



III CBCTEM

Congresso Brasileiro de Ciência
e Tecnologia da Madeira
Florianópolis - 2017

HIGROSCOPICIDADE DO CARVÃO VEGETAL PRODUZIDO EM DIFERENTES TEMPERATURAS

Ananias Francisco Dias Júnior¹

Lucas Pereira Pirola¹

Saly Takeshita²

Artur Queiroz Lana¹

José Brito¹

Azarias Machado de Andrade³

Natália Dias de Souza³

¹ Universidade de São Paulo

² Universidade Federal de Sergipe

³ Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

HIGROSCOPICIDADE DO CARVÃO VEGETAL PRODUZIDO EM DIFERENTES TEMPERATURAS

RESUMO: O estudo teve por objetivo analisar a higroscopicidade do carvão vegetal produzido sob quatro diferentes temperaturas finais de carbonização. Para avaliação da higroscopicidade as amostras de carvão vegetal foram acondicionadas em ambientes com temperatura e umidade relativa controladas, utilizando-se de soluções salinas saturadas. Os rendimentos de produtos da carbonização e as características do carvão vegetal foram fortemente influenciados pelas temperaturas finais de carbonização. O carvão vegetal produzido sob a temperatura final de 750 °C apresentou a maior capacidade de adsorção de água, indicada pelo teor de umidade após o acondicionamento. Detectou-se comportamentos distintos da higroscopicidade nos dois ambientes avaliados, com correlação entre a porosidade e umidade adsorvida.

Palavras chave: qualidade do carvão vegetal, porosidade, acondicionamento higroscópico, soluções salinas saturadas.

ABSTRACT: This research aimed to evaluate hygroscopicity of charcoal produced under four different final carbonization temperatures. For evaluation of hygroscopicity charcoal samples were conditioned in environments with controlled temperature and relative humidity, using saturated salt solutions. The final carbonization temperature significantly influenced the products yields and the properties of charcoal. The charcoal produced in the final temperature of 750 °C showed the highest adsorption capacity of water, indicated by the moisture content after conditioning, in the higher relative humidity environment. The hygroscopic conditioning allowed the verification of correlation between porosity and moisture adsorbed by charcoal.

Keywords: charcoal quality, porosity, hygroscopic conditioning, saturated salt solutions.

1. INTRODUÇÃO

A produção de carvão vegetal no Brasil atende a demanda de diversos segmentos, com destaque para a siderurgia e metalurgia. Além destes, o carvão também é utilizado na indústria cimenteira, indústria farmacêutica, cocção de alimentos (churrasco), aditivos em solo para otimização da adubação, entre outros (BRITO, 1990; BERGERON et al., 2013).

O processo de carbonização da madeira ocorre na presença de quantidades controladas de oxigênio, em temperaturas acima de 300 °C, podendo ser influenciada por fatores como: tempo de permanência dos produtos nas zonas de reação, temperatura final, pressão e taxa de aquecimento (BRITO, 1990; DERMIRBAS, 2004; DUBOC et al., 2007).

A forma como se conduz a carbonização interfere na qualidade final do carvão vegetal, como é o caso da densidade, resistência mecânica, teor de umidade, teor de carbono fixo, teores de cinzas e de materiais voláteis (OLIVEIRA et al., 2010; DIAS JÚNIOR et al., 2015a). Segundo Trugilho e Silva (2001), a temperatura final de carbonização é uma das variáveis que estão relacionadas com a qualidade final do carvão vegetal produzido. Ela influi diretamente no conjunto de reações que ocorre durante processo de carbonização, gerando produtos com características físicas e químicas diferentes (DERMIRBAS, 2004).

Uma das propriedades intrínsecas do carvão vegetal é a sua capacidade de absorção de umidade ou higroscopicidade. Ela pode resultar em importante influência em outras propriedades do carvão vegetal, como por exemplo, na sua resistência mecânica, que diminui devido à expansão do vapor d'água quando o mesmo é aquecido; na liberação excessiva de fumaça; nas propriedades de ignição; e, na baixa combustibilidade (BRAHAN, 2002; DIAS JÚNIOR et al., 2015b).

A capacidade higroscópica constitui em uma característica relevante devido sua implicação no uso final do carvão, demandando de estudos que definam o comportamento do produto frente à sua utilização e aos diferentes ambientes de produção e armazenamento a que podem ser submetidos.

A fim de se oferecer suporte para as inúmeras aplicações do carvão vegetal, este estudo foi conduzido com os objetivos de analisar os rendimentos, as propriedades e principalmente a higroscopicidade do carvão vegetal produzido em quatro diferentes temperaturas finais de carbonização.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A madeira disponibilizada na forma de cavacos de dimensões de 25 x 50 x 5 mm (largura x comprimento x espessura) foi obtida em um plantio de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*, coletada aos sete anos de idade. A madeira apresentava os seguintes valores médios: densidade básica = 0,416 g cm⁻³; teor de extrativos = 5,79%; teor de lignina = 25,80%; teor de cinzas = 0,15% e porosidade = 65,71%.

2.1 Produção e análise do carvão vegetal

Amostras da madeira previamente seca em estufa a 103 ± 2 °C foram carbonizadas em um cilindro metálico no interior de um forno tipo mufla. Foram realizadas carbonizações em temperaturas finais de 400 °C, 550 °C, 650 °C e 750 °C. A quantidade de madeira usada em cada repetição foi de 200 g ± 10 g, carbonizada a uma velocidade de aquecimento de 1,67 °C min⁻¹, permanecendo sessenta minutos após atingida a temperatura final estipulada.

Foram determinados os rendimentos gravimétricos em carvão, em líquido pirolenhoso e em gases não-condensáveis, em relação à madeira seca. O rendimento em carbono fixo (RCF) foi obtido através da multiplicação dos valores de rendimento em carvão vegetal pelo respectivo teor de carbono fixo.

A densidade aparente do carvão vegetal foi determinada segundo o método hidrostático, conforme descrições da norma NBR 11941 (ABNT, 2003). A densidade verdadeira foi determinada de acordo com a NBR 9165 (ABNT, 1985). A porosidade foi obtida a partir dos dados das densidades aparente e verdadeira, com auxílio da Equação 1.

$$P = \left(1 - \frac{DA}{DV}\right) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Em que: P = Porosidade (%); DA = Densidade aparente do carvão vegetal (g cm⁻³); DV = Densidade verdadeira (g cm⁻³).

A análise imediata foi conduzida conforme a norma NBR 8112 (ABNT, 1986), para a determinação dos teores de materiais voláteis, de cinza e de carbono fixo.

2.2 Acondicionamento higroscópico do carvão vegetal

Amostras do carvão vegetal produzidas em cada uma das temperaturas finais de carbonizações (400 °C, 550 °C, 650 °C e 750 °C), foram secas em estufa regulada a 103 ± 2 °C. Em seguida, o material seguiu para o ensaio de higroscopicidade, seguindo a metodologia descrita por Takeshita e Jankowsky (2015), ASTM E104-02 (ASTM, 2012) e ASTM D4933-99 (ASTM, 2010). A técnica consistiu no acondicionamento das amostras utilizando caixas plásticas contendo em seu interior soluções salinas saturadas, que proporcionam diferentes umidades relativas (UR%) do ambiente.

Foram analisadas duas situações: a primeira com baixa UR, induzida pela utilização de Sílica Gel, proporcionando UR de 33% e, a segunda, com alta UR proporcionada pela presença de solução aquosa saturada de K_2SO_4 (sulfato de potássio), resultando em um ambiente de 98% de UR. Em ambos os casos a temperatura interna era de 22 °C. As caixas plásticas permaneceram em sala climatizada à 22 °C e 65% de UR. A Figura 1 apresenta detalhes do ensaio realizado.

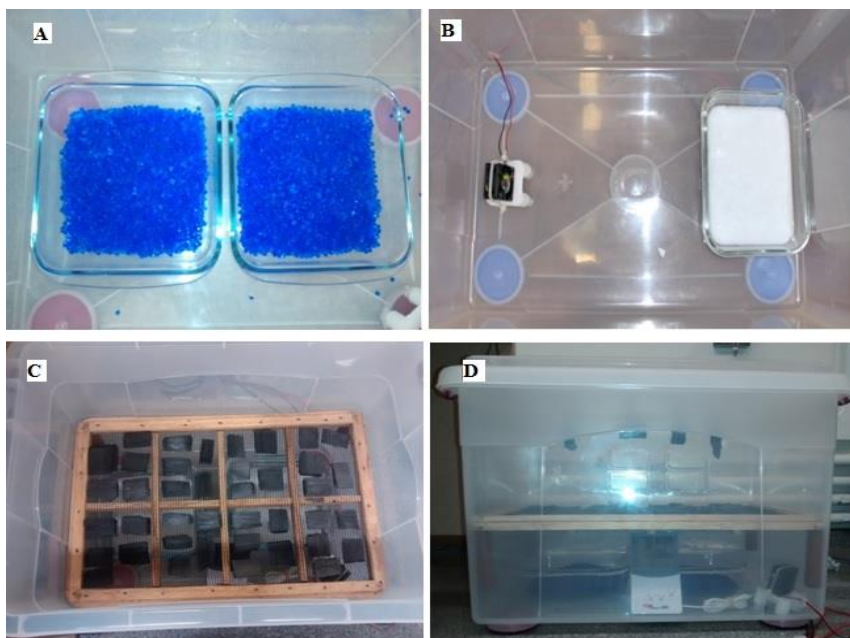


Figura 1. Caixa plástica com Sílica Gel (A); K_2SO_4 e ventoinha para promoção da circulação interna do ar (B); acondicionamento do carvão vegetal (C) e, ensaio montado contendo solução salina, medidor de temperatura e UR, ventoinha e amostras de carvão (D)

Para acompanhamento da higroscopicidade dos carvões, amostras controle foram fixadas na parte superior do interior da caixa (Figura 1D) por intermédio de hastes metálicas, que possibilitou a pesagem do material sem abertura do recipiente, o que poderia acarretar na alteração do ambiente. As amostras controles eram pesadas diariamente, no mesmo horário, até que atingiram massa constante. Confirmada a estabilização da massa das amostras controle, todas as demais presentes na caixa plástica foram então mensuradas.

2.3 Análise dos dados

Consistiu de um delineamento inteiramente casualizado tipo 4 x 10, sendo quatro temperaturas finais de carbonização (400 °C, 550 °C, 650 °C e 750 °C) e dez repetições (exceto para as carbonizações realizadas em triplicata). Os dados obtidos foram submetidos ao teste de Kolmogorov-Smirnov para verificação da normalidade. Para verificar a homogeneidade das variâncias foi aplicado o teste de Levene, pois uma das hipóteses da análise de variância é que as variâncias sejam iguais para a categoria analisada. Verificadas essas suposições, foi realizada a análise de variância (ANAVA) e quando necessário, foi aplicado o teste de Tukey para comparação múltipla das médias. Todos os testes foram conduzidos ao nível de 5% de significância com auxílio do software Minitab 16[®].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Rendimentos gravimétricos e propriedades do carvão vegetal

A Tabela 1 apresenta os valores médios dos rendimentos para as carbonizações estudadas.

Tabela 1. Rendimentos em função da temperatura final de carbonização

Temperatura	RCV (%)	RLP (%)	RGNC (%)	RCF (%)
400 °C	37,54 ^a (0,46)	41,43 ^b (0,90)	21,03 ^b (1,36)	25,68 ^{ns} (1,32)
550 °C	32,71 ^b (0,56)	45,60 ^a (1,99)	21,68 ^b (1,43)	24,39 ^{ns} (0,80)
650 °C	30,22 ^c (0,32)	47,39 ^a (0,44)	22,37 ^{ab} (0,47)	25,97 ^{ns} (0,78)
750 °C	28,07 ^d (0,13)	44,16 ^a (1,51)	27,75 ^a (1,37)	26,02 ^{ns} (1,11)

Em que: RCV = rendimento em carvão vegetal; RLP = rendimento em líquido pirolenhoso; RGNC = rendimento em gases não condensáveis; RCF = rendimento em carbono fixo. Letras iguais não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de significância ($p > 0,05$). ns= valores não significativos. Valores entre parênteses correspondem ao erro padrão da média (\pm).

Observou-se que o rendimento em carvão foi diminuindo à medida que aumentou a temperatura final de carbonização, sendo a maior média detectada para a temperatura final de 400 °C. O rendimento em líquido pirolenhoso, para esta mesma temperatura, apresentou o menor valor quando comparado aos demais. Sendo o rendimento em gases não condensáveis calculado com base nos rendimentos em carvão e de líquido, as maiores médias detectadas foram para as carbonizações de maiores temperaturas finais (650 °C e 750 °C).

Os valores para o rendimento em carbono fixo apresentaram-se não significativos para a probabilidade adotada, todavia, os valores variaram de 24,39% a 26,02% (550 °C e 750 °C, respectivamente). Gomes e Oliveira (1980) declaram que o rendimento em carbono fixo para carvão oriundo da madeira de *Eucalyptus* situa-se em torno dos 27%, independente da temperatura de carbonização.

As análises apresentadas na Tabela 2 demonstram que a densidade aparente do carvão diminui com o aumento da temperatura, variando de 0,346 g cm⁻³ (400 °C) à 0,268 g cm⁻³ (750 °C). Isto ocorre devido ao incremento da termodegradação da madeira dada pelo aumento da temperatura final.

Tabela 2. Propriedades dos carvões vegetais produzidos em diferentes temperaturas

Temperatura	DA (g cm ⁻³)	DV (g cm ⁻³)	P (%)	TMV (%)	TCF (%)	TCZ (%)
400 °C	0,346 ^a	1,091 ^{ns}	68,60 ^d	38,91 ^a	60,82 ^d	0,28 ^b
E.P. (\pm)	0,021	0,055	2,05	0,34	0,37	0,03
550 °C	0,307 ^{ab}	1,058 ^{ns}	70,93 ^c	25,16 ^b	74,46 ^c	0,39 ^{ab}
E.P. (\pm)	0,014	0,027	0,414	0,09	0,08	0,02
650 °C	0,292 ^{ab}	1,105 ^{ns}	73,57 ^b	14,42 ^c	85,74 ^b	0,49 ^a
E.P. (\pm)	0,010	0,021	0,307	0,05	0,37	0,02
750 °C	0,268 ^b	1,127 ^{ns}	76,23 ^a	7,06 ^d	92,61 ^a	0,33 ^{ab}
E.P. (\pm)	0,022	0,014	0,17	0,09	0,07	0,04

Em que: DA = densidade aparente; DV = densidade verdadeira; P = porosidade; TMV = teor de materiais voláteis; TCF = teor de carbono fixo; TCZ teor de cinzas. E.P.= Erro padrão da média. Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si para uma mesma coluna segundo o teste Tukey a 5% de significância ($p > 0,05$). ns= não significativos.

Os valores absolutos de densidade verdadeira sofreram sensíveis aumentos com a elevação da temperatura final de carbonização. Este aumento pode ser explicado pela formação de cristais de grafite (grafitação) provocada por alterações na estrutura do carbono durante a produção do carvão vegetal (SORMEVILLE e JAHANSHAHI, 2015; BROWN et al., 2006). Por sua vez, a porosidade, característica que se relaciona com a higroscopicidade do carvão vegetal, apresentou correlação positiva com a temperatura final de carbonização (Figura 2),

comportamento também observado por Brown et al. (2006), Yu et al. (2006) e Bergeron et al. (2013).

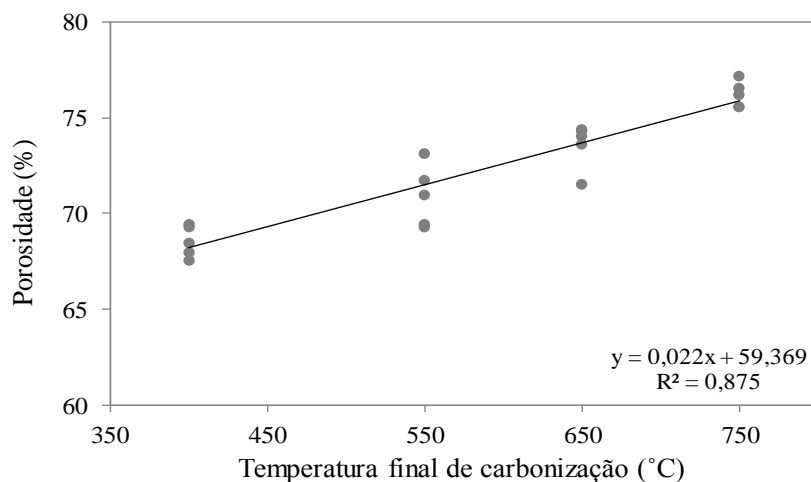


Figura 2. Relação entre a temperatura final carbonização e a porosidade do carvão vegetal

A condução da carbonização em elevadas temperaturas possibilita a ocorrência de desobstrução dos poros pela volatilização do alcatrão residual, aumentando a área porosa do carvão vegetal (BROWN et al., 2006). Assim, calculada em função da densidade aparente e da densidade verdadeira, a porosidade poderá aumentar em função da densidade aparente do carvão, já que a densidade verdadeira é relativamente independente da carbonização (SORMEVILLE e JAHANSHAH, 2015).

Os menores valores de materiais voláteis foram observados nas amostras produzidas à temperatura final de 750 °C, em decorrência de maior eliminação dos mesmos em temperaturas mais elevadas. Consequentemente, o maior teor de carbono fixo também foi observado nestas mesmas amostras de carvão. Os teores de cinzas variaram de 0,28% (400 °C) a 0,49% (650 °C), valores muito baixos, mas que diferentes estatisticamente entre si. Essa característica é variável, sendo atribuída a diversos fatores (TRUGILHO et al., 2005). As cinzas são atribuídas a fração mineral do material de origem, não termo degradável. No caso da madeira de *Eucalyptus* esta fração geralmente é inferior a 1%, sendo quase desprezível em seu carvão.

3.2 Higroscopicidade do carvão vegetal

A Figura 3 apresenta a umidade para o carvão vegetal acondicionado nos dois ambientes, em função das temperaturas finais de carbonização.

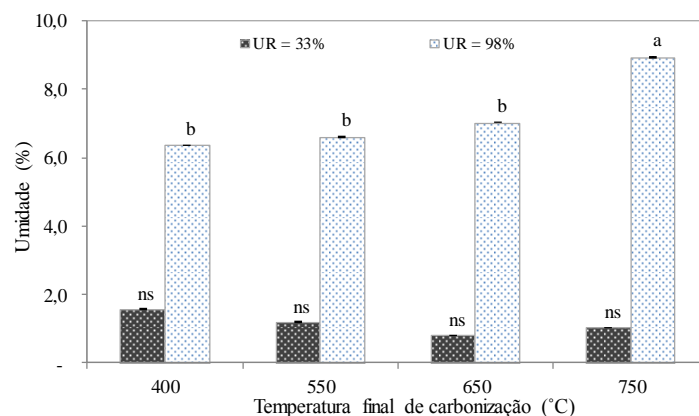


Figura 3. Umidades dos carvões vegetais produzidos em distintas temperaturas de carbonização

A umidade adsorvida pelos carvões expostos ao ambiente com baixa UR apresentaram valores médios não significativos ($p \geq 0,05$). Destaque deve ser dado para os resultados obtidos para as carbonizações conduzidas a 400 °C e 650 °C. Apesar de não significativos, os valores absolutos nestas duas temperaturas de carbonização praticamente reduziram a metade, passando de 1,57% a 0,80%, revelando a influência da temperatura final na capacidade em adsorver umidade do carvão vegetal. Este comportamento decrescente na curva de absorção da umidade em função do aumento da porosidade, para o ambiente com menor umidade relativa, é apresentado na Figura 4A.

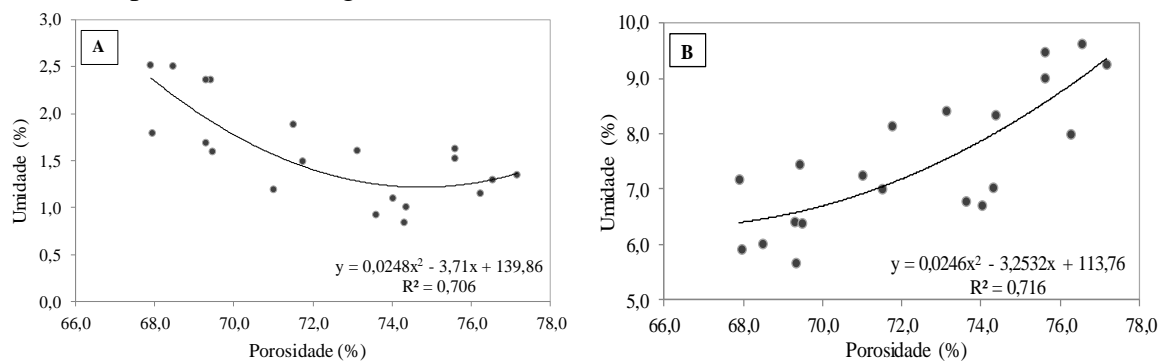


Figura 4. Correlações entre a porosidade e umidade do carvão vegetal acondicionado em diferentes ambientes, onde: A = 33% de UR; B = 98% de UR

Por outro lado, as amostras de carvão vegetal acondicionadas em ambiente com elevada UR exibiram aumento de umidade em função do aumento da porosidade (Figura 4B), sendo a maior média detectada para o carvão produzido a 750 °C.

Luengo e Emmerich (1997) afirmam que a capacidade higroscópica diminui com o aumento da temperatura de carbonização. Segundo os autores, o carvão logo que é produzido, tem a capacidade em absorver água que varia de 4% a 16%, sendo de 21% para temperatura de 150 °C, 7% para temperatura de 250 °C, 6% para carvão obtido à 350 °C, 4% para carvão preparado a 450 °C e de apenas 2% para carvão vegetal obtido à 1500 °C. Este mesmo comportamento foi observado nos carvões acondicionados no ambiente de baixa umidade relativa. Todavia, os resultados obtidos em ambiente de alta umidade relativa neste estudo se coadunam com as afirmativas de Andrade e Della Lucia (1995), que mencionam que a higroscopicidade está diretamente relacionada com a porosidade do carvão vegetal (Figura 4B).

O aumento da porosidade representa o aumento da área superficial do carvão vegetal, proporcionando que mais moléculas de água presentes no ambiente entrem em contato com o carvão vegetal e se adsorvam nele (BERGERON et al., 2013; KELYOUNSSI e HALIM, 2014). Além disso, Yu et al. (2006) salientam que mesmo que a porosidade seja parecida, o tamanho dos poros influencia na adsorção pelo carvão vegetal de compostos solúveis, sendo que os microporos são detentores de alto poder de capilaridade e aparecem em carvões produzidos sob elevadas temperaturas de carbonização.

4. CONCLUSÕES

- a) Os rendimentos gravimétricos e as propriedades do carvão vegetal foram significativamente afetados pelas temperaturas finais de carbonização.
- b) A temperatura final de carbonização influenciou diretamente na porosidade, que por sua vez influenciou na higroscopicidade do carvão vegetal, com comportamento distinto em função dos ambientes de acondicionamento.
- c) O acondicionamento higroscópico permitiu a verificação da correlação entre a umidade adsorvida e a porosidade do carvão vegetal.

5. AGRADECIMENTOS

APÓS A REVISÃO

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 8112: Carvão vegetal – Análise imediata. Rio de Janeiro: ABNT, 1983, 5p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 9165: Determinação da densidade relativa aparente, relativa verdadeira e porosidade. Rio de Janeiro: ABNT, 1985. 8p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 11941: Madeira – Determinação da densidade básica. Rio de Janeiro: ABNT, 2003, 6p.

ANDRADE, A. M. de; DELLA LUCIA, R. M. Avaliação da higroscopicidade do carvão vegetal e seus efeitos na resistência ao esmagamento. *Floresta e Ambiente*, ano 2- 1995, p. 20 – 26, 1995.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. E104-02: Standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions. Philadelphia, 2012. 5 p.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. D4933-99: Standard guide for moisture conditioning of wood and wood-based materials. Philadelphia, 2010. 8 p.

BERGERON, S. P.; BRADLEY, R. L.; MUNSON, A.; PARSONS, W. Physico-chemical and functional characteristics of soil charcoal produced at five different temperatures. *Soil Biology & Biochemistry*, v. 58, p. 140-146, 2013.

BRAHAN, W. K. Combustibilidad de la madera: la experiencia com espécies colombianas. 1. Bogotá: Fondo de Publicaciones, 2002.

BRITO, J. O. Carvão Vegetal no Brasil: gestões econômicas e ambientais. *São Paulo Energia* n°64, maio – junho, 1990.

BROWN, R. A.; KERCHER, A. K.; NGUYEN, T. H.; NAGLE, D. C.; BALL, W. P. Production and characterization of synthetic wood chars for use as surrogates for natural sorbents. *Organic Geochem*, v.37, n.3,p. 321–333, 2006.

DERMIRBAS, A. Relationships between carbonization temperature and pyrolysis products from biomass. *Energy Exploration & Exploitation*, v. 22, n. 6, p. 411–420, 2004.

DIAS JÚNIOR, A. F.; ANDRADE, A. M. de; WERNECK, V. S.; COSTA JÚNIOR, D. S.; FERREIRA, D. A. A.; LELES, P. S. S. Potencial energético de sete materiais genéticos de *Eucalyptus* cultivados no Estado do Rio de Janeiro. *Scientia Forestalis*, n. 108, p. 478-485, 2015a.

DIAS JÚNIOR, A. F.; BRITO, J. O.; ANDRADE, C. R. Granulometric influence on the combustion of charcoal for barbecue. *Revista Árvore*, Viçosa, v. 39, n. 6, 2015b.

DUBOC, E.; COSTA, C. J.; VELOSO, R. F.; OLIVEIRA, L. dos S.; PALUDO, A. Panorama atual da produção de carvão vegetal no Brasil e no Cerrado. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2007. 37 p., ISSN 1517 – 5111. (Documentos, 197).

GOMES, P. A.; OLIVEIRA, J.B. Teoria da carbonização da madeira. Uso da madeira para fins energéticos. Belo Horizonte, CETEC, 1980. p.67-82 (Série Técnica 01).

LUENGO, C. A.; EMMERICH, F. Fabricação de Carvão Vegetal. São Paulo: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, 1997, p 81.

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

SOMERVILLE, M; JAHANSHAH, S. The effect of temperature and compression during pyrolysis on the density of charcoal made from Australian eucalypt wood. *Renewable Energy*, v. 80, p. 471-478, 2015.

TAKESHITA, S.; JANKOWSKY, I. P. Redução na movimentação dimensional da madeira de Jatobá (*Hymenaea* sp.) e Muiracatiara (*Astronium* sp.) submetidas a tratamento térmico adicional. *Scientia Forestalis*, v. 43, n.106, p. 345-352, 2015.

TRUGILHO, P. F.; SILVA, J. R. M.; MORI, F. A.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M.; MENDES, L. F. B. Rendimentos e características do carvão vegetal em função da posição radial de amostragem em clones de *Eucalyptus*. *Cerne*, v.11, n.2, p.178-186, 2005.

TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. A. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Himenea courbaril* L.). *Scientia Agrária, La Rioja*, v.2, n.2, p.45-53, 2001.

YU, X. Y.; YING, G. G.; KOOKANA, R. S. Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal. *Journal Agriculture and Food Chemistry*. V. 54, p. 8545–8550, 2006.