

EQUAÇÃO GERAL DE MECANISMOS CINÉTICOS DA CARBONIZAÇÃO DO *Eucalyptus spp*

Túlio Jardim Raad¹, Paulo César da C. Pinheiro², Maria Irene Yoshida³

(recebido: 9 de novembro de 2004; aceito: 23 de março de 2006)

RESUMO: No presente trabalho, um conjunto de equações gerais do mecanismo cinético de carbonização dos componentes hemiceluloses, celulose e lignina da madeira foi obtido por meio das equações de Avrami-Erofeev e Arrhenius e da termogravimetria de amostras de *Eucalyptus cloeziana*, *Eucalyptus camaldulensis*, *Corymbia citriodora*, *Eucalyptus Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis*, métodos TG-Isotérmico e TG-Dinâmico. As diferentes estabilidades térmicas e faixas de temperatura de decomposição dos componentes destas espécies foram adotadas como estratégia para se obter os parâmetros cinéticos: energia de ativação (E), fator pré-exponencial (A) e ordem de reação (n). O modelo cinético do presente trabalho foi validado por curvas experimentais da carbonização de outras biomassas como coco de babaçu e piaçava. Os parâmetros encontrados foram - Hemiceluloses: E=98,6 kJmol, A=3,5x10⁶s⁻¹ n=1,0; - Celulose: E=182,2 kJmol, A=1,2x10¹³s⁻¹ n=1,5; - Lignina: E=46,6 kJmol, A=2,01s⁻¹ n=0,41. Este conjunto de equações poderá ser implementado em modelo matemático de simulação da carbonização da madeira, visando melhor controle e otimização do processo de fabricação de carvão vegetal para fins siderúrgicos.

Palavras-chave: Mecanismo cinético, carbonização, termogravimetria, eucalipto, hemiceluloses, celulose e lignina.

GENERAL EQUATIONS OF CARBONIZATION OF *Eucalyptus spp* KINETIC MECHANISMS

ABSTRACT: In the present work, a set of general equations related to kinetic mechanism of wood compound carbonization: hemicelluloses, cellulose and lignin was obtained by Avrami-Erofeev and Arrhenius equations and Thermogravimetry of *Eucalyptus cloeziana*, *Eucalyptus camaldulensis*, *Corymbia citriodora*, *Eucalyptus urophylla* and *Eucalyptus grandis* samples, TG-Isothermal and TG-Dynamic. The different thermal stabilities and decomposition temperature bands of those species compounds were applied as strategy to obtain the kinetic parameters: activation energy, exponential factor and reaction order. The kinetic model developed was validated by thermogravimetric curves from carbonization of others biomass such as coconut. The kinetic parameters found were - Hemicelluloses: E=98,6 kJmol, A=3,5x10⁶s⁻¹ n=1,0; - Cellulose: E=182,2 kJmol, A=1,2x10¹³s⁻¹ n=1,5; - Lignin: E=46,6 kJmol, A=2,01s⁻¹ n=0,41. The set of equations can be implemented in a mathematical model of wood carbonization simulation (with heat and mass transfer equations) with the aim of optimizing the control and charcoal process used to produce pig iron.

Key words: Kinetic mechanism, carbonization, thermogravimetry, eucalyptus, hemicellulose, cellulose and lignin.

1 INTRODUÇÃO

A madeira quando é submetida a altas temperaturas, sofre uma decomposição térmica dos seus componentes hemiceluloses, celulose e lignina, passando por um processo de carbonização, sob atmosfera inerte. Cada componente da madeira volatiliza mais intensamente em distintas faixas de temperatura; as hemiceluloses entre 200 e 300°C, a celulose entre 240 e 350°C e a lignina entre 350 e 500°C (BRADBURY et al., 1979; CONESA et al., 1995;

RESENDE, 1995; SALAZAR & CONNOR, 1983).

Muitos pesquisadores têm estudado a utilização dos parâmetros cinéticos obtidos por mecanismos de reações de decomposição de uma determinada substância sob processo isotérmico para representar reações sob processo em que se varia a taxa de aquecimento, método TG-dinâmico (BRUIJN et al., 1981; LOUIS & CORDOVILLA, 1985; VYAZOVKIN & LESNIKOVICH, 1990). No presente estudo, uma equação geral de mecanismo cinético de carbonização de *Eucalyptus spp* foi obtida

¹ Coordenador Técnico de Carbonização e Logística – V&M Florestal – Praça Voluntários da Pátria, 81 – 35790-000 – Curvelo, MG – tulraad@vmtubes.com.br

² Professor do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais/UFMG – Av: Antonio Carlos, 6627 – Pampulha – 31270-901 – Belo Horizonte, MG – pinheiro@dedalus.lcc.ufmg.br

³ Professora do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais/UFMG – Av: Antonio Carlos, 6627 – Pampulha – 31270-901 – Belo Horizonte, MG – mirene@dedalus.qui.ufmg.br

por meio da análise das diferentes estabilidades térmicas de cada componente da madeira, sendo válida para qualquer taxa de aquecimento do processo. Com este trabalho, visa-se contribuir com o estudo de modelos matemáticos para simulação da carbonização de madeira em dimensões utilizadas na produção industrial de carvão vegetal. Isto irá permitir o desenvolvimento de melhores procedimentos de fabricação do termo-redutor com ganhos de rendimento e produtividade.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Testes Experimentais: Termogravimetria

Amostras retiradas de discos na altura DAP de árvores de eucalipto de sete anos de idade provenientes da V&M Florestal (*Eucalyptus cloeziana*, *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus grandis* e *Corymbia citriodora*), celulose branqueada da Aracruz e Cenibra, celulose microcristalina produzida pela Merck, celulose de filtro de papel (origem desconhecida), e lignina destes eucaliptos obtida pela norma ASTM-D-1106 (ASTM, 1956), com massas entre 8 e 10 mg, foram

carbonizadas em Termobalança da Shimadzu, TG Isotérmico nas temperaturas: 260, 280, 315, 330, 345, 360, 390, 420, 435, 450, 500, 550, 600°C e TG Dinâmico, faixa de 30 a 700°C, sob as taxas de aquecimento: 10, 15 e 20°C/min. As frações mássicas dos componentes: hemiceluloses, celulose e lignina das espécies de eucalipto estudadas foram obtidas pelas normas ASTM D1103-60, D1104-56, D1105-56, D1106-56.

2.2 Comportamento térmico de decomposição da madeira e seus componentes

Na Figura 1, apresenta-se uma comparação entre a TG-Dinâmica da carbonização do *Eucalyptus grandis* e as TGs das celulosas estudadas. Conforme pode ser visto pelas curvas DTG, o pico da celulose micro-cristalina é único e bem definido, ocorrendo em torno de 360°C; enquanto que os picos das outras celulosas são heterogêneos, com máximos ocorrendo em torno de 380°C, bem próximos do segundo pico do eucalipto. Assim, as curvas TG da celulose micro-cristalina foram utilizadas para fins de estudo de separação das curvas de decomposição de cada componente.

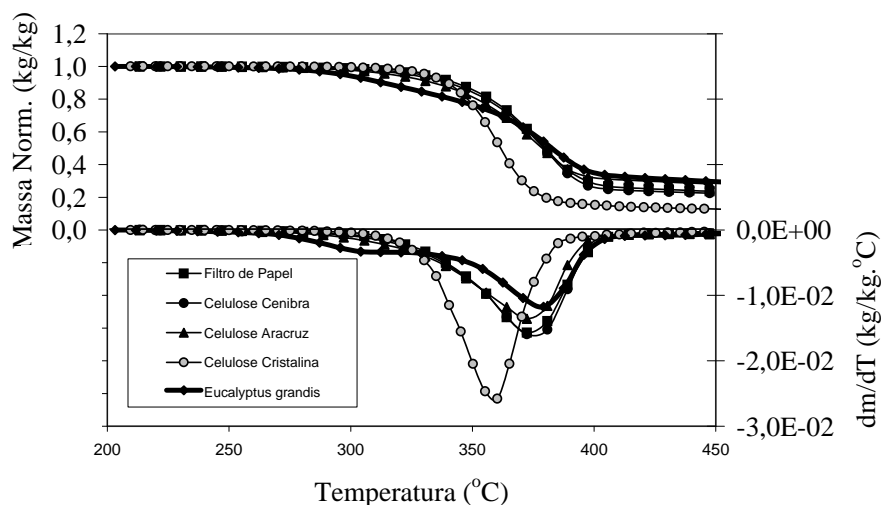


Figura 1 – TG Dinâmica do *Eucalyptus grandis* e de diversas celulosas (10°C/min).

Figure 1 – TG Dynamic of *Eucalyptus grandis* and several celluloses (10°C/min).

Na Figura 2, apresenta-se uma comparação entre a TG-Dinâmica da carbonização do *Corymbia citriodora*; as TGs das ligninas provenientes do *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus urophylla*; e a TG de carbonização do extrativo proveniente do *Eucalyptus cloeziana* sob taxa de aquecimento de 10° C/min. Conforme pode ser visto pelas curvas DTG, o pico da lignina ocorre em torno de 430°C, bem distinto dos picos das hemiceluloses, a 310°C, e da celulose a 360°C. Por esta curva, destaca-se a alta estabilidade térmica da lignina em comparação à holocelulose. Outra importante

consideração é quanto à decomposição do extrativo da madeira que se assemelha à decomposição da lignina. Assim, o teor de lignina, a ser usado no modelo matemático para obtenção dos parâmetros cinéticos deste componente, será acrescido da fração mássica do extrativo correspondente.

Pela Figura 3, apresenta-se as TGs dinâmicas das diversas espécies de eucalipto estudadas. É visível o comportamento semelhante de decomposição térmica entre elas, diferindo-se apenas no teor dos respectivos componentes de cada espécie.

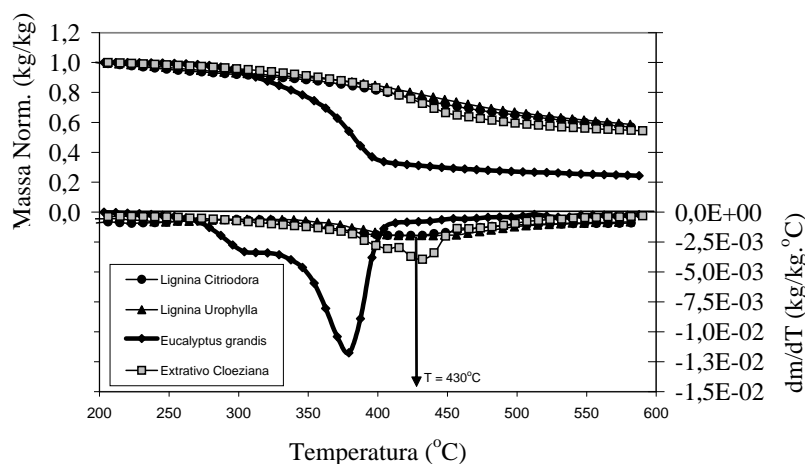


Figura 2 – TG Dinâmico do *Eucalyptus grandis*, *Corymbia citriodora* e ligninas (10°C/min).

Figure 2 – TG Dynamic of *Eucalyptus grandis*, *Corymbia citriodora* and lignin (10°C/min).

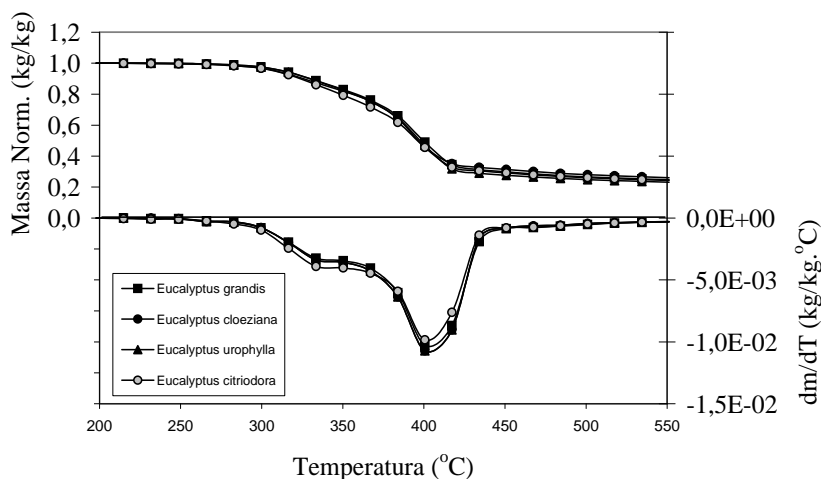


Figura 3 – TG Dinâmica das espécies de eucalipto estudadas.

Figure 3 – TG Dynamic of the studied eucalyptus species.

Considerando-se a semelhança do comportamento de decomposição térmica entre as diferentes espécies de eucalipto estudadas, obteve-se a média aritmética de cada grupo de curvas TG Isotérmicas para cada temperatura de carbonização ensaiada (Figura 4). Esta estratégia é adotada para se obter a separação das curvas das hemiceluloses, celulose e lignina e, posteriormente seus respectivos parâmetros cinéticos de carbonização.

2.3 Correlação entre massa final e temperatura de carbonização

A pirólise da madeira sob processos isotérmicos tem sido estudada por vários pesquisadores (BRADBURY et al., 1979; CETEC, 1979; OLIVEIRA et al., 1984; SÉYE, 1998) e em todos os casos observa-se um comportamento assintótico quando se correlaciona as temperaturas e as massas de carvão obtidas, (Figura 5):

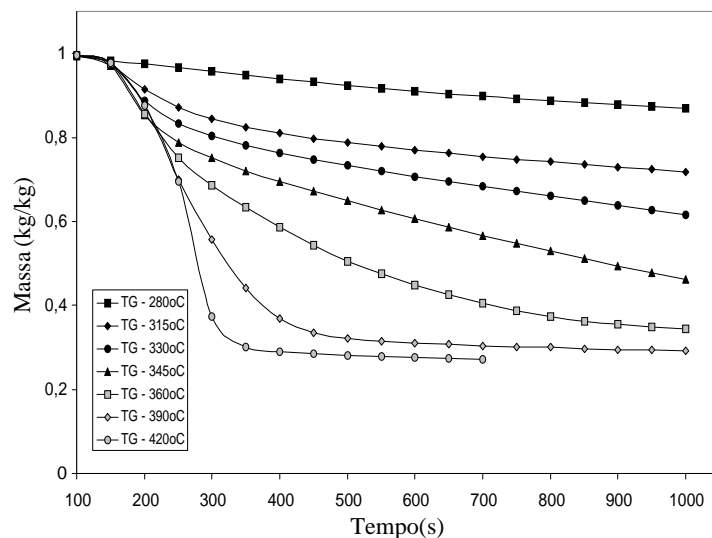


Figura 4 – TG Isotérmica das espécies de eucalipto estudadas.

Figure 4 – TG Isothermal of the studied eucalyptus species .

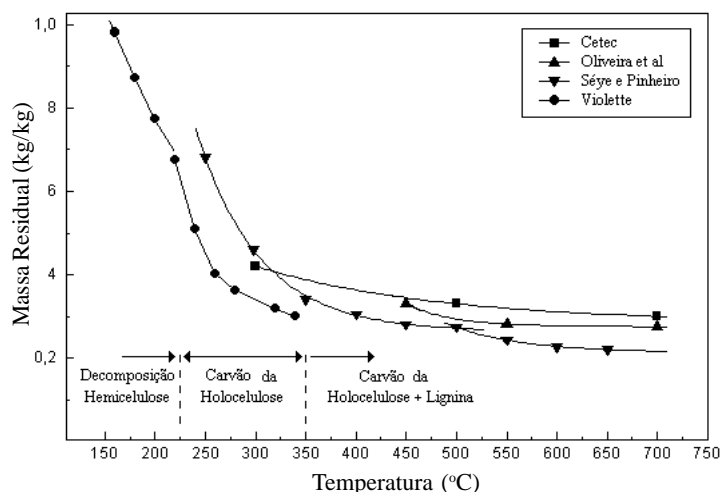


Figura 5 – Frações mássicas residuais da pirólise de *Eucalyptus spp.*

Figure 5 – Residual mass fraction of Eucalyptus spp carbonization.

Uma equação exponencial de ordem n foi utilizada para ajustar as frações mássicas residuais das amostras em função da temperatura de carbonização, equação 1.

$$M_f = M_{C\infty} + (M_{CFi} - M_{C\infty}) \exp\left\{-[k_c (T - T_0)]^n\right\} \quad (1)$$

em que: M_f (kg/kg) é a fração mássica residual na temperatura de carbonização T ; T ($^{\circ}\text{C}$) é a temperatura de carbonização; T_0 ($^{\circ}\text{C}$) é a temperatura

na qual a termo-decomposição é desprezível; M_{CFi} (kg/kg) é a fração mássica inicial; $M_{C\infty}$ (kg/kg) é a fração mássica residual quando T tende ao infinito; k_c ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) é a taxa de formação de carvão em função de T ; n é a ordem de correlação.

Na Figura 6, mostra-se as curvas TG Isotérmica da celulose micro-cristalina. As frações mássicas residuais em função da temperatura de carbonização, ajustadas à equação 1, forneceram os parâmetros apresentados na Tabela 1:

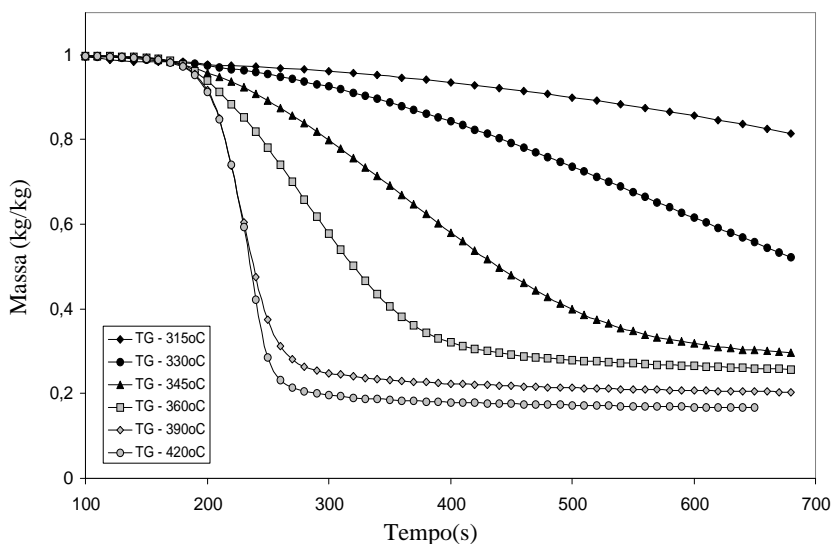


Figura 6 – Frações mássicas residuais da pirólise de celulose microcristalina.

Figure 6 – Residual mass fraction of carbonization of microcrystalline cellulose.

Tabela 1 – Massas finais da carbonização da celulose e parâmetros da equação 1.

Table 1 – Carbonization final mass of cellulose and parameters of equation 1.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	258,5	278,3	313,1	328,1	343,2	358,2	388,3	418,4	433,4	448,5
Massa Final(kg/kg)	0,293	0,273	0,233	0,222	0,210	0,197	0,177	0,159	0,154	0,148
Incerteza (%)	2,50%	2,90%	2,72%	2,75%	2,91%	2,75%	2,94%	2,92%	2,95%	2,96%
Constantes	M_{CFi} (kg/kg)		$M_{C\infty}$ (kg/kg)		k_c ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)		T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	n	r^2	U_{95} %
Valores	0,369		0,072		$5,75 \times 10^{-3}$		208,3	1,0	0,9991	2,83

Os parâmetros da equação 1 para a **lignina** foram obtidos de forma similar, mudando-se apenas a faixa de temperatura dos dados experimentais, uma vez que este componente é mais estável termicamente, sendo estes apresentados na Tabela 2.

Os parâmetros da equação 1 para as hemiceluloses foram obtidos pela diferença da massa residual das curvas TGs Isotérmicas do eucalipto (Figura 4), menos as massas residuais da celulose e lignina nas suas respectivas temperaturas, conforme descrito na equação 2. Os resultados são apresentados nas Tabelas 3 e 4.

$$Mf_{\text{hemi}} = \frac{(Mf_{\text{euca}} - Mf_{\text{celu}} \times \text{Celu} - Mf_{\text{lign}} \times \text{Lign})}{\text{Hemi}} \quad (2)$$

em que: Mf_{hemi} (kg/kg) é a fração mássica residual das hemiceluloses na temperatura T; Mf_{celu} (kg/kg) é a fração mássica residual da celulose; Mf_{lign} (kg/kg) é a fração mássica residual da lignina; Mf_{euca} (kg/kg) é a fração mássica residual do eucalipto; Hemi(kg/kg) é a fração mássica das hemiceluloses; Celu(kg/kg) é a fração mássica da celulose; Lign(kg/kg) é a fração mássica da lignina mais a fração mássica dos extrativos. Estas quatro últimas foram obtidas pela média das respectivas frações mássicas das espécies estudadas (Tabela 5).

Tabela 2 – Massas finais da carbonização da lignina e parâmetros da equação 1.

Table 2 – Carbonization final mass of lignin and parameters of equation 1.

Temperatura (°C)	313,1	328,1	343,2	358,2	388,3	418,4	433,4	448,5	498,6	599,8
MassaFinal(kg/kg)	0,553	0,548	0,543	0,528	0,500	0,451	0,434	0,413	0,400	0,397
Incerteza (%)	1,42%	1,45%	1,06%	1,47%	1,26%	1,72%	1,05%	1,78%	1,80%	1,40%
Constantes	M_{Cfi} (kg/kg)		$M_{C\infty}$ (kg/kg)		k_c (°C ⁻¹)		T_0 (°C)	N	r^2	U_{95} %
Valores	0,553		0,397		4,55 x 10 ⁻³		198.4	6,0	0.9993	1,44

Tabela 3 – Massas finais da carbonização do eucalipto - Mf_{euca} .

Table 3 – Carbonization final mass of eucalyptus - Mf_{euca} .

Temperatura (°C)	258,5	278,3	313,1	328,1	343,2	358,2	388,3	418,4	433,4	448,5
Massa Final(kg/kg)	0,400	0,375	0,327	0,307	0,288	0,259	0,223	0,198	0,188	0,180
Incerteza (%)	1,96%	2,02%	2,29%	2,36%	2,45%	2,61%	2,60%	2,80%	2,74%	2,77%

Tabela 4 – Massas finais da carbonização das hemiceluloses e parâmetros da equação 1.

Table 4 – Carbonization final mass of hemicellulose and parameters of equation 1.

Temperatura (°C)	258,5	278,3	313,1	328,1	343,2	358,2	388,3	418,4	433,4	448,5
Massa Final(kg/kg)	0,424	0,372	0,267	0,228	0,207	0,171	0,092	0,052	0,036	0,022
Incerteza (%)	3,62%	3,54%	3,31%	3,22%	3,10%	2,95%	2,55%	2,47%	2,33%	2,23%
Constantes	M_{Cfi} (kg/kg)		$M_{C\infty}$ (kg/kg)		k_c (°C ⁻¹)		T_0 (°C)	n	r^2	U_{95} %
Valores	0,475		0,010		6,67 x 10 ⁻³		198.4	2,5	0.9934	2,93

Tabela 5 – Frações mássicas de hemiceluloses, celulose e lignina.**Table 5** – Mass fraction of hemicellulose, cellulose and lignin.

Espécie	Extrativos		Hemiceluloses		Celulose		Lignina	
	Valor %	U ₉₅ %	Média %	U ₉₅ %	Média %	U ₉₅ %	Média %	U ₉₅ %
Grandis	4,08	0,16	26,50	0,19	45,64	0,34	23,78	0,23
Cloeziãna	3,65	0,13	26,92	0,53	43,83	0,98	25,60	0,81
Urophylla	1,74	0,08	26,87	0,59	48,20	1,17	23,20	1,01
Citriodora	3,24	0,17	31,33	1,24	42,03	1,30	23,40	0,35
Média	3,18	0,17	27,90	0,68	44,92	0,65	24,00	0,49

2.4 Obtenção dos parâmetros cinéticos dos componentes da madeira

2.4.1 Modelo matemático de mecanismo cinético à temperatura constante

A equação diferencial que descreve reações

$$\frac{d\alpha}{dt} = n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{\left(\frac{n-1}{n}\right)} g(T); \quad g(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right); \quad \alpha = \frac{m_i - m(t)}{m_i - m_f} \quad (3)$$

em que: a (kg/kg); é a fração de massa decomposta; n é a ordem de reação; $g(s^{-1})$ é a taxa de decomposição; $t(s)$ é o tempo; E (kJ/kmol) é a energia de ativação; A (s^{-1}) é o fator pré-exponencial; R (kJ/kmol.K) é a constante universal dos gases; T (K) é a temperatura de decomposição; m (kg) é a massa da amostra; m_i (kg) é a massa inicial da amostra; m_f (kg) é a massa residual da amostra.

2.4.2 Modelo matemático de mecanismo cinético à temperatura variável

Quando o processo de carbonização apresenta temperaturas variadas - TG Dinâmico, a taxa de decomposição torna-se dependente da temperatura e do tempo. Com isto, a solução da equação diferencial (3), válida para processos a qualquer taxa de aquecimento, deve ser obtida por método numérico de integração. No presente trabalho, utilizou-se a integração pela quadratura gaussiana com sete pontos, equação (4).

$$\int_a^b f(x) dx = \left(\frac{b-a}{2}\right) \sum_{i=1}^n C_i f(t_i); \quad \int_a^b f(x) dx = \int_{t_1}^{t_2} g(T) dt \quad (4)$$

em sólidos, com formação e crescimento de núcleos de Avrami-Erofeev e a equação de Arrhenius (3) (BRUIJN et al., 1981) foram utilizadas para se obter os mecanismos cinéticos de carbonização e respectivos parâmetros, energia de ativação, fator de frequência e ordem de reação:

em que: n_i é o número de pontos da integração; a, b são os limites inferior e superior de integração; t_1, t_2 são os instantes de tempo anterior e atual; dt é o intervalo de tempo; C_i e t_i são os parâmetros da quadratura gaussiana: ($C_i = 0,12949, 0,27971, 0,38183, 0,41796$; e $t_i = \pm 0,94911, \pm 0,74153, \pm 0,40585$).

2.4.3 Obtenção dos parâmetros cinéticos da lignina

Partindo-se da premissa de que os parâmetros de um determinado mecanismo cinético sejam válidos tanto para processos à temperatura constante quanto para temperatura variável, utilizou-se a seguinte metodologia para se obter os parâmetros cinéticos da carbonização da lignina:

1 – Obteve-se a média das curvas TG Dinâmica da carbonização da lignina proveniente do *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus urophylla*, Figura 7, à esquerda:

2 – Através de um algoritmo, as variáveis Energia de Ativação, fator pré-exponencial e Ordem de Reação foram combinadas dentro das seguintes faixas:

a – Energia de Ativação: utilizou-se como valor mínimo $E = 36,7$ kJ/mol e valor máximo $60,0$ kJ/mol; **b** – Fator pré-exponencial: valor mínimo $A = 0,66$ s⁻¹ e valor máximo $29,0$ s⁻¹ **c** – Ordem de reação: valor mínimo $0,01$ e valor máximo $1,00$ (CORDERO et al., 1990).

3 – Para o delta de variação entre cada faixa utilizou-se a seguinte precisão:

a – Energia de Ativação: delta = $0,1$ kJ/mol; **b** – Fator pré-exponencial: delta = $0,05$ s⁻¹; **c** – Ordem de reação: delta = $0,01$.

4 – O número máximo de iterações é obtido como segue:

a – Energia de Ativação: $n = 1 + (60,0 - 36,7) / 0,1 = 234$ iterações; **b** – Fator pré-exponencial: $n = 1 + (29,0 - 0,66) / 0,05 = 568$ iterações; **c** – Ordem de reação: $n = 1 + (1,00 - 0,01) / 0,01 = 100$ iterações. Total de iterações = $234 \times 568 \times 100 = 1,329 \times 10^7$

5 – Após cada iteração, a sub-rotina que obtém a solução da integração numérica do conjunto de equações (3), é executada e a curva de decomposição é obtida. A curva teórica é então comparada com a curva experimental (Figura 7), à direita, e o coeficiente de correlação r^2 é obtido, escolhendo-se com isto os melhores parâmetros (Tabela 6):

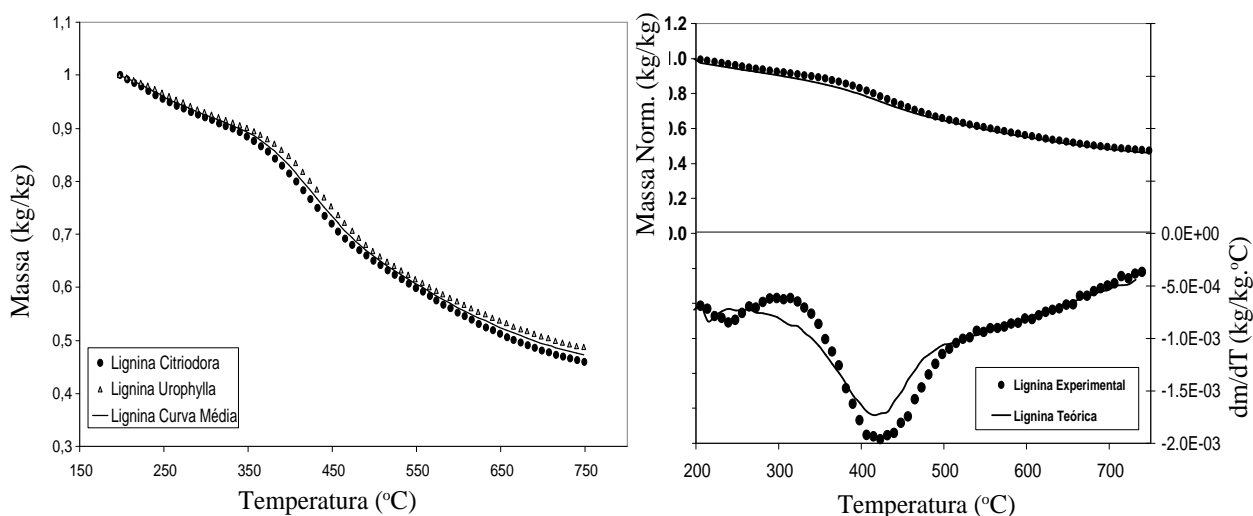


Figura 7 – TG Dinâmico da Lignina – Experimental x Teórico.

Figure 7 – TG Dynamic of Lignin – Experimental x Theoretic.

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos da carbonização da lignina.

Table 6 – Kinetic parameters of lignin carbonization.

Parâmetro	E (Kj/mol)	A (s ⁻¹)	N	r ²	U ₉₅ %
Lignina	46,558	2,01	0,41	0,9993	1,75

2.4.4 Obtenção dos parâmetros cinéticos da celulose

O seguinte procedimento foi adotado para se obter as curvas TG da celulose do eucalipto em função das temperaturas experimentais: **A** – Subtrai-se de cada curva TG – Isotérmica do eucalipto (Figura 4), as respectivas curvas teóricas da lignina, obtidas por meio das equações 1, 3 e 4, obtendo-se assim as curvas da holocelulose (Figura 8).

B – A massa final de cada curva isotérmica da holocelulose representa a formação de carvão das hemiceluloses e da celulose, uma vez que o carvão formado pela lignina foi subtraído da curva do eucalipto. O carvão formado pela celulose e

hemiceluloses em função da temperatura é dado pelas equações 1 e 2. O ponto inicial de decomposição da holocelulose é igual a soma das frações mássicas de hemiceluloses e celulose: 0,7282 kg/kg. Para obtenção do ponto inicial de decomposição da celulose deve-se somar a fração mássica da celulose com a massa de carvão formada pelas hemiceluloses, equação 5, Tabela 7.

$$Mini_{celu} = Celu + Mf_{hemi} \times Hemi \quad (5)$$

em que: $Mini_{celu}$ (kg/kg) é o ponto de massa inicial para obtenção da curva da celulose; $Mf_{hemi} \times Hemi$ é igual ao carvão formado pelas hemiceluloses (kg/kg);

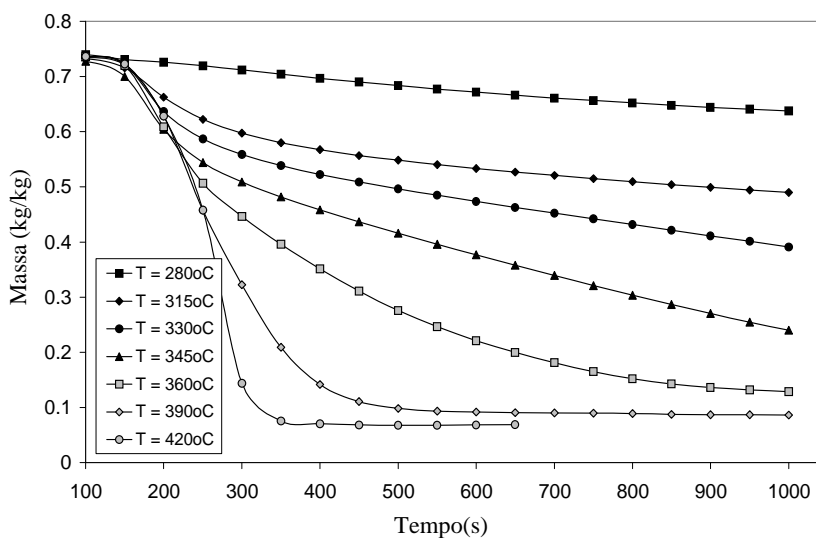


Figura 8 – Curvas TG da holocelulose.

Figure 8 – TG Holocellulose curve.

Tabela 7 – Ponto inicial da decomposição da celulose na curva da holocelulose.

Table 7 – Initial point of cellulose decomposition at the holocellulose curve.

Temperatura (°C)	258,5	278,3	313,1	328,1	343,2	358,2	388,3	418,4	433,4	448,5
Minicial Celulose	0,568	0,556	0,528	0,515	0,502	0,491	0,472	0,461	0,458	0,455

C – As curvas da celulose são obtidas com o auxílio de um algoritmo para solucionar o conjunto de equações (3) e ajustar os valores teóricos aos experimentais, conforme mostrado na Figura 9. A taxa de decomposição $g(T)$ e a ordem de reação n são as variáveis de ajuste entre a curva experimental e teórica e os seguintes parâmetros são mantidos constantes: $m_i = 0,4959$; $m_f = 0,1365$; $T = 345^\circ\text{C}$.

D – Para cada curva TG-Isotérmica repete-se o procedimento **C** e obtém-se o valor de $g(T)$ e de n , Tabela 8. Como valor da ordem de reação deve ser independente de T , utiliza-se o valor médio dos resultados: $n = 1,50$ (DP = 0,01).

E – Utilizando-se o conjunto de equações (3), obtém-se os parâmetros cinéticos (energia de ativação e fator pré-exponencial) da celulose através da reta $\ln(g(T)) \times 1/T(^{\circ}\text{K})$, Tabela 8.

2.4.5 Obtenção dos parâmetros cinéticos das hemiceluloses

Para obtenção das curvas isotérmicas das hemiceluloses, subtrai-se das curvas da holocelulose as curvas da celulose. Os procedimentos seguintes serão os mesmos adotados para a celulose, tem 2.4.4/ C, D e E, Tabela 9.

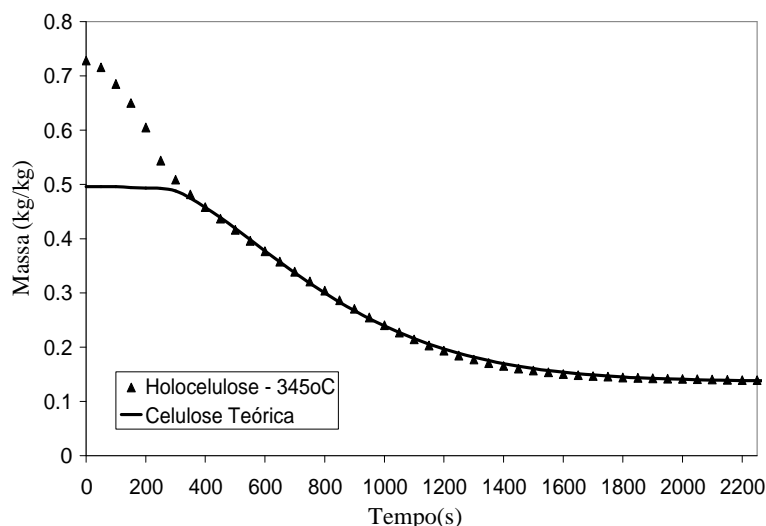


Figura 9 – Metodologia de separação da curva da celulose.

Figure 9 – Methodology of cellulose curve separation.

Tabela 8 – Valores de $g(T)$ e parâmetros cinéticos da carbonização da celulose.

Table 8 – Values of $g(T)$ and kinetic parameters of cellulose carbonization.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	258,5	278,3	313,1	328,1	343,2	358,2	388,3
Taxa – $g(T)$ (s^{-1})	$1,50 \times 10^{-5}$	$5,50 \times 10^{-5}$	$8,90 \times 10^{-4}$	$2,18 \times 10^{-3}$	$4,22 \times 10^{-3}$	$8,23 \times 10^{-3}$	$4,87 \times 10^{-2}$
Parâmetro	E (kJ/mol)		A (s^{-1})		n	r^2	U_{95} %
Celulose	182,157		$1,193 \times 10^{13}$		1,500	0,9966	3,01

Na Figura 10, à esquerda apresenta-se as massas finais teóricas e experimentais e à direita as curvas termogravimétricas da cinética de carbonização das hemiceluloses, celulose, lignina e madeira. Pode-se destacar a maior estabilidade térmica da lignina perante os outros dois componentes, o que torna este um importante foco de estudos em desenvolvimentos genéticos de clones para fins de produção de carvão vegetal.

2.5 Aplicação do modelo na carbonização de piaçava e coco de babaçu

O modelo cinético do presente trabalho foi

aplicado na carbonização de outras biomassas além do eucalipto, visando verificar a aplicabilidade do conjunto de equações e seus respectivos parâmetros. Piaçava e coco de babaçu foram carbonizados pelo mesmo procedimento adotado para as amostras de eucalipto, pela metodologia TG – Dinâmica, a uma taxa de 10°C/min (Tabela 10). A alta correlação obtida (babaçu = 0,9986 e piaçava = 0,9981) estende a validade do modelo cinético à carbonização de biomassas contendo uma ampla faixa de variação dos seus três principais componentes, Figura 11.

Tabela 9 – Valores de $g(T)$ e parâmetros cinéticos da carbonização das hemiceluloses.

Table 9 – Values of $g(T)$ and kinetic parameters of hemicellulose carbonization.

Temperatura (°C)	258,5	278,3	313,1	328,1	343,2	358,2
Taxa - $g(T)$ (s ⁻¹)	7,10 x 10 ⁻⁴	1,56 x 10 ⁻³	6,14 x 10 ⁻³	8,85 x 10 ⁻³	1,52 x 10 ⁻²	2,39 x 10 ⁻²
Parâmetro	E (Kj/mol)	A (s ⁻¹)	n	r ²	U ₉₅ %	
Hemiceluloses	98,631	3,47 x 10 ⁶	1,000	0,9989	3,63	

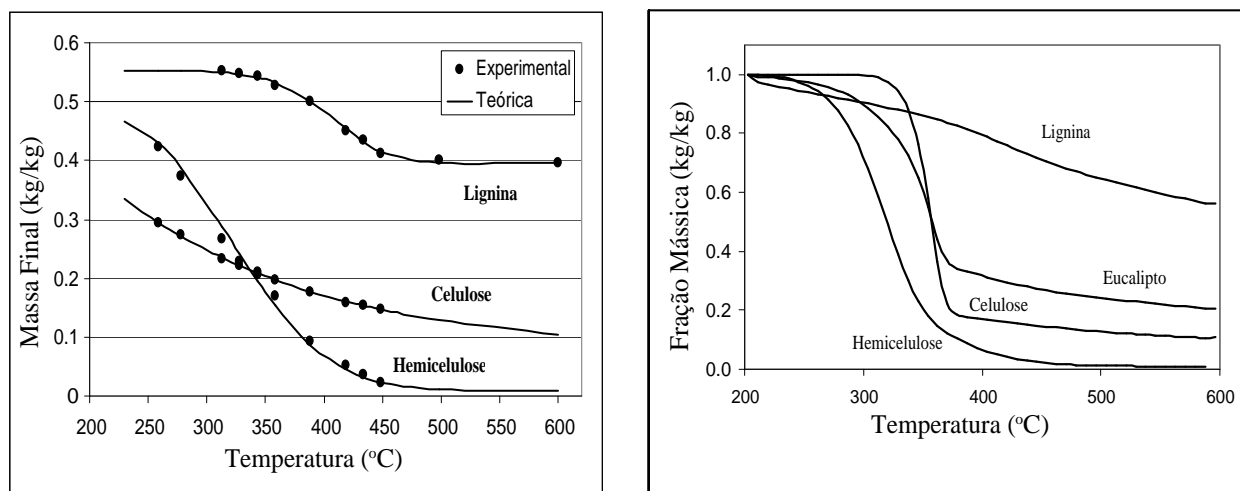


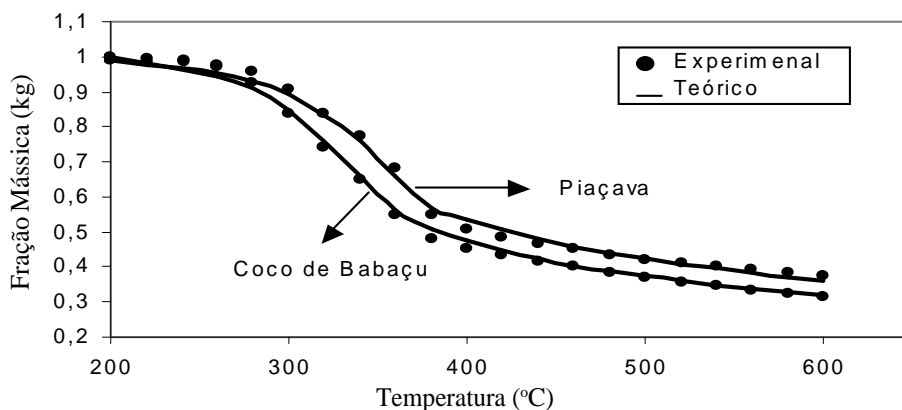
Figura 10 – Curvas de massas finais e de cinética de carbonização dos componentes da madeira.

Figure 10 – Final mass curves and carbonization kinetic curves of wood compounds.

Tabela 10 – Frações mássicas dos componentes de piaçava e coco de babaçu.**Table 10** – Compound mass fraction of 'piaçava' wood and babaçu coconut.

Componente	Extrativos		Hemiceluloses		Celulose		Lignina	
	Média %	U ₉₅ %	Média %	U ₉₅ %	Média %	U ₉₅ %	Média %	U ₉₅ %
C.Babaçu	2,78	0,37	34,73	0,06	10,31	1,03	52,18	0,96
Piaçava	3,04	0,34	22,18	0,10	16,77	0,61	58,01	0,50
Eucalipto*	3,18	0,17	27,90	2,45	44,92	1,45	23,91	2,40

*Média dos valores amostrados no presente trabalho.

**Figura 11** – Termogravimetria de madeira de *Piaçava* e *Coco de Babaçu* (10 °C/min).**Figure 11** – Thermogravimetry of *Piaçava* and *Babaçu* Coconut wood (10 °C/min).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados na Figura 12 mostram que, os parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia isotérmica são válidos para avaliar a decomposição térmica a qualquer taxa de aquecimento, apresentando uma incerteza expandida combinada de aproximadamente 5%.

O conjunto de equações obtidas, tanto para massas finais em função das temperaturas de carbonização, quanto para os mecanismos cinéticos do processo, é de suma importância para a validação

de modelos matemáticos da carbonização de peças de madeira, devido principalmente aos gradientes de temperatura internos. Assim, nas simulações de tais processos, estas equações deverão ser incorporadas nas equações de transferência de massa e calor. Isto irá permitir que ferramentas de otimização sejam desenvolvidas para maximizar os ganhos do rendimento gravimétrico da conversão de madeira em carvão, aumentando-se a competitividade do termo-redutor e contribuindo para a melhoria da meio ambiente pela redução do consumo de florestas plantadas.

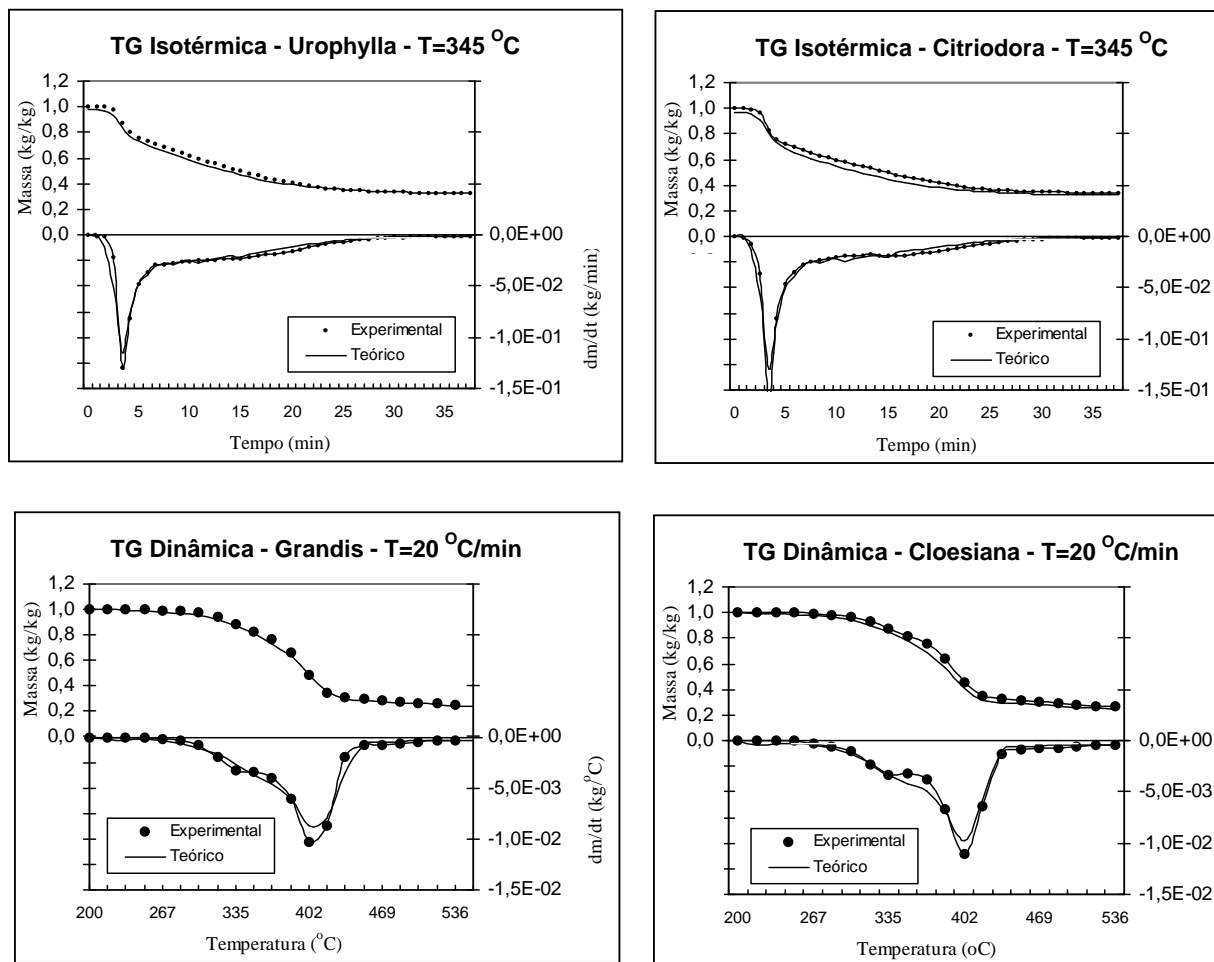


Figura 12 – Curvas experimentais x teóricas para TG Isotérmica e TG Dinâmica.

Figure 12 – Experimental x Theoretical curves of TG Isothermal and TG Dynamic.

4 CONCLUSÕES

No presente trabalho, o estudo da decomposição térmica via termogravimetria associada a modelos cinéticos permitiu a obtenção de equações matemáticas com alta correlação aos dados experimentais. O modelo obtido pode ser utilizado no estudo de decomposição de diversas biomassas além do eucalipto. Com a crescente demanda pela utilização de energia renovável, a possibilidade de obtenção de modelos matemáticos para simulação da complexa transformação da biomassa em energéticos e termo-redutores, como o

carvão vegetal, contribui para a melhor compreensão tanto nos resultados a serem atingidos como no procedimento de sua produção.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for lignin in wood**. Philadelphia, 1956. (ANSI/ASTM-D-1106).

BRADBURY, A. G. W.; SAKAI, Y.; SHAFIZADEH, F. A kinetic model for pyrolysis of cellulose. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 23, p. 3271-3280, 1979.

- BRUIJN, T. J. W. de; JONG, W. A. de; BERG, P. J. van den. Kinetic parameters in Avrami-Erofeev type reactions from isothermal and non-isothermal experiments. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 45, p. 315-325, 1981.
- CETEC. **Experiências em escala de laboratório para determinar a influência da idade, umidade e temperatura de carbonização sobre propriedades do carvão**. Belo Horizonte, 1979. 143 p. Relatório de projeto CETEC-SPT-1.
- CONESA, J. A. et al. Analysis of different kinetic models in the dynamic pyrolysis of cellulose. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 254, p. 175-192, 1995.
- CORDERO, T.; RODRIGUEZ-MAROTO, J. M.; RODRIGUEZ-MIRASOL, J. On the kinetics of thermal decomposition of wood and wood components. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 164, p. 135-144, 1990.
- LOUIS, E.; CORDOVILLA, C. G. Anisothermal versus isothermal kinetics: the transferability of kinetic parameters. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 92, p. 101-104, 1985.
- OLIVEIRA, J. B.; MENDES, M. G.; GOMES, P. A. Carbonização da madeira, modelo físico e influência das variáveis de processo. **Boletim da Associação Brasileira de Metais**, [S.l.], v. 40, n. 319, p. 315-319, jun. 1984.
- RESENDE, D. J. **Análise da combustão e carbonização do eucalyptus spp por termogravimetria**. 1995. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1995.
- SALAZAR, C. M.; CONNOR, M. A. Kinetic studies of the pyrolysis of wood, with particular reference to eucalyptus regnans. In: AUSTRALIAN CONFERENCE ON CHEMICAL ENGINEERING, 11., 1983, Brisbane. **Proceedings...** Brisbane: [s.n.], 1983.
- SÈYE, O. **Influência da temperatura de carbonização do eucalipto nas propriedades do carvão vegetal produzido**. 1998. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1998.
- VYAZOVKIN, S. V.; LESNIKOVICH, A. I. An approach to the solution of the inverse kinetic problem in the case of complex process: part 1: methods employing a series of thermoanalytical curves. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 165, p. 273-280, 1990.