

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEEVALE

**BACHARELADO ENGENHARIA INDUSTRIAL
HABILITAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL QUÍMICA
CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE MATÉRIAS PRIMAS**

FABIANO DE SOUZA MELLO

**AVALIAÇÃO DA PIRÓLISE DA ACÁCIA
NEGRA COM VISTAS A PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL**

**Novo Hamburgo
2009**

FABIANO DE SOUZA MELLO

**AVALIAÇÃO DA PIRÓLISE DA ACÁCIA
NEGRA COM VISTAS A PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial
à obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia Industrial Química,
Habilitação em Engenharia Industrial Química,
pelo Centro Universitário Feevale

Orientador: Angela Beatrice Dewes de Moura

**Novo Hamburgo
2009**

FABIANO DE SOUZA MELLO

Trabalho de Conclusão de Curso Bacharel em Engenharia Industrial Química, com título Avaliação da Pirólise da Acácia Negra com vistas a Produção de Carvão Vegetal, submetido ao corpo docente do Centro Universitário Feevale, como requisito necessário para obtenção do Grau de Bacharel em Engenharia Industrial Química.

Aprovado por:

Angela Beatrice Dewes de Moura

Izabel Cristina Riegel

Luciano André Farina

Edinea Terezinha da Rosa Gonçalves

Novo Hamburgo, 29.06.2009.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força e pela luz que iluminou minha mente e meu caminho, a Santo Antônio e ao Espírito Santo pela proteção, à minha família: PAI: Geneci, MÃE: Maria Denise e minha IRMÃ Tatiana que em todos os momentos, desde o dia em que pensei em iniciar este longo caminho na faculdade até o último dia nesta instituição, sempre me apoiaram, me incentivaram e torceram por min. AMO VOCÊS! Foram muitas noites em claro, muitos finais de semana e feriados estudando, sem passeios e sem descanso, mas que agora vejo que valeu a pena ter percorrido tudo isto. A minha orientadora do TCC: Angela Beatrice Dewes de Moura e a minha Orientadora da Bolsa de Iniciação Científica: Izabel Cristina Riegel, pelos ensinamentos, apoio e incentivo durante todas as minhas dificuldades nestes anos que compartilhamos nossos conhecimentos, a colega Fernanda Lerner Pinto, que colaborou em algumas análises térmicas, e à FEEVALE, pelo Programa de Bolsa de Iniciação Científica, no qual tive a oportunidade de desenvolver este ótimo trabalho, e a Central Analítica pela realização dos ensaios. Muito obrigado! Aos meus colegas da Feevale pelos muitos finais de semana que passamos juntos, estudando alguns fenômenos aos quais faziam nossas cabeças aumentarem os valores de entalpia, e em algumas vezes, de entropia, para entendermos todo o sistema de controle envolvido em nossos estudos. Aos meus amigos que, de alguma forma, ajudaram e contribuíram cada um à sua maneira. E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte desta caminhada. OBRIGADO A TODOS!!

RESUMO

Tem sido de grande interesse encontrar alternativas que gradualmente venham a substituir a atual matriz energética baseada na extração de combustíveis fósseis. Neste contexto, a utilização de materiais oriundos da biomassa, para a produção de energia, recebe considerável importância. Numa visão de sustentabilidade não se pode unicamente utilizar a biomassa, mas sim utilizá-la da forma mais adequada, com um aproveitamento mais eficiente. Sendo assim, este trabalho reportou um estudo experimental de caracterização do processo de pirólise da madeira de acácia-negra através de Análise Termogravimétrica (TGA), ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), e aplicação da curva da primeira derivada.. As variáveis de investigação foram: temperatura, atmosfera, taxa de aquecimento, avaliação de sistema aberto ou fechado e tempo na eficiência e nos parâmetros cinéticos da decomposição da madeira de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.), plantada no Rio Grande do Sul. Com o objetivo de avaliar a eficiência do processo de fabricação de carvão vegetal, acompanhou-se a elaboração e projeto de construção de um coletor de fumaça que será instalado nas carvoarias da região. A investigação deste processo foi estudada, visando um aumento da eficiência dos processos de conversão térmica que pode ser alcançado através da análise e do entendimento de todos os aspectos que envolvem o processo de pirólise da acácia negra e do líquido pirolenhoso extraído, contribuindo para uma melhor compreensão dos processos de pirólise da acácia-negra e levando ao melhoramento das atuais práticas de conversão da biomassa em carvão vegetal.

Palavras-chave: Pirólise. Termogravimetria. Acácia-Negra. Energia de Ativação.

ABSTRACT

Has been of great interest to find alternatives that will gradually replace the current energy matrix based on the extraction of fossil fuels. In this context, the use of materials from biomass to produce energy, receives considerable importance. A vision of sustainability can not only use biomass, but use it in the most appropriate manner, with a more efficient use. Therefore, this paper reported an experimental study of characterization of the pyrolysis of wood of black wattle by Thermogravimetric Analysis (TGA), differential scanning calorimetry tests (DSC), and applying the first derivative of the curve . The research variables were: temperature, atmosphere, heating rate, evaluation of system open or closed and the time efficiency and the kinetic parameters of decomposition of wood of black wattle (*Acacia mearnsii* De Wild.) Planted in Rio Grande do Sul . To evaluate the efficiency of the manufacturing process of charcoal, followed up the development and design of construction of a collector of smoke that will be installed in the coal region. The investigation of this process was studied, aiming at increasing the efficiency of thermal conversion can be achieved through the analysis and understanding of all aspects involving the process of pyrolysis of black wattle and pirolenhoso extracted net, contributing to a better understanding of the processes of pyrolysis of black wattle-and leading to improvement of current practice of converting biomass into charcoal.

Keywords: Pyrolysis. Thermogravimetry. Black-wattle. Activation Energy.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A: fator exponencial da Equação de Arrhenius;
- C_i : componentes da madeira;
- (dH/ dt) : variação da entalpia com o tempo;
- DSC: calorimetria exploratória diferencial;
- da/ dt : taxa isotérmica da variação da conversão em função do tempo;
- E: energia de ativação;
- $f(\alpha)$: função dependente da temperatura;
- $k(T)$: função dependente da temperatura;
- m_0 : massa inicial;
- m_{final} : massa final;
- m_T : massa a uma certa temperatura T ;
- η_{bio} : eficiência termogravimétrica da biomassa;
- $R^2_{\%}$: coeficiente de correlação e ajuste linear;
- R: constante universal dos gases;
- T: temperatura absoluta;
- T_a : temperatura em que foi atingida uma certa conversão fixa;
- $T_{máx}$: temperatura correspondente à máxima taxa de perda de massa;
- TGA: análise termogravimétrica;
- T_0 : temperatura inicial;
- t: tempo;
- W: massa da amostra em uma determinada temperatura ou tempo experimental;
- W_0 : massa inicial da amostra;
- X (T): conversão a uma certa temperatura;
- α : conversão, em percentual;
- α_{∞} : percentual mássico final da biomassa à 900°C;
- $\Phi = dT/ dt$: taxa de aquecimento;

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	09
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
1.1 ACÁCIA NEGRA E (CARVÃO VEGETAL).....	14
1.2 MÉTODOS DE ANÁLISE	16
1.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	16
1.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	17
1.3 ARGILAS	17
1.3.1 Origem	18
1.3.2 Emprego	18
1.3.3 Tipos	18
1.4 CERÂMICAS	19
1.4.1 Tipos de cerâmica	20
1.4.1.1 <i>Cerâmica tradicional</i>	20
1.4.1.2 <i>Cerâmica industrial</i>	20
1.4.2 Terracota	21
2 MATERIAIS E MÉTODOS	22
2.1 INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS TAXAS DE AQUECIMENTO.....	22
2.2 INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE SISTEMA ABERTO E FECHADO (TGA e DSC)	23
2.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA.....	24
2.4 FABRICAÇÃO DO COLETOR PIROLENHOSO	26
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
3.1 ESTUDO DAS TAXAS DE AQUECIMENTO (TGA).....	26
3.1.1 Ensaio dinâmico	26
3.1.1.1 <i>Cinética da pirólise da acácia negra a partir dos ensaios dinâmicos</i>	30
3.1.2 Ensaio isotérmico	34
3.1.2.1 <i>Cinética da pirólise da acácia negra a partir dos ensaios isotérmicos</i>	34
3.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE SISTEMA ABERTO E FECHADO (TGA e DSC)	32
3.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)	37
3.2.2 Análise exploratória calorimétrica diferencial (DSC)	38
3.3 AVALIAÇÃO DO FLUXO DE GÁS DE ARRASTE	40
3.4 RESULTADOS DINÂMICOS COM AVALIAÇÃO DA ATMOSFERA.....	41

3.4.1	Análise termogravimétrica (TGA)	41
3.4.2	TGA versus DSC	43
3.4.3	Cinética da pirólise da acácia negra a partir dos ensaios dinâmicos para as atmosferas de N₂ e ar sintético das várias taxas de aquecimento	46
4	FABRICAÇÃO DO COLETOR PIROLENHOSO	48
	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	55
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
	ANEXO A - Passos para Montagem de um Forno de Carvão tipo “Rabo Quente”	61

INTRODUÇÃO

No Brasil, a acácia negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) é plantada para fins comerciais, obtendo-se tanino, celulose, madeira aglomerada e carvão vegetal. Esta árvore é uma das principais espécies florestais plantadas no Estado do Rio Grande do Sul, tendo além de uma grande importância econômica, uma importância ambiental por ser recuperadora de solos, realizando fixação e reposição de nitrogênio no solo e contribuindo na formação de cobertura florestal devido ao seu rápido crescimento e fácil propagação.

Desde a sua introdução no Rio Grande do Sul, em 1918 por Alexandre Bleckmann, a acácia-negra passou a receber grande atenção por parte dos acacicultores. Em 1928 eram realizados os primeiros plantios florestais com objetivos comerciais no município de Estrela (OLIVEIRA, 1960; 1968). As Acácias habitam as regiões tropicais e subtropicais da América, África, Ásia e Austrália, entretanto, não ocorrem nas floras da Europa e Nova Zelândia. Existem aproximadamente 700 a 800 espécies do gênero *Acácia*, ocorrendo naturalmente nas savanas e nas regiões da Austrália, África, Índia e América. Boa parte das espécies tem a forma de árvores e arbustos perenifólios e muitas também suportam períodos secos prolongados (CALDEIRA et al., 1998; LAMPRECHT, 1990).

A acácia-negra contém altos percentuais de tanino em sua casca, de até 40% em base seca (CALDEIRA et al. 1998), sendo sua madeira amplamente utilizada para a produção de carvão em países como a China, Brasil, Índia e África do Sul. No Brasil, a acácia-negra é plantada para fins comerciais, principalmente no Estado do Rio Grande do Sul, cobrindo cerca de 140.000 ha. (TONIETTO; STEIN, 1997; HIGA, 1998).

O emprego de compostos celulósicos como madeira, por exemplo, para a obtenção de energia e outros fins, tem se mostrado vantajoso, pois, além de ser obtida de fontes renováveis, sua utilização oferece meios para o aproveitamento dos resíduos oriundos das atividades agrícola e florestal. Tem sido de grande interesse encontrar alternativas que gradualmente venham a substituir a atual matriz energética, baseada na extração de combustíveis fósseis. No contexto de sustentabilidade e considerando-se a possibilidade de seqüestro de carbono, a utilização de materiais procedentes da biomassa, para a produção de energia, recebe considerável importância (CENTRO GESTOR DE INOVAÇÃO MOVELEIRO, [2008]).

Atualmente o fato de realizar-se a produção de carvão nos mesmos moldes em que se realizava desde os tempos em que o Brasil era Colônia, traz a tona um dos problemas que afetam o presente modelo de produção de carvão vegetal. Não somente a emissão de fumaça no meio ambiente, mas também a utilização do extrativismo predatório, derrubando e queimando madeira de florestas nativas (CENTRO GESTOR DE INOVAÇÃO MOVELEIRO, [2008]).

O processo tradicional de produção do carvão vegetal é feito com fornos chamados fornos rabo-quente (Anexo A), os quais não recuperam os voláteis (fumaça que sai do forno com a queima da madeira), e os liberam na atmosfera como poluentes. Os atuais equipamentos utilizados na indústria do carvão são ineficientes e poluidores, desperdiçando aproximadamente 70% da energia total que produzem durante o processo de fabricação do carvão.

Comparado aos combustíveis fósseis (por exemplo, o carvão mineral), o carvão vegetal virtualmente não contém enxofre ou mercúrio e apresenta um baixo conteúdo de nitrogênio e cinzas (FONTES et al, 2005; ANTAL; MORTEN, 2003).

A pirólise da biomassa é um fenômeno complexo que ocorre em ambiente fechado, na ausência ou presença de quantidades controladas de oxigênio, a temperaturas acima de 300°C, envolvendo uma variedade de processos químicos e físicos que ocorrem por meio de reações paralelas e, algumas vezes, competitivas (RAVEENDRAN, 1996; GANESH 1996; KHILAR, 1996; SKODRAS et al., 2006). Estas variáveis são altamente dependentes dos parâmetros de processo (ANTAL et al., 2000; LIN, 2006; SYRED et al., 2006), tais como: temperatura, pressão, fluxo e natureza do gás ambiente, além das características da matéria-prima: composição (NAKAI et al., 2007), tamanho, textura, grau de cristalinidade e presença de impurezas (ANTAL; MORTEN, 2003). Muitos produtos condensáveis e produtos derivados destes são emitidos pelas chaminés dos fornos, sendo a sua constituição e composição oriundas de vapor d'água, líquidos orgânicos (furanos, derivados carbonílicos, álcoois, ácidos e hidrocarbonetos alifáticos) e gases não-condensáveis, ficando como resíduo, o carvão (ANTAL; MORTEN, 2003). Estes produtos condensáveis se não coletados e dispostos apropriadamente, podem contaminar o ambiente (HALOUANI; FARHAT, 2003). Sabe-se ainda que a manipulação das variáveis de processo leva à maior eficiência da pirólise,

reduzindo a quantidade de matéria prima consumida, minimizando a liberação de cargas poluentes e diminuindo em até 70% da energia total desperdiçada de um forno no ar.

Muitas pesquisas têm sido realizadas a fim de estudar o processo de pirólise da biomassa celulósica, com base em modelos que não seguem rigorosamente as etapas e mecanismos físico-químicos envolvidos na decomposição dos principais componentes (celulose, hemicelulose e lignina). O estudo da cinética de pirólise é essencial para o entendimento do mecanismo e dos modelos matemáticos dos processos de pirólise, os quais podem levar ao melhoramento das atuais práticas de conversão da biomassa em carvão vegetal. A busca de um melhor entendimento do processo de carbonização (ou pirólise) foi a motivação deste estudo.

A devolatilização é o primeiro passo para a produção de carvão vegetal por processos térmicos. Nesta etapa, é produzida uma grande quantidade de componentes voláteis. O comportamento do material de biomassa, durante a devolatilização, é resultado da soma dos comportamentos dos componentes individuais da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina (BIAGINI et al. 2006).

Vários autores (ÓRFÃO, 1999; LIANG, 2000; NAKAI, 2007; GÓMEZ, 2004; LIN, 2006; SKODRAS, 2006) descrevem a pirólise de materiais ligno-celulósicos como sendo a soma de reações independentes das macromoléculas constituintes: celulose, hemicelulose e lignina. Para cada macromolécula existe um modelo cinético de duas reações. Assim a pirólise da madeira pode ser representada pelo modelo apresentado a seguir:

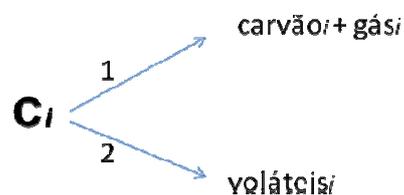


Figura 1. Representação esquemática das reações de pirólise de materiais ligno-celulósicos
Fonte: RATH, et. al., 2003.

Na Figura 1, C_i , indica a madeira ou os componentes da madeira (celulose, hemicelulose e lignina). Neste modelo, a reação 1 representa a formação de carvão e gases, e a reação 2, a geração de materiais voláteis. Este modelo representa de uma forma geral, o

comportamento da degradação da madeira em um sistema de aquecimento controlado. As quantidades formadas nestas duas reações, bem como a eficiência dos processos de conversão térmica, são fortemente dependentes das propriedades da madeira utilizada (composição, tamanho, textura, grau de cristalinidade e presença de impurezas) e das condições de processamento (temperatura, pressão), conforme apresentado por Antal (2003).

Há duas abordagens experimentais para a obtenção de dados via termogravimetria: termogravimetria dinâmica e isotérmica. No que se refere a análise termogravimétrica, Raveendran et al. (1996) verificaram que a celulose se decompõe em uma estreita faixa de temperatura, entre 300 e 430 °C, sendo que a faixa de decomposição da lignina situa-se entre 250 e 550 °C, com um rendimento de formação de carvão na faixa de 45 – 50% do peso da amostra original. Já as hemiceluloses e xilanos, que são compostos termicamente mais instáveis, iniciam sua decomposição em temperaturas mais baixas que os demais componentes e apresentam um rendimento de formação de carvão de 30% em peso.

O presente estudo reporta uma análise experimental que teve como objetivo a investigação dos efeitos da temperatura, taxa de aquecimento, ambiente de devolatilização e tempo na eficiência e nos parâmetros cinéticos de decomposição da madeira de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.), através de análise termogravimétrica (TGA) e análise exploratória diferencial (DSC).

A motivação de desenvolvimento deste trabalho, tem sido o objetivo de contribuição tanto de desenvolvimento quanto de melhoramento das atuais práticas de produção de carvão vegetal. Pois sabe-se que o modo de produção do carvão vegetal na região do Vale do Sinos é bastante empírico. A matriz energética hoje produzida pode ser aproveitada de uma forma mais eficiente, não somente no que diz respeito ao processo de carvoejamento, mas também no que diz respeito a fumaça que hoje é liberada para a atmosfera. Vários estudos têm sido realizados para caracterização, pesquisa e para coleta da fumaça gerada no processo de carvoejamento. Esta fumaça apresenta em sua composição uma série de compostos potencialmente tóxicos.

Este trabalho é parcialmente decorrente de atividades de iniciação científica (PBIC FEEVALE 2007, 2008, 2009), sob orientação da professora Izabel Cristina Riegel, apresentando os resultados de trabalhos publicados até o presente momento: (RIEGEL et al.,

2008, 2009; MELLO et. al, 2008, MELLO, et. al. FICSE 2007, 2008), e está inserido em um projeto institucional visando o estudo da produção do carvão vegetal no Estado.

Este trabalho teve como objetivo investigar o comportamento térmico de combustão do processo de pirólise da acácia negra (*Acacia mearnsii* De Wild) através de técnicas termogravimétricas (DSC e TGA), realizadas no laboratório da Central Analítica (FEEVALE).

Neste estudo investigou-se em primeiro lugar, a influência das taxas de aquecimento durante o processo de pirólise da acácia negra; em segundo lugar foi investigada a influência da difusão dos gases de devolatilização no processo de pirólise (sistema aberto e fechado); em terceiro lugar procedeu-se a investigação das atmosferas no processo de pirólise (atmosfera oxidante -ar sintético e atmosfera inerte – nitrogênio).

Na tentativa de um início e aproximação entre os dados experimentais e o processo produtivo, foi acompanhada a construção de um dispositivo coletor de fumaça para fornos convencionais de carvão utilizados na região. Este dispositivo será usado para a condensação de parte das emissões dos fornos e também para controle do processo de pirólise, junto com o produtor de carvão. O requisito para construção do coletor é que fossem utilizados materiais que não encarecessem o processo produtivo, pois a maior parte dos produtores de carvão da região é constituída por pequenos agricultores.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 ACÁCIA NEGRA E (CARVÃO VEGETAL)

A *Acacia mearnsii* De Wild., conhecida como acácia-negra, constitui uma planta de crescimento rápido com idade média de corte entre de 5,5 a 7 anos. Como composição, a biomassa vegetal é composta em uma proporção de aproximadamente 50:20:30: celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente, sendo estas caracterizadas por:

- Celulose: polissacarídeo mais abundante na natureza. Sua cadeia se constitui de unidades de glicose, unidas através de ligações 1-beta, 4-glicosídicas (Figura 2), resultando num polímero de alto peso molecular (300000 - 500000). As cadeias de celulose nas paredes celulares das plantas são arranjadas compactamente, de modo que suas fibras apresentam regiões nitidamente cristalinas (CORTEZ et al., 2008);

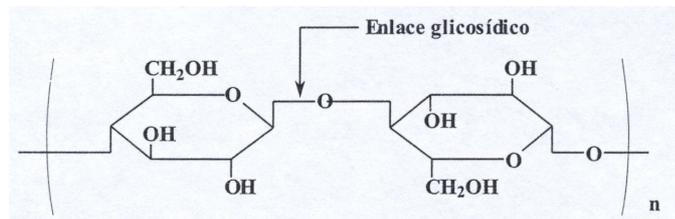


Figura 2 - Enlace glicosídico entre unidades de anidroglicose na macromolécula de celulose
Fonte: CORTEZ et al., 2008

- Hemicelulose: presente na madeira em menor peso molecular (25000 - 35000) compreende os polissacarídeos não-celulósicos, são polímeros constituídos por monossacarídeos de 5 átomos de carbono (pentoses) (Figura 3), envolve as fibras de celulose em razão de apresentar várias unidades de açúcares diferentes, de cinco ou seis átomos de carbono (CORTEZ et al., 2008);

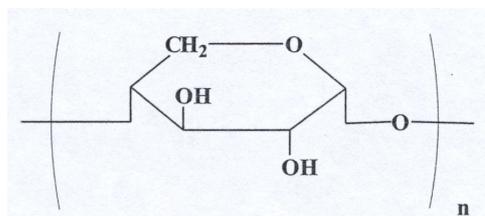


Figura 3 - Estrutura de uma unidade repetida de polímero de monossacarídeo (pentose)
Fonte: CORTEZ et al., 2008

- Lignina: polímero amorfo e heterogêneo, que envolve os polissacarídeos da madeira. Caracteriza-se pelo elevado número de grupos $-OCH_3$ e de grupos $-OH$, (Figura 4). Sua estrutura química difere conforme seja originária: de madeira folhosa ou coníferas, podendo ser representada como um polímero cuja unidade estrutural repetitiva é uma unidade de fenilpropano, substituído em várias posições por um anel benzeno (CORTEZ et al., 2008).

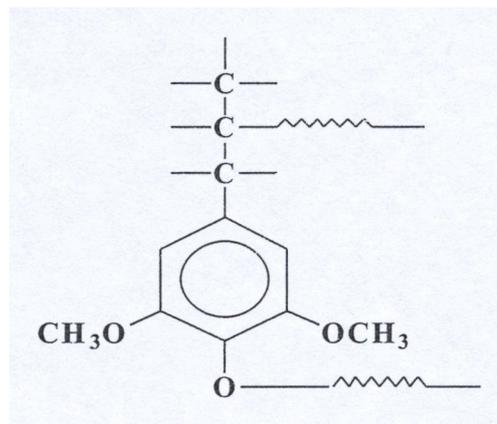


Figura 4 - Unidade monomérica de lignina
Fonte: CORTEZ et al., 2008

A composição química da biomassa apresenta papel importante na distribuição dos produtos da pirólise. Cada material exibe uma característica particular quando é pirolisado, em decorrência também da proporção dos componentes que o constituem (CORTEZ et al., 2008).

O carvão vegetal é um subproduto florestal resultante da pirólise da madeira, processo também conhecido como carbonização ou destilação seca da madeira. Num conceito mais amplo, a pirólise pode ser teoricamente considerada como aquecimento do material sólido numa atmosfera isenta de oxigênio e à temperatura média da ordem dos $500^{\circ}C$. Esse processo, dependendo das condições em que se realiza, leva a formação de três produtos básicos nas fases sólida, líquida e gasosa.

O sólido é um carvão (carvão vegetal de biomassa) cujo rendimento gravimétrico é maximizado quando se trabalha o processo a baixas taxas de aquecimento e tempos reduzidos. O líquido resultante da coleta da fumaça é conhecido como líquido da pirólise, líquido pirolenhoso ou licor pirolenhoso, constituído basicamente por uma fase aquosa ácida (ácido pirolenhoso), no qual se verificam, entre outros, os seguintes compostos: ácido acético, ácido

fórmico, metanol, acetona, álcoois superiores, acetato de etila, acetaldeídos, alcatrão, água, etc. A fase oleosa é constituída pelo alcatrão/ bioóleo insolúvel. A fase gasosa é normalmente chamada de fumaça. Define-se como fumaça uma suspensão atmosférica de produtos resultantes de uma combustão. Esta fumaça é constituída por vapor d'água, particulados e por uma mistura de gases sendo alguns destes, combustíveis. Entre eles se destacam o H₂ e CH₄. (CORTEZ et al., 2008).

1.2 MÉTODOS DE ANÁLISE

1.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Conforme LUCAS et. al. (2001), a análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (modo dinâmico/ varredura de temperatura), ou do tempo à uma temperatura constante (modo isotérmico). O equipamento onde é realizado este ensaio é constituído por uma microbalança, um forno, um programador de temperatura e um sistema de aquisição e dados (computador).

O resultado da análise, em geral, é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada, o percentual em massa perdido ou ganho.

Instrumentos equipados com computador permitem acompanhar as alterações sofridas pela amostra, adquirindo os dados sob a forma digital; e podem fornecer também a derivada da curva, ou seja, a velocidade de variação de massa em função da temperatura (dm/dT), ou do tempo (dm/dt). A curva da primeira derivada é muito útil nos casos em que o registro de TG apresenta sobreposições decorrentes do tipo de amostra ou mesmo das condições experimentais, neste caso a interpretação do gráfico indica picos que fornecem temperaturas em que a velocidade de decomposição é máxima, também denominada taxa máxima de conversão.

1.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Conforme LUCAS et. al. (2001), na calorimetria diferencial de varredura (DSC), o parâmetro medido é a variação de entalpia em função do tempo (dH/dt). Esta técnica fornece informações a respeito do fluxo de calor no compartimento da amostra em função da variação da temperatura ou do tempo (a T constante). Neste caso, o instrumento empregado é um calorímetro, DSC, e o transdutor ou sensor é uma resistência de platina.

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na entalpia. Se o processo for promovido por uma variação controlada de temperatura, isto constitui a base das técnicas conhecidas como calorimetria diferencial de varredura (DSC). Nesta técnica é medida a variação de entalpia entre o material em estudo, sendo usada uma amostra inerte como referência ou padrão.

Na técnica de calorimetria exploratória diferencial, são obtidas curvas que representam a quantidade de energia elétrica fornecida para o sistema. As áreas sobre essas curvas, ou picos, serão proporcionais às variações de entalpia que ocorrem em cada transformação.

A técnica de DSC mantém constante o calor fornecido, porém, ao invés de medir a diferença de temperatura durante a transformação que ocorre na amostra, um sistema de controle (servo-sistema) aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra ou para a referência, dependendo do processo envolvido ser endotérmico ou exotérmico. O registro da curva de DSC é expresso em termos de fluxo de calor (miliwatts, mW) *versus* temperatura ($^{\circ}\text{C}$) ou tempo (min).

1.3 ARGILAS

Argilas são aluminossilicatos, sendo compostas de alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), que contém água quimicamente combinada. São formadas pela alteração de certas rochas, como por exemplo: feldspato, caolinita, esmectita, montmorillonita, illitas. Possuem larga faixa de características físicas, composições químicas e estruturas; apresentam cores branca e vermelha, as impurezas comuns incluem compostos (usualmente óxidos), de bário, cálcio,

sódio, potássio, ferro e também alguma matéria orgânica. Geralmente estáveis nas condições termodinâmicas e geoquímicas da superfície terrestre ou de crosta rasa (CALLISTER, 2002).

1.3.1 Origem

A argila origina-se de jazidas formadas pelo processo de depósito aluvial ou seja: as partículas menores (e portanto mais leves) são levadas por corrente de água e depositadas no lugar onde a força hidrodinâmica já não é suficiente para mantê-las em suspensão. As argilas geradas são chamadas de secundárias, já que a argila primária permanece no local onde se originou, sendo este o caso da formação das jazidas de caulino.

Em um processo inverso, de litificação, a argila pode se transformar em rocha sedimentar, caso esta sofrer um processo de desidratação e ser submetida a compactação (normalmente pela pressão de camadas superiores), dando origem a rochas clásticas mais finas (lutitos ou pelitos) cujos exemplos podemos citar: os folhelhos, que se apresentam bem estratificados, e os argilitos, que possuem pouca ou nenhuma estratificação (CALLISTER, 2002).

1.3.2 Emprego

O termo argila, vulgarmente é chamado de barro por pessoas que trabalham com este material. As argilas possuem inúmeros usos inclusive medicinais. Possuem boa plasticidade enquanto úmida e extrema dureza depois de cozida a mais de 800°C. A argila é largamente empregada na cerâmica para produzir vários artefatos que vão desde os tijolos até semicondutores utilizados em computadores (CALLISTER, 2002).

1.3.3 Tipos

Para argilas, podemos encontrar diversos tipos, sendo alguns deles: caulinos, bentonitas, argilas refratárias, terra cota são tipos especiais de argilas que têm definições particulares decorrentes de aplicações tecnológicas, composição química/ mineralógica ou origem geológica (CALLISTER, 2002).

Além destes, podemos encontrar:

- *argila escura*: argila secundária com característica plástica, podendo variar seu tom de cor entre o azulado ou negro. Apresenta alto grau de contração tanto na secagem quanto na queima. Sua grande plasticidade impede que seja trabalhada sozinha, pois fica pegajosa com a água.

- *argila clara (vermelha ou mesclada)*: possui características plásticas com alto teor de óxido de ferro, e que resistem a temperaturas de até 1100°C. Sua coloração, na sua grande maioria é avermelhada escura quando se está úmida e clara quando não contém muita umidade, podendo-se apresentar como biscoitada (ROOSI, 2009).

1.4 CERÂMICAS

O termo cerâmico vem da palavra grega *keramikos*, que significa "material queimado", indicando que as desejáveis propriedades destes materiais são normalmente encontradas através de um processo de tratamento térmico de alta temperatura denominado queima. Cerâmica num conceito mais amplo é a atividade ou a arte de produção de artefatos cerâmicos (CALLISTER, 2002; THURNAUER, 1954).

São compostos entre elementos metálicos e não-metálicos: frequentemente óxidos, nitretos e carbetos. A larga faixa de materiais que caem dentro desta classificação inclui cerâmicas que são compostas de minerais de argilas, cimento e vidro. Estes materiais são tipicamente isolantes à passagem de eletricidade e de calor, e são mais resistentes a altas temperaturas e ambientes rudes do que metais e polímeros. Com relação ao comportamento mecânico, cerâmicas são duras, mas muito frágeis. (CALLISTER, 2002; THURNAUER, 1954).

Os mais importantes materiais na classe de cerâmicos eram denominados cerâmicas tradicionais, aquelas para as quais a matéria prima básica é a argila; produtos considerados como cerâmicas tradicionais são louça, porcelana, tijolos, telhas, ladrilhos, azulejos, manilhas e, em adição, vidros e cerâmicas de alta temperatura. (CALLISTER, 2002).

1.4.1 Tipos de cerâmica

As cerâmicas são comumente divididas em dois grupos:

- *cerâmica tradicional*: inclui cerâmica de revestimentos, como ladrilhos, azulejos e também potes, vasos, tijolos e outros objetos que não tem requisitos tão elevados se comparados ao grupo seguinte;

- *cerâmica avançada ou de engenharia*: geralmente são materiais com solicitações maiores e obtidos a partir de matéria prima mais pura. Alguns exemplos são substratos para chips de microprocessadores, cordierita como suporte para catalisador automotivo, ferramentas de corte para usinagem, tijolos refratários para fornos (CALLISTER, 2002).

1.4.1.1 Cerâmica tradicional

As principais matérias-primas são o feldspato, sílica e argila. Além destes, as cerâmicas podem apresentar aditivos para o incremento de seu processamento ou de suas propriedades finais. Após submetida a uma secagem lenta à sombra para retirar a maior parte da água, a peça moldada é submetida a altas temperaturas que lhe atribuem rigidez e resistência mediante a fusão de certos componentes da massa, fixando os esmaltes das superfícies. A cerâmica pode ser uma atividade artística, em que são produzidos artefatos com valor estético, ou uma atividade industrial, produzindo artefatos com valor utilitário (CALLISTER, 2002; THURNAUER, 1954). De acordo com o material e técnicas utilizada, as cerâmicas podem ser classificadas como:

- > **terracota**: argila cozida no forno, sem ser vidrada, embora, às vezes, pintada;
- > **cerâmica vidrada**: mais conhecido como azulejo;
- > **grês**: cerâmica vidrada, às vezes pintada, feita de pasta de quartzo, feldspato, argila e areia;
- > **faiança**: louça fina obtida de pasta porosa cozida a altas temperaturas, envernizada ou revestida de esmalte sobre o qual pintam-se motivos decorativo;

1.4.1.2 Cerâmica industrial

A indústria cerâmica é responsável pela fabricação de pisos, azulejos e revestimento de larga aplicação na construção civil, bem como pela fabricação de tijolos, lajes, telhas, entre outros. O setor denominado cerâmica tecnológica, é responsável pela fabricação de componentes de alta resistência ao calor e de grande resistência à compressão. Atualmente a cerâmica é objeto de intensa pesquisa tendo em vista o aproveitamento de várias das propriedades físicas e químicas de um grande número de materiais, principalmente a semicondutividade, supercondutividade e comportamento adiabático (CALLISTER, 2002).

1.4.2 Terracota

A terracota é um material constituído por argila cozida no forno, sem ser vidrada, e é utilizada em cerâmica e construção. O termo também se refere a objectos feitos deste material e à sua cor natural, laranja acastanhado. A terracota caracteriza-se pela queima em torno dos 900°C, apresentando baixa resistência mecânica e alta porosidade, necessitando um acabamento com camada vítrea para torná-la impermeável. É rica em óxido de ferro, normalmente utilizada na confecção de tijolos, telhas, vasos, entre outros objetos (THURNAUER, 1954).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo utilizou galhos de *Acacia mearnsii* De Wild., oriundos de resíduos de colheita de um produtor do município de Ivoti, localizado na região do Vale do Sinos. A escolha do município se deu devido à constatação de que suas características geográficas e climáticas são muito similares às características médias da região do Vale do Sinos. O Vale dos Sinos é uma região próxima da capital Porto Alegre, situa-se a nordeste do Estado do Rio Grande do Sul, entre os paralelos 29 e 30° Sul, com altitudes que variam entre as cotas 600 e 60. Os solos são principalmente argilo-arenosos. As precipitações são bem distribuídas ao longo do ano, com média anual de 2.162 mm. A temperatura média mensal encontra-se na faixa dos 19 °C. A umidade relativa do ar possui pequena variação ao longo do ano, situando-se em média entre 72% e 86% (MAGNA, 1996; ATLAS, 2007).

Os experimentos foram conduzidos via Análise Termogravimétrica (TGA), em equipamento marca Shimadzu, modelo TGA-50 e via Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), em equipamento marca Shimadzu, modelo DSC-60.

2.1 INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS TAXAS DE AQUECIMENTO

Com o intuito de se realizar uma primeira investigação nos parâmetros comportamentais e cinéticos da pirólise da acácia negra, realizou-se um estudo com aplicação de várias taxas e programa de aquecimento utilizando a técnica de TGA, onde, através da perda de massa, foi possível avaliar onde ocorreram cada uma das etapas de devolatilização.

A preparação das amostras consistiu em retirar a casca e cortar a madeira em cilindros com 2 mm de altura e 6 mm de diâmetro (dimensões do cadinho porta-amostras). As amostras foram analisadas sem secagem prévia.

Para o ensaio em TGA, foram conduzidos experimentos dinâmicos e isotérmicos em cadinho porta-amostra de platina, utilizando-se massa de amostra em torno de 5 mg. Os ensaios dinâmicos foram executados a partir da temperatura ambiente até 900°C, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/ min, empregando-se as seguintes taxas de aquecimento: 2, 5, 10, 15, 20, 30 e 50°C/min. Os ensaios isotérmicos foram conduzidos dentro do intervalo de

devolatilização das amostras de 250°C a 750 °C, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/ min, partindo-se da temperatura ambiente, aquecendo-se até a temperatura isotérmica desejada, à taxa de aquecimento de 50°C/min, mantendo-se nesta temperatura por um período de 2 horas (Quadro 1).

Para a análise dos ensaios isotérmicos TGA, foi assumido que a reação de pirólise tenha ocorrido segundo uma reação de primeira ordem (“*single first order kinetics*”- SFOR) (Figura 4), conforme já fizeram alguns autores, (ÓRFÃO; FIGUEIREDO, 2001; BIAGINI et al., 2002). Já os tratamentos dos experimentos dinâmicos foram feito segundo os métodos de Ozawa e Kissinger (BIGDA; MIANOWSKI, 2006; BIAGINI et al., 2002; MA; HILL; HENG, 1991), os quais assumem que, considerando uma conversão fixa, a temperatura na qual ocorre a principal reação de decomposição, desloca-se em função das taxas de aquecimento aplicadas. Em ambos os casos (ensaios isotérmicos e dinâmicos), as constantes de velocidade foram consideradas como seguindo a lei de Arrhenius (ATKINS, 1998).

Quadro 1 - Condições de ensaio para investigação das taxas de aquecimento

Fonte: o autor

	Técnica	Amostra	Temperatura	Taxa aquecimento	Atmosfera	Fluxo	Tempo
Investigar taxas de aquecimento	Dinâmico TGA	Sem casca, pedaços pequenos	Amb. até 900°C	2,5,10,15,20, 30,50°C/ min	N ₂	50 mL/ min	*****
	Isotérmicos TGA	Sem casca, pedaços pequenos	Amb. até 250 a 750°C	50°C/ min	N ₂	50 mL/ min	2 horas

2.2 INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE SISTEMA ABERTO E FECHADO (TGA e DSC)

A preparação das amostras seguiu o mesmo procedimento descrito no item anterior.

A variável empregada nesta etapa foi o fechamento ou não da célula porta-amostra em ambos os sistemas de análise (TGA e DSC); com o objetivo de avaliar o comportamento térmico da pirólise da acácia negra perante a aplicação de um sistema que dificultasse a difusão dos gases, e outro onde não ocorresse este impedimento.

Em sistema fechado, o cadinho possuía apenas um furo na tampa de diâmetro aproximado de 1 mm, com uma área superficial menor disponível para a transferência de massa devido ao fluxo gasoso durante o aquecimento. Em sistema aberto (sem tampa), a amostra colocada em cadinho possuía área total superficial da amostra disponível para a transferência de massa devido ao fluxo gasoso.

Os ensaios dinâmicos via análise em TGA foram executados a partir da temperatura ambiente até 500°C. Com o intuito de se investigar o comportamento das reações de pirólise perante um resfriamento, ou seja, a ocorrência de alguma reação de formação de subprodutos, os ensaios via análise em DSC foram submetidos ao seguinte programa de aquecimento: da temperatura ambiente até 500°C (aquecimento), seguido de resfriamento da temperatura de 500 °C até a 50°C. Ambas as análises (DSC e TGA) foram realizadas sob atmosfera inerte (N₂) sob fluxo de 50 mL/ min, com taxa de aquecimento de 10°C/ min (Quadro 2), [esta taxa de aquecimento foi determinada em função de estudos anteriores já publicados, que mostraram que menores taxas de aquecimento favorecem a completa degradação da biomassa (RIEGEL et al., 2008)].

Quadro 2 - Condições de ensaio para investigação de sistemas aberto e fechado

Fonte: o autor

	Técnica	Amostra	Temperatura	Taxa aquecimento	Atmosfera	Fluxo	Tempo
Sistema aberto e fechado	Dinâmico TGA	Sem casca, pedaços pequenos	Amb. até 500°C	10°C/ min	N ₂	50 mL/ min	*****
	Dinâmico DSC	Sem casca, pedaços pequenos	Amb. até 500°C, 500 até 50C	10°C/ min	N ₂	50 mL/ min	*****

2.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA

A preparação das amostras consistiu em retirar a casca, cortar a madeira em pedaços pequenos e moer a mesma em moinho de facas de laboratório. As análises de TGA e DSC foram realizadas com secagem prévia das amostras, em estufa de circulação de ar a 60°C, durante uma hora. A variável empregada nesta etapa foi o uso de dois tipos de atmosfera: ar sintético e nitrogênio, com o intuito de avaliar a influência da atmosfera nas taxas de aquecimento, parâmetros cinéticos e de eficiência no processo de pirólise da acácia negra.

Em ambos os sistemas de análise (TGA e DSC), foram empregadas as seguintes taxas de aquecimento: 2, 5, 10, 15, 20, 30 e 50°C/min, sob fluxo de nitrogênio e ar sintético de 75 mL/ min.

Os ensaios dinâmicos via TGA, foram conduzidos a partir da temperatura ambiente até 900°C em cadinho porta amostras de platina em sistema aberto. Já os ensaios dinâmicos via DSC, foram realizados a partir da temperatura ambiente até 500°C em cadinho porta amostras de alumínio em sistema fechado, possuindo na tampa um furo de aproximadamente 1 mm, de área superficial menor disponível para a transferência de massa devido ao fluxo gasoso durante o aquecimento (Quadro 3), [a escolha de sistema fechado na análise de DSC, foi realizada a partir de resultados anteriores já publicados (MELLO et al., 2008)].

Os dados cinéticos foram tratados assumindo que a reação de pirólise tenha ocorrido segundo uma reação de primeira ordem (SFOR), assim como os dados dinâmicos foram tratados pelos métodos de Ozawa e Kissinger, assumindo que as temperaturas onde ocorreram as principais reações de devolatilização, são influenciadas pela variação das taxas de aquecimento no mesmo ponto de conversão (MA; HILL; HENG, 1991; BIAGINI et al., 2002). Para ambas as atmosferas aplicadas, as constantes de velocidade foram consideradas seguindo a Lei de Arrhenius (ATKINS, 1998).

Quadro 3 - Condições de ensaio para investigação da atmosfera
Fonte: o autor

	Técnica	Amostra	Temperatura	Taxa aquecimento	Atmosfera	Fluxo	Tempo
Atmosfera	Dinâmico TGA (aberto)	Sem casca, moída, com pré-aquecimento	Amb. até 900°C	2,5,10,15,20, 30,50°C/ min	N ₂ , Ar sintético	75 mL/ min	*****
	Dinâmico DSC (fechado)	Sem casca, moída, com pré-aquecimento	Amb. até 500°C	2,5,10,15,20, 30,50°C/ min	N ₂ , Ar sintético	75 mL/ min	*****

2.4 FABRICAÇÃO DO COLETOR PIROLENHOSO

A partir do projeto do coletor que envolveu as fases do desenho e escolha de material, iniciou-se o acompanhamento da construção do mesmo. Inicialmente fez-se uma pesquisa de campo sobre onde realizar a fabricação do mesmo. O local mais indicado para esta operação foi a empresa Cerâmica Alles, localizada na RS-240, Parada 15, Km 06, na cidade de Portão, RS.

A proposta do coletor consiste de três módulos feitos de cerâmica encaixando-se de modo que a altura na montagem fica em torno de 1,15 metros, possuindo um diâmetro de 0,35 metros. É um sistema tripartido para facilitar o manuseio e montagem por parte do produtor. Além dos três módulos, o dispositivo possui uma tampa com uma saída na qual será encaixado um cano de PVC (policloreto de vinila) de 100 mm, possuindo este 9 metros de comprimento que será disposto em um ângulo de 30°C, na qual ocorrerá a condensação dos gases provenientes da queima do carvão vegetal, sendo este líquido (condensado) recolhido no encaixe entre o cano de PVC e a saída da tampa de cerâmica do coletor.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ESTUDO DAS TAXAS DE AQUECIMENTO (TGA)

3.1.1 Ensaio dinâmicos

As curvas típicas de TGA da pirólise da acácia negra, obtidas a várias taxas de aquecimento, podem ser vistas no Gráfico 1. Para todas as taxas, as amostras apresentaram duas etapas evidentes de devolatilização (macro etapas). A primeira, a temperaturas mais baixas (entre 80 e 90°C), atribuída à perda de água e a segunda, a temperaturas mais altas (entre 250 e 450°C), atribuída à degradação da biomassa, cujos componentes principais são a celulose, a hemicelulose e a lignina. Em particular, uma terceira etapa (entre 358 e 600°C) foi observada para taxas de aquecimento menores (2 e 5 °C/ min) em temperaturas mais elevadas.

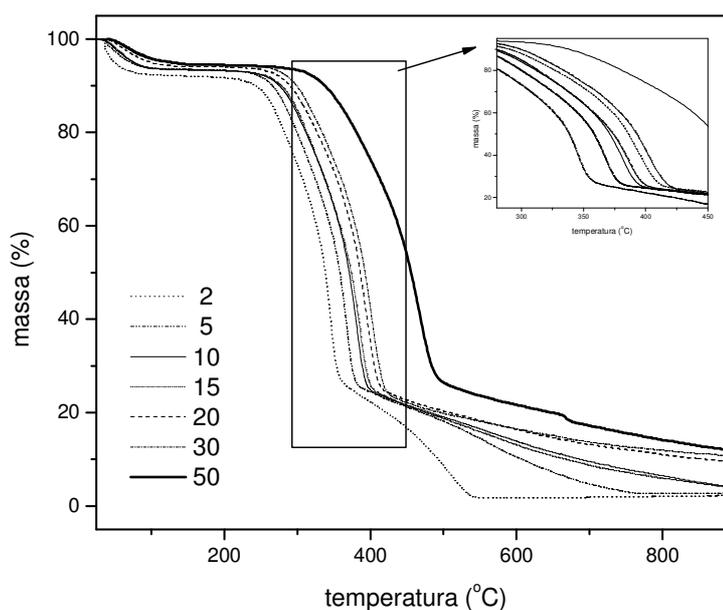


Gráfico 1 – Perfil da perda de massa da acácia-negra em função da temperatura para diferentes taxas de aquecimento. Na região entre 300 °C e 450 °C, as curvas, da esquerda para a direita, correspondem às taxas de 2, 5, 10, 15, 20, 30 e 50 °C/min, respectivamente.

Fonte: o autor

Percebe-se neste gráfico que, em função da taxa de aquecimento, ocorre um deslocamento das curvas para a direita. Sabe-se que as taxas de aquecimento menores favorecem a formação de frações sólidas (carvão vegetal) (CORTEZ et al. 2008), as reações ocorrem de forma a minimizar a superposição de eventos, que são deslocados para temperaturas mais baixas. Segundo Órfão, Antunes e Figueiredo (1999), a decomposição da

lignina inicia em temperaturas baixas; no entanto ela continua ocorrendo até em torno de 900°C. A terceira etapa observada pode então, ser atribuída à decomposição da lignina remanescente, a qual não foi observada de forma diferenciada nas taxas de aquecimento maiores. Observa-se também no Gráfico 1 que, para todas as amostras, o início da principal etapa de perda de massa ocorreu entre 220 e 290°C, dependendo da taxa de aquecimento empregada.

Com o objetivo de avaliar quantitativamente o processo de devolatilização em função da taxa de aquecimento, determinou-se a temperatura em que foi atingida certa conversão fixa, T_{α} . A conversão (α), em percentual, é definida pela Equação 1.

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0} \cdot 100 \quad \dots(1)$$

Onde:

W_0 = massa inicial da amostra;

W = massa da amostra em uma determinada temperatura ou tempo experimental;

α : conversão, em percentual;

A temperatura correspondente à máxima taxa de perda de massa relativa ao evento principal de devolatilização, $T_{m\acute{a}x}$, para cada taxa de aquecimento, foi calculada a partir da primeira derivada ($drTG$) das curvas mostradas no Gráfico 1. Os dados numéricos encontrados no Quadro 4, referem-se a média dos resultados de duas análises realizadas para todas as taxas de aquecimento. Neste quadro, α_{∞} corresponde ao percentual mássico de biomassa remanescente em 900°C, ou seja, o resíduo final da pirólise. Conforme esperado, a temperatura $T_{m\acute{a}x}$ correspondente ao evento principal de devolatilização e o resíduo final em 900°C, α_{∞} aumentaram com o aumento da taxa de aquecimento. Conforme Antal et al. (2000) a conversão final da biomassa está relacionada com o percentual de lignina no material de partida, e ao passo que se aumentam as taxas de aquecimento as reações ocorrem de forma maximizada (não completas) aumentando o resíduo final da biomassa. Os resultados do Quadro 4 e o perfil das curvas do Gráfico 1 apontam para esse fato.

Quadro 4 - Dados obtidos da pirólise da acácia-negra a partir das curvas da Figura 2

Fonte: o autor

Taxa (°C/ min)	T_{α} (°C) ^a					$T_{\text{máx}}$ (°C) ^b	α_{∞} (%) ^c
	5 %	15 %	25 %	50 %	75 %		
2	50,9	271,8	298,7	341,0	378,2	347,6	2,35
5	70,8	285,6	312,8	358,2	393,4	360,3	2,91
10	74,1	298,3	327,7	374,5	402,7	384,6	3,82
15	80,1	301,6	328,8	376,3	404,4	389,2	3,88
20	93,5	313,2	343,0	387,2	419,8	398,1	9,31
30	108,7	314,2	344,0	388,5	436,3	395,8	9,39
50	121,5	323,3	353,2	399,7	441,0	408,9	10,63

^a Temperatura correspondente à conversão α (de 5 a 75%);^b Temperatura correspondente à máxima taxa de perda de massa;^c Conversão na temperatura de 900°C dada em percentual mássico em relação à massa inicial.

Fonte: o autor

Segundo Antal e Morten (2003), Órfão, Antunes e Figueiredo (1999), Órfão e Figueiredo (2001) e Syred et al. (2006), há quatro fases envolvidas na pirólise de materiais celulósicos oriundos da biomassa. Até 150°C ocorre a perda de água adsorvida. Na região entre 230-260°C pode ser observado o início da decomposição dos biopolímeros (principalmente hemiceluloses), acompanhado da perda de gases como monóxido e dióxido de carbono e líquido leves, como ácido acético e metanol. Entre 240-400°C ocorre a intensa cisão das cadeias poliméricas (depolimerização) da celulose, acompanhada do início da decomposição da lignina, sendo a decomposição da celulose o processo dominante nesta etapa. A decomposição da lignina remanescente é observada a seguir ocorrendo acima de 400°C. À medida que a temperatura é aumentada posteriormente, ocorre a liberação de produtos mais pesados.

Analisando as curvas experimentais obtidas no Gráfico 1 e levando-se em consideração as quatro etapas mencionadas anteriormente, pode-se observar que a perda de água adsorvida (primeira fase) ocorreu aproximadamente a uma mesma faixa de temperatura, independente da taxa de aquecimento aplicada. Adicionalmente, o início da decomposição da biomassa (segunda fase) deslocou-se em cerca de 90°C, comparando-se as curvas obtidas a 2°C e 50°C/min, correspondendo a 207,3°C e 291,2°C respectivamente. Nota-se, a partir dos resultados, que a segunda e terceira fases se sobrepuseram, resultando na segunda macro etapa

de perda de massa apontada nas curvas. A temperatura final deste processo foi deslocada em cerca de 130°C quando se comparam novamente as curvas obtidas a 2°C e 50°C/min (359,5°C e 492,4 °C respectivamente). Em conseqüência, a quarta fase, atribuída principalmente à decomposição da lignina, foi observada somente nas menores taxas de aquecimento, 2°C e 5°C/min. Em taxas de aquecimento maiores, esta etapa pôde ser detectada apenas como um suave decréscimo da massa em função da temperatura, provavelmente ocorrendo concomitantemente com a liberação de produtos pesados.

Com relação ao efeito da taxa de aquecimento na estrutura do carvão, cabe mencionar que os estudos de Byrne e Nagle (1997), concluíram que taxas de aquecimento menores favorecem a preservação da estrutura básica celular da madeira, sem causar formação de fissuras e outros defeitos, levando a um aumento das propriedades mecânicas do carvão produzido, abrindo novas possibilidades de aplicação desse material.

Do ponto de vista da produção de carvão, o que se busca através destes resultados e várias taxas de aquecimento, não é obter cinzas ao final do processo, e sim um carvão de ótima qualidade, com capacidade calorífica alta, para que se tenha uma ótima queima enérgica quando utilizado na indústria. Analisando-se o comportamento do gráfico 2 e os dados do quadro 4, pode-se dizer que as melhores taxas de aquecimento a serem empregadas para produção de carvão estariam entre 20 e 30 °C/ min.

3.1.1.1 Cinética da pirólise da acácia negra a partir dos ensaios dinâmicos

Nos métodos dinâmicos, a obtenção da energia de ativação de uma reação se baseia na premissa de que o deslocamento da temperatura é função da energia de ativação do processo, comparando-se duas ou mais curvas em um ponto de igual conversão.

A taxa correspondente à decomposição térmica do sólido pode ser descrita em termos do produto entre duas funções, uma dependente da temperatura, $k(T)$ e outra dependente da conversão, $f(\alpha)$ (Equação 2).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \dots(2)$$

Em que T é a temperatura absoluta; α a taxa de conversão, conforme a Equação 2; e $\frac{d\alpha}{dt}$ é a velocidade da reação, ou seja, a taxa isotérmica da mudança do grau de transformação (conversão) com o tempo.

De acordo com a relação de Arrhenius (ATKINS, 1998), o termo dependente da temperatura é dado pela Equação 3:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad \dots(3)$$

Em que E é a energia de ativação; A o fator pré-exponencial; e R a constante universal dos gases. Portanto, a Equação 2 pode ser reescrita como apresentado na Equação 4.

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad \dots(4)$$

Introduzindo a taxa de aquecimento definida como $\phi = \frac{dT}{dt}$ na Equação 4, chega-se a equação da variação do grau de transformação de um sólido em função da temperatura, sendo a temperatura, por sua vez, dependente da taxa ϕ (Equação 5).

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} dT \quad \dots(5)$$

A função $f(\alpha)$ depende da massa e da temperatura separadamente. Integrando a Equação 5, a partir da temperatura inicial T_0 , correspondente à conversão α_0 , até a temperatura de inflexão, $T_{m\acute{a}x}$, sendo $\alpha = \alpha_{m\acute{a}x}$, resulta na Equação 6.

$$g(x) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_{m\acute{a}x}} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} \int_{T_0}^{T_{m\acute{a}x}} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad \dots(6)$$

Em vista da complexidade da reação de pirólise, a forma da função $f(\alpha)$ pode ser bastante complexa. A partir desta, Biagini et al., (2002) e Órfão e Figueiredo (2001) simplificaram a questão assumindo que a reação de pirólise trata-se de uma reação que obedece a uma cinética de ordem n , ficando a função $f(\alpha)$ definida como apresentada na Equação 7.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad \dots(7)$$

Ozawa usou uma aproximação empírica à integral da Equação 6, que resultou na Equação 8:

$$\log \phi = -0,4567 \frac{E}{RT} + \left(\log \frac{AE}{R} - \log g(\alpha) - 2,315 \right) \quad \dots(8)$$

Portanto, considerando a mesma conversão, um gráfico relacionando $\log \phi$ em função de $\frac{1}{T}$ deve resultar em uma linha reta cuja inclinação será de: $-0,4567 \frac{E}{R}$. Uma série de retas paralelas é esperada quando a energia de ativação E não depende da conversão α .

Kissinger, por outro lado, usou a técnica da integração por partes sucessivamente para gerar a Equação 9, baseada na temperatura da máxima taxa de perda de massa, $T_{\text{máx}}$:

$$\ln \left(\frac{\phi}{T_{\text{máx}}^2} \right) = \left[\ln \left(\frac{AR}{E} \right) - \ln g(\alpha) \right] - \frac{E}{RT_{\text{máx}}} \quad \dots(9)$$

Construindo-se o gráfico $\ln \left(\frac{\phi}{T_{\text{máx}}^2} \right)$ em função de $\frac{1}{T}$, à conversão constante, chega-se à obtenção de uma linha reta cuja inclinação será $-\frac{E}{R}$. A função $f(\alpha)$ é considerada como a Equação 7. Este método é apenas válido para temperaturas no entorno da temperatura $T_{\text{máx}}$.

No Gráfico 2 está demonstrado o tratamento dos dados segundo o método de Ozawa. Os dados considerados correspondem à faixa de conversão entre 5-75%, para que todas as

curvas pudessem ser incluídas no cálculo (conforme os resultados apresentados no Quadro 4), pois nas taxas de aquecimento mais elevadas a conversão final não atinge 90%. O não paralelismo da curva correspondente a 5% de conversão denota um comportamento cinético diferente das demais. O valor da energia de ativação em cada conversão foi obtido a partir do cálculo do coeficiente angular das retas, tendo resultado em $E_{5\%} = 164,6$ kJ/mol e considerando os demais valores de conversão, a energia de ativação obtida foi $E_{15\% - 75\%} = 178,2 \pm 7,9$ kJ/mol. O coeficiente de correlação do ajuste linear dos pontos resultou em $R^2_{5\%} = 0,979$; $R^2_{15\%} = 0,991$; $R^2_{25\%} = 0,987$; $R^2_{50\%} = 0,989$; e $R^2_{75\%} = 0,968$.

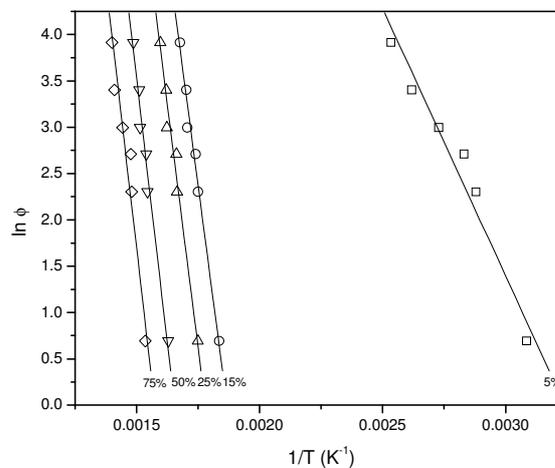


Gráfico 2 - Gráfico de Ozawa para a pirólise da acácia-negra.
Fonte: o autor

A análise, segundo Kissinger, pode ser vista com o decréscimo das retas no Gráfico 3. O coeficiente de correlação dos dados obtidos resultou em $R^2 = 0,977$ e o valor da energia de ativação calculada em $E = 169,9$ kJ/mol.

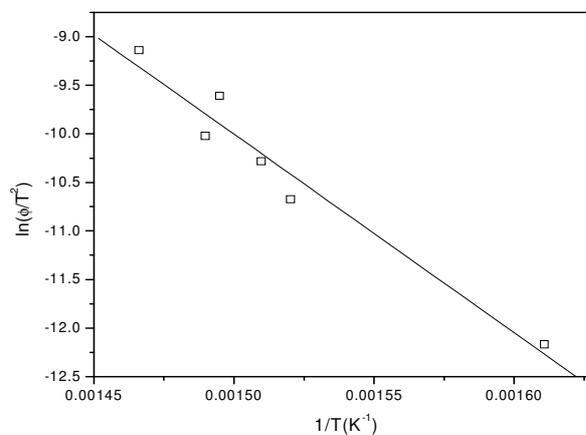


Gráfico 3 - Gráfico de Kissinger para a pirólise da acácia-negra. $R^2=0,977$ e $E=169,9$ kJ/mol.
Fonte: o autor

Os valores das energias de ativação calculadas para o processo de pirólise, segundo os dois métodos dinâmicos, aproximaram-se entre si, isto é, 180 kJ/mol para o método de Ozawa e 170 kJ/mol segundo o método de Kissinger.

3.1.2 Ensaio isotérmicos

3.1.2.1 Cinética da pirólise da acácia negra a partir dos ensaios isotérmicos

Os ensaios isotérmicos foram realizados entre 250°C e 750°C. As amostras foram submetidas a um programa linear de aumento da temperatura à taxa de 50°C/min a partir da temperatura ambiente até a temperatura de ensaio e mantidas nesta temperatura por duas horas.

A eficiência termogravimétrica da biomassa (η_{bio}) é definida como apresentado na Equação 10:

$$\eta_{\text{bio}} = \frac{W}{W_0} \quad \dots(10)$$

De acordo com a Equação 1, $\alpha + \eta_{\text{bio}} = 1$. A relação entre a eficiência termogravimétrica da biomassa, η_{bio} e o tempo de ensaio é apresentada no Gráfico 4. Observa-se que quanto maior a temperatura isotérmica, mais rapidamente ocorre o decréscimo da η_{bio} e, somente para temperaturas acima de 400°C, a η_{bio} final decresce a zero.

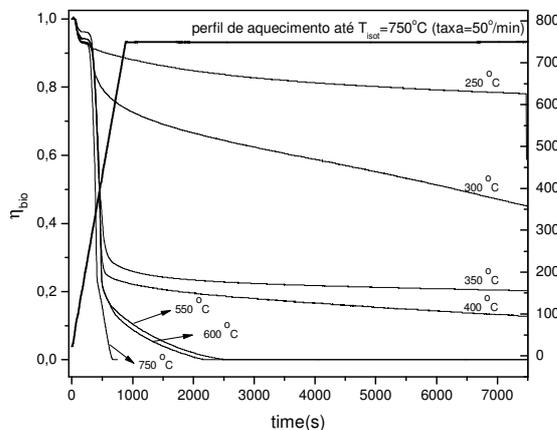


Gráfico 4 - Eficiência termogravimétrica em função da temperatura isotérmica e do tempo.

Fonte: o autor

Sabendo-se do conhecimento da variação do grau de devolatilização com o tempo, pode-se calcular a constante de velocidade do processo. Para uma temperatura e eficiência gravimétrica constantes, assumindo que a devolatilização ocorra segundo uma reação de primeira ordem (SFOR), segundo a Equação 11:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha) \quad \dots(11)$$

Sendo k a constante de velocidade. Assumindo-se que obedeça à lei de Arrhenius, k pode também ser definida como o apresentado na Equação 12:

$$k = Ae^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad \dots(12)$$

em que A é fator pré-exponencial; E é energia de ativação e T é a temperatura absoluta. Linearizando a Equação 12, tem-se a Equação 13:

$$\ln(1 - \alpha) = -kt \quad \dots(13)$$

A partir das curvas do Gráfico 5, obtiveram-se as relações $\ln(1 - \alpha)$ em função do tempo para todas as temperaturas isotérmicas (Gráfico 5). Pode-se observar que para todas as temperaturas isotérmicas, a relação entre $\ln(1 - \alpha)$ e o tempo não apresentou comportamento linear em todo o intervalo de tempo utilizado. Além disso, o perfil das curvas foi altamente afetado pela temperatura de ensaio, sugerindo que a reação global de devolatilização no intervalo de duas horas apresenta mais de uma constante de velocidade. Portanto, de acordo com os perfis e faixa de η_{bio} das curvas, tomaram-se os seguintes intervalos de α para o cálculo de k : de 0 a 75%, de 75% a 90% e de 90% a 100%, levando ao cálculo de k_1 (para todas as taxas isotérmicas), de k_2 (para temperaturas de 300 a 750°C) e de k_3 (para temperaturas de 400 a 750°C) respectivamente, (Gráficos 5 e 6).

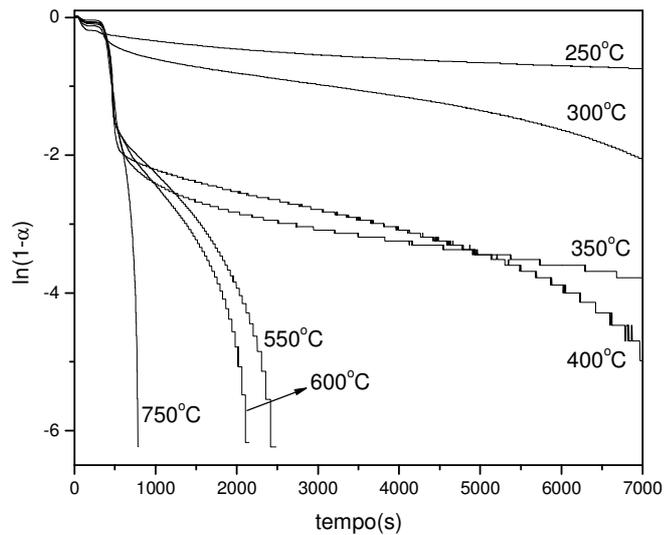


Gráfico 5 - Relação entre $\ln(1 - \alpha)$ e o tempo para os ensaios isotérmicos conduzidos nas temperaturas indicadas. Fonte: o autor

A relação entre as constantes de velocidade e as respectivas temperaturas isotérmicas é mostrada no Gráfico 6. Por meio do ajuste linear dos pontos, calculou-se o coeficiente angular das retas resultantes, a partir destes foram obtidas as energias de ativação correspondentes aos intervalos de α considerados, conforme a Equação 13.

Os valores das energias de ativação encontradas para as faixas de α consideradas são $E_1 = 45,32$ kJ/mol; $E_2 = 48,52$ kJ/mol; $E_3 = 44,09$ kJ/mol, a soma das três energias de ativação é 138 kJ/mol.

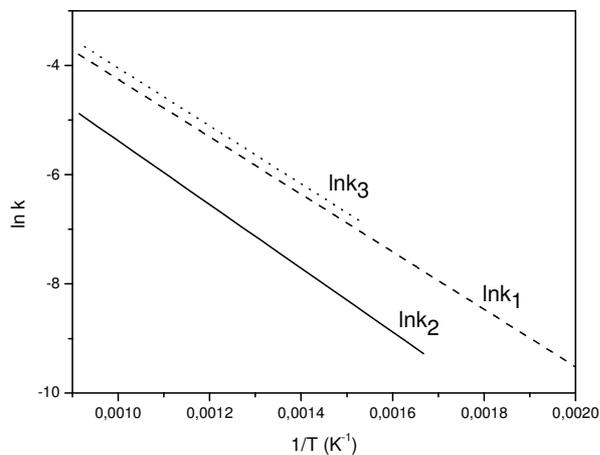


Gráfico 6 - Gráfico de Arrhenius para a pirólise isotérmica da acácia-negra para a energia de ativação E foi obtida pelo ajuste linear dos dados experimentais ($R^2_1 = 0,967$, $R^2_2 = 0,994$, $R^2_3 = 0,954$) e a constante k dada em s^{-1} . Fonte: o autor

3.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE SISTEMA ABERTO E FECHADO (TGA e DSC)

3.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Para os ensaios de TGA, foram comparados os resultados obtidos nos experimentos empregando-se sistema aberto e fechado.

Os perfis de perda de massa para as duas situações são mostrados no Gráfico 7, onde é possível visualizar as duas etapas de devolatilização referente à perda de água e à degradação da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina). Verifica-se uma pequena diferença de perda de massa na aplicação de sistema com tampa aberta e fechada nos eventos térmicos das curvas TGA. Esta diferença é considerada não significativa, não influenciando os resultados de perfil de perda de massa e conversão.

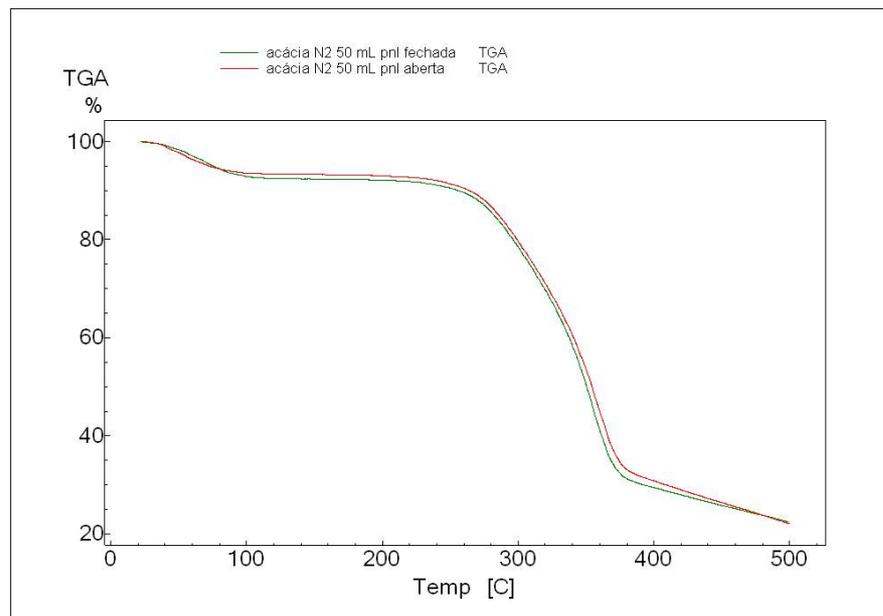


Gráfico 7 – Perfil de comparação da perda de massa da acácia-negra em sistema aberto e fechado.

Fonte: o autor

No Gráfico 8, é possível visualizar os resultados de conversão adimensional das curvas $X(T)$. Para a adimensionalização foi seguido o seguinte critério (RATH, et. al, 2003):

$$X(T) = \frac{m_0 - m_{(T)}}{m_0 - m_{final}} \quad \dots(14)$$

sendo:

m_0 = massa inicial;

m_T = massa a uma certa temperatura T ;

m_{final} = massa final;

$X(T)$ = conversão a certa temperatura;

Através da análise do Gráfico 8 é possível verificar que a conversão; relacionada com as curvas de TGA à uma certa temperatura; é levemente afetada em função de a pirólise ocorrer em sistema fechado. Mesmo a técnica de TGA, ter ocorrido para ambos os sistemas, a reação de pirólise não é afetada. O comportamento observado pela curva de conversão da biomassa ocorre devido a não difusão dos vapores voláteis em sistema fechado, contribuindo para uma maior energia envolvida.

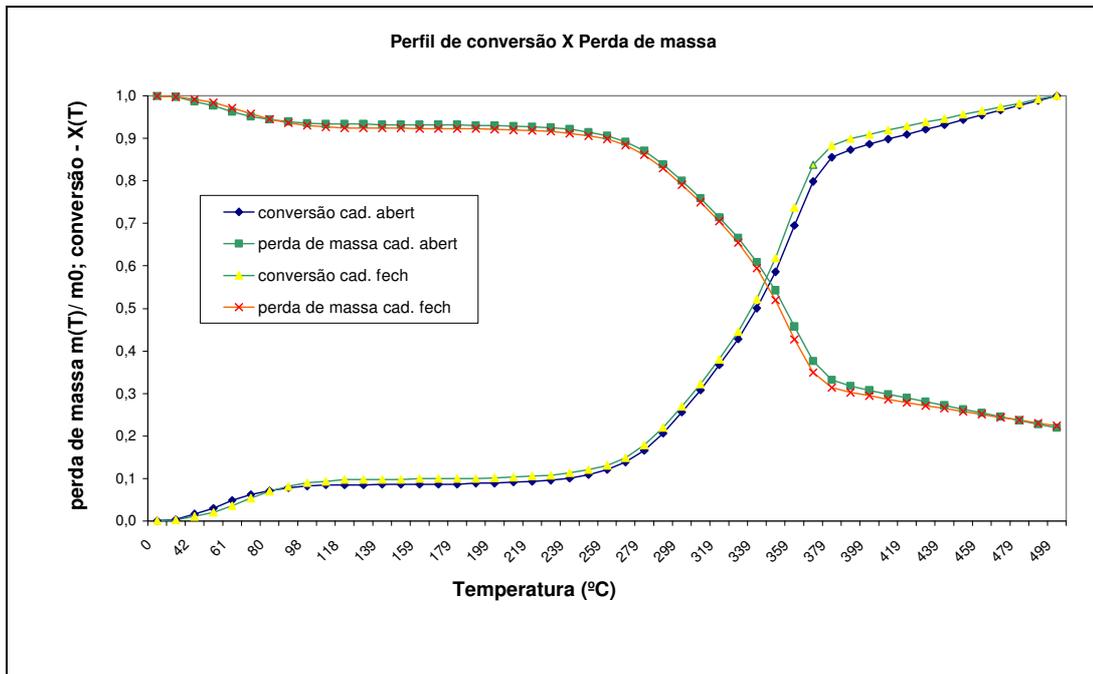
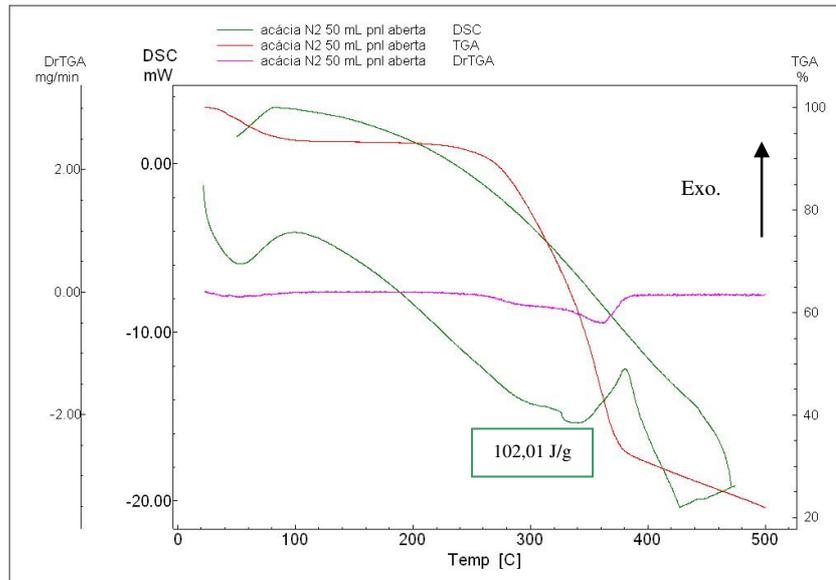


Gráfico 8 – Perfil da conversão da acácia-negra em função da temperatura em sistema aberto e fechado.
Fonte: o autor

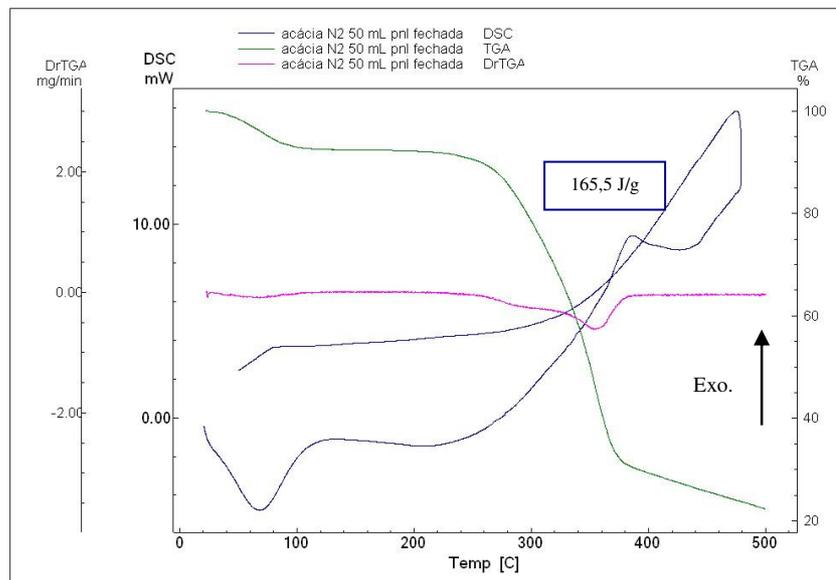
3.2.2 Análise exploratória calorimétrica diferencial (DSC)

No estudo via DSC, também foram realizados ensaios para as situações de cadinho aberto e fechado [Gráfico 9(a) e 9(b)]. Assim como nos ensaios via TGA, é possível visualizar dois eventos térmicos: um referente à devolatilização de água em 52,91°C e 68,11°C para cadinho aberto e fechado respectivamente, e outro referente à degradação da biomassa 379,58°C e 389,99°C para cadinho aberto e fechado respectivamente.

Em ambos os sistemas, estes comportamentos são caracterizados por eventos endotérmicos, onde a biomassa absorve calor liberando umidade em forma de vapor de água, incidindo no intervalo da temperatura ambiente até 130°C e exotérmicos entre 220 e 430°C, quando iniciam as reações propriamente de pirólise, ou seja, onde ocorre a degradação da hemicelulose e a degradação parcial da celulose e da lignina, (CORTEZ et al. 2008).



(a)



(b)

Gráfico 9 – Comportamento térmico da pirólise de acácia negra via DSC e TGA, para sistema aberto (a) e fechado (b). Fonte: o autor

Verifica-se que o rendimento é menor em sistema aberto, ou seja, a menor energia desenvolvida no evento exotérmico aponta para este comportamento. Para sistema aberto

obtém-se 102,01 J/g e para sistema fechado 165,50 J/g. Verifica-se que a não difusão dos gases (sistema fechado) ocasiona o deslocamento do pico das reações exotérmicas (degradação das macromoléculas ligno-celulósicas) para maiores patamares de temperatura. Neste processo a água de formação e a umidade da biomassa agem como catalisador, aumentando o rendimento das reações de formação de carvão vegetal. Este processo se baseia na retenção das fases de vapor por longo período que permanecem em contato com o sólido em altas pressões, neste caso, o sistema fechado contribui para um aumento de pressão interna, dificultando a difusão de vapores de água e favorecendo as reações secundárias que transformam os voláteis em carvão (CORTEZ, 2008).

3.3 AVALIAÇÃO DO FLUXO DE GÁS DE ARRASTE

A utilização de fluxo de gás (N_2 e Ar sintético) de 75 mL/ min, empregado tanto para análise de TGA quanto DSC, deveu-se ao fato de realizar as análises sob condições mais amenas de operação nos equipamentos, em função dos voláteis liberados durante a pirólise da madeira da acácia, até o momento, todas as análises foram conduzidas sob fluxo de gás de arraste de 50 mL/ min. Ensaio comparativos de variação de fluxo de gás de arraste e aplicação de sistema aberto ou fechado na análise de TGA (Gráfico 10), mostraram que o comportamento térmico não foi afetado pela variação destes (50 mL/ min e 75 mL/ min; sistema aberto ou fechado), possibilitando assim, que fossem realizados as análises com as atmosferas propostas em fluxo de gás citado inicialmente.

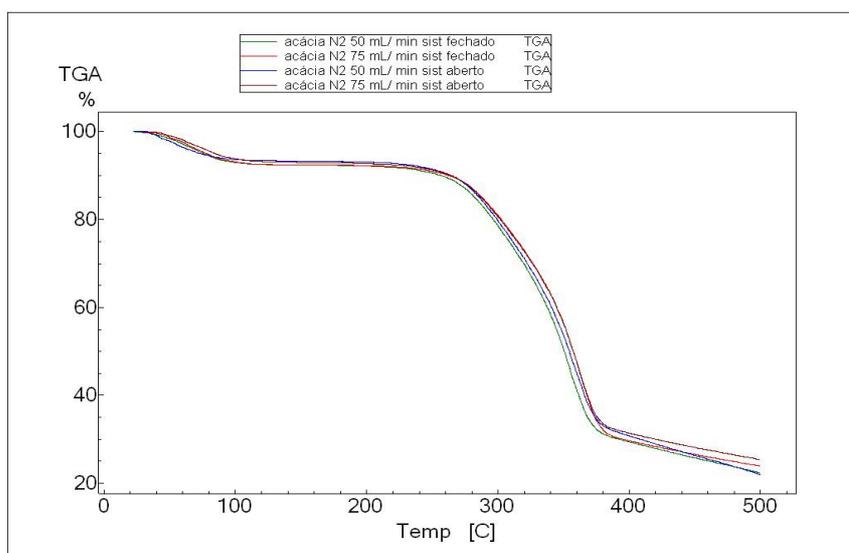


Gráfico 10 - Comportamento térmico da variação de fluxo de gás e variação de sistemas aberto e fechado, via TGA. Não ocorrendo diferença significativa no comportamento térmico de perda de massa.

Fonte: o autor

3.4 RESULTADOS DINÂMICOS COM AVALIAÇÃO DA ATMOSFERA

3.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas obtidas para as diferentes atmosferas e as taxas de aquecimento empregadas para a análise termogravimétrica podem ser vistas nos Gráficos 11 e 12. Para atmosfera de nitrogênio, o comportamento térmico observado está de acordo com o que já foi mostrado anteriormente. É possível observar que ocorreram duas macro etapas de devolatilização: uma em temperaturas mais baixas (50- 110°C), devido à perda de água e outra em temperaturas mais altas (250-450°C), devido à principal etapa de degradação da biomassa (hemicelulose, celulose e lignina). Uma terceira etapa pode ser observada na taxa de 2°C/min, pois taxas de aquecimento menores favorecem uma melhor devolatilização do processo de pirólise da acácia negra, correspondendo à decomposição da lignina remanescente.

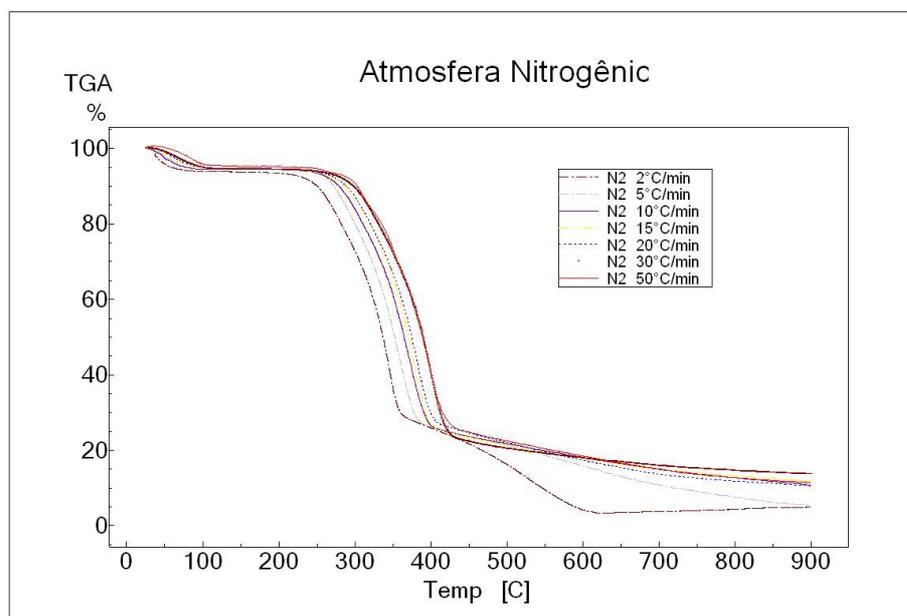


Gráfico 11 – Perfil de perda de massa para atmosfera de nitrogênio (N₂), para várias taxas de aquecimento. Fonte: o autor

Diferentemente para atmosfera de ar sintético, é possível observar para todas as taxas de aquecimento três etapas distintas de devolatilização. Assim como no caso anterior para nitrogênio, a primeira etapa refere-se à perda de água adsorvida, a segunda e terceira etapas atribuídas à decomposição da biomassa.

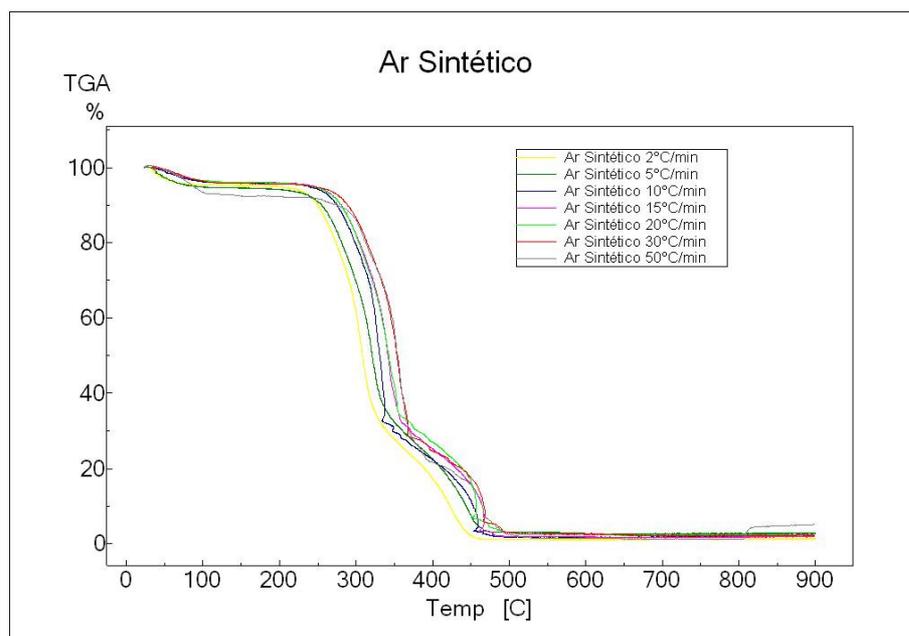


Gráfico 12 – Perfil de perda de massa para atmosfera de Ar sintético, para várias taxas de aquecimento. Fonte: o autor

Estes resultados concordam com os resultados encontrados na literatura, (ÓRFÃO, 1999, 2001; ANTAL et al., 2000; SYRED et al., 2006; BYRNE, 1997; CORTEZ et al., 2008), descrevendo as seguintes etapas de devolatilização:

- perda de água adsorvida até 150°C;
- decomposição do polímero (principalmente hemiceluloses) com a liberação parcial de celulose e lignina e também de alguns gases como o monóxido de carbono e dióxido de carbono, acima de 300°C;
- intensa cisão das cadeias ou depolimerização, caracterizado pelo início da decomposição da celulose e lignina com início do processo de perda de massa em temperaturas entre 240-400°C;
- degradação completa da lignina acima de 400°C, ocorrendo formação dos alcatrões pesados e a formação de alguns hidrocarbonetos.

A degradação da lignina é responsável pela formação de cerca de 50% do carbono fixo no material sólido, além disso, taxas de aquecimento menores e a aplicação de uma atmosfera oxidante com disponibilidade de O₂ favorecem a integridade da decomposição da biomassa.

3.4.2 TGA versus DSC

A aplicação da análise por DSC é uma técnica importante não somente para determinação e confirmação dos eventos térmicos ocorridos na análise de TGA, mas também para determinação dos valores de energia envolvidos durante o processo de pirólise da acácia negra.

Por este motivo foram realizados ensaios utilizando esta técnica e aplicando várias taxas de aquecimento e duas atmosferas propostas no início deste trabalho (nitrogênio e ar sintético), bem como aplicados em paralelo com a técnica de TGA. Nos Gráficos 13 e 14 estão apresentados os comportamentos térmicos de ambas as análises para a pirólise da acácia negra. Neles a seta está indicando a direção exotérmica com que os eventos ocorrem.

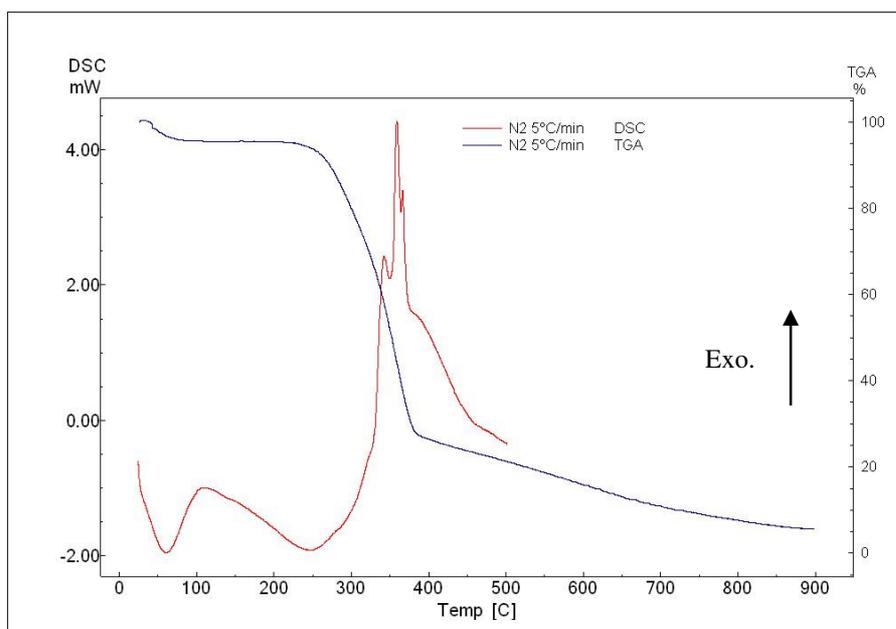


Gráfico 13 – Comportamento térmico de TGA x DSC, para pirólise da acácia em atmosfera de Nitrogênio, à taxa de aquecimento de 5°C/ min.

Fonte: o autor

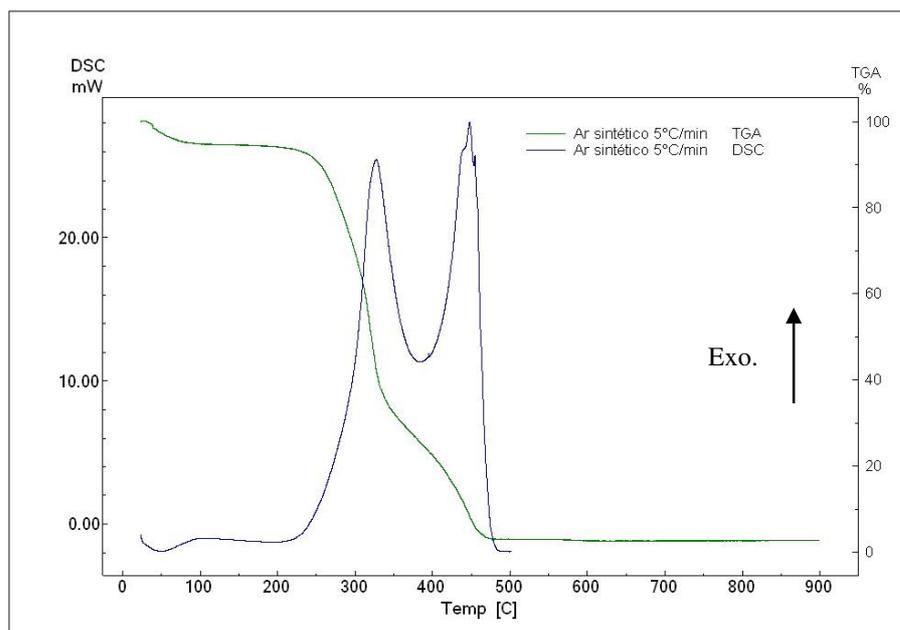


Gráfico 14 – Comportamento térmico de TGA x DSC, para pirólise da acácia em atmosfera de ar sintético, à taxa de aquecimento de 5°C/ min.
Fonte: o autor

Para ambas as situações (ar sintético e nitrogênio), é possível visualizar um evento endotérmico a temperaturas abaixo de 100°C referente à perda de água adsorvida. Nesta etapa a biomassa absorve calor liberando a umidade em forma de vapor de água (CORTEZ, 2008). Em temperaturas acima de 250°C para a atmosfera de ar sintético, é possível visualizar dois eventos exotérmicos bem definidos referente às reações das segundas e terceiras etapas de degradação da biomassa. Para a atmosfera de nitrogênio, estes dois eventos não ficaram bem definidos, ocorrendo um macro evento de informações referente às reações de degradação da biomassa. Comparando-se a curva de TGA com DSC, para a atmosfera de nitrogênio, também não é possível verificar a curva de perda de massa referente ao terceiro evento de degradação. Sabe-se que entre 290 e 370°C ocorre a degradação total da celulose atingindo a máxima taxa aos 370°C, ocorrendo a quebra das ligações glicosídicas dos polissacarídeos, dando lugar a uma grande emissão de voláteis (CORTEZ, 2008), ficando, por isso, a visualização de apenas um único evento entre 330 e 376°C não bem definido para a curva de DSC.

A partir dos gráficos gerados para DSC, foi possível determinar as entalpias envolvidas no processo de degradação da biomassa que estão apresentados no quadro abaixo:

Quadro 5 - Dados obtidos de entalpia da pirólise da acácia-negra a partir das curvas de DSC, para duas atmosferas.

Fonte: o autor

N ₂ DSC			AR SINTÉTICO DSC		
taxa (°C/ min)	(1º evento) kJ/ g	(2º evento) kJ/ g	taxa (°C/ min)	(1º evento) kJ/ g	(2º evento) kJ/ g
2	0,34192	-----	2	2,37000	1,93000
5	0,03286	0,05614	5	2,14000	2,45000
10	0,02758	0,24689	10	1,67000	2,64000
15	0,09459	0,24711	15	1,87000	2,61000
20	0,03899	0,41883	20	1,77000	0,65997
30	0,06361	0,23486	30	1,06000	0,08347
50	0,06375	0,16685	50	0,00000	0,96583

Comportamento entálpico para atmosfera de Ar Sint. e N₂

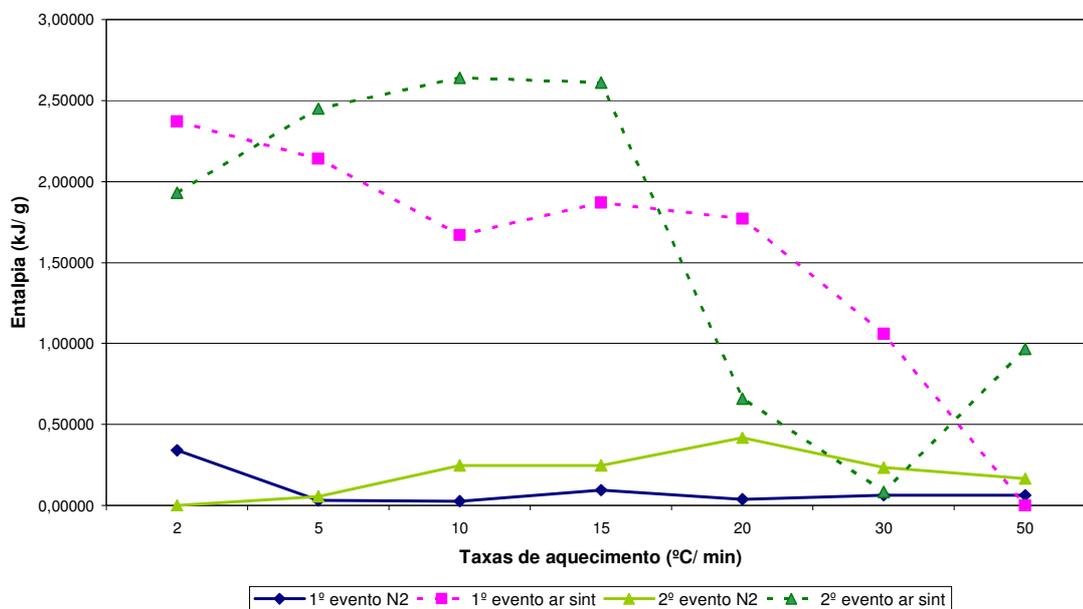


Gráfico (15) – Comportamento de entalpia para as atmosferas de N₂ e Ar sintético, sendo que para esta última, os resultados são maiores do que em atmosfera de Nitrogênio.

Fonte: o autor

Os valores de entalpia obtidos através das análises de DSC mostraram que comparando as atmosferas envolvidas, as entalpias são maiores tanto no 1º evento quanto no 2º evento, para a atmosfera de ar sintético e que estas entalpias diminuem à medida que se aumenta a taxa de aquecimento para a atmosfera de ar sintético (Quadro 5). Ou seja, um aumento muito rápido da temperatura favorece a formação de frações voláteis (gases e líquidos) e um aquecimento lento favorece a formação de frações sólidas (carvão vegetal), (CORTEZ, 2008), sendo por isso que, na atmosfera de ar sintético, a entalpia de formação de

carvão vegetal nas diversas taxas empregadas são mais altas nas menores taxas de aquecimento.

A não linearidade observada para todas as taxas de aquecimento (Gráfico 15), tanto para atmosfera de nitrogênio quanto para ar sintético, deve-se ao fato do método de ensaio influenciar durante o estudo, a maneira como foi acomodada a amostra, a maneira como foi fechado o cadinho porta amostras, podem influenciar neste tipo de comportamento. Mas que de um modo geral verifica-se uma tendência de maior energia envolvida quando se aquece a madeira em atmosfera oxidante.

3.4.3 Cinética da pirólise da acácia negra a partir dos ensaios dinâmicos para as atmosferas de N₂ e ar sintético das várias taxas de aquecimento

A aplicação de duas ou mais curvas térmicas na obtenção da energia de ativação através das várias taxas de aquecimento, baseia-se na premissa de que o deslocamento da temperatura é função da energia de ativação do processo, comparando-se duas ou mais curvas no mesmo ponto de conversão.

Aplicando-se a mesma análise descrita anteriormente no item 3.1.1.1, foi possível construir um gráfico do $\ln\left(\frac{\phi}{T_{máx}^2}\right)$ em função de $\frac{1}{T}$, à conversão constante. A partir da inclinação $(-E/R)$ da linha da reta obtida, obtém-se o valor de K^{-1} . A função $f(\alpha)$ pode ser considerada como a Equação (9), sendo por isso este método aplicado somente para temperaturas próximas a $T_{máx}$.

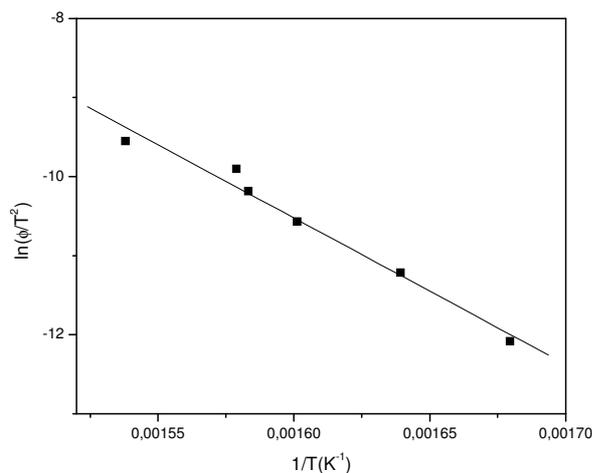


Gráfico 16 – Gráfico de Kissinger para o primeiro evento de perda de massa na atmosfera de Nitrogênio, $R^2_{N_2} = 0,989$, $E_{N_2} = 154,0$ kJ/ mol.
Fonte: o autor

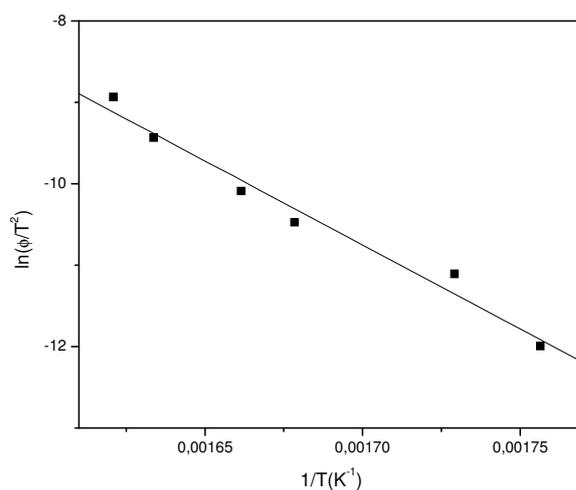


Gráfico 17 – Gráfico de Kissinger para o primeiro evento de perda de massa na atmosfera de ar sintético, $R^2_{ar\ sint} = 0,988$, $E_{ar\ sint} = 171,5$ kJ/ mol.
Fonte: o autor

A análise de Kissinger foi aplicada para os resultados da pirólise da madeira da acácia para as atmosferas de nitrogênio e ar sintético mostradas no gráfico 16 e 17. A partir destes, pode-se obter o coeficiente de correlação $R^2_{N_2} = 0,989$ e $R^2_{ar\ sint} = 0,988$, e as energias de ativação $E_{N_2} = 154,0$ kJ/ mol e $E_{ar\ sint} = 171,5$ kJ/ mol.

4 FABRICAÇÃO DO COLETOR PIROLENHOSO

O carvão vegetal é um subproduto florestal resultante da pirólise da matéria prima oriunda da biomassa. Na região do Vale dos Sinos, a matéria prima principal utilizada é a acácia negra. Ainda nesta região, a produção de carvão dá-se de forma ainda rudimentar (Figura 5). O processo tradicional de produção do carvão vegetal é feito com fornos chamados fornos rabo-quente, os quais não recuperam os voláteis (fumaça que sai do forno com a queima da madeira) e a liberam na atmosfera como poluentes. Os atuais equipamentos utilizados na indústria do carvão são ineficientes e poluidores, desperdiçando aproximadamente 70% da energia total que produzem durante o processo de fabricação do carvão.

Este tipo de forno conta com uma capacidade de 7 a 10 m³ de lenha, construído com tijolos batidos e barro. É apropriado para pequenos produtores devido ao custo baixo de construção, podendo-se realizar uma queima por semana.



Figura 5 – Forno de carvão, onde é realizado o processo de produção de carvão vegetal, ainda de forma rudimentar. Fonte: o autor

Com o intuito de minimizar os impactos ambientais resultantes da emissão da grande quantidade de fumaça oriunda do processo tradicional de produção, foi proposta a utilização de coletores pirolenhosos. Nestes dispositivos a fumaça é coletada e parte dela liquefeita, dando origem ao licor pirolenhoso, que pode ser utilizado na agricultura como defensivo e como melhorador das propriedades do solo.

A utilização deste coletor ainda propicia um maior controle do processo, uma vez que toda fumaça será direcionada para os coletores (em número de três, em torno dos fornos). Com isto diminui significativamente o número de orifícios de controle de entrada de ar nos fornos facilitando o manejo. Além do mais, a fumaça resultante é direcionada para uma distância maior do forno, aprimorando as condições de trabalho do operador do forno.

Além disso, o requisito para construção do coletor é que seja utilizado materiais que não encarecessem o processo produtivo, sendo utilizado neste caso argila como fonte de matéria prima. Em uma avaliação juntamente com o fabricante do coletor, conseguiu-se fabricar o mesmo por um custo de R\$ 100,00 (cem reais) por unidade. Como no produtor de carvão será utilizado 03 dispositivos deste, mais três tubos de PVC de 9 metros cada, totalizando 27 metros de cano, o custo total para o produtor não deverá ultrapassar R\$ 450,00 (quatrocentos e cinquenta reais), por unidade de produção de carvão (forno de carvão).

Para a fabricação do coletor pirolenhoso, utilizou-se uma mistura de argila composta de dois tipos de argilas, sendo uma mais escura, chamada de argila de banhado, proveniente da cidade de Feliz, e outra mais clara (vermelha ou mesclada), proveniente da cidade de Tabai (Figura 6).

As duas argilas são misturadas caracterizando-se como pasta cerâmica, numa proporção: 04 partes de argila clara e 01 parte de argila escura, juntamente com água. Essa relação irá permitir que a argila escura promova uma maior plasticidade e tenacidade à massa.

Esta combinação de argilas é realizada na área de mistura manual até obter uma mistura homogênea (Figura 7). Segundo CALLISTER (2002), ao se adicionar a água, as moléculas desta se ajustam por entre as camadas de argila formando um filme fino ao redor das partículas da argila. Essas partículas ficam livres para se mover entre si, resultando no que é definido como plasticidade da mistura água-argila. Esta operação torna o material plástico e maleável, podendo ser moldado sem trincamento, entretanto, estes materiais possuem resistência extremamente baixa ao escoamento.



Figura 6 – Tipos de argila utilizadas para fabricação do coletor.
Fonte: o autor



Figura 7 – Local de mistura manual das argilas utilizadas para o coletor
Fonte: o autor

Depois de realizada a mistura manual das argilas, esta segue para uma máquina chamada de maromba grande (Figura 8). Tanto a maromba grande quanto a maromba pequena, consistem de um moinho acionado por um motor elétrico, possuindo dois cilindros de ferro que se movimentam em igual velocidade, porém em sentidos contrários (tipo calandra). Possuindo o objetivo de preparar, amassar e compactar a argila realizando uma melhor homogeneização da mistura primária (manual), sendo repetida a operação de mistura por três vezes nestas máquinas, o que auxilia também na quebra de pedaços maiores de argila que não se desmancharam na mistura manual.



Figura 8 – Maromba grande: máquina de homogeneização e quebra de pedras de argila. Fonte: o autor

A argila, agora mais homogênea e com as pedras em tamanhos menores, segue para a maromba pequena (Figura 9) visando diminuir ainda mais o tamanho das partículas de argila para facilitar o trabalho manual que seguirá na etapa de torneamento.



Figura 9 – Maromba pequena: máquina de homogeneização e mistura fina da argila. Fonte: o autor

Após estas etapas, a mistura de argila totalmente homogeneizada, segue para o cilindro de pesagem (Figura 10). Este cilindro consiste de um funil de entrada, onde é colocada a argila, passando esta por um parafuso sem fim, e ao final desta etapa, existe uma balança manual com contrapeso, na qual é pesada a quantidade de argila a ser trabalhada no torno.



Figura 10 – Cilindro de pesagem, onde é realizada a pesagem da massa de argila. Fonte: o autor

É no torno (Figura 11), que se dá o formato da mistura de argila. É um processo artesanal realizado por um operador experiente.



Figura 11 – Máquina onde é torneado o coletor. Fonte: o autor

Após ser torneado, o dispositivo ficou secando ao natural por aproximadamente quinze dias para evaporação parcial da umidade. Na medida em que o corpo cerâmico composto por argila seca ele experimenta alguma contração. Nos estágios iniciais de secagem as partículas da argila estão virtualmente circundadas e separadas entre si por um filme de

água. Conforme a secagem progride e a água é removida, a separação interparticular decresce, resultando na contração (CALLISTER, 2002).

Somente após este período de secagem, o coletor segue para o forno (Figura 12), onde permanece por 48 horas numa temperatura entre 900 e 1400°C para melhorar sua resistência mecânica. O forno utiliza lenha como combustível.

As reações provocadas nas várias etapas do ciclo de queima constituem a base das seguintes conversões físicas e químicas:

- *até 100°C*: eliminação da água livre não eliminada totalmente na secagem;
- *em 200°C*: elimina-se a água coloidal, que permanece intercalada entre as pequenas partículas de argila;
- *de 350 a 650°C*: combustão das substâncias orgânicas contidas na argila;
- *de 450 a 650°C*: decomposição da argila com liberação de vapor;
- *em 570°C*: rápida transformação do quartzo;
- *acima de 700°C*: reações químicas da sílica com a alumina, formando sílicoaluminatos, complexos que dão ao corpo cerâmico suas características de dureza, estabilidade, resistência física e química;
- *de 800 a 950°C*: carbonatos se decompõem e liberam CO₂;
- *acima de 1000°C*: os sílicoaluminatos que estão em forma vítrea começam a amolecer, assimilando as partículas menores e menos fundentes, dando ao corpo maior dureza, compatibilidade e impermeabilidade, (CETESB, 2008).

Depois de atingido este patamar, pára-se o aquecimento através do fechamento das entradas de ar do forno para apagar o fogo. O coletor (Figura 13) permanece dentro do mesmo por aproximadamente três dias, para que o resfriamento seja lento. Este processo é necessário a fim de se evitar que o coletor se quebre ou trinque por choque térmico, comprometendo assim todo o trabalho realizado até então.



**Figura 12 – Forno onde é realizada a queima do coletor.
Fonte: o autor**



**Figura 13 – Coletor de fumaça após
queima no forno. Fonte: o autor**

Após a construção, está prevista a etapa de testes do modelo de coletor junto a um produtor. Esta etapa não pode ser apresentada neste trabalho em função de alguns atrasos durante as etapas de confecção.

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo reportado neste trabalho foi importante para que se entendesse todo o comportamento térmico do processo de pirólise da acácia negra.

Os estudos iniciais de ensaios dinâmicos, via TGA, para uma atmosfera inerte (N_2), mostraram que a aplicação de várias taxas de aquecimento influenciaram no comportamento do processo de pirólise da acácia negra, assim como a aplicação de uma outra atmosfera também teve forte influência no comportamento deste processo.

Durante o processo de pirólise, ocorrem quatro etapas de devolatilização da biomassa: até $150^\circ C$ ocorre a perda de água adsorvida, entre $230-260^\circ C$ início da decomposição dos biopolímeros (principalmente hemiceluloses) acompanhado da perda de gases como monóxido e dióxido de carbono e líquido leves, como ácido acético e metanol, entre $240-400^\circ C$ intensa cisão das cadeias poliméricas (depolimerização) da celulose, acompanhada do início da decomposição da lignina sendo a decomposição da celulose o processo dominante nesta etapa; acima de $400^\circ C$ ocorre a decomposição da lignina remanescente.

Na análise dinâmica, à atmosfera inerte, observou-se duas macro etapas de devolatilização, uma atribuída a perda de massa de água e a segunda atribuída a degradação da biomassa: hemicelulose, celulose, lignina.

Numa aplicação de taxas de aquecimento menores (2 e $5^\circ C/min$), foi verificada uma terceira etapa, atribuída à decomposição da lignina remanescente. Também pode-se observar que na medida em que se aumenta a taxa de aquecimento, maior é a temperatura de início da decomposição da biomassa, o que ocorreu na faixa de 220 a $290^\circ C$.

Os dados também mostraram que a $T_{m\acute{a}x}$ (temperatura onde ocorreu a máxima taxa de perda de massa), e o resíduo final aumentaram com o aumento da taxa de aquecimento, assim como os valores de energias de ativação determinados parcialmente e total: 170 kJ/mol segundo o método de Kissinger foi influenciado pela variação da taxa de aquecimento. Logo, os eventos promovidos deste deslocamento são decorrentes do aumento da taxa de aquecimento influenciado pelas reações que ocorrem favorecendo a formação de voláteis

(gases líquidos), ocasionando o deslocamento das reações de pirólise, isto é, o deslocamento da temperatura é função da energia de ativação do processo.

Quando se realiza uma análise das reações de pirólise em atmosfera oxidante (ar sintético) com avaliação de sistema aberto ou fechado, verifica-se a forte influência de uma atmosfera oxidativa em sistema sem difusão de substâncias voláteis.

A taxa de conversão é afetada neste sentido, aumentado também o valor de energia (entalpia) envolvido no processo de pirólise, ou seja, a não difusão dos vapores voláteis em sistema fechado, contribui para uma maior energia envolvida e rendimento final alcançado.

Os valores de entalpia obtidos para este processo apontam para este fato, para sistema aberto obtém-se 102,01 J/g e para sistema fechado 165,50 J/g. Estes valores são influenciados pela não difusão dos gases (sistema fechado) ocasionando o deslocamento do pico das reações exotérmicas (degradação das macromoléculas ligno-celulósicas) para maiores patamares de temperatura. A água de composição da estrutura celular da acácia atua como catalisador, aumentando o rendimento das reações de formação de carvão vegetal.

A degradação da lignina é responsável pela formação de cerca de 50% do carbono fixo no material sólido. Em atmosfera oxidante, sistema fechado e principalmente a baixas taxas de aquecimento, a disponibilidade de oxigênio favoreceu a integridade de decomposição da biomassa, podendo ser visto nas análises gráficas realizadas via TGA, comparando-se com atmosfera inerte de nitrogênio.

Estes resultados foram comprovados pela análise de DSC, onde os valores de entalpias são maiores para ar sintético, assim como as energias de ativação obtidas pela análise cinética de Kissinger: $E_{N_2} = 154,0 \text{ kJ/ mol}$ e $E_{ar \text{ sint}} = 171,5 \text{ kJ/ mol}$ também são maiores comparados com atmosfera inerte de nitrogênio, para todas as taxas de aquecimento empregadas.

Como mostrado em todos os comportamentos térmicos estudados neste trabalho e comparando com a literatura estudada, foi possível entender as variáveis que afetam o processo de pirólise.

Verifica-se que um aumento muito rápido da temperatura favorece a formação de frações voláteis (gases e líquidos), e um aquecimento lento favorece a formação de frações sólidas (carvão vegetal), sendo por isso que em atmosfera oxidante a entalpia de formação de carvão vegetal nas diversas taxas empregadas são mais altas nas menores taxas de aquecimento.

Neste trabalho foi estudado o processo de pirólise da acácia negra desde os estudos iniciais até uma melhor compreensão do comportamento térmico de degradação da biomassa da acácia. Com base em todos estes dados, o estudo da compreensão do comportamento térmico das reações de pirólise da acácia negra, com a aplicação de um sistema oxidante (ar sintético) às reações de degradação dos biopolímeros integrantes da estrutura celular da madeira (hemicelulose, celulose e lignina), será proposto um estudo nos locais onde é produzido o carvão vegetal, juntamente com os produtores de carvão. A incorporação de um coletor pirolenhoso, se destinará para minimizar o desperdício de energia que ocorre nas carvoarias, que hoje pode chegar a 70%, assim como otimizar o processo de produção de carvão vegetal. Também conseguiu-se acompanhar a construção do coletor pirolenhoso e não se conseguiu avançar por atrasos na fabricação do coletor. Cabe ressaltar que este trabalho é apenas o início de um estudo que fornecerá dados e incentivos para que as atuais técnicas de carvoejamento aplicadas sejam otimizadas, proporcionando que a fumaça que hoje é liberada na atmosfera seja utilizada de forma ambientalmente correta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTAL, M. J.; MORTEN, G. **The art, science, and technology of charcoal production.** Ind. Eng. Chem. Res., Washington, v.42, n.8, p.1619-1640, 2003.

ANTAL, M. J. et al. **Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass.** Ind. Eng. Chem. Res., Washington, v.39, n.11, p.4024-4031, 2000.

ATKINS, P. W. **Physical chemistry.** 6. ed. Oxford: Oxford University Press, 1998. 1014 p.

ATLAS sócio econômico do Rio Grande do Sul. Disponível em:
<<http://www.scp.rs.gov.br/atlas/atlas.asp?menu=511>>. Acesso em: 04 ago. 2007.

BIAGINI, E.; LIPPI, F.; PETARCA, L.; TOGNOTTI, L. **Devolatilization rate of biomasses and coal-biomass blends: an experimental investigation.** Fuel, London, v.81, p.1041-1050, 2002.

BIAGINI, E., BARONTINI, F., TOGNOTTI, L. **Devolatilization of biomass fuels and biomass components studied by TG/FTIR Technique.** Ind. Eng. Chem. Res., v. 45, p. 4486-4493, 2006.

BIGDA, R.; MIANOWSKI, A. **Influence of heat rate on kinetic quantities of solid phase thermal decomposition.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Budapest, v. 84, p.453-465, 2006.

BYRNE, C. E.; NAGLE, D. C. **Carbonization of wood for advanced materials applications.** Carbon, Elmsford, v.35, n.2, p.259-266, 1997.

CALDEIRA, M. V. W. et al. **Quantificação de tanino em três povoamentos de *Acacia mearnsii* De Wild.** Boletim de Pesquisa Florestal, Colombo, n. 37, p. 81-88, Jul./Dez. 1998.

CALLISTER, William D. Callister Jr., **Uma introdução a ciência e engenharia de materiais**, 5. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, c2002

CENTRO GESTOR DE INOVAÇÃO MOVELEIRO. **Tecnologia arcaica usada para produção de carvão desperdiça entre 60% a 80% da matéria-prima.** Bento Gonçalves, [2008]. Disponível em: <<http://www.cgimoveis.com.br/tecnologia/tecnologia-arcaica-usada-para-producao-de-carvao-desperdica-entre-60-a-80-da-materia-prima>>. Acesso em: 03 mar. 2009.

CETESB – Companhia de tecnologia de saneamento ambiental; FIESP – Federação das indústrias do estado de São Paulo; **Guia técnico ambiental da indústria de cerâmica branca e revestimento – Série P + L.** São Paulo: 2008. p. 40.

CORTEZ, Luiz Augusto Barbosa; LORA, Electo Eduardo Silva; GÓMEZ, Edgardo Olivares; **Biomassa para energia.** Ed. Unicamp, 2008
RIEGEL, I. C.; MELLO, F.S.; MOURA, A.B.D.; PINTO, F. L.; STOLZ, A. S.; MÜHLEN, C. V.; MORISSO, F. D. P. **Investigation of the pyrolysis of *acacia mearnsii* de wild.** Under

different atmosphere conditions. 20th International Congress of Mechanical Engineering, COBEM 2009.

FONTES, A. A. et al. **Integração espacial no mercado mineiro de carvão vegetal.** Rev. Árvore, Viçosa, v.29, n.6, p.937-946, 2005.

GÓMEZ, C. J. et al. **Further applications of a revisited summative model for kinetics of biomass pyrolysis.** Ind. Eng. Chem. Res., Washington, v.43, n.4, p.901-906, 2004.

HALOUANI, K.; FARHAT, H. **Depollution of atmospheric emissions of wood pyrolysis furnaces.** Renewable Energy, Oxford, v.28, p.129–138, 2003.

HIGA, A. R. et al. **Desarrollo de sistemas de producción para acacia negra (*Acacia mearnsii* De Wild.).** In: CONGRESSO LATINOAMERICANO IUFRO, 1., 1998, Valdivia. Resumos Valdivia: IUFRO, 1998. 1 CD-ROM.

LAMPRECHT, H. **Silvicultura nos trópicos: ecossistemas florestais e respectivas espécies arbóreas-possibilidades e métodos de aproveitamento sustentado.** Eschborn: Instituto de Silvicultura da Universidade de Göttingen, 1990. 343p.

LIANG, X. H.; KOZINSKI, J. A. **Numerical modeling of combustion and pyrolysis of cellulosic biomass in thermogravimetric systems.** Fuel, London, v.79, p.1477-1486, 2000.

LIN, Jeng-Chyan M. **Development of a high yield and low cycle time biomass char production system.** Fuel Processing Technology, Amsterdam, v.87, p.487–495, 2006.

LUCAS, Elizabete F.; SOARES, Bluma G.; MONTEIRO, Elizabeth; **Caracterização de polímeros – Determinação de peso molecular e análise térmica.** Série instituto de macromoléculas. Ed. E-papers, Rio de Janeiro, p. 213-252, 2001.

MA, S.; HILL, J. O.; HENG, S. A. **Kinetic analysis of the pyrolysis of some australian coals by non-isothermal thermogravimetry.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Dordrecht, v.37, p.1161-1177, 1991.

MAGNA ENGENHARIA. **Simulação de uma proposta de gerenciamento dos recursos hídricos na bacia do rio dos Sinos, RS: Relatório.** Porto Alegre : [s.n.], 1996. 4 v.

MELLO, F.S.; RIEGEL, I. C.; MOURA, A.B.D. **Estudo da pirólise da acácia-negra por termoanálise.** FICSE 2007, Novo Hamburgo, RS: Feevale.

MELLO, F.S.; RIEGEL, I.C., 2008. **Estudo do comportamento térmico da acácia-negra por calorimetria exploratória diferencial (DSC).** FICSE 2008. Novo Hamburgo, RS: Feevale.

MELLO, F. S.; STOLZ, A. S.; MORISSO, F. D. P.; MÜHLEN, C. V.; MOURA, A. B. D.; RIEGEL, I. C. **Estudo do comportamento térmico da acácia negra por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).** Revista Tecnologia e Tendências, Ano 7, Vol. 7, Nº 1 e 2, 2008, Ed. Feevale.

NAKAI, T. et al. **Chemical characterization of pyrolysis liquids of wood-based composites and evaluation of their bio-efficiency**. Building and Environment, Oxford, v.42, n.3, p.1236-1241, 2007.

OLIVEIRA, H.A. **Acácia-negra e tanino no Rio Grande do Sul**. Canoas. La Salle, 1968, v.2.

OLIVEIRA, H.A. **Acácia-negra e tanino no Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: Tipografia Mercantil, 1960. v.1.

ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. **Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model**. Fuel, London, v.78, p.349-358, 1999.

ÓRFÃO, J.J.M.; FIGUEIREDO, J.L. **A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments**. Thermochimica Acta, Amsterdam, v.380, p.67-78, 2001.

PRODANOV, C. C.; FREITAS, E. C. **Metodologia do trabalho científico – Métodos e técnicas da pesquisa e do trabalho acadêmico**. ASPEUR. Ed. Feevale, 2009.

RATH, J.; WOLFINGER, M. G.; STEINER, G.; KRAMMER, G.; BARONTINI, F.; COZZANI, V. **Heat of wood pyrolysis**. Fuel 82, p. 81-91, 2003.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. **Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components**. Fuel, London, v.75, n.8, p.987-998, 1996.

RIEGEL, I. C.; MELLO, F.S.; MOURA, A.B.D.; PINTO, F. L.; STOLZ, A. S.; MÜHLEN, C. V.; MORISSO, F. D. P. **Investigation of the pyrolysis of *acacia mearnsii* de wild. Under different atmosphere conditions**. 20th International Congress of Mechanical Engineering, COBEM 2009.

RIEGEL, I. C.; MOURA, A.B.D.; MORISSO, F. D. P.; MELLO, F.S. I. **Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acácia mearnsii* de Wild) cultivada no RS, Brasil**. R. Árvore, Viçosa-MG, v. 32, n. 3, p. 533-543. 2008.

ROSSI, M. A. P.; **As Argilas**. Disponível em: <http://www.portorossi.art.br/as_argilas.htm>. Acesso em: 08 jul. 2009.

SKODRAS, G. et al. **Pyrolysis and combustion characteristics of biomass and waste-derived Feedstock**. Ind. Eng. Chem. Res, Washington, v.45, p.3791-3799, 2006.

SYRED, C.; et al. **A clean, efficient system for producing charcoal, heat and power (CHaP)**. Fuel, London, v.85, p.1566-1578, 2006.

THURNAUER, H.; **Ceramics in: "Dielectric Materials and Applications"**, edited by A. R. von Hippel, published jointly by The Technology Press of M.I.T. and John Wiley & Sons, 1954.

TONIETTO, L.; STEIN, P.P. **Silvicultura da acácia negra (*Acacia mearnsii* De Wild) no Brasil**. Florestar Estatístico, São Paulo, v.4, n.12, p.11-16, 1997.

ANEXOS

Anexo A - Passos para Montagem de um Forno de Carvão tipo “Rabo Quente”

PASSOS PARA MONTAGEM DE UM FORNO DE CARVÃO TIPO “RABO QUENTE”

1. Escolha do local

O local onde será construído o forno deve ser no centro da área onde vai ser cortada a lenha, e próximo a um caminho onde possa entrar um veículo para retirar o carvão. O local na qual é construído o forno deve ser plano, alto e com boa saída para água das chuvas.

2. Preparo da massa

A massa a ser preparada deve ter barro não muito liguento e bem peneirado. O barro ideal é aquele que não trinca nem racha quando seca, caso o barro for muito argiloso ou liguento, pode se misturar com areia. A quantidade de água depende do barro.

3. Limpeza do local e marcação da base

O local na qual é construído deve ser limpo, livre de tocos e materiais que possam atrapalhar a construção do forno. Para a elaboração da base para construção do forno coloca-se um cepo de madeira mole no centro, batendo-se o prego do gabarito. Com o gabarito fechado, é marcado um círculo de raio igual a 1,55 metros.

4. Preparo da base

Com uma picareta ou enxada, cava-se uma vala da largura de um tijolo com uma profundidade de três tijolos, por fora do círculo marcado.

5. Nivelamento da base

Com um nível de mangueira se colocam e nivelam 12 tijolos de guia distribuídos no fundo da vala e pisa bem o fundo para compactar.

6. Assentamento da base

É importante manter o nível dos tijolos pela guia, e montar as três primeiras carreiras de tijolos com muita massa, para que haja um ótimo reforço na base, e tomando o cuidado para que estes se mantenham alinhados com o gabarito.

7. Marcação da porta, tatus e chaminé

Quando terminar a base, realiza-se uma abertura de 80 cm virado para o lado que vem o vento, esta abertura será a porta. Do lado contrário se marca uma abertura de 14 cm para a chaminé. Entre a porta e a chaminé se marcam duas aberturas de 10 cm repartidas a cada lado para os tatus (são 4 no total).

8. Construção da parede.

Com o gabarito fechado, montam-se três carreiras de tijolos “ponta com ponta”. Na segunda fiada, se fecham os tatus. Na quarta fiada, se começa a esticar o gabarito, avançando uma marca a cada fiada. Na sexta fiada, se fecha o buraco da chaminé. É muito importante que os tijolos sejam bem assentados, batendo com o martelo e acompanhado a inclinação do gabarito. Quando chegar a fiada 42 ou 44, vai ficar um buraco de 40 cm, que serve para colocar a tampa.

9. Construção da porta.

A porta é construída com parede dupla de tijolos, mantendo-se sempre no nível. Os tijolos da parede são amarrados na porta, de modo a manter inclinação do gabarito.

10. A chaminé

A chaminé pode ser construída depois de acabar a parede. A medida do buraco da chaminé é de 14 x 20 cm. Para iniciar a chaminé, se constrói uma base de 40 x 30 cm, com tijolos bem nivelados e assentados com massa. Depois, a chaminé vai subindo encostada na parede do forno até 1,70 m. Daí para acima, a chaminé sobe na vertical, até 5 cm por acima do topo do forno.

11. Reboco

O reboco pode ser de barro misturado com areia, deve ser pouco liguento, e de preferência que não venha rachar. Antes de realizar o reboco, é bom esperar até que o forno esteja seco, após esta etapa cobre-se a parede, a chaminé e os lados da porta. Após algumas queimadas, é conveniente aplicar um reboco fino, de massa feita com uma parte de barro, uma de cal, uma de areia, e uma de cimento, que servirá para proteger o reboco na época das chuvas.