: umidade em %.

m_1 : massa cadinho + massa da amostra antes da secagem (g).

m_2 : massa cadinho + massa da amostra seca em estufa (g).

m : massa da amostra (g).

4.1.2 Determinação dos Materiais Voláteis

Para a determinação dos materiais voláteis pesou-se um grama das amostras em cadinhos com tampa previamente secos, os quais foram levados à mufla aquecida a 950°C, sob os seguintes passos: deixados por dois minutos na parte externa da mufla sobre a porta (\cong 300°C); deixados por três minutos na entrada da mufla ainda com a porta aberta (\cong 500°C); deixados por seis minutos no fundo da mufla, com a porta fechada (\cong 950°C). Foram então levados ao dessecador por aproximadamente 20 min para que esfriassem a temperatura ambiente.

A análise foi feita em triplicata e o teor de materiais voláteis determinado por meio da Equação (2):

$$MV = \frac{m_2 - m_3}{m} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

MV: materiais voláteis em %.

m_2 : massa cadinho + massa da amostra seca em estufa (g).

m_3 : massa cadinho + massa da amostra após mufla (g).

m : massa da amostra (g).

4.1.3 Determinação do Teor de Cinzas

Para a determinação do teor de cinzas levou-se o material resultado da análise anterior novamente a mufla para incineração total à temperatura de 750° C por 6 horas, agora sem a tampa do cadinho. Terminada a incineração, levou-se as amostras para o dessecador por aproximadamente 20 min a fim de que atingissem a temperatura ambiente.

A análise foi feita em triplicata e o teor de cinzas determinado por meio da Equação (3):

$$\%Z = \frac{m_4 - m_5}{m} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

Z: cinzas em %.

m₄: massa cadinho + massa das cinzas (g).

m₅: massa do cadinho (g).

m: massa da amostra (g).

4.1.4 Determinação do Teor de Carbono Fixo

A determinação do teor de carbono fixo é uma medida indireta, obtida através do cálculo da Equação (4) utilizando os parâmetros previamente determinados.

$$\%CF = 100 - (MV + Z)\% \quad (4)$$

Onde:

CF: carbono fixo em %.

MV: porcentagem de materiais voláteis.

Z: porcentagem de cinzas.

4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Para a análise de espectroscopia no infravermelho foi utilizado espectrofotômetro FTIR, modelo IRAffinity-1S, marca Shimadzu, na Universidade Estadual de Ponta Grossa. As pastilhas foram preparadas com 1 mg de carvão previamente seco e 100 mg de KBr de grau espectroscópico. Os espectros foram coletados no intervalo de número de onda de 4000 a 500 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 "scans" por leitura.

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As amostras foram moídas e secas em estufa a 105°C por aproximadamente 1 hora e, em seguida, fixadas em suportes de alumínio (*stubs*) com cola de carbono.

Por se tratar de um material condutor não foi necessária a metalização com ouro. Para a visualização, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN, modelo VEGA3 LMU, de emissão termiônica com filamento de tungstênio equipado com EDS. As análises foram realizadas no Laboratório de Preparação Metalográfica do Câmpus Ponta Grossa da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

A técnica EDS foi utilizada durante a observação microscópica das amostras, mas apresentou dados inconclusivos e não relevantes e não serão apresentados seus resultados.

4.4 PODER CALORÍFICO

A determinação do poder calorífico das amostras de carvão foi realizada no Laboratório H002 do Câmpus Ponta Grossa da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, obtida experimentalmente em bomba calorimétrica adiabática C-200 da marca IKA, seguindo as instruções de uso do equipamento. Foram utilizados 0,3 g das amostras previamente secas para essa análise.

5 RESULTADOS

5.1 ANÁLISE IMEDIATA

As amostras são provenientes de três diferentes carbonizações sem o controle adequado do processo onde foram utilizadas técnicas empíricas para acompanhar o andamento da produção, como a observação da cor da fumaça e aferição da temperatura na parede externa dos fornos através do tato, procedimento adotado nas praças de carbonização. Assim, pôde-se analisar o material nas reais condições em que são postos à comercialização.

As amostras foram analisadas em triplicata e a média dos resultados obtidos com o desvio padrão para cada amostra são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Média dos resultados obtidos a partir da análise imediata para as três amostras e o respectivo desvio padrão.

	Teor de Umidade (%)	Teor de Carbono Fixo (%)	Teor de Materiais Voláteis (%)	Teor de Cinzas (%)
Amostra 1	4,54 ± 0,033	71,87 ± 1,184	25,61 ± 1,073	2,52 ± 0,159
Amostra 2	4,83 ± 0,017	70,43 ± 1,309	28,40 ± 1,108	1,17 ± 0,230
Amostra 3	4,98 ± 0,094	71,17 ± 0,090	26,63 ± 0,098	2,20 ± 0,121

Fonte: Autoria própria (2017)

As variações nos valores relativas ao desvio padrão para as amostras são pequenas, sendo a maior encontrada para o teor de cinzas da amostra 2, dp: ± 0,230. O coeficiente de variação (CV) foi de 19,68 %, e percebe-se por meio deste que as amostras são homogêneas, pois não foi ultrapassado o limite do $CV \leq 20$ %.

Esta homogeneidade se reflete no procedimento de carbonização em que as amostras foram colhidas, ou seja, pode-se considerar que as três bateladas realizadas em diferentes condições climáticas e de processo, resultaram em um produto homogêneo, mantendo um padrão de comercialização.

Os valores médios de umidade encontrados mantiveram-se entre 4,54 e 4,98 % e são adequados para o consumo doméstico, pois atendem a exigência do Selo Premium que requer umidade abaixo de 5% (São Paulo, 2003). Fazem concordância também com os trabalhos realizados por Rosa (2012) e Oliveira et. al

(2015) quando analisam a qualidade do carvão vegetal para consumo doméstico comercializado em três municípios do estado do Espírito Santo e no norte do estado do Paraná, respectivamente. Rosa (2012) encontrou valores de umidade de 4,05 a 5,99% enquanto que Oliveira et al. (2015) obteve umidade entre 4,02 e 7,7%.

A umidade possui uma relação inversa com a qualidade do carvão vegetal devido sua interferência no rendimento em energia. Quanto maior a quantidade de água presente no material, maior será o gasto de energia necessário para liberá-la acarretando na diminuição do poder calorífico do carvão.

Para a utilização energética do carvão vegetal é conveniente que o material possua um elevado teor de carbono fixo, e baixos teores de materiais voláteis e cinzas, uma vez que essas variáveis apresentam significativas correlações com o poder calorífico do carvão. Altos teores de carbono fixo implicam em baixos teores de materiais voláteis e cinzas, bem como em maior poder calorífico superior do combustível. Além disso, combustíveis com essas características tendem a queimar mais lentamente, com uma chama mais estável até a queima total (NEVES et al., 2011). Altos teores de materiais voláteis acarretam a produção de fumaça durante a queima, além da menor eficiência energética.

As amostras apresentaram índices baixos para o teor de carbono fixo no carvão vegetal, com resultados entre 70,43 e 71,87%, acarretando altos valores para o teor de materiais voláteis, entre 25,61 e 28,40%, e para o teor de cinzas, entre 1,17 e 2,52%.

Em estudos em carvão vegetal para uso doméstico comercializados em diferentes regiões do país, cita-se Brand et al. (2015) que obtiveram em suas amostras provenientes de eucalipto valores médios inferiores aos encontrados neste trabalho, sendo 66,95% de carbono fixo, 30,18% de teor de voláteis e 2,87% de teor de cinza. Entretanto, Rosa (2012) obteve valores superiores enquadrados entre 75 e 83%; 15 e 23%; e 0,68 e 1,65% para teor de carbono fixo, materiais voláteis e cinzas, respectivamente.

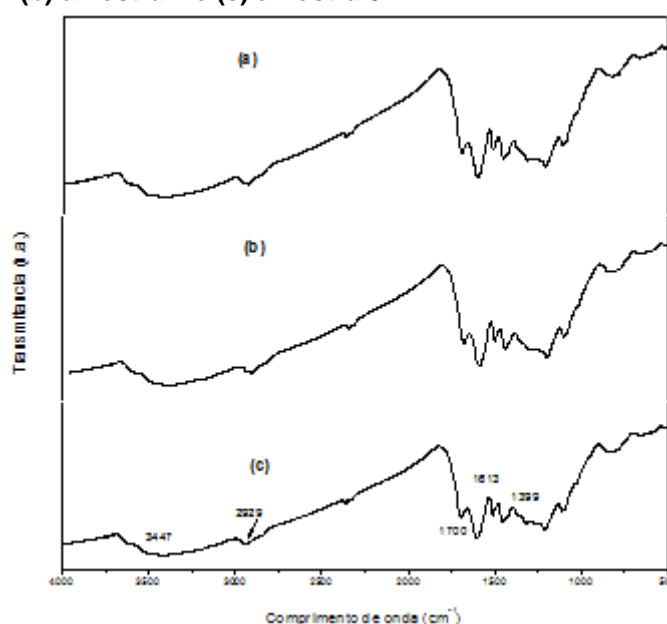
O Selo Premium destaca que o teor de carbono fixo deve ser superior a 75%; teor de materiais voláteis e o teor de cinzas devem ser inferiores a 23,5% e 1,5%, respectivamente (São Paulo, 2003). Embora estejam próximos, os valores médios obtidos neste trabalho estão aquém aos exigidos, resultando no não cumprimento do critério de qualidade do carvão para uso doméstico.

De modo geral, produtos oriundos de praças de carbonização apresentam esse comportamento devido ao controle não eficaz do processo. Quando submetidas ao processo de carbonização controlado em laboratório, carvão de diferentes materiais genéticos apresentam melhores resultados. Santos (2010) obteve valores para o teor de carbono fixo variando entre 85,33 e 87,52%, para o teor de materiais voláteis entre 11,74 e 14,27%, e o teor de cinzas entre 0,39% e 0,76%. Assis (2012) ao estudar a qualidade e rendimento de um clone híbrido de eucalipto encontrou os valores de 79,33, 19,75 e 0,9% para o teor de carbono fixo, teor de materiais voláteis e teor de cinzas, respectivamente, enquanto que Neves et al. (2011) encontraram valores entre 79,92 e 80,29% de carbono fixo, 18,92 e 19,43% de materiais voláteis e entre 0,65 e 0,80% para o teor de cinzas no carvão de clones de eucalipto. Todos atendem os padrões de qualidade citados anteriormente.

5.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros obtidos com a análise de FTIR das três amostras de carvão estão apresentados na Figura 6.

Figura 6 - Resultado da análise FTIR: (a) amostra 1, (b) amostra 2 e (c) amostra 3.



Fonte: Autoria própria (2017)

Espectros similares com intensidade de refletância diferentes foram observados por Barcellos (2007) ao estudar diferentes marchas de carbonização para espécies de eucalipto, sendo que quanto maior a carbonização da madeira, menor foi a refletância em toda a faixa do infravermelho próximo.

Comparando os espectros encontrados neste trabalho para as três amostras percebeu-se a mesma intensidade entre elas, implicando a ocorrência de uma temperatura de carbonização muito próxima, para as três amostras.

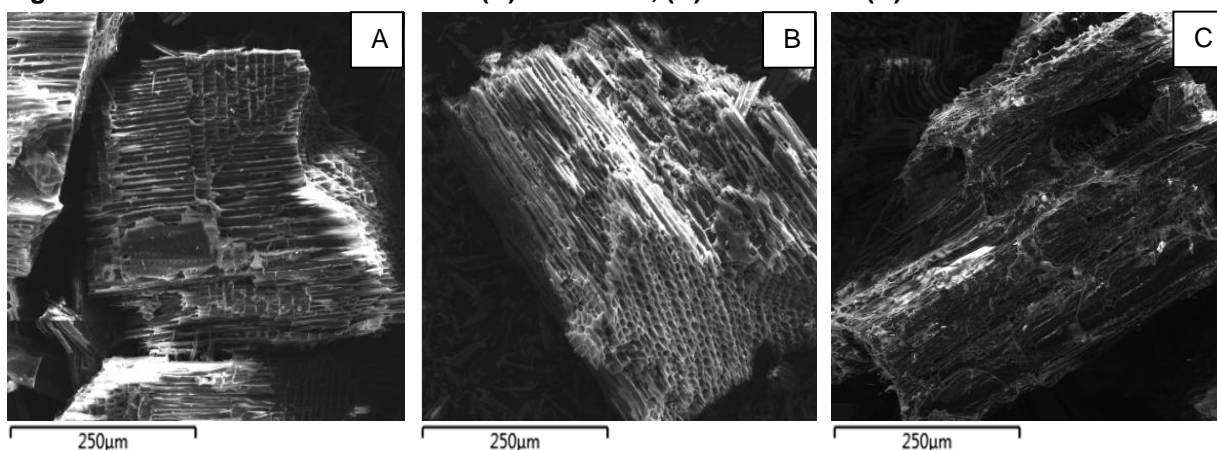
Costa et al. (2015) ao estudar a caracterização do carvão ativado de casca de nozes por FTIR, e Siebeneichler (2011) ao estudar as características químicas e físicas de carvão de eucalipto, observaram bandas características de materiais orgânicos oriundos de biomassa vegetal de aproximadamente 3410cm^{-1} e 2930cm^{-1} , representando estiramentos do grupo -OH e ligações C-H de hidrocarbonetos, respectivamente, e constataram uma considerável diminuição ou inexistência das mesmas após processos de carbonização com temperaturas superiores a 500°C . Os espectros encontrados neste trabalho se assemelham aos espectros das amostras carbonizadas encontrados pelo autor, comprovando assim a ocorrência da carbonização.

As bandas em aproximadamente 2930 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos vibracionais simétricos e assimétricos de grupos C-H e baixas intensidades evidenciam a ocorrência da pirólise do carvão (BRUM et al., 2008). As bandas entre 1740 cm^{-1} e 1610 cm^{-1} representam estiramentos dos grupos carbonila C=O, existentes em ésteres alifáticos, ácidos carboxílicos e cetonas. Já as bandas em 1400 cm^{-1} são características da deformação de grupos O-H, enquanto que as bandas em 1260 cm^{-1} e 1112 cm^{-1} indicam a vibrações de deformação axial de grupamentos C-O de carbonilas (GUILARDUCI et al., 2006; FOO et al, 2012; MAHAPATRA et al., 2012).

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens microscópicas obtidas com a análise de MEV das três amostras de carvão estão apresentadas na Figura 7.

Figura 7 - Resultado da análise MEV: (A) amostra 1, (B) amostra 2 e (C) amostra 3.



Fonte: Autoria própria (2017)

A carbonização de biomassas provoca uma modificação na estrutura e proporciona o surgimento de poros no material devido à eliminação dos materiais voláteis presentes em sua composição (COSTA et al., 2015). Analisando a Figura 7, se percebe uma grande semelhança na estrutura das três amostras em relação ao surgimento dos poros, "fendas de retração", que são bastante aparentes, principalmente na amostra 2 devido à posição em que se encontra favorecendo a imagem da seção transversal. Esta observação faz concordância com os estudos de Pereira et al. (2016) em que a microestrutura de amostras de madeira da espécie eucalipto e sua carbonização a 450°C foram comparadas, encontrando um alongamento dos poros no sentido radial, que passaram de circulares na madeira, para ovais no carvão, e significativas alterações na parede celular das amostras, que apresentaram redução na espessura devido a deterioração das fibras com a carbonização, provocando o surgimento de grandes cavidades ao longo da seção transversal da amostra, conhecidas como *honey comb* ou "fendas de retração".

A amostra 3 representada pela Figura 7C apresenta uma parede celular mais degradada que as demais. Siebeneichler (2011) avaliou a microestrutura do carvão vegetal obtido em diferentes temperaturas finais de carbonização e taxa de aquecimento (TA), observando o efeito causado na morfologia do carvão, onde o aumento da TA implicou em ruptura muito mais intensa das fibras na estrutura do carvão para temperaturas acima dos 500°C. Uma vez que os resultados anteriores implicam em uma mesma faixa de temperatura final de carbonização para as amostras estudadas, podemos supor que a degradação da parede celular encontrada na amostra 3 pode ter sido causada por uma elevada taxa de

aquecimento durante o processo de carbonização que causou a destruição parcial da fibras.

5.4 PODER CALORÍFICO

Para o bom funcionamento do equipamento se faz necessário um local com controle da temperatura ambiente entre 20 e 25°C e umidade relativa do ar inferior a 80%. Essas condições não foram possíveis de serem atendidas para a realização da análise, acarretando em complicações no desenvolvimento do experimento, obtendo apenas o resultado do poder calorífico da amostra 1.

Porém, como os resultados obtidos com as demais análises realizadas apresentam pequenas variações e definem um mesmo perfil para as amostras, optou-se pela utilização deste único dado para representar o poder calorífico das três amostras, assumindo assim, a possível distorção com os dados reais. Para a amostra 1, foi encontrado o valor de 8027,1 kcal kg⁻¹ para o poder calorífico.

Barcellos (2007) estudando diferentes marchas de carbonização observou um aumento significativo no poder calorífico com o aumento do tempo e temperatura final de carbonização. Em carbonizações foram encontrados 7648,1 kcal kg⁻¹ a 550°C, 7173,6 kcal kg⁻¹ a 450°C e 6825,0 kcal kg⁻¹ a 350°C, para o valor médio do poder calorífico. O autor relata uma relação positiva entre o aumento do poder calorífico e o teor de carbono fixo, o que sugere um alto teor de carbono fixo para a amostra 1.

Oliveira et al. (2015) e Rosa (2010) analisaram amostras de carvão vegetal destinadas ao uso doméstico, e encontraram valores médios para o poder calorífico como sendo 6685,7 kcal kg⁻¹, e entre 7436,5 e 7827,5 kcal kg⁻¹, respectivamente.

Ao analisar o poder calorífico de madeiras da espécie eucalipto, Soares (2011) encontrou valores que variam entre 4385,0 e 4547,1 kcal kg⁻¹, enquanto que para suas carbonizações os valores foram entre 6684,3 e 7501,1 kcal kg⁻¹. Comparando com o valor obtido neste trabalho para amostras de carvão vegetal, e com os trabalhos dos demais autores aqui citados, comprova-se o aumento desta propriedade após a carbonização.

Os valores dos demais autores apresentam-se inferiores ao encontrado neste trabalho, mas como houveram problemas na realização da análise e esta é apenas uma representação do poder calorífico das três amostras, tornam-se inconclusivos o resultado obtido.

6 CONCLUSÃO

As técnicas da análise imediata, de FTIR e de MEV apresentaram resultados com uma pequena variação entre as três amostras, não significativa, que sugere um padrão no método de produção empregado pelo produtor, pois as diferentes carbonizações apresentaram um carvão vegetal com características semelhantes.

O baixo teor de umidade encontrado representa um produto de boa qualidade energética, pois não se faz necessário o gasto de tempo e calor para secagem do material. Implica também no bom manuseio do produto em relação aos cuidados com empacotamento e armazenamento até que alcance o cliente final.

O teor de materiais voláteis acima do estabelecido pelo Selo Premium resulta na possível liberação da fumaça durante a queima, enquanto que o teor de carbono fixo tende a diminuir e o poder calorífico a ficar levemente comprometido, fatos agravados pelo alto teor de cinzas.

Embora os resultados não tenham atingido os parâmetros de qualidade exigidos pelo Selo Premium, estão próximos aos valores por ele propostos e podem ser considerados satisfatórios quando observada as condições precárias do processo de carbonização.

Dos resultados obtidos com a análise de FTIR comprova-se a carbonização da madeira devido à baixa refletância obtida nas bandas de 3410 cm^{-1} e 2930 cm^{-1} que são características de biomassas, e que esta ocorreu em uma mesma faixa de temperatura.

Dos resultados obtidos com a análise de MEV constata-se a formação das fendas de retração nas três amostras com a deterioração da parede celular da amostra 3, sugerindo a ocorrência de uma elevada taxa de aquecimento durante o processo de carbonização.

Com os resultados literários de carbonizações realizadas em escala laboratorial, percebe-se que as variáveis da análise imediata e as propriedades estudadas pelo FTIR e MEV são sensivelmente influenciadas pela temperatura e pela taxa de aquecimento do sistema, logo, conclui-se a importância de ter um controle eficaz do processo de produção.

REFERÊNCIAS

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). **NBR 8112: Carvão vegetal: análise química imediata**. Rio de Janeiro, 1983.

ASSIS, M. R.; PROTÁSIO, T. de P.; ASSIS, C. O. de; TRUGILHO, P. F.; SANTANA, W. M. S. Qualidade e rendimento do carvão vegetal de um clone híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. **Revista Pesquisa Florestal Brasileira**. Colombo, v. 32, n. 71, p. 291-302, jul/set 2012.

BARCELLOS, D. C. **Caracterização do carvão vegetal através do uso de espectroscopia no infravermelho próximo**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa. Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal. Viçosa, 2007.

BRAND, M. A.; RODRIGUES, A. A.; OLIVEIRA, A. de; MACHADO, M. S.; ZEN, L. R. Qualidade do carvão vegetal para o consumo doméstico comercializado na região serrana sul de Santa Catarina. **Revista Árvore**. Viçosa, v. 39, n. 6, p. 1165-1173, out/2015.

BRITO, J. O. **Produção de carvão vegetal no Brasil e o atual estágio das tecnologias para aproveitamento dos gases do processo**. Universidade de São Paulo, 2012.

BRUM, S.S.; BIANCHI, M. L.; SILVA, V. L. da; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. de. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Revista Química Nova**. São Paulo, v. 31, n. 5, 2008.

COSTA, J. M. F. N. **Temperatura final de carbonização e queima dos gases na redução de metano, como base à geração de créditos de carbono**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa. Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal. Viçosa, 2012.

COSTA, P. D. de; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para a adsorção de azul de metileno. **Revista Virtual de Química**. V. 7, n. 4, p. 1272-1285, mar/2015.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60p.

FOO, K. Y.; HAMEED, B.H. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K_2CO_3 activation. **Bioresource Technology**, v.104, p.679-686, 2012.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Revista Química Nova**, v. 29, n. 6, p.1226-1232, 2006.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre. Bookman, 2009. 1056 p.

KURAUCHI, M. H. N. **Uma abordagem de ensaio de resistência mecânica de carvão vegetal**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo, 2014.

MAHAPATRA, K.; RAMTEKE, D. S.; PALIWAL, L. J. Production of activated carbon from sludge of food processing industry under controlled pyrolysis and its application for methylene blue removal. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 95, p.79-86, 2012.

NEVES, T. A.; PROTÁSIO, T. de P.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; SILVA, V. O.; VIEIRA, C. M. M. Avaliação de clones de *Eucalyptus* em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. **Revista Pesquisa Florestal Brasileira**. Colombo, v. 31, n. 68, p. 319-330, out/2011.

OLIVEIRA, A. C.; CARNEIRO, A. de C. O.; VITAL, B. R.; ALMEIDA, W.; PEREIRA, B. L. C.; CARDOSO, M. T. Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Revista Scientia Forestalis**. Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 431-439, set/2010.

OLIVEIRA, A. F.; BAVARESCO, A.; PESSUTI, C. A. A.; MIYASHIRO, C. S.; FRANK, J. Análise da qualidade do carvão para consumo doméstico de quatro municípios do estado do Paraná. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**. v. 4, p. 102-111, set/2015.

OREFICE, R. L.; PEREIRA, M. de M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**. 1. ed. Guanabara Koogan, 2012. 552 p.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 692 p.

PEREIRA, B. L. C. **Qualidade da madeira de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa. Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal. Viçosa, 2012.

PEREIRA, B. L. C.; CARVALHO, A. M. M. L.; OLIVEIRA, A. C.; SANTOS, L. C.; CARNEIRO, A. de C. O.; MAGALHÃES, M. A. de. Efeito da carbonização da madeira na estrutura anatômica e densidade do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Revista Ciência Florestal**. Santa Maria, v. 26, n. 2, p. 545-557, jun/2016.

ROSA, R. A. **Qualidade do carvão vegetal, para uso doméstico, comercializado em três municípios do estado do Espírito Santo**. Trabalho de conclusão de curso - Universidade Federal do Espírito Santo. Departamento de engenharia florestal do centro de ciências agrárias, 2010.

SANTOS, R. C. **Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto**. Dissertação (Doutorado) - Universidade Federal de Lavras. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira. Lavras, 2010.

SANTOS, S. F. O. M. **Produção de carvão vegetal em cilindros metálicos verticais: alguns aspectos referentes à sustentabilidade**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção. Ponta Grossa, 2007.

SÃO PAULO. Resolução nº 10 SAA, de 11 de julho de 2003. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, São Paulo, SP, 11 jul. 2003. Disponível em: <http://www.codeagro.sp.gov.br/arquivos/selo/saa_1031a0ff69a85454e1cde89c327ac490f5.pdf>. Acesso em: 27 set. 2017.

SCREMIN, A. L. T. **Estudo energético e fisicoquímico do carvão vegetal de *Eucalyptus dunnii* Maiden**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. Guarapuava, 2012.

SIEBENEICHLER, E. A.; **Características químicas e físicas de carvão de eucalipto (*Eucalyptus cloeziana*)**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa. Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas. Viçosa, 2011.

SOARES, V. C. **Comportamento térmico, químico e físico da madeira e do carvão de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* em diferentes idades.** Dissertação (Doutorado) - Universidade Federal de Lavras. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira. Lavras, 2011.