



INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA FINAL DE CARBONIZAÇÃO NA LIBERAÇÃO DE GASES CONDENSÁVEIS E NÃO CONDENSÁVEIS

Clarissa G. FIGUEIRÓ¹; Lucas F. FIALHO¹; Wagner D. CANAL¹; Danilo B. DONATO¹; Laura V. L. LIMA¹; Angelica de Cassia O. CARNEIRO; Benedito R. VITAL¹; Paulo Victor O. SOUZA¹

1 - Laboratório de Paineis e Energia da Madeira, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Brasil

Resumo: Os poluentes contidos na fumaça da carbonização podem ser classificados em três categorias: Pós e partículas em suspensão, gases não condensáveis e compostos orgânicos condensáveis. A fração liberada como gases não condensáveis, é constituída, prioritariamente, por dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), metano (CH₄), hidrogênio (H₂) e hidrocarbonetos (C_nH_m). Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da temperatura final de carbonização de madeira de *Eucalyptus* sp. na emissão de gases não condensáveis. Foram conduzidas carbonizações em forno elétrico tipo mufla para verificar as emissões de gases. Para isso foi necessário calcular um fator de emissão de cada gás (kg gás/ton madeira) para diferentes temperaturas finais. Realizaram-se 3 repetições (carbonizações) com madeira de *Eucalyptus* sp. para as temperaturas finais de 400°C, 550°C e 700°C, totalizando 9 carbonizações. Encontrou-se como resultado que as liberações de CO₂ e CO tornaram-se significativas a partir dos 200°C, atingido picos médios de 9,32% e 11,12%, respectivamente, aos 300°C. Já o CH₄ apresentou evolução contínua a partir dos 300°C, atingindo seu pico aos 600°C, onde foram observados valores médios de 6,4%. Não houveram diferenças significativas nas emissões de gases condensáveis da madeira de acordo com a temperatura de carbonização. Conclui-se que o aumento gradual da emissão de gases ocorre com o aumento da temperatura final da carbonização, simultaneamente, enquanto que o rendimento em carvão vegetal reduz.

Palavras Chave: carbonização, gases não condensáveis, temperatura final de carbonização.

Abstract: The pollutants contained in the smoke of charring can be classified into three categories: Powders and particulate matter, non-condensable gases and condensable organic compounds. The fraction released as non-condensable gases, consists primarily of carbon dioxide (CO₂), carbon monoxide (CO), methane (CH₄), hydrogen (H₂) and hydrocarbons (C_nH_m). This study aimed to evaluate the influence of the final carbonization temperature of *Eucalyptus* sp. the issuance of non-condensable gases. Carbonizations were conducted in a muffle electric furnace to verify gas emissions. Was necessary to calculate an emission factor for each gas (kg gas / ton wood) for different final temperatures. There were 3 replicates (carbonizations) with *Eucalyptus* sp. to the final temperature of 400 ° C, 550 ° C and 700 ° C, a total of 9 carbonizations). It was found as a result that releases CO₂ and CO become significant from 200 ° C, average peak reached 9.32% and 11.12 %, respectively, at 300 ° C. Since CH₄ has, a continuous evolution from 300 ° C peaking at 600 ° C, where average peak reached 6.4 % is observed. It follows that the gradual increase of emissions occurs with increasing final temperature of carbonization, while the yield of charcoal dropped with increasing final temperature carbonization.

Keywords: carbonization, non-condensable gases, final carbonization temperature.



1. INTRODUÇÃO

Dados da EPE (2011) obtidos do ano de 2010 inserem o Brasil como um dos principais produtores e consumidores de carvão vegetal, sendo ele um produto principalmente utilizado em larga escala na indústria.

Em vista de sua utilização neste setor, torna-se de grande interesse salientar que o ferro-gusa produzido com o carvão vegetal é de melhor qualidade e não contribui para a poluição ambiental, como ocorre com o coque siderúrgico. Essa produção de “gusa verde” a partir de carvão vegetal de florestas plantadas mostra, mais uma vez, o crescente comprometimento nacional com a preservação ambiental (ABRAF, 2013).

O resultado global das emissões de gases do efeito estufa (GEE) pelo segmento da produção de carvão vegetal, calculadas para o ano de 2006, foram de 12 Mt de CO₂e, o que representou 3,61% do total de emissões da matriz energética brasileira no mesmo ano, que foram de 332,42 Mt de CO₂e (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA, 2010).

A utilização do MDL como norteador do desenvolvimento no setor viabilizaria a adoção de práticas operacionais mais eficientes e melhores tecnologias, além de possibilitar o maior aproveitamento dos produtos derivados e a redução das emissões a ele associadas.

No contexto do MDL, considera-se que o dióxido de carbono (CO₂) e o metano (CH₄) são os dois gases mais danosos ao efeito estufa em termos quantitativos. Apesar da atividade de carbonização contribuir com a emissão de ambos os gases, o que torna o processo como potencialmente inserível no MDL, contabiliza-se a liberação apenas de metano, gás com potencial de aquecimento 25 vezes maior que a do CO₂, já que este último é sequestrado no desenvolvimento dos plantios florestais.

Tendo em vista a crescente preocupação do mercado na busca por produtos menos poluentes, esse trabalho teve como objetivo avaliar e quantificar a emissão de gases ao longo da carbonização, assim como avaliar o efeito da temperatura final de carbonização nos rendimentos gravimétricos dos produtos da carbonização.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi conduzido no Laboratório de Painéis e Energia da Madeira – LAPEM do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, situada no município de Viçosa, Minas Gerais. Foram realizados dois experimentos na condição de laboratório.

2.1. Pirólise em Mufla

Foram realizadas pirólises com madeira de *Eucalyptus* spp. em forno elétrico tipo mufla, analisando-se o conteúdo do gás liberado durante todo o processo até as temperaturas de 400°C, 550°C e 700°C. Para as três temperaturas finais foram aplicadas três repetições, totalizando nove carbonizações.

Cada carbonização foi feita utilizando aproximadamente 250g de madeira na forma de cavacos e taxa média de 1,67°C. min⁻¹ de aquecimento, representando os incrementos de 50°C a cada 30 minutos. A temperatura inicial foi 100°C, e o tempo total de cada carbonização variou de acordo com a temperatura final utilizada, sendo de 3,5 horas para a temperatura de 400°C, 5 horas para a temperatura de 550°C e 6,5 horas para 700°C. Nestas temperaturas houve um período de estabilização de 30 minutos antes da finalização do processo.



Na saída da mufla foi conectado um sistema de recuperação dos gases condensáveis, utilizando um condensador tubular resfriado à água acoplado a um recipiente de coleta (quitasato), conforme representado na Figura 1.

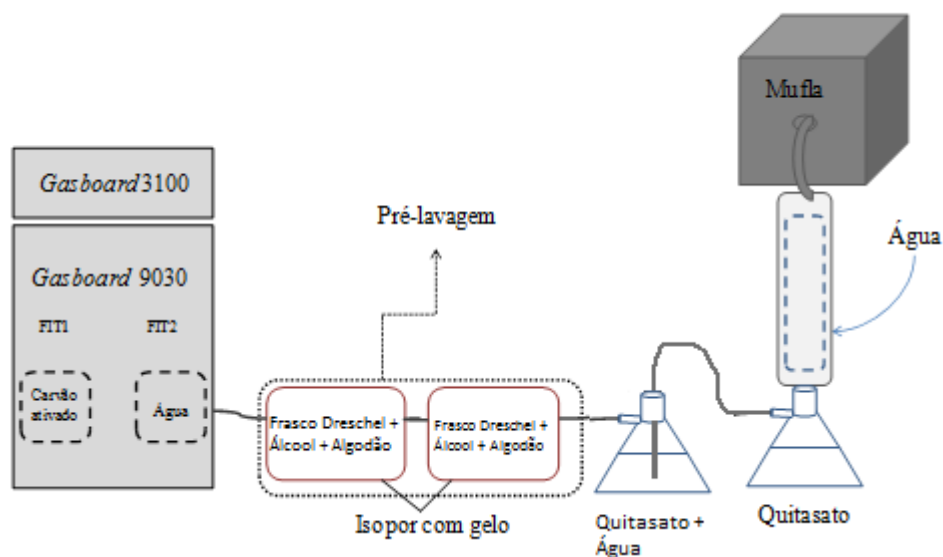


Figura 1. Esquema do sistema de tratamento e análise dos gases não condensáveis.

Os gases não condensáveis foram succionados por uma bomba através de uma mangueira acoplada na saída do quitasato, sendo conduzidos até o sistema de condicionamento de gases gasboard 9030 Wuhan CUBIC Optoelectronics Co., LTDA. Previamente à chegada ao equipamento, os gases passaram por um processo de pré-lavagem, que consistiu em um quitasato com água, dois frascos lavadores do tipo Dreschel com álcool e algodão, conforme a Figura 1, ambos envolvidos com gelo armazenado em isopor. Esse sistema foi desenvolvido a fim de evitar que possíveis gotículas de alcatrão que porventura não tivessem condensado no primeiro quitasato, viessem a fazê-lo na tubulação do gasboard, saturando o aparelho.

Após a pré-lavagem, os gases não condensáveis seguiram para o gasboard 9030, no qual passaram por uma lavagem em água, resfriamento a 4°C em desumidificador (chiller), e posteriormente por um cilindro contendo carvão ativado e algodão. Em seguida, procedeu-se à última limpeza dos gases, sendo esta mais refinada, por meio de filtros de precisão, denominados FIT1 e FIT2, os quais retêm impurezas menores que 3 µm e 1 µm, respectivamente.

Depois do tratamento, uma amostra dos gases não condensáveis foi admitida a cada 50°C, correspondendo a intervalos de 30 minutos, com vazão de 1L/min até o sistema online de análise de gás gasboard 3100 Wuhan CUBIC Optoelectronics Co., LTDA. Este forneceu leituras da composição percentual base volume de CH₄, CO₂, CO, H₂, O₂ e hidrocarbonetos de cadeia pequena (C_nH_m), correspondendo a um total de 7, 10 e 13 registros para as temperaturas de 400, 550 e 700°C, respectivamente.

A média dos dados de concentração obtidos para as três repetições até a temperatura final de 700°C foi utilizada para a confecção de curvas percentuais de liberação de cada componente gasoso mediante a evolução da temperatura, caracterizando todo o processo de carbonização em termos de emissão.



Após as carbonizações, foram determinadas a massa de carvão, gases condensáveis e gases não condensáveis, sendo este último obtido por diferença com base na massa seca da madeira.

Com base nos dados obtidos de concentração de cada gás, que corresponde à média aritmética das leituras pontuais, e o de massa dos gases não condensáveis, foi possível mensurar a massa total (g) de cada componente do gás não condensável emitida nas três temperaturas finais, utilizando o balanço de massa descrito na Tabela 1.

Tabela 1. Balanço de massa dos gases não condensáveis.

Massa Específica dos GNC (kg gás/m³ gás)
$\rho_{\text{gas}} = [(44/0,224) * X_{\text{CO}_2(1)}] + [(28/0,224) * X_{\text{CO}(1)}] + [(2/0,224) * X_{\text{H}_2(1)}] + [(16/0,224) * X_{\text{CH}_4(1)}]$
Massa de Cada GNC (g)
$P_{\text{CO}_2} = [(44/0,224) * X_{\text{CO}_2} / \rho_{\text{gas}}] * M_{\text{GNC}} (2)$
$P_{\text{CO}} = [(28/0,224) * X_{\text{CO}} / \rho_{\text{gas}}] * M_{\text{GNC}} (2)$
$P_{\text{H}_2} = [(2/0,224) * X_{\text{H}_2} / \rho_{\text{gas}}] * M_{\text{GNC}} (2)$
$P_{\text{CH}_4} = [(16/0,224) * X_{\text{CH}_4} / \rho_{\text{gas}}] * M_{\text{GNC}} (2)$
(1) X_{CO_2} ; X_{CO} ; X_{H_2} ; X_{CH_4} - % de cada gás
(2) M_{GNC} - Massa dos gases não condensáveis

Fonte: Taccini (2010) adaptado da metodologia AMSIIK

O valor obtido para cada gás foi posteriormente transformado em fator de emissão (Kg gás/t madeira) com base na massa de madeira seca utilizada em cada carbonização.

2.2. Análise Estatística

Na avaliação do experimento foi dotado os tratamentos, as temperaturas de 400, 550 e 700°C. Os dados do delineamento inteiramente casualizado foram submetido à análise de variância (ANOVA) a 5% de significância pelo teste F, As características usadas nas análises foram: Rendimento Gravimétrico em Carvão (RGC), Rendimento Gravimétrico em Gases Condensáveis (RGGC), Rendimento Gravimétrico em Gases Não-Condensáveis (RGNC), e no fator de emissão em massa de CH₄, CO₂, CO, H₂ e O₂. As propriedades do carvão vegetal produzido sob as três temperaturas também foram objetos de análise estatística ($\alpha = 0,05$).

Quando estabelecidas diferenças significativas, aplicou-se o teste Tukey em nível de 5% de probabilidade.

3. RESULTADOS E DISCURSÃO

3.1. Rendimento gravimétrico dos produtos da pirólise

A Tabela 2 apresenta os valores médios de Rendimento gravimétrico em carvão, Rendimento gravimétrico em gases não condensáveis e Rendimento gravimétrico em gases condensáveis.

Tabela 2. Rendimento gravimétrico em base seca dos produtos da carbonização sob diferentes temperaturas finais

Temperatura Final (°C)	Rendimento gravimétrico em carvão	Rendimento gravimétrico em gases não condensáveis	Rendimento gravimétrico em gases condensáveis
400	38,05% a	18,88% c	43,07% a
550	32,01% b	23,21% b	44,79% a
700	29,09% c	26,05% a	44,86% a

Médias seguidas de mesmas letras não, diferem entre si, a 95% de probabilidade pelo teste Tukey.

Observa-se, pela Figura 2, uma redução significativa no rendimento em carvão vegetal com o aumento da temperatura final, entretanto o rendimento em gases não condensáveis apresentou aumento significativo com o aumento da temperatura final. O rendimento em gases licor pirolenhoso apresentou aumento numérico bem suave com o aumento da temperatura final, porém o mesmo foi não significativo estatisticamente a 5% de probabilidade.

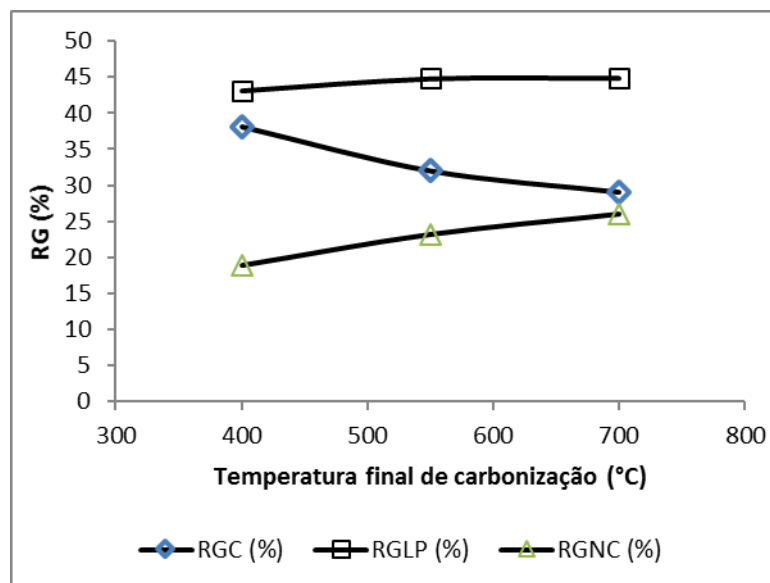


Figura 2. Rendimentos gravimétricos dos produtos da carbonização da madeira

3.2. Quantificação e qualificação dos gases não condensáveis

Além de possibilitarem a determinação da composição em massa de cada gás presente no conteúdo do gás não condensável, por meio da sua média e posterior transformação para massa, as leituras pontuais no gasboard permitiram a construção de curvas percentuais de liberação de cada gás ao longo da evolução da temperatura, caracterizando todo o processo de pirólise em termos de emissão (Figura 3).

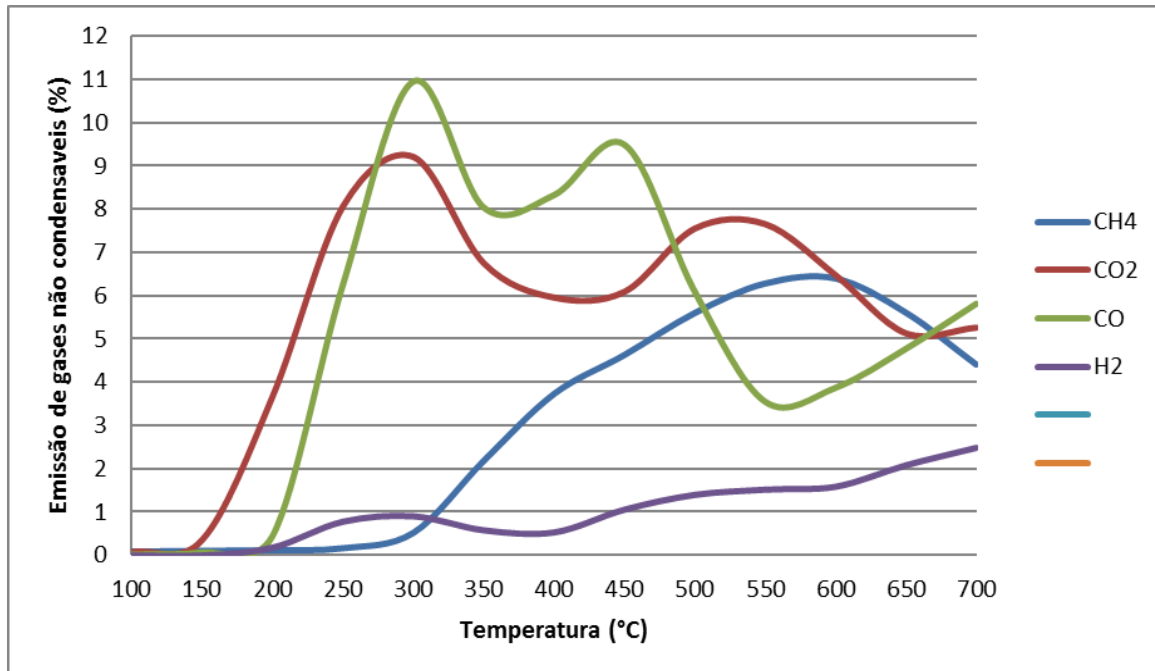


Figura 3. Composição percentual dos gases não condensáveis da carbonização.

Observa-se que a liberação de CO_2 e CO tornou-se significativa a partir dos 200°C , chegando a atingir picos de aproximadamente 11% e 9,55%, respectivamente, aos 300°C . Com o decorrer do processo de carbonização a concentração de CO atingiu um novo pico de menor magnitude na temperatura de 450°C .

Notadamente os principais produtos gasosos da carbonização são os gases CO_2 e CO . Já os gases H_2 e CH_4 tem uma menor contribuição percentual na composição dos gases não condensáveis da carbonização.

O H_2 apresenta uma liberação mais significativa a partir dos 500°C , chegando a alcançar 1,8% aos 700°C , porém na temperatura de 250°C apresenta um pequeno pico.

Já o CH_4 mostrou uma evolução contínua a partir dos 300°C , chegando aos 7% na temperatura de 600°C .

Di Blasi et al. (1999), Klose et al. (2000) e González et al. (2003), registraram comportamento similar de liberação dos mesmos gases para diferentes tipos de biomassas.

González et al. (2003) descreveram detalhadamente a formação dos produtos da pirólise, destacando duas zonas bem distintas, também observadas neste estudo: uma de óxidos de carbono e metano a temperaturas mais baixas ($275\text{-}425^\circ\text{C}$), e outra com liberação de metano, hidrogênio e menores concentrações de óxidos de carbono a temperaturas mais elevadas (450°C).

No mesmo estudo, os autores observaram também a ocorrência de dois pontos de máximo na curva de H_2 , um a 350°C e outro a 750°C ; dois picos em temperaturas coincidentes nas curvas de CO e CH_4 , por volta dos $330\text{-}360^\circ\text{C}$ e depois entre $510\text{-}550^\circ\text{C}$, e, na do CO_2 , um bem diferenciado a 330°C e outro menor entre $510\text{-}520^\circ\text{C}$. Essa sucessão de dois picos é atribuída à decomposição térmica das hemiceluloses (primeiro pico) e celulose (segundo pico), embora uma menor fração dos gases gerados corresponda à decomposição térmica da lignina que se inicia a 200°C e se prolonga até $500\text{-}600^\circ\text{C}$.

Becidan et al. (2007) descreveram o mesmo comportamento e atribuem a maior participação de CO_2 e CO na composição dos gases não condensáveis da carbonização e sua



tendência de decréscimo ou estabilização a altas temperaturas, ao fato de serem os principais produtos da degradação da celulose e das hemiceluloses, principais componentes da biomassa que se decompõem quase totalmente em temperaturas inferiores a 400°C.

Já o comportamento de crescimento progressivo da concentração de H₂ e CH₄ entre 400°C e 700°C, se deve ao fato de resultarem de reações secundárias, ou seja, ocorridas entre os produtos voláteis da pirólise e catalisadas pelo leito do carvão vegetal em formação, ou ainda da degradação da lignina, componente de maior estabilidade térmica, que se decompõe a pequenas taxas sob ampla faixa de temperatura. O H₂ é formado pelo craqueamento do alcatrão e o CH₄ inicialmente pela quebra dos grupos metoxílicos da lignina e depois pela ruptura dos seus anéis aromáticos (YANG et al., 2007). A partir dos 700°C o CH₄ também resulta de reações secundárias, notadamente as reações exotérmicas de metanopiranolise entre os componentes gasosos da carbonização (TIHAY e GILLARD, 2003).

A Tabela 3 demonstra os resultados de emissão em massa (Kg/ tonelada de madeira seca) dos gases estudados para as três temperaturas finais do processo de carbonização

Tabela 3 - Emissão em massa dos gases estudados para as três temperaturas finais

Temperatura Final (°C)	Fator de Emissão (Kg/t madeira seca)			
	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂
400	7,28 c	111,55 c	69,68 b	0,32 c
550	18,06 b	131,12 b	82,33 a	0,57 b
700	28,83 a	144,58 a	85,94 a	1,18 a

Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, a 95% de probabilidade pelo teste Tukey.

Os gases CO₂, H₂ e CH₄ apresentaram características semelhantes em termos de emissão, aumentando significativamente de acordo com a elevação da temperatura final de carbonização.

O comportamento geral de aumento da emissão de praticamente todos os gases em função do aumento da temperatura é relatado por Tihay e Gillard (2003). Isso se justifica quando se analisa separadamente as reações envolvidas na produção de cada gás, as quais são favorecidas pela temperatura. O H₂ é produzido por craqueamento de produtos voláteis, o CH₄ é produzido por craqueamento e reações de despolimerização, e os gases CO e CO₂ por descarboxilação e reações de despolimerização ou reações de oxidação secundárias de carbono (GONZÁLEZ et al., 2003).

Taccini (2011) obteve valores médios de 102,68; 90,99; 0,09 e 7,84 Kg/tonelada para CO₂, CO, H₂ e CH₄, respectivamente, para temperatura final de carbonização de 500°C.

4. CONCLUSÃO

Conclui-se que a temperatura final de carbonização influenciou no rendimento em carvão, rendimento em gases não condensáveis e emissão em massa dos gases da carbonização.

Logo antes de se estabelecer um método de produção de carvão vegetal faz-se necessário um estudo para a escolha da melhor temperatura final de carbonização visando maior eficiência no processo de carbonização.



5. AGRADECIMENTOS

FAPEMIG; CNPQ; Embrapa Florestas; SIF

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, J.M. Efeito da temperatura sobre rendimento e propriedade dos produtos da carbonização de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden. Viçosa, 1983. 34p. (Dissertação de mestrado em Ciências Florestais), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS-ABNT. **NBR 8112** Carvão vegetal: análise imediata. Rio de Janeiro, 1986. 8 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8633** Carvão vegetal: determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro, 1984. 13 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. **Anuário estatístico: ano base 2012**. Brasília, 2013. 129p. Disponível em: <http://www.abraflor.org.br/estatisticas/ABRAF13/ABRAF13_BR.pdf>. Acesso em: 7 junho 2015

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS - ABRAF. 2013. **Anuário estatístico da ABRAF: ano base 2012**. Brasília, 2013. 146p. BECIDAN, M.; SKREIBERG, O.; HUSTAD, J. Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 78, p. 207–213, 2007.

BRITO, J. O. Carvão vegetal no Brasil: Gestões econômicas e ambientais. São Paulo, Energia, n 64, maio/junho 1990.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS - CGEE. **Uso de carvão vegetal em mini altos-fornos**. Brasília, 2008b. 15p. Disponível em: . Acesso em: 30 nov. 2014

DI BLASI, C.; SIGNORELLI, G.; DI RUSSO, C.; REA, G. Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 38, p. 2216-2224, 1999.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. 2011. **Balanco Energético Nacional 2011: Ano Base 2010**. Rio de Janeiro, 2011. 266p.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. 2011. **Balanco Energético Nacional 2011: Ano Base 2010**. Rio de Janeiro, 2011. 266p.

GONZÁLEZ, J. F.; ENCINAR, J. M.; CANITO, J. L.; SABIO, E.; CHACÓN, M. Pyrolysis of cherry stes: energy uses of the different fractions and kinetic study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 67, p. 165-190, 2003.



INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Share of total primary energy supply in 2008: energy statistics, 2010.** Disponível em: <http://www.iea.org/textbase/stats/pdf_graphs/29TPESPI.pdf>. Acesso em 07 junho 2015.

KLOSE, W.; DAMM, S.; WIEST, W. Pyrolysis and activation of different woods Thermal analysis (TG/EGA) and formal kinetics. **IV International Symposium of Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers**, Krasnoyarsk, 2000.

LEPAGE, E.S.; OLIVEIRA, A.M.F.; LELIS, A.T.; LOPEZ, G.A.C.; CHIMELO, J.P.; OLIVEIRA, L.C.S.; CAÑEDO, M.D.; CAVALCANTE, M.S.; IELO, P.K.Y.; ZANOTTO, P.A.; MILANO, S. **Manual de preservação de madeiras**. São Paulo: IPT, 1986. v. 1, 342 p.

QUIRINO, W.F. **Utilização energética de resíduos vegetais**. Brasília: LPF; IBAMA, 2002. 35 p.

SALIERNO, G. F. **SISTEMA DE MONITORAMENTO DO DESEMPENHO DOS ALTOS-FORNOS A CARVÃO VEGETAL**. 2007. 55p. Monografia (Engenharia de controle e automação) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG - 2007

SILVA, D. A.; BRITO, J. O. Qualidade do carvão vegetal oriundo de madeiras amazônicas. Balbina. **Acta Amazônica**, Manaus, v.19 (único), p.525-530, 1989.

TACCINI, M. M. **Estudo das metodologias da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, referentes à avaliação de emissões de gases de efeito estufa na produção de carvão vegetal**. 2011. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Produtos Florestais) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP. 2011.

TIHAY, V.; GILLARD, P. Pyrolysis gases released during the thermal decomposition of three Mediterranean species. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, n. 88, p. 168–174, 2003.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MORI, F. A.; LINO, A. L. Avaliação de clones de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal. **Revista Cerne**, Lavras, v. 7, n. 2, p. 114-201, jul./dez. 2001.

VALENTE, O. F.; ALMEIDA, J. M.; VITAL, B. R.; DELLA LUCIA, R. M. Efeito da temperatura de carbonização nos rendimentos e nas características do carvão vegetal produzido. **Revista Árvore**, Viçosa, v.9, n.1, p. 28-39, 1985.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, **Fuel**, Amsterdam, n. 86, p. 1781– 1788, 2007.