



FERNANDO WALLASE CARVALHO ANDRADE

**TESTE EM EQUIPAMENTO MACRO ATG:
RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO SÓLIDO E
TRANSFERÊNCIA TÉRMICA NA PIRÓLISE DA
MADEIRA DE *Eucalyptus***

LAVRAS - MG

2015

FERNANDO WALLASE CARVALHO ANDRADE

**TESTE EM EQUIPAMENTO MACRO ATG: RENDIMENTO
GRAVIMÉTRICO SÓLIDO E TRANSFERÊNCIA TÉRMICA NA PIRÓLISE
DA MADEIRA DE *Eucalyptus***

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em A madeira como matéria prima, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

PhD. Alfredo Napoli

Coorientador

Dr. Paulo Fernando Trugilho

Dr. Pedro Castro Neto

LAVRAS - MG

2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Andrade, Fernando Wallase Carvalho.

Teste em equipamento macro ATG: rendimento gravimétrico sólido e transferência térmica na pirólise da madeira de *Eucalyptus* / Fernando Wallase Carvalho Andrade. – Lavras: UFLA, 2015.
80 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

Orientador(a): Alfredo Napoli.

Bibliografia.

1. Forno de pirólise. 2. Termogravimetria. 3. Propriedades térmicas da madeira. 4. *Eucalyptus*. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

FERNANDO WALLASE CARVALHO ANDRADE

**TESTE EM EQUIPAMENTO MACRO ATG: RENDIMENTO
GRAVIMÉTRICO SÓLIDO E TRANSFERÊNCIA TÉRMICA NA PIRÓLISE
DA MADEIRA DE *Eucalyptus***

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em A madeira como matéria prima, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 04 de dezembro de 2014.

Dr. Paulo Fernando Trugilho UFLA

Dr. Sueo Numazawa UFLA

PhD. Alfredo Napoli
Orientador

LAVRAS - MG

2014

*Aos meus pais, Francisco e Deusa, e a meus irmãos, Cinthia e Dárlison, pelo
apoio incondicional.*

Aos meus mestres, que até aqui me conduziram.

*À minha amada esposa e companheira, Flávia, por estar ao meu lado e segurar
minhas mãos.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, a força maior, que me levou a lugares aos quais minha insignificância não permitiria.

À minha família, Francisco, Deusa, Dárlison e Cinthia, que sempre foi minha fortaleza nos momentos de dúvida.

À Universidade Federal de Lavras, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, pela oportunidade e conhecimento para realização desta pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (Fapemig) pela concessão da bolsa de estudos.

Ao pesquisador Alfredo Napoli, pela orientação, paciência e grandes ensinamentos. Mais que um orientador, foi um pai, ensinando-me grandes lições de vida e de responsabilidade trabalhando lado a lado comigo durante todo o meu mestrado.

Ao CIRAD – FR, pelo apoio na construção e disponibilização do forno para realização da pesquisa.

Ao grupo Gerdau S.A., pela doação do material utilizado nas análises.

Aos professores e técnicos (Claret, Melão e Cris) dos laboratórios de Ciência e Tecnologia da madeira (CTM) pela ajuda na realização dos experimentos.

Ao João Rodrigo pela grande ajuda na realização das análises e construção do forno.

Aos meus amigos de mestrado, Altobelly Viana, Abner Reis, Gregório Santana, Ana Elisa Rodarte, Livia Dias e Joabel Raabe pelos momentos compartilhados.

Aos meus amigos, Luiz Eduardo e Adones Sales, pela amizade, desde o primeiro dia na UFLA até hoje. Agradeço pelas longas conversas na cantina

central e no postinho, pelas caminhadas até a portaria, pelas festas, churrascos. Aprendi muito com vocês. Talvez o maior conhecimento que poderia obter em Lavras, pois este não é um conhecimento que é repassado e, sim, um que foi construído a cada debate sobre a vida, a humanidade, a ciência ou a inexistência dela, os paradigmas da sociedade atual, e os anseios e medos de cada um de nós. Obrigado!

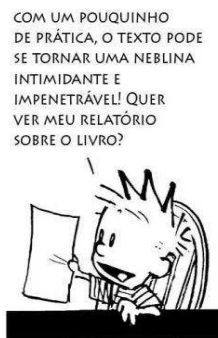
A todos os amigos da salinha, Rodrigo, Jonnhys, Altobelly, Javan, Luiz, e agregados, pelas risadas e conversas sempre com conteúdo Off.

A todas as pessoas que conheci nestes dois anos em Lavras, obrigado.

À Universidade Federal Rural da Amazônia – UFRA, na pessoa da Profa Dra Kaliandra Alves, pela compreensão e ajuda na conclusão do meu mestrado.

E por fim, à pessoa mais importante, agradeço, embora isso seja pouco, à minha luz amada, minha esposa Flávia Oliveira Andrade. Poucas seriam as mulheres que teriam a coragem de desistir dos seus próprios sonhos em prol do sonho do seu companheiro. Obrigado por ter feito o meu, o nosso sonho, tornar-se realidade. Por você eu acreditei, mesmo com vontade de desistir. Por você eu fui lá e fiz. Sem você isto não seria possível. Obrigado pelo companheirismo, pela amizade, pelo amor e por acreditar acima de tudo que eu poderia, mesmo quando nem eu acreditava em mim. Te amo!

Muito obrigado, minha eterna gratidão, a todos acima citados!



WILSON

RESUMO

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de desenvolver e testar um equipamento piloto para avaliar a pirólise da madeira de *Eucalyptus* quanto ao rendimento gravimétrico sólido e a transferência térmica da madeira de *Eucalyptus*. O equipamento simula condições de indústria e produção, além de permitir a pesquisa e o desenvolvimento de ensaios com uso de diferentes parâmetros. Para os testes do equipamento foram utilizados toretes de *Eucalyptus urophylla* de duas classes diferentes de diâmetro. Foi utilizada a temperatura final de 500°C e taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹. Na pirólise foi utilizado como gás vetor o N₂ com fluxo de 10 NL.min⁻¹. O equipamento piloto de pirólise apresentou resultados satisfatórios e pode ser utilizado para carbonizações de toretes de madeira, permitindo o acompanhamento em tempo real da decomposição térmica da mesma, semelhante a uma análise termogravimétrica, porém em escala macro. O processo de pirólise da madeira pode ser compreendido em fases distintas de temperatura de acordo com o perfil térmico de temperatura dentro das amostras. A velocidade de avanço da frente de aquecimento da madeira apresentou comportamento não linear em função das propriedades isolantes da madeira. O rendimento gravimétrico sólido foi considerado satisfatório, apresentando diferenças entre as classes diamétricas. A maior perda de massa correspondeu à faixa de temperatura da degradação da celulose. O aumento da classe diamétrica implicou maior resistência à degradação térmica e maior tempo de residência no forno para carbonização total da amostra.

Palavras-chave: Forno de pirólise. Termogravimetria. Propriedades térmicas da madeira. *Eucalyptus*.

ABSTRACT

The objective of this study was to develop and test a pilot equipment to evaluate the pyrolysis of *Eucalyptus* as the solid gravimetric yield and heat transfer of *Eucalyptus* wood. The equipment simulates industry and production conditions, and allows the research and development of tests using different parameters. To test the equipment was used *Eucalyptus urophylla* short logs from two different classes of diameters. The final temperature of 500°C and a heating rate of 5°C.min⁻¹ was used. In the pyrolysis gas was used as the vector N₂ with flow 10NL.min⁻¹. The pyrolysis pilot device showed satisfactory results and can be used for carbonization of wood short logs, allowing real-time monitoring of thermal decomposition of it, similar to a thermal analysis, but in macro scale. The pyrolysis process of wood can be understood at different stages of temperature according to the thermal profile inside the sample temperature. The speed of the heating front of the timber did not show linear behavior in terms of insulating properties of the timber. The solid gravimetric yield was satisfactory, with differences between the diameter classes. A higher weight loss temperature range corresponding to the degradation of cellulose. The increase in the diameter class resulted in improved resistance to thermal degradation and increased residence time in the furnace for complete carbonization of the sample.

Keywords: Pyrolysis furnace. Thermogravimetry. Thermal properties of wood. *Eucalyptus*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Organograma com o esquema da metodologia utilizada	31
Figura 2	Layout do projeto do equipamento piloto de pirólise	33
Figura 3	Projeto do reator de pirólise	35
Figura 4	Projeto do misturador de gases	36
Figura 5	Projeto do condensador de líquido pirolenhoso com filtro eletroestático	37
Figura 6	Esquema ilustrativo detalhado do equipamento	38
Figura 7	Equipamento piloto de pirólise desenvolvido pelo CIRAD-Fr	39
Figura 8	a) Painel de controle b) célula de carga c) Forno e reator d) Fluxômetros	40
Figura 9	a) Misturador de gás b) Condensador c) Controlador de pressão e medidor fluxo gasoso d) Coletores de alcatrão com termopares	42
Figura 10	a) Termopares conectados ao reator b) Termopares conectados ao cadinho suspenso dentro do reator c) Madeira com termopares conectados d) Carvão com termopares conectados	44
Figura 11	Amostragem das duas classes de diâmetro na mesma árvore	47
Figura 12	Torete de madeira com inserção de termopares	51
Figura 13	Posicionamento dos termopares para avaliação da taxa de aquecimento da madeira	52
Figura 14	Parâmetros de aquecimento do forno e fluxo de N ₂ – Teste 01	57
Figura 15	Parâmetros de aquecimento do forno e fluxo de N ₂ - Teste 02	58
Figura 16	Fluxo gasoso acumulado e variação no fluxo gasoso em função do tempo – Teste 01	59
Figura 17	Fluxo gasoso acumulado e variação no fluxo gasoso em função do tempo – Teste 02	59

Figura 18 Comportamento da temperatura nas diferentes posições da madeira ao longo do tempo – Teste 01.....	61
Figura 19 Comportamento da temperatura nas diferentes posições da madeira em função do tempo - Teste 02.....	61
Figura 20 Curva termogravimétrica para <i>Eucalyptus urophylla</i> , classe diamétrica 01 – Teste 01.....	65
Figura 21 Curva termogravimétrica para <i>Eucalyptus urophylla</i> , classe diamétrica 02 – Teste 02.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Etapas do processo de pirólise da madeira, em faixas de temperatura.....	19
Tabela 2	Influência da temperatura na composição elementar da fração sólida da pirólise de <i>Eucalyptus</i>	25
Tabela 3	Rendimentos gravimétricos médios da pirólise da madeira	29
Tabela 4	Densidade básica da madeira e estatísticas descritivas das árvores de <i>E. urophylla</i>	54
Tabela 5	Valores médios da análise elementar e poder calorífico da madeira de <i>E. urophylla</i> , para as duas classes diamétricas	56
Tabela 6	Perda de massa (%) dos diferentes materiais genéticos em função das faixas de temperaturas e rendimento gravimétrico sólido	68

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1	Siderurgia a biorredutor	16
2.2	Processo de pirólise	17
2.3	O carvão vegetal	21
2.3.1	Matéria prima	22
2.3.2	Parâmetros de pirólise	24
2.3.3	Qualidade do carvão vegetal	27
2.4	Rendimento gravimétrico sólido e transferência térmica da pirólise	28
3	MATERIAL E MÉTODOS	31
3.1	Sistema de pirólise	32
3.2	Desenvolvimento e funcionamento do equipamento	38
3.3	Testes preliminares no equipamento	45
3.4	Matéria prima	46
3.5	Avaliação da madeira	48
3.6	Condições de Pirólise	50
3.7	Análise termogravimétrica e Rendimento gravimétrico sólido	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1	Caracterização da madeira	54
4.2	Análise térmica da pirólise	57
4.3	Análise termogravimétrica (Macro ATG)	65
5	CONCLUSÃO	69
6	SUGESTÕES	71
	REFERÊNCIAS	73

1 INTRODUÇÃO

A demanda por madeira cresce anualmente, tendo em vista a gama de aplicações as quais a mesma é submetida, gerando forte pressão sobre os recursos florestais nativos.

Neste sentido, o novo código florestal (Lei Federal 12651/12), seguindo os objetivos do Plano Nacional sobre Mudanças do Clima (PNMC), que visa duplicar a área reflorestada do Brasil até 2020, impôs às empresas industriais consumidoras de matéria-prima florestal, que coloquem em prática o Plano de Suprimento Florestal (PSS), onde a matéria prima deverá ser exclusiva de florestas plantadas ou de planos de manejo florestal sustentável – PMFS, assegurando, assim, a equivalência na produção e no consumo de madeira pela atividade industrial. Esta obrigação é importante, principalmente, no caso das empresas siderúrgicas, em virtude do alto consumo de carvão vegetal e lenha para redução do minério de ferro.

No caso das florestas plantadas, o gênero *Eucalyptus* merece destaque em função de sua alta produtividade aliada à provável diminuição da pressão sobre as florestas nativas. Em 2012, o Brasil registrou uma área plantada de 5,1 milhões de hectares de florestas de eucalipto, com aumentos significativos nos Estados situados nas novas fronteiras do setor, como Maranhão, Tocantins, Piauí, Pará e Mato Grosso do Sul. Do total de madeira produzida nestes plantios, 19,5% foram destinados à produção de carvão vegetal para siderurgia, onde é utilizado como termorredutor para o minério de ferro (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS, 2013).

O Brasil é modelo e líder mundial na produção e utilização de carvão vegetal como biorredutor na siderurgia, respondendo por 25% da produção mundial deste insumo, entretanto, ressalta-se que as tecnologias atualmente empregadas para a pirólise da madeira são ineficientes, tendo em vista que são

gerados durante o processo, além do carvão vegetal, mais de 70% de massa sob a forma de coprodutos (gases e alcatrão) de alto potencial energético (40% de energia da madeira), mas sem utilização adequada.

O processo de pirólise mencionado é considerado termo degradador, entretanto é preciso ressaltar que a temperatura não age de forma isolada na reação, podendo existir fatores adicionais, como taxa de aquecimento, umidade do material, pressão, atmosfera e condutividade térmica ou velocidade da frente de carbonização.

Desta forma, é necessidade relevante e urgente o desenvolvimento de ferramentas mais eficientes que busquem explicações dos fenômenos que envolvem e controlam a conversão da madeira em carvão, em escala próxima à industrial, visando, assim, ao aumento do rendimento e à melhoria na qualidade dos produtos obtidos, correlacionando-se os efeitos das condições de pirólise com o seu rendimento. Para isso, são necessárias ferramentas inovadoras que permitam um acompanhamento adequando da pirólise, visualizando-se os efeitos de cada variável no processo.

Pelo exposto, com este trabalho, teve-se como objetivo geral *desenvolver e testar um equipamento piloto para avaliar a pirólise da madeira de Eucalyptus*.

Para esta finalidade, consideraram-se como objetivos específicos:

- a) Quantificar o rendimento gravimétrico sólido em duas diferentes classes diamétricas.
- b) Determinar a curva de perda de massa da madeira.
- c) Determinar o perfil de transferência térmica da madeira.
- d) Calcular a velocidade da frente de pirólise na madeira.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Siderurgia a biorredutor

A indústria siderúrgica mundial é composta por usinas integradas e semi-integradas a coque (carvão mineral). Já, o parque siderúrgico brasileiro é mais diversificado, compreendendo, também, produtores independentes de ferro-gusa em altos-fornos¹, que dispõem de sua própria base florestal plantada com o qual produzem o carvão vegetal para a redução do minério de ferro (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010).

Estes produtores estão localizados, principalmente, na região de Carajás (PA e MA) e no Estado de Minas Gerais, que merece destaque por abrigar a região mais importante do mundo na produção de ferro-gusa e ter um dos mais significativos modelos de sustentabilidade industrial do planeta, com a siderurgia limpa pelo uso do biorredutor oriundo de biomassa cultivada, respondendo por 60% da produção siderúrgica nacional. Além de deter o título de principal Estado produtor de carvão vegetal oriundo de florestas plantadas, com 81% da produção nacional, o que correspondeu a 3,4 milhões de toneladas no ano de 2011 (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2012).

A produção de carvão vegetal permite a recuperação dos seus coprodutos, o que traz vantagens econômicas para o processo de pirólise da madeira. Aliás, no Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), proposto pelo Protocolo de Kyoto, o carvão vegetal apresenta vantagens competitivas em relação ao carvão mineral, em particular no que concerne às menores emissões de CO₂ e a possibilidade de crédito de carbono, já que as plantações absorvem

¹ A fabricação de ferro gusa se realiza em unidades industriais chamadas altos-fornos, que são reatores térmicos nas quais se reduzem os óxidos contidos nos minerais de ferro e se separam as impurezas.

mais carbono durante seu crescimento do que aquele liberado no processo de pirólise e produção do ferro gusa (SAMPAIO, 1999; FERREIRA, 2000; CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010).

Contudo, a maioria das tecnologias de fabricação de carvão vegetal no Brasil, ainda, apresenta baixo rendimento energético e sem qualquer aproveitamento de coprodutos, o que pode gerar prejuízos econômicos e ambientais. Para que isto evolua positivamente, é preciso otimizar a matriz que envolve: a matéria prima utilizada, o processo de pirólise e o rendimento em carvão e em coprodutos, com desenvolvimento de tecnologias que aumentem a eficiência da conversão madeira/carvão com controle de emissões e aproveitamento de coprodutos do processo de pirólise (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010).

2.2 Processo de pirólise

O carvão vegetal é uma fonte secundária de energia, produzido com base no processo de pirólise da madeira. A pirólise é um processo físico-químico, que envolve complexas reações de oxidação-redução, acompanhadas de processos de transferência de massa e calor, onde a biomassa é aquecida a temperaturas acima de 250°C em atmosfera não oxidante, no qual todos os seus componentes são exaustivamente modificados, com ruptura de ligações carbono-carbono e formação de ligações carbono-oxigênio, onde uma parte da biomassa é reduzida a carbono, dando origem à formação de um produto carbonífero sólido (carvão), enquanto outra parte sofre oxidação e hidrólise, dando origem a uma fração volátil hidrolisada composta de vapores não condensáveis (CO, CO₂, CH₄) mais água e vapores orgânicos condensáveis (alcatrão e ácido acético), compostos de fenóis, carboidratos, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (LUENGO;

FELFLI; BEZZON, 2008; BRUUN et al., 2012; ROCHA; PÉREZ; CORTEZ, 2004).

Com o avanço dos estudos, no processo de decomposição térmica da madeira, foram utilizadas diferentes taxas de aquecimento e temperaturas finais, sendo empregados novos parâmetros de pirólise, como a pirólise lenta, pirólise rápida e pirólise flash. Variando-se, também, o tipo de atmosfera (inerte, pouco reativa ou oxidante) modificam-se os tipos de produtos obtidos, como o bio-óleo, syngas e biochar, que podem ser utilizados como produtos químicos ou combustíveis (KWAPINSKI et al., 2010).

O entendimento dos mecanismos e a cinética da reação de pirólise, assim como a compreensão das etapas e dos fenômenos que ocorrem com a madeira, durante o processo de carbonização e sua relação com o rendimento e a eficiência energética do processo de conversão térmica, são aspectos significativos na definição de condições que proporcionem maior rendimento e eficácia operacional e resultem na melhoria dos atuais fornos de carbonização (PENEDO, 1982).

Para explicar como ocorre a formação do carvão, a transferência de calor, o processo, os produtos e quais as etapas de pirólise foram elaborados diversos modelos na literatura, baseados em um conjunto de reações que ocorrem paralela, consecutiva e competitivamente. Na tabela 1 apresentam-se alguns destes modelos, segundo os respectivos autores.

Tabela 1 Etapas do processo de pirólise da madeira, em faixas de temperatura

Autor	Etapas (faixa de temperatura e fenômenos de reação)				
Martins (1980)	100°C -200°C <u>Endotérmica</u> Secagem	170°C -270°C <u>Endotérmica</u> CO ₂ , CO, H ₂ O e alcatrão	270°C -280°C <u>Exotérmica</u> CO ₂ , CO, H ₂ O; H ₂ , e alcatrão	280°C -400°C <u>Exotérmica</u> Hidrocarbonetos; H ₂ , CO, CO ₂	
Trugilho e Silva (2001)	<200°C Secagem da madeira	200°C -280°C <u>Endotérmica</u> ácido acético, metanol, H ₂ O, CO ₂ e outros	280°C -500°C <u>Endotérmica</u> ácido acético, metanol, H ₂ O, CO ₂ e outros	>500°C Liberação de voláteis, em especial H ₂ .	
Raad (2004)	<100°C Secagem	105°C -200°C H ₂ O (vapor)	200°C -270°C <u>Endotérmica</u> ác. acético, metanol, H ₂ O, CO ₂ , CH ₄	>270°C <u>Exotérmica</u> CO, CH ₄ , alcatrão, voláteis, em especial H ₂	
Ferreira (2000)	110°C -200°C Secagem da madeira	180°C -200°C <u>Endotérmica</u> Pré-carbonização, pirolenhoso e gases não condensáveis.	250°C e 300°C <u>Exotérmica</u> Carbonização Alcatrão e pirolenhoso	> 300°C Carbonização final Carvão vegetal	
Brito (2006)	<100°C <u>Endotérmica</u> Água + Hidroxilas, Ac. Acético (traços)	100°C - 250°C <u>Endotérmica</u> Água + Hidroxilas, Ac. Acético e. Fórmico, metanol, CO ₂	250°C - 330°C <u>Exotérmica</u> Hemicelulose H ₂ O, CO ₂ , CO, Ac. Pirolenhoso, Alcatrão	330°C - 370°C <u>Exotérmica</u> Celulose, CO ₂ , CO e Hidrocarbonetos	>370°C <u>Exotérmica</u> Lignina H ₂ , CO ₂ , CO e Hidrocarbonetos
Syred et al. (2006)	20°C -100°C Liberação de vapor d'água absorção de energia	100°C Temperatura se mantém até que toda umidade seja retirada	110°C -270°C Início pirólise, liberando CO, CO ₂ , metanol e ácido acético	270°C -290°C reações endotérmicas	>270°C Reações (exotérm.)

Fonte: Campos (2008) modificada.

De maneira geral, de acordo com Brito (2006), as fases da pirólise podem ser caracterizadas pela perda de massa de seus componentes principais com a elevação da temperatura. Durante a degradação destes componentes, ocorrem reações primárias e secundárias. As primárias incidem diretamente sobre o substrato celulósico, dando origem às frações sólidas, líquidas e gasosas,

enquanto reações secundárias incidem na decomposição dos produtos intermediários (alcatrão) em frações mais leves (gases) (LUENGO; FELFLI; BENZZON, 2008; SYRED et al., 2006; GRIECO; BALDI, 2011).

Segundo Brito e Barrichelo (1979) e Trugilho e Silva (2001), as fases da pirólise, na prática, não ocorrem isoladamente e, sim, ao mesmo tempo.

Como dito, a pirólise é um processo complexo que envolve várias reações e pode ser dividida em três grandes fases (LUENGO; FELFLI; BEZZON, 2008; GASPAROVIE; KOREOOVÁ; JELEMENSKÝ, 2010):

1ª fase: corresponde à secagem da biomassa, onde há perda de energia do sistema para realizar a secagem. Nessa etapa, a biomassa absorve calor (endotérmica), liberando a umidade na forma de vapor de água, ocorrendo reações de desidratação dos grupos – OH presentes nas moléculas dos polissacarídeos. Esta fase ocorre abaixo de 200°C.

2ª fase: ocorrem as reações de pirólise propriamente ditas, com início da degradação e volatilização dos componentes principais que ocorre em diferentes velocidades e faixas de temperatura compreendidas entre 180°C e 370°C. Acima de 180°C inicia-se a degradação intensiva das hemiceluloses, com degradação parcial da celulose e lignina e predominância de reações endotérmicas, com liberação de ácido acético, metanol, água, CO₂ e outros. As reações tornam-se exotérmicas a partir de 250°C, que levam à liberação de gases combustíveis (CO, CH₄ e outros) e alcatrões. Acima de 290°C ocorre uma acentuada degradação da celulose com ruptura das ligações glicosídicas, predominando a formação do alcatrão. Acima de 320°C a lignina, que já sofreu mudanças em sua estrutura (perdeu o grupo -OCH₃), começa a emitir quantidades significativas de vapores condensáveis.

3ª fase: acima de 370°C, completa-se a degradação final da lignina com formação dos produtos da pirólise e a temperatura eleva-se até alcançar uma estabilidade na faixa de 400°C e 450°C.

Como se observa, o comportamento da madeira e a distinção das fases, durante o processo de pirólise, podem ser representados pelo estudo individual de cada um dos seus três principais componentes. Cada um destes tem reações distintas na curva de perda de massa da madeira (BRITO, 1992; PENEDO, 1982).

Brito (1992) concluiu em seu trabalho que as mais importantes transformações termodegradativas da madeira ocorreram entre 240°C e 320°C. O mesmo autor cita, ainda, que Cordero et al. (1990) encontraram uma perda de massa nessa faixa de temperatura variando de 51 até 55%.

O entendimento destes mecanismos e a própria cinética das reações de pirólise, assim como a compreensão das etapas e fenômenos que ocorrem com a madeira, durante este processo e sua relação com o rendimento e a eficiência energética da conversão térmica, são aspectos significativos na definição de condições que proporcionem maior rendimento e eficácia operacional e resultem na melhoria dos fornos de pirólise (PENEDO, 1982).

2.3 O carvão vegetal

O carvão vegetal corresponde à fração sólida do processo de degradação térmica da madeira, sendo caracterizado como um material poroso e de alto poder calorífico. Os produtos e as proporções das frações sólidas, líquidas e gasosas da pirólise da madeira e as características do carvão vegetal são influenciados, em menor escala, pelas características da matéria-prima utilizada, como: densidade, poder calorífico superior, resistência mecânica, umidade,

porosidade e cinzas e, em maior escala, pelos parâmetros de pirólise, como: temperatura, tempo de residência no forno, taxa de aquecimento, pressão, tipo de atmosfera e uso de catalisadores (KUMAR; GUPTA; SHARMA, 1992; BRITO, 1993; BARCELLOS, 2002; TRUGILHO et al., 2005; LUENGO; FELFLI; BEZZON, 2008; OLIVEIRA et al., 2010). Desta forma, são interessantes estudos e análises do padrão de influência de cada variável.

2.3.1 Matéria prima

O carvão vegetal é afetado pelas características da madeira utilizada na sua produção, evidenciando-se, assim, a importância da caracterização da matéria prima (PEREIRA et al., 2012). Ainda, segundo Trugilho e Silva (2001), as diferenças nas composições químicas, físicas e morfológicas da madeira podem levar a produtos finais com características completamente distintas.

As principais características da madeira que afetam a produção de carvão vegetal são: umidade, lignina, densidade básica, diâmetro das peças, extrativos e elementos minerais (BRITO; BARRICHELO, 1979; TRUGILHO; SILVA, 2001; ANDRADE; CARVALHO, 1998; COUTINHO; FERRAZ, 1988).

A umidade é, talvez, a característica mais importante quando se deseja evitar a diminuição da eficiência e produtividade do sistema em razão da matéria prima, pois quanto maior a umidade da madeira, maior será a energia gasta para realizar a evaporação da água do material e para que este possa sofrer pirólise (BRITO; BARRICHELO, 1979; BRITO, 1993). Ainda, segundo Demirbas (2004), a umidade inicial afeta a qualidade e as propriedades dos coprodutos da pirólise, como a viscosidade do líquido pirolenhoso. Visto isto, e conhecendo-se a influência da umidade sobre as propriedades de resistência de materiais

lignocelulósicos, é imprescindível, no estudo das variáveis que afetam a qualidade do carvão vegetal, incluir o efeito da umidade da madeira.

O comportamento da madeira no processo de pirólise pode ser representado pela soma ponderada individual de cada um dos seus três principais componentes (celulose, lignina, hemiceluloses) e cada um destes tem reações distintas no balanço energético e de massa (RAVEENDRAN; GANESH; KHILAR, 1996).

Para produção de carvão, é desejável madeiras com maior teor de lignina possível (TRUGILHO et al., 1997), já que esta afeta o rendimento em carvão e o poder calorífico da madeira. Além da lignina, que faz parte da composição química da madeira, também, são desejáveis a presença de extrativos para produção energética, por contribuírem, também, com o seu poder calorífico. Esta relação com o poder calorífico, tanto da lignina quanto dos extrativos, é em virtude do baixo grau de oxidação e do alto calor de combustão em comparação com a celulose e as hemiceluloses (KUMAR; GUPTA; SHARMA, 1992). Ainda, é relatado que o teor de holocelulose influencia, negativamente, tanto os teores de lignina e extrativos quanto o poder calorífico da madeira (BRITO; BARRICHELO, 1979; DEMIRBAS, 2001; PROTÁSIO et al., 2012). Kumar, Gupta e Sharma (1992) citam, também, a possível influência da porosidade da madeira, que pode diminuir a taxa de fuga dos voláteis aumentando, assim, o rendimento em carvão.

Desta forma, torna-se interessante a análise da composição química da madeira em estudos que envolvem a relação matéria prima e qualidade do carvão vegetal.

A densidade básica da madeira é outra propriedade de grande importância na produção de carvão vegetal por ser um excelente índice de qualidade, já que tem alta correlação com a densidade aparente do carvão

(BRITO; BARRICHELO, 1980; TRUGILHO; SILVA, 2001; MOUTINHO, 2013), tornando o seu estudo parte essencial de qualquer análise energética.

O diâmetro das peças, apesar de não ser inerente à madeira e, sim, uma variável mais operacional, está a ela relacionado e tem grande influência sobre a qualidade do carvão, por causa do elevado gradiente de densidade e umidade no sentido medula-câmbio, sendo indicado o uso de árvores de menor diâmetro (10 cm > diâmetro < 20 cm), já que a quantidade de finos aumenta proporcionalmente a classe de diâmetro (COUTINHO; FERRAZ, 1988; ANDRADE; CARVALHO, 1998). Em geral, diâmetros menores que 10 cm dificultam o arranjo das peças, dentro do forno, acarretando em maiores custos e desperdício de tempo, já diâmetros maiores que 20 cm, além de dificultar o manuseio da peça, aumentam a geração de finos (VALENTE, 1986, citado por STURION; PEREIRA; CHEMIN, 1988). Tendo em vista a importância desta variável no processo industrial e, ainda, a escassez de estudos recentes sobre o tema, é interessante realizar uma avaliação de correlação entre o diâmetro e comprimento das toras com os outros parâmetros da pirólise da madeira, objetivando-se encontrar um diâmetro médio ideal, o que pode, ainda, auxiliar no manejo e na rotação das florestas energéticas, podendo diminuir o tempo de colheita da madeira, desde que não afete a qualidade e produtividade do carvão.

2.3.2 Parâmetros de pirólise

O comportamento da madeira frente a diferentes condições de pirólise é fundamental para permitir a fixação prévia de condições ótimas para obter produtos com determinadas características (PENEDO, 1982), visto que mesmo madeiras de alta qualidade podem apresentar carvão de baixa qualidade em razão do processo de pirólise inadequado.

O processo de pirólise se dá, por meio de reações químicas, principalmente, em função de dois fatores: temperatura e tempo (RAAD, 2004). Com base nisto, as variáveis: temperatura final e taxa de aquecimento devem ser levados em conta no estudo do carvão vegetal, uma vez que atuam tanto no rendimento quanto nas propriedades do mesmo, conforme pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 Influência da temperatura na composição elementar da fração sólida da pirólise de *Eucalyptus*

Temperatura (°C)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Cinzas (%)	Rendimento (%)	PCS (kcal.kg ⁻¹)
100	44,63	5,81	0,22	48,84	0,50	-	4165,23
230	50,32	5,82	0,56	42,40	0,90	87,50	4666,33
250	53,87	5,47	0,17	39,89	0,60	81,50	4924,20
300	61,96	4,17	0,70	32,17	1,00	67,00	5456,90
450	86,41	2,99	0,61	9,19	0,80	27,00	7425,00

Fonte: Adaptado de Luengo, Felfli e Bezzon (2008).

O aumento da temperatura final tem correlação positiva com o poder calorífico, teor de carbono fixo, densidade aparente (OLIVEIRA et al., 2010) e, possivelmente, como o teor de cinzas do carvão vegetal, o que, também, é corroborado por Kumar, Gupta e Sharma (1992) e Trugilho e Silva (2001). O rendimento gravimétrico em carvão, porém, diminui com o aumento da temperatura final de pirólise, obviamente em virtude da redução do teor de materiais voláteis (KUMAR; GUPTA; SHARMA, 1992), embora, segundo Antal Júnior e Grønli (2003); Raad (2004) e Trugilho e Silva (2001), haja uma tendência de estabilização nas temperaturas mais elevadas, em função de um comportamento assintótico destas variáveis, ou seja, se aproximam com base em

determinado ponto e permanecem constantes, possivelmente, por causa da emissão de H₂ do carvão, cabendo, ainda, estudos mais completos sobre o tema.

Para Pinheiro, Figueiredo e Seye (2005), a temperatura ótima do processo de pirólise encontra-se na faixa de 300°C a 450°C, tanto para o aspecto qualitativo (teor de carbono fixo) quanto de rendimento em carvão. Entretanto, segundo Andrade e Della Lucia (1995) e Trugilho e Silva (2001), entre 300°C e 500°C ocorre elevada perda de massa em virtude da expulsão dos materiais voláteis, sem ocorrer significativa diminuição das dimensões do carvão. Já, a partir de 500°C ou 600°C, o efeito da contração nas dimensões do carvão é maior do que a perda de massa, aumentando a densidade aparente do carvão, possivelmente, por causa de rearranjos estruturais. Isto é interessante, pois com o aumento da densidade e da temperatura espera-se que seja produzido um carvão de menor higroscopicidade. Este resultado é de grande importância para produção de carvão vegetal, uma vez que o mesmo tem alta capacidade de absorção e um carvão recém-produzido chega a absorver de 4% a 16% de seu peso em água, o que irá afetar sua eficiência energética; desta forma, quanto menor a higroscopicidade melhor seria a qualidade do carvão, cabendo estudos mais atualizados sobre o tema (ANDRADE; DELLA LUCIA, 1995).

Neste sentido, a taxa de aquecimento, ou seja, a elevação da temperatura por unidade de tempo tem influência direta proporcionando menos tempo para a ocorrência de reações secundárias (p.ex. craqueamento, condensação e polimerização) e deposição de carbono na mesma, favorecendo a transformação de frações voláteis, que são eliminadas rapidamente na forma de gases por meio dos poros da amostra de madeira. Com taxa de aquecimento menor, as reações primárias são favorecidas, resultando em maior formação de frações sólidas (KUMAR; GUPTA; SHARMA, 1992; ANTAL JÚNIOR et al., 2000; LUENGO; FELFLI; BEZZON, 2008).

Segundo Pinheiro, Figueiredo e Seye (2005), quanto maior a taxa de aquecimento, menor será o rendimento em carvão vegetal, teores de materiais voláteis e valores de densidade aparente. Ainda, de acordo com estes mesmos autores, sob altas taxas de aquecimento, a amostra continua a se decompor, mesmo após o forno ter atingido à temperatura programada, em razão da existência de uma diferença de temperaturas entre o forno e o interior da amostra, que é função da taxa de aquecimento e dos mecanismos de transferência de calor e massa no interior da mesma.

2.3.3 Qualidade do carvão vegetal

O estudo da relação matéria prima versus o sistema de pirólise tem grande importância, em virtude da função termorreductora do carvão vegetal em altos-fornos, exercendo significativa influência na qualidade do ferro-gusa ou aço verde (ANDRADE; CARVALHO, 1998). O estudo da qualidade do carvão vegetal é feito em função das características físico-químicas e mecânicas do mesmo (TITILADUNAYO; MCDONALD; FAPETU, 2012).

Desta forma, na escolha de materiais redutores devem ser levadas em consideração as propriedades de composição elementar, carbono fixo, materiais voláteis, cinzas, poder calorífico, reatividade, densidade aparente, entre outras (KUMAR; GUPTA; SHARMA, 1992).

Entre as características físicas, o carvão vegetal para siderurgia deve ter densidade aparente mais alta possível ($>0,300 \text{ g.cm}^{-3}$), além de ter resistência mecânica adequada para diminuição da friabilidade natural do carvão vegetal e maior capacidade de suporte a carga de minério (BRITO, 1993; PINHEIRO; SAMPAIO; REZENDE, 2008).

Quanto às características químicas, priorizam-se pelo uso de carvões com baixo teor de cinzas (<1%), matérias voláteis (<25%); e alto poder calorífico (>7500 kcal.kg⁻¹) e alto teor de carbono fixo (>75%).

O teor de carbono fixo, que é o carbono responsável pela formação da massa amorfa e que fica retido após a saída dos materiais voláteis (BRITO; SILVA, 1989), tem alta correlação negativa com o teor de materiais voláteis, aumentando à medida que estes diminuem, o que ocorre sob altas temperaturas finais de pirólise e, ainda, alta correlação positiva com o poder calorífico superior (PCS), resultando no principal fator que determina o PCS do carvão vegetal (TRUGILHO; SILVA, 2001; PINHEIRO; SAMPAIO; REZENDE, 2006).

Já, os materiais voláteis são compostos residuais do carvão e contribuem na geração de fissuras internas, em consequência de sua expansão gasosa com o aumento da temperatura, provocando modificações estruturais no carvão. Entretanto, alguns autores citam o contrário, dizendo que os materiais voláteis participariam das reações dentro do alto forno e estariam associados à obtenção de maiores rendimentos na pirólise estando, portanto, este assunto, ainda, não solucionado (BRITO, 1993).

As cinzas são indesejáveis, pois, além de diminuir o poder calorífico, são incorporadas às ligas metálicas tornando-as quebradiças, em decorrência do fenômeno de segregação (ANDRADE; CARVALHO, 1998; TRUGILHO; SILVA, 2001).

2.4 Rendimento gravimétrico sólido e transferência térmica da pirólise

A conversão da madeira por pirólise, em laboratório, produz compostos em diferentes porcentagens. Do ponto de vista estequiométrico, o rendimento máximo da madeira em carvão deve ser em torno de 40%, com controle eficiente

dos parâmetros de pirólise (ANTAL JÚNIOR; VÁRHEGYI, 1995). Na Tabela 3 é possível verificar os rendimentos médios para a pirólise da madeira.

Tabela 3 Rendimentos gravimétricos médios da pirólise da madeira

Composto formado	% B.S.*
Carvão (80% CF)	33,0
Ácido pirolenhoso	35,5
(Ácido acético)	(5,0)
(Metanol)	(2,0)
(Alcatrão solúvel)	(5,0)
(Água e outros)	(23,5)
Alcatrão insolúvel	(6,5)
Gases não condensáveis (GNC)	(25,0)
Total	100,0

(*) % em relação à massa seca
Fonte: Martins (1980)

Como dito anteriormente, o rendimento gravimétrico sólido (carvão vegetal) é afetado pelas condições de pirólise, em especial pela taxa de aquecimento, de forma indiretamente proporcional. A temperatura final, também, é citada na literatura (KUMAR; GUPTA; SHARMA, 1992; TRUGILHO; SILVA, 2001; ANTAL JÚNIOR; GRONLI, 2003; RAAD, 2004) como fator determinante nesse processo, entretanto observa-se que essa relação é inversamente proporcional até certo ponto, sendo, por isso, interessante determinar até que temperatura a redução no rendimento é aceitável, já que esta diminuição está relacionada ao aumento na qualidade do carvão, a citar: teor de carbono fixo e poder calorífico. O rendimento gravimétrico sólido de determinada condição de pirólise é feito, por meio do cálculo de diferença de

massas, permitindo, assim, determinar qual a quantidade de determinado produto é gerada, com base tanto das variáveis da madeira quanto da pirólise.

Os fenômenos envolvidos na cinética da pirólise da biomassa podem ser estudados pela análise termogravimétrica (ATG ou TG) que determina a perda de massa, em porcentagem, de uma amostra e seu comportamento quando se aumenta a temperatura a taxa constante. Este método é realizado em termobalança e baseia-se na medição contínua da massa de uma amostra durante o processo de degradação térmica (PINHEIRO; FIGUEIREDO; SEYE, 2005). Assim é possível analisar o comportamento do material, durante a sua decomposição térmica, fornecendo informações importantes, como as faixas de temperatura em que é iniciada a degradação e aonde a decomposição é mais acentuada (SANTOS, 2010).

Barcellos et al. (2004), ao avaliarem a eficiência de uma fornalha celular, encontraram que 53% da energia total disponível na madeira ficou armazenada na forma de carvão vegetal, enquanto o restante foi perdido para a atmosfera, entretanto no estudo não foi avaliada a composição dos gases liberados durante a pirólise, bem como a do alcatrão, cabendo estudos que permitam analisar o potencial energético destes coprodutos, inclusive, em diferentes condições controladas de pirólise. Desta forma, devem-se propor estudos que visem a esta quantificação e ao aproveitamento tanto da energia quanto dos produtos gerados na pirólise.

Pelo exposto, percebe-se que, apesar da série de estudos já divulgados sobre o tema, o processo de conversão térmica, ainda, precisa ser melhor compreendido e melhorado. Torna-se importante o desenvolvimento de novas ferramentas que permitam obter resultados mais detalhados sobre o tema, visando ao aumento do rendimento e à melhoria da qualidade do produto final, assim como uma melhor caracterização dos compostos formados.

3 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia para execução do trabalho obedeceu à sequência que está apresentada na Figura 1.

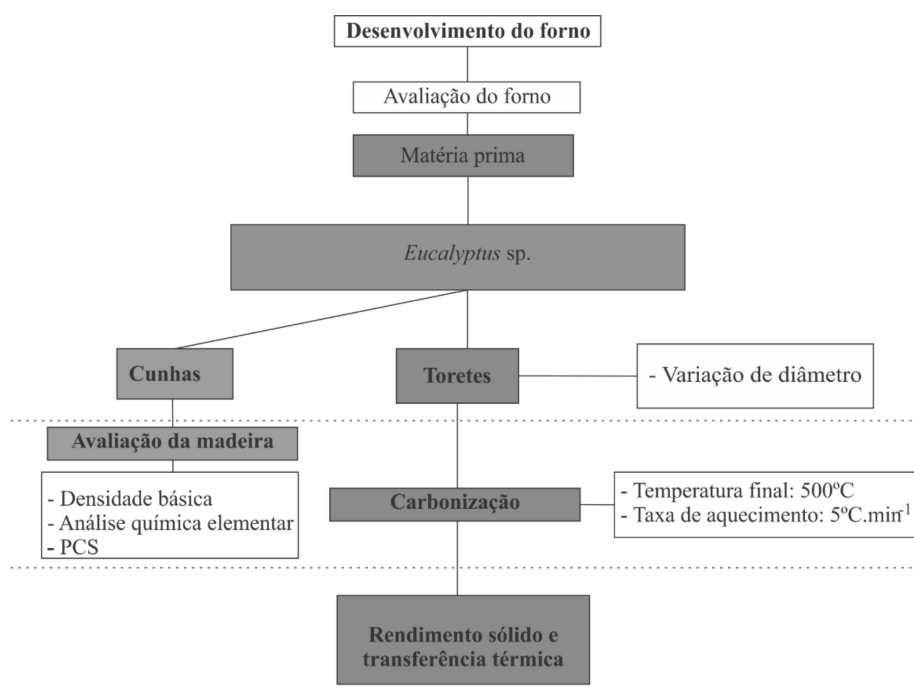


Figura 1 Organograma com o esquema da metodologia utilizada

O desenvolvimento do equipamento de pirólise foi realizado pelo Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa Agrônômica para o Desenvolvimento - CIRAD-Fr, e instalado no Laboratório de Energia da Biomassa do Departamento de Ciências Florestais (DCF) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, MG.

3.1 Sistema de pirólise

O equipamento simula condições de indústria e produção, além de permitir a pesquisa e o desenvolvimento de ensaios com uso de diferentes parâmetros para avaliar a influência de cada um sobre as características do carvão e do processo de pirólise. Entre os parâmetros de pirólise, o equipamento pode permitir as seguintes variações:

- a) Temperatura variando de ambiente a 1000°C;
- b) Taxa de aquecimento de até 40°C.min⁻¹;
- c) Atmosfera controlada com diferentes gases (N₂, CO₂, CO, O₂, H₂);
- d) Fluxos gasosos de 0 a 100 NL.min⁻¹;
- e) Pressão no reator de 0,1MPa até 1Mpa;
- f) Taxa de resfriamento por convecção natural estimado entre 0,07°C.min⁻¹ a 1°C.min⁻¹;
- g) Corpos de prova com dimensões até 30 cm de comprimento e diâmetro até 25cm.

O equipamento foi projetado para pirólise vertical de toretes, podendo suportar até 10 quilogramas de matéria-prima a ser carbonizada.

O protótipo consiste das seguintes partes: painel de controle dos parâmetros da pirólise, software controlador *Macro ATG*, forno e reator de pirólise, célula de carga de tração, gerador de gás misto, fluxômetros, condensador de líquido pirolenhoso da pirólise, controlador de pressão e cromatógrafo gasoso (Figura 2).

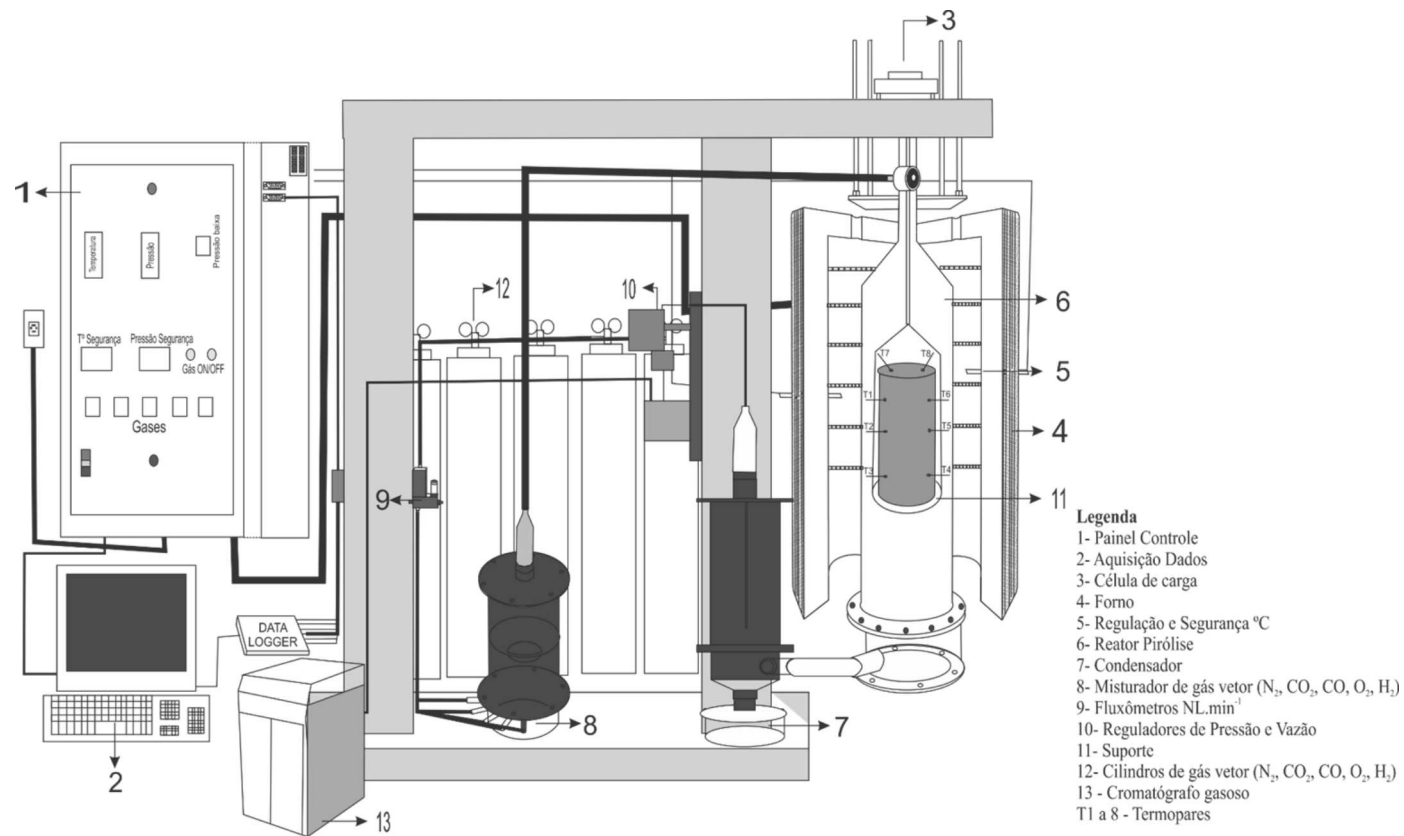


Figura 2 Layout do projeto do equipamento piloto de pirólise

O torete de madeira (amostra) é preparado com a colocação de até 10 sensores termopares (tipo K (cromel/alumel, em haste inox) e diâmetro menor que 1 mm) que são introduzidos na madeira em diferentes posições, com o objetivo de medir o perfil de temperatura e captar a variação da transferência de calor dentro da amostra e traçar o perfil térmico do processo de pirólise, aliada à célula de carga que mensura a perda de massa da amostra, de dimensão (diâmetro) de uso industrial, realizando uma macro ATG. Os termopares estão conectados a um sistema de aquisição de dados (atuadores), acoplado a um computador para conversão dos sinais elétricos padronizados em temperaturas. Estes dados são processados e controlados em software específico (controlador) desenvolvido pelo CIRAD.

O torete de madeira é colocado em de um suporte de chapa metálica vazada (Figura 2, Nº 11) e ficará suspenso no interior do reator, por meio de sustentação por cabo de inox 316 L (Figura 2, Nº 6), tracionando a célula de carga.

O reator de pirólise e maço inoxidável AISI 316 L foi projetado com uma abertura interna para armazenamento do cadinho, conforme o esquema da Figura 3.

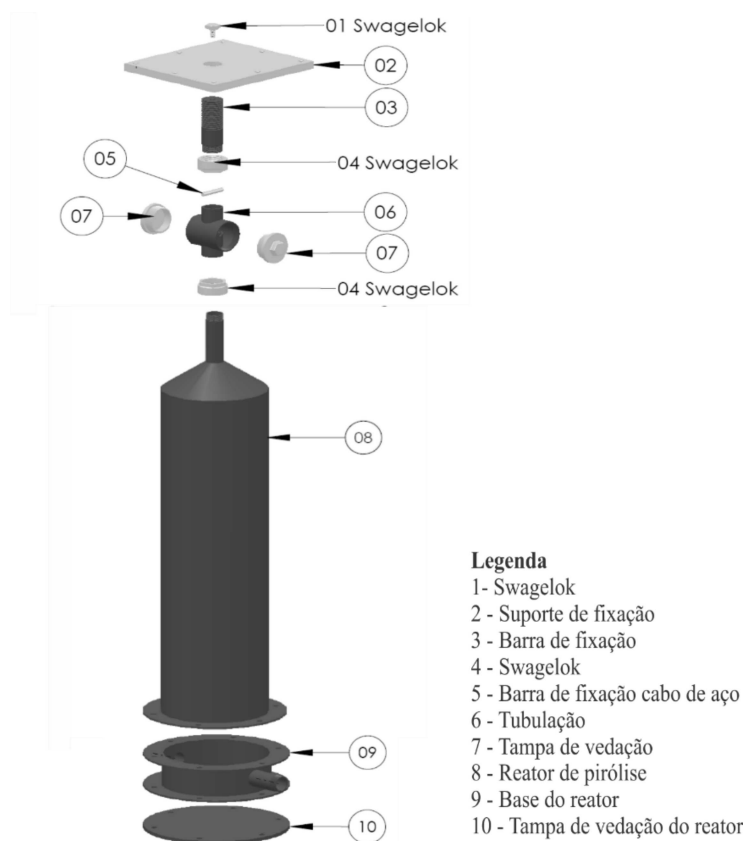


Figura 3 Projeto do reator de pirólise

O equipamento possui um misturador de gases vetores (Figura 2, N° 8), que permite simular a pirólise sob diferentes atmosferas gasosas em um meio ambiente específico. Isso constitui outro aspecto inovador deste equipamento. Desta forma, os gases provenientes dos cilindros (Figura 2, N° 12) têm o controle de vazão feito por fluxômetros (Figura 2, N° 9) e, em seguida, sendo direcionados ao interior do forno. Detalhes do misturador de gases encontram-se na Figura 4.

De maneira semelhante, o líquido pirolenhoso gerado é pesado e a composição e fluxo de gases, por fim, são medidos via cromatógrafo. A

evolução do rendimento em massa é, assim, determinada e correlacionada com a evolução dos perfis térmicos medidos nas amostras por meio dos sensores. Desta forma, é possível realizar uma análise termogravimétrica em escala macro laboratorial, para estudar os fenômenos da pirólise em corpos de prova de maiores dimensões e torete representativo das condições industriais.

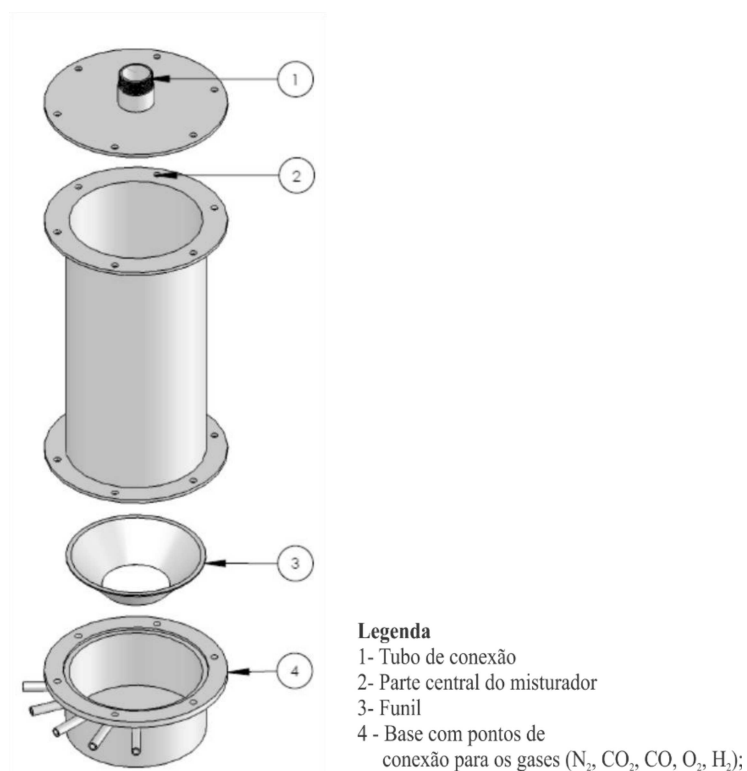


Figura 4 Projeto do misturador de gases

Durante o processo de decomposição térmica da madeira, os voláteis produzidos são coletados em um condensador de líquido pirolenhoso (Figura 2, N° 7), equipado com um filtro eletrostático “*Sefelec*” que permite a recuperação eficiente de todos os compostos condensáveis, evitando a presença de aerossóis

que são de difícil quantificação, gerando um gás limpo. Detalhes do condensador encontram-se na Figura 5.

A produção de gás gerado na pirólise da madeira é quantificada por meio de um medidor de fluxo. Uma pequena quantidade do gás limpo é utilizada para a análise por cromatografia gasosa a cada minuto, enquanto o restante é eliminado em queimador adequado.

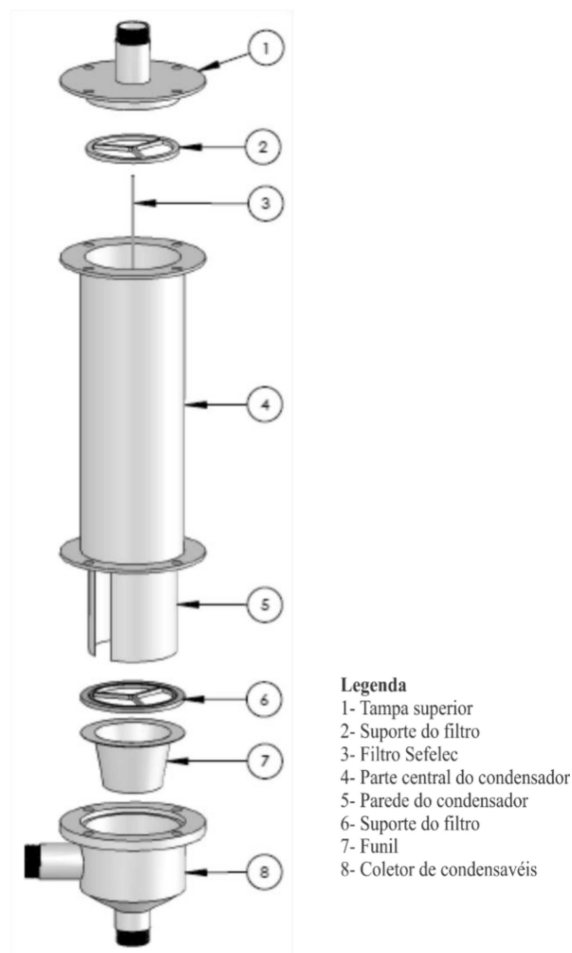


Figura 5 Projeto do condensador de líquido pirolenhoso com filtro eletroestático

Na Figura 6 é possível observar um layout ilustrativo do funcionamento do equipamento.

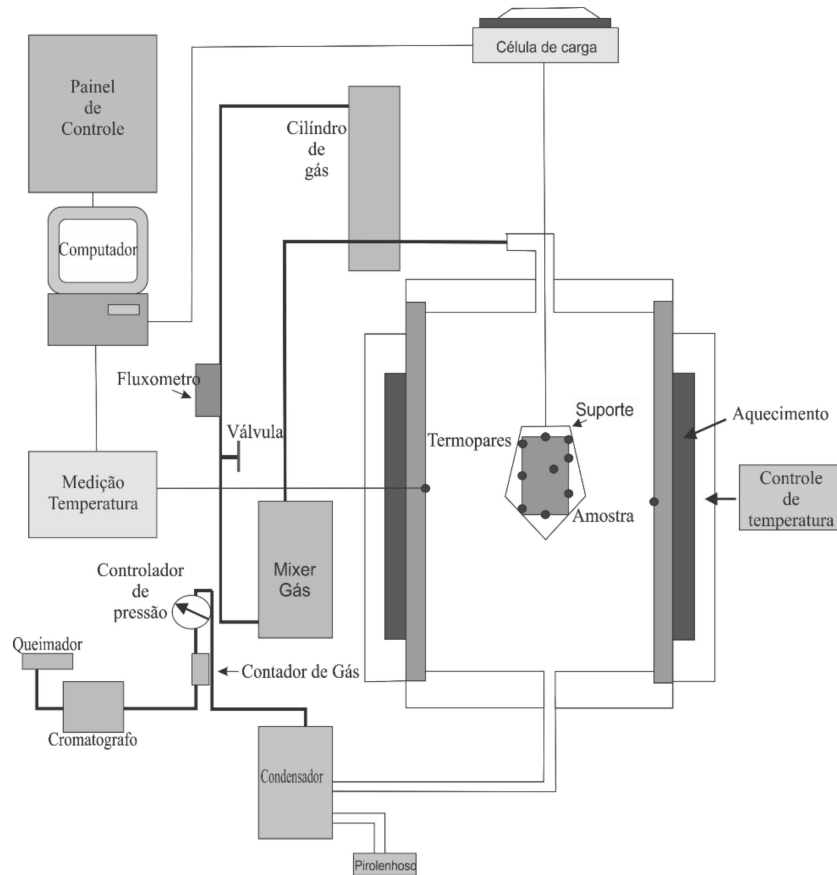


Figura 6 Esquema ilustrativo detalhado do equipamento

3.2 Desenvolvimento e funcionamento do equipamento

Para a sustentação do forno foram construídos pilares e vigas de sustentação, com concreto armado. Na Figura 7 é possível observar o equipamento piloto de pirólise na sua fase final.

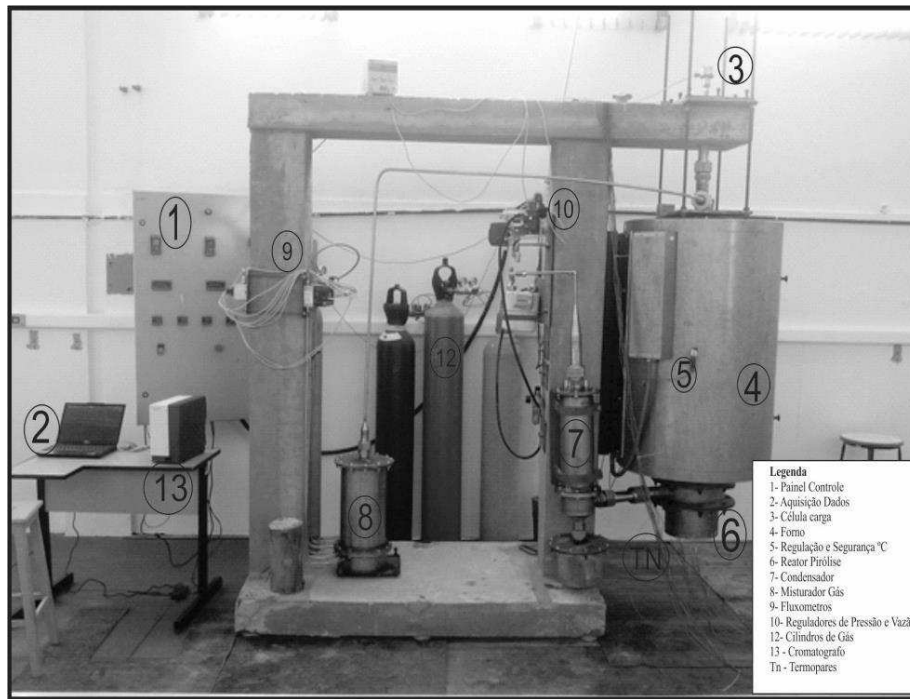


Figura 7 Equipamento piloto de pirólise desenvolvido pelo CIRAD-Fr

O painel de controle foi construído com chapa metálica. Na parte frontal foram fixados 10 (dez) dispositivos de controle (PID's), responsáveis por ajustes da temperatura e da taxa de aquecimento no interior do forno, com diferentes rampas e patamares; regulação da pressão alta e baixa e fluxo gasoso de cinco diferentes gases (Figura 8, Letra a).

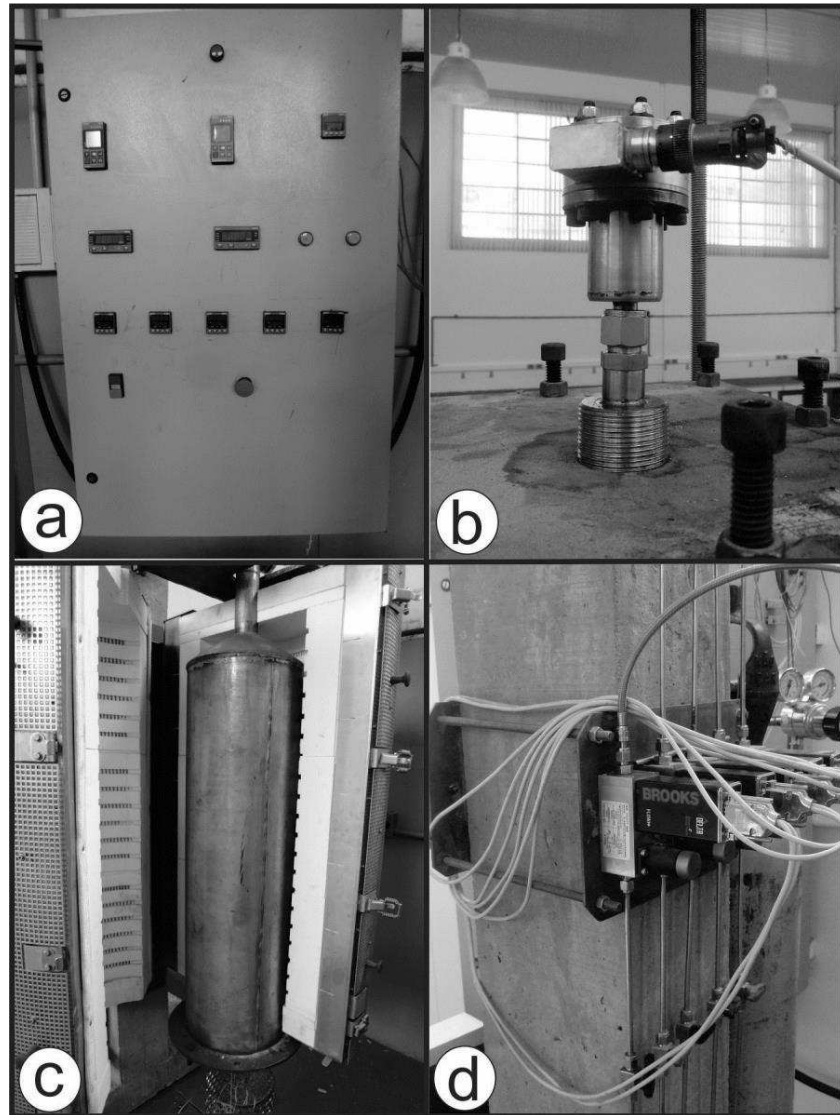


Figura 8 a) Painel de controle b) célula de carga c) Forno e reator d) Fluxômetros

Para determinação da massa de forma contínua, de acordo com o tempo de pirólise, foi instalada uma célula de carga de tração/compressão com capacidade de 10 quilogramas de suporte, conectada por uma porta serial ao

controlador. Foi construído um suporte para esta célula, permitindo sua instalação na parte superior do equipamento, além de evitar o aquecimento exagerado da célula, o que poderia causar alterações na leitura dos dados ou danificar a mesma (Figura 8, Letra b).

O forno de pirólise, fabricado pela AET Technologies, é constituído de uma cápsula de cerâmica revestida internamente com placas de metal responsáveis pela resistência e aquecimento do interior do forno e, externamente, por uma placa metálica de proteção, evitando possíveis acidentes em razão do superaquecimento do forno. O forno tem uma abertura do tipo “duas folhas” com quatro travas de segurança. Dois sensores laterais fazem a medição da temperatura no seu interior (Figura 8, Letra c).

Foram instalados fluxômetros atuadores do fluxo gasoso que é disponibilizado ao forno, fixados à coluna por chapa e conectados e alimentados via leitores de comunicação RS-485 acoplados ao painel de controle (Figura 8, Letra d).

O misturador de gases foi construído em inox 316L, e conectado aos fluxômetros, por meio de tubos condutores de inox 316 L e válvulas de segurança. O gás vetor gerado simulando ambiente controlado redutivo (N_2) ou oxidante (O_2 , CO_2 , CO , H_2) é direcionado ao forno por meio de tubulação de inox 316L (Figura 9, Letra a).

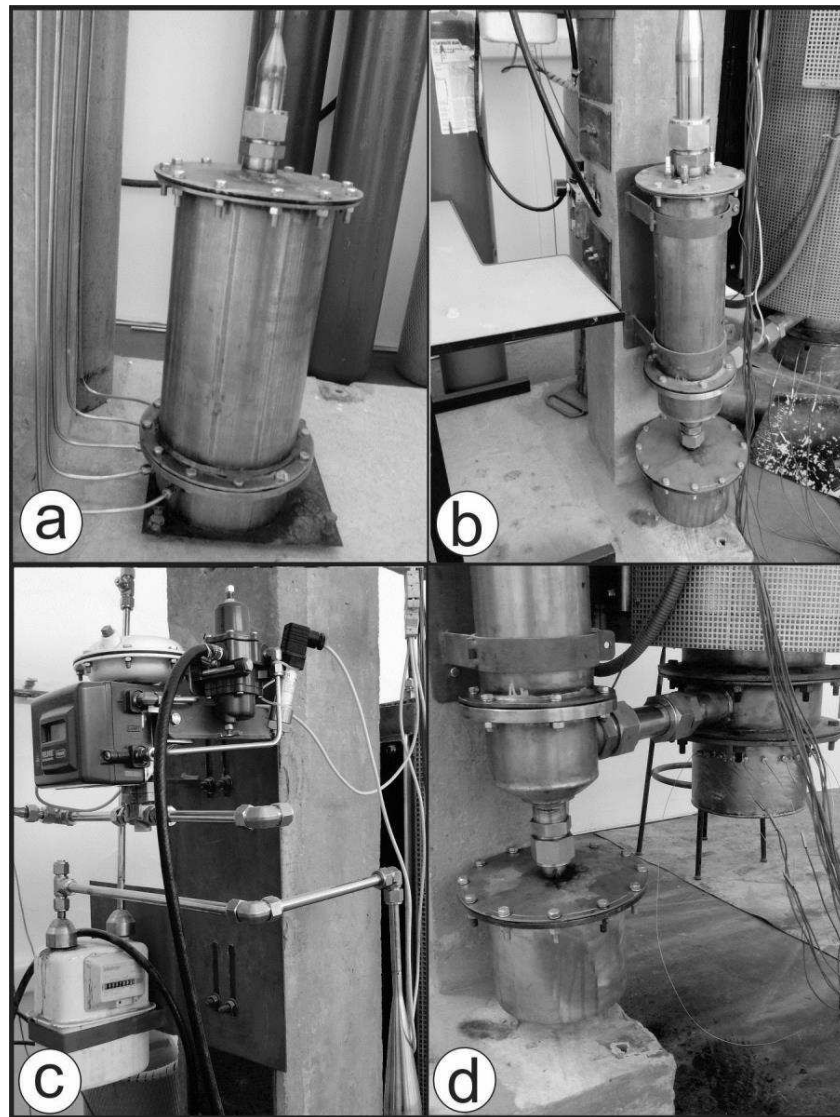


Figura 9 a) Misturador de gás b) Condensador c) Controlador de pressão e medidor fluxo gasoso d) Coletores de alcatrão com termopares

O condensador de líquido pirolenhoso (Figura 9, Letra b e d), também, foi construído em aço inox 316L. A princípio o equipamento teria um filtro eletrostático “*Sefelec*” para a recuperação eficiente de todos os compostos

condensáveis, gerando um gás limpo, entretanto, o sistema para a geração da corrente elétrica, ainda, apresentou dificuldades na operacionalização. Desta forma, o condensador, ainda, necessita de ajustes.

Na saída do gás proveniente do condensador, foi instalado um dispositivo de controle de alta pressão, permitindo, assim, controlar a pressão no interior do forno. Além disso, foi instalado um medidor de volume gasoso, permitindo a quantificação do volume de gases gerado (Figura 9, Letra c). É possível observar, ainda, os coletores de alcatrão, tanto no condensador, quanto na base do reator.

No coletor fixado na base do reator, estão instalados os 10 termopares para acompanhamento da temperatura no interior do forno, fixados ao torete dentro do cadinho em suspensão no reator (Figura 10, Letra a e b).

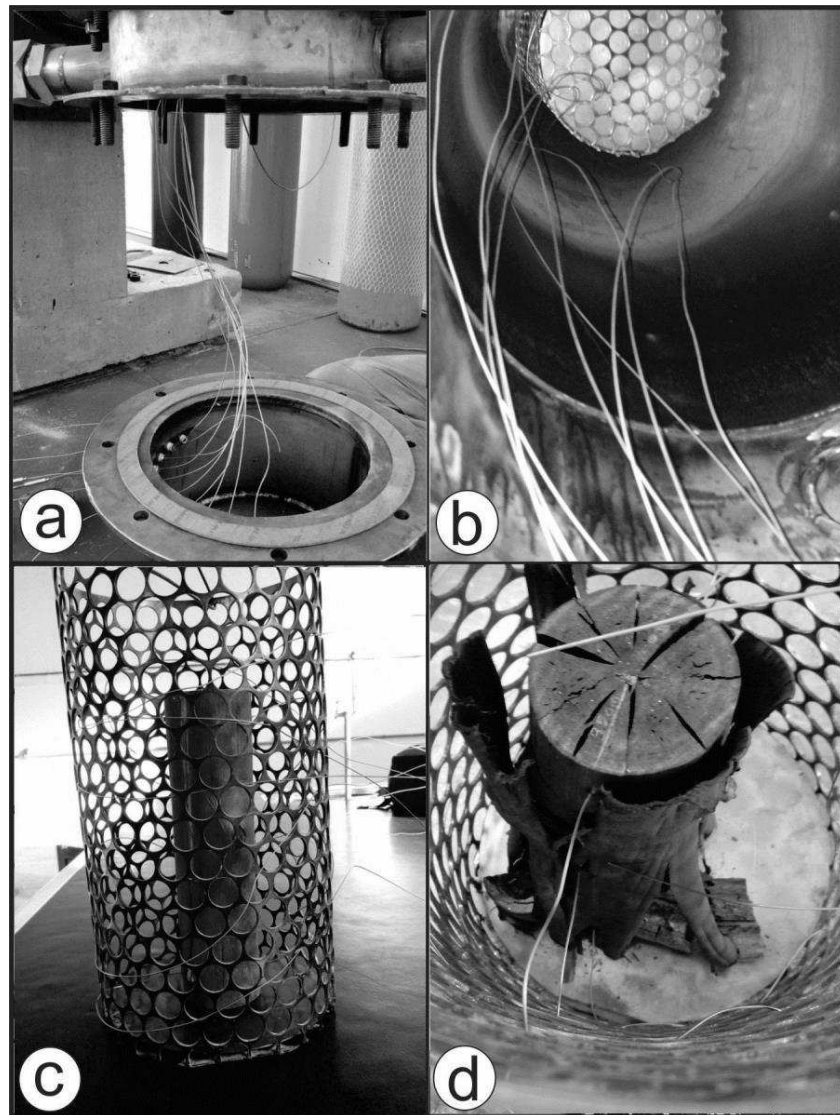


Figura 10 a) Termopares conectados ao reator b) Termopares conectados ao cadinho suspenso dentro do reator c) Madeira com termopares conectados d) Carvão com termopares conectados

A fixação dos sensores termopares na madeira foi feita em diferentes posições (Figura 10, Letra c e d), com o objetivo de captar a variação da transferência de calor dentro da amostra e traçar o perfil térmico do processo de pirólise, aliada à célula de carga que auxilia na mensuração da curva de perda de massa da amostra, em escala industrial, feita pelo software Macro ATG. Os termopares estão conectados a um sistema de aquisição de dados (atuadores), acoplado a um computador para conversão dos sinais elétricos padronizados em temperaturas. Estes dados são processados e controlados em software específico (macro ATG).

O torete de madeira, então, é colocado dentro de um suporte (cadinho) de chapa metálica vazada e introduzido no interior do leito do reator, por meio de sustentação por cabo de inox 316 L, acoplado à célula de carga de tração, permitindo o acompanhamento da variação de massa da amostra ao longo da pirólise.

Finalizada a etapa de desenvolvimento e ajustes do equipamento, foram feitas experimentações a fim de testar o equipamento.

3.3 Testes preliminares no equipamento

Inicialmente foram feitos testes preliminares com o objetivo de encontrar possíveis gargalos e buscar soluções.

Os problemas e soluções encontradas foram:

- a) Acúmulo de líquido pirolenhoso na parte inferior do reator, o que poderia dificultar o procedimento de abertura do forno para inserção do cadinho com a madeira. Para resolver isto, foi feita a modificação para que a chapa de vedação do reator recebesse um coletor de líquido pirolenhoso.

- b) Acúmulo de líquido pirolenhoso no medidor de gás, inutilizando o mesmo. Neste caso, será construído um medidor de gás que possa ser desmontado, possibilitando, assim, sua limpeza e reutilização.
- c) Acúmulo de líquido pirolenhoso nas tubulações, dificultando a sua quantificação. Este problema será solucionado com a instalação do condensador por eletrofiltro.
- d) Vazamento de gás nas partes parafusadas do equipamento. A solução encontrada será construir um flange ou aumentar o número de parafusos para facilitar o ajuste das chapas, evitando, assim, possíveis vazamentos.
- e) Falha na aquisição de dados de alguns termopares. Esta falha foi corrigida por meio de teste individual de cada termopar, sendo a causa provável algum mau contato.

3.4 Matéria prima

O material utilizado neste trabalho para os testes do equipamento foi coletado em plantações de uma empresa siderúrgica, localizada no Estado de Minas Gerais. Foram abatidas 6 (seis) árvores de um clone de *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake, de 6 anos de idade, oriundo de plantio comercial, com espaçamento 3,00m x 2,80m, localizado no município de Santo Antônio do Amparo – MG. A região de coleta localiza-se nas coordenadas 76°92'363 S e 50°75'19 E, com altitude de 1000 metros e precipitação média anual de 1418 mm, nos últimos 10 anos. O solo do local é latossolo vermelho amarelo distrófico típico com textura argilosa. A qualidade do sitio é considerada variando de média para alta.

Das árvores selecionadas e abatidas, retiraram-se toretes de, aproximadamente, 30 cm que foram utilizados para pirólise, além de discos que

foram utilizados para a caracterização da madeira. Os toretes foram agrupados em duas classes de diâmetros, medidos no centro da peça, sendo: (C1) 8,0cm – 10 cm e (C2) 13cm – 16cm, conforme ilustra a Figura 11.

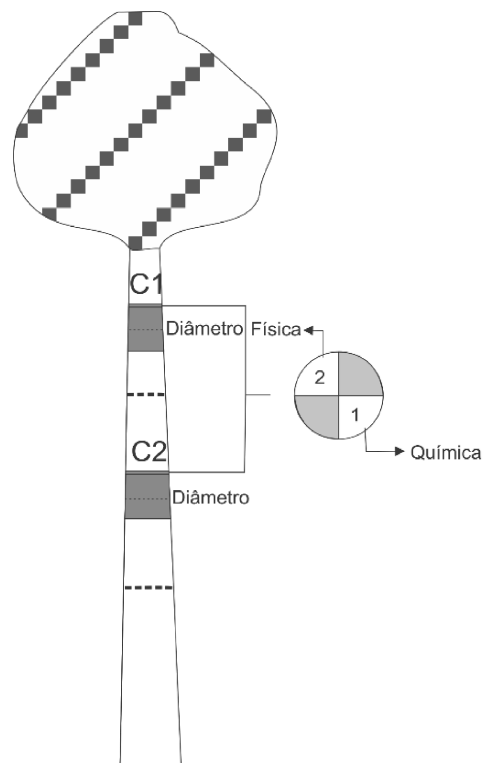


Figura 11 Amostragem das duas classes de diâmetro na mesma árvore

Todo material foi transportado para o Laboratório de Ciência e Tecnologia da Madeira da Universidade Federal de Lavras para as análises e teste de pirólise. Os discos foram seccionados em quatro cunhas, passando pela medula, sendo duas cunhas opostas utilizadas para determinação da densidade básica e as demais para análise química elementar e energética.

3.5 Avaliação da madeira

A densidade básica da madeira foi determinada, por meio do método de imersão em água, conforme a norma NBR 11941 da ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1983). Foram obtidas as densidades básicas médias para cada classe de diâmetro analisada.

A análise elementar foi realizada com 2,0 mg de serragem, previamente secas em estufa a 103 ± 2 °C por 24 horas, do material com granulometria entre 200 e 270 mesh, utilizando-se a fração retida na peneira de 270 mesh, com três repetições para cada amostra. Para esta etapa, foi utilizado um analisador universal da marca Elementar (modelo Vario Micro Cube) do Laboratório de Biomateriais da UFLA. Por meio desta análise, foi possível a quantificação dos teores de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre em relação à massa seca da madeira. As amostras foram acondicionadas em cápsulas de estanho e completamente incineradas a 1.200 °C. O analisador utiliza como gases de arraste e ignição o hélio e o oxigênio, respectivamente. O teor de oxigênio foi obtido por diferença, segundo a Equação 1.

$$O = 100 - C - H - N - S - A \quad (1)$$

Onde:

O oxigênio (%);

C carbono (%);

H hidrogênio (%);

N nitrogênio (%);

S enxofre (%);

A cinzas (%).

O poder calorífico superior (PCS) foi obtido com base no manual de instruções do calorímetro e adaptado, segundo a norma ABNT NBR 8633 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1983), em um calorímetro isotérmico, modelo IKA C-200. Foram utilizadas 2,0g de amostra de madeira seca, utilizando-se as frações das amostras retidas na peneira de 60 mesh, previamente secas em estufa a $103^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$, com duas repetições para cada amostra. De posse dos valores de PCS foram, também, calculados os valores de poder calorífico inferior (PCI) e poder calorífico útil (PCU). O poder calorífico inferior (PCI) e o poder calorífico útil (PCU) foram definidos, segundo Brito (1993) e atendendo às equações 2 e 3; o teor de umidade do material foi mantido a 0% para o cálculo do PCI e a 12% para o cálculo do PCU.

$$\text{PCI} = \text{PCS} - [600 \times (9 \times \text{H}\%)/100] \quad (2)$$

$$\text{PCU} = \text{PCI} - \{600 \times [\text{U}\%/(1-\text{U}\%)]\} \quad (3)$$

Onde:

PCI - poder calorífico inferior (kcal.kg^{-1});

PCS - poder calorífico superior (kcal.kg^{-1});

H - teor de hidrogênio (%);

PCU - poder calorífico útil (Kcal.kg^{-1});

U% - porcentagem de umidade, em base úmida;

600 - Calor de condensação da água a 0°C (zero graus Celsius);

9 - Representa a quantidade de água (em quilogramas) que se formam ao oxidar um quilo de hidrogênio

3.6 Condições de Pirólise

Para testar o equipamento de pirólise foram utilizados toretes de madeira (amostras), pertencentes a duas classes de diâmetro (8,0cm – 10 cm e 13 cm–16cm), retirados conforme ilustra a Figura 11.

Foi utilizada a temperatura final de 500°C, até a pirólise efetiva de todo o torete, avaliando-se o perfil de transferência térmica em diversas posições ao longo da amostra, correlacionando com o aumento da temperatura no interior do forno. A pirólise encerrou-se quando as temperaturas dos termopares mais no centro da peça chegaram próximas à temperatura do forno. A temperatura inicial foi a ambiente, e uma taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹, permitindo testar o desempenho do forno em condições médias.

Na pirólise foi utilizado como gás vetor o N₂, com fluxo de 10 NL.min⁻¹.

A cada torete de madeira foram conectados 10 termopares e 3 foram inseridos a ½ do raio, 3 inseridos até a posição central (raio) e 4 tangenciando a face da madeira. Na classe diamétrica 2, foi inserido um termopar dentro de uma fenda na madeira, conforme ilustra a Figura 12.

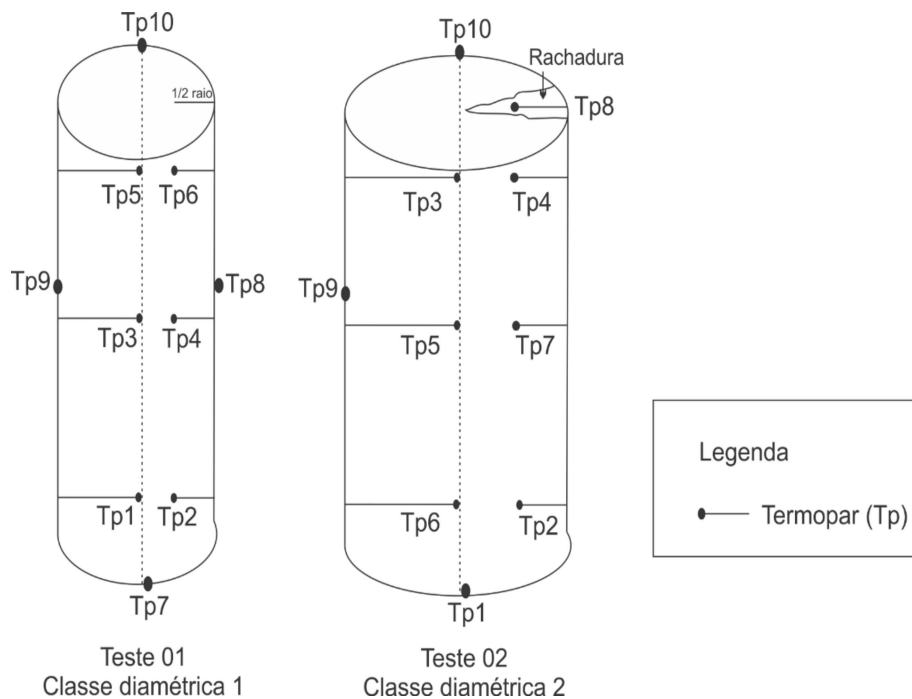


Figura 12 Torete de madeira com inserção de termopares

3.7 Análise termogravimétrica e Rendimento gravimétrico sólido

A curva termogravimétrica (TG) foi obtida para avaliar a perda de massa em função do tempo e da temperatura.

Com base nas curvas TG, procederam-se aos cálculos de perda de massa nos seguintes intervalos de temperatura: temperatura 250-120°C, 120-470°C, 470- até o fim da pirólise. Calculou-se, também, a massa residual na temperatura após o resfriamento do forno, considerando a massa absolutamente seca, na temperatura de 100°C.

Para a quantificação do rendimento sólido da pirólise e mensuração da curva de perda de massa das duas classes diamétricas avaliadas, foi utilizada uma célula de carga que registrava os sinais elétricos em milivolts (mV).

A avaliação da velocidade ou taxa de aquecimento da madeira foi feita com base nos termopares localizados no centro e no meio da peça. O cálculo foi efetuado com base na razão entre o tempo necessário para o termopar atinja a temperatura final de carbonização (500°C) e o posicionamento do termopar para os toretes de classe 1 e classe 2, conforme Figura 13.

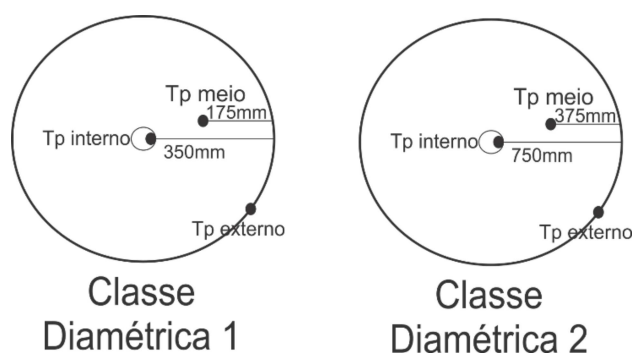


Figura 13 Posicionamento dos termopares para avaliação da taxa de aquecimento da madeira

O cálculo do rendimento gravimétrico foi feito, por meio da conversão dos sinais elétricos, obtidos pela célula de carga em massa, por meio de valores de referência para conversão, contidos no manual da mesma, conforme Equação 4.

$$\text{RGS} = \left(\frac{\text{MTC}}{\text{MTM}} \right) \times 100 \quad (4)$$

Onde:

RGS: Rendimento gravimétrico sólido (%)

MTC: Massa do torete de carvão

MTM: Massa do torete de madeira

Os valores da massa residual foram obtidos com base no somatório dos valores das perdas de massa observados em cada intervalo, decrescido de 100.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da madeira

A densidade básica média da madeira obtida para o *E.urophylla* foi de 0,483 g.cm⁻³. Os valores de densidade básica do híbrido estudado variaram de 0,464 g.cm⁻³ a 0,509 g.cm⁻³. Segundo a classificação de Melo, Coradin e Mendes (1990), estes valores podem ser considerados como de baixa densidade. Deve-se ressaltar, entretanto, que Vital, Jesus e Valente (1987) citam que há um aumento sistemático destes valores com o aumento da idade dos indivíduos, em razão ao aumento da espessura da parede celular. Quanto à variação da densidade básica por classe de diâmetro, não foram observadas grandes diferenças, evidenciando a homogeneidade desta característica para o clone, conforme a Tabela 4.

Tabela 4 Densidade básica da madeira e estatísticas descritivas das árvores de *E. urophylla*

Espécie	Árvore (n°)	Densidade básica (DB) média da madeira (g.cm ⁻³)	DB na Classe Diamétrica 1 (g.cm ⁻³)	DB na Classe Diamétrica 2 (g.cm ⁻³)
<i>E. urophylla</i>	1	0,491	0,485	0,496
	2	0,495	0,509	0,481
	3	0,485	0,488	0,482
	4	0,472	0,481	0,464
	5	0,478	0,474	0,482
	6	0,477	0,475	0,480
Média		0,483	0,485	0,481
Desvio Padrão		0,01	0,01	0,01
Coeficiente de variação (%)		2,0	3,0	2,0

Os valores observados encontram-se na faixa descrita em outros trabalhos da literatura para o gênero *Eucalyptus*, plantados com a finalidade de produção de carvão vegetal (MOUTINHO, 2013; OLIVEIRA et al., 2012a; OLIVEIRA et al., 2010; RIBEIRO; ZANI, 1993; MELO; CORADIN; MENDES, 1990).

Amaral (2012), ao trabalhar com classes diamétricas semelhantes, encontrou valores de densidade básica de 0, 481 g.cm⁻³ para clones de *E. urophylla* de 9 anos de idade. Oliveira, Hellmeister e Tomazello Filho (2005) encontraram variação significativa da densidade básica entre árvores de uma mesma espécie, ao trabalhar com diferentes espécies de eucalipto, incluindo *E. urophylla*, com idades aproximada de 16 anos. Resultado, também, encontrado por Ferreira, Freitas e Ferreira (1979) e, segundo estes autores, a variabilidade entre arvores é mais importante que a variações entre populações, indicando a importância de se analisar este tipo de variação.

Oliveira, Hellmeister e Tomazello Filho (2005) verificaram variação da densidade básica entre as toras do meio e do topo de *E. urophylla*, assim como redução da densidade no sentido base-topo. Contudo, a literatura (SHIMOYAMA; BARRICHELLO, 1991; PANSHIN; ZEEUW, 1980) apresenta resultados ainda não conclusivos sobre este tipo de variação, relatando diferentes padrões para a variação no sentido base-topo da densidade básica, conforme demonstram os resultados encontrados por Moutinho (2013) que encontrou três padrões de variação para densidade básica ao trabalhar com clones de *Eucalyptus*.

Quando o objetivo do plantio florestal visa ao aproveitamento energético, o estudo da variável densidade básica torna-se importante, em virtude da alta correlação existente entre esta e a densidade relativa aparente do carvão vegetal, visto que madeiras de maior densidade, em geral, são mais adequadas ao uso energético (BRITO; BARRICHELLO, 1980). A variação

existente, também, no fuste, pode acarretar em rendimentos em carvão diferentes, sendo, portanto, preferíveis materiais mais homogêneos.

Os valores médios e coeficiente de variação, para as duas classes diamétricas, da composição elementar e energética do híbrido *E. urophylla* podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5 Valores médios da análise elementar e poder calorífico da madeira de *E. urophylla*, para as duas classes diamétricas

Classe	C (%)	H (%)	C/H (%)	O (%)	N (%)	C/N (%)	PCS*	PCI*	PCU*
1	46,86	6,07	7,79	45,10	1,61	29,10	4377,0	4037,6	3899,3
2	47,45	6,06	7,83	44,77	1,44	33,07	4448,0	4126,8	4052,2
Média	46,79	5,97	7,83	39,25	1,56	30,11	4450,9	4128,5	3827,3
CV(%)	0,03	0,03	0,02	0,03	0,08	0,08	0,00	0,01	0,01

*PCS, PCI e PCU em (kcal.kg-1); **Coeficiente de variação (%)

A madeira de *E. urophylla* apresentou valores de composição elementar dentro da faixa descrita para a espécie na literatura. Santana (2009), ao trabalhar com *E. urophylla*, encontrou valores para o teor de C (carbono) em torno de 48%; H (hidrogênio) em torno de 6%; O (oxigênio) em torno de 44%; N (nitrogênio) em torno de 0,1%. Comparando-se os valores com o presente trabalho, é possível observar a semelhança entre os resultados, com exceção para os teores N.

A relação C/N, que influencia na taxa de liberação de CO₂ da biomassa para a atmosfera, mostrou valores mais baixos em relação a Santana (2009). Quanto menor a relação C/N mais rápida é a liberação de CO₂.

Em relação às diferenças de composição elementar, em função da classe diamétrica, não foram encontradas diferenças, o que já era esperado, em função

da homogeneidade da composição dentro da árvore, como observado por Oliveira et al. (2010).

Em relação ao poder calorífico, os resultados estão de acordo com a faixa descrita na literatura (ANDRADE et al., 2013; ZANUNCIO, 2013; CARVALHO; NAHUZ, 2001).

Em decorrência das correlações existentes entre o poder calorífico e os componentes elementares da madeira, são desejáveis altos valores de C e H e baixos valores de O, já que altas concentrações de oxigênio diminuem o PCS, enquanto altos teores de carbono e hidrogênio não desejáveis (PROTÁSIO et al., 2011).

4.2 Análise térmica da pirólise

As Figuras 14 e Figura 15 apresentam as condições de pirólise empregadas no teste 01 (Classe diamétrica 1) e no teste 02 (Classe diamétrica 2), respectivamente, em toretes de *Eucalyptus urophylla*, com o aumento da temperatura e o incremento do fluxo gasoso versus o tempo em minutos.

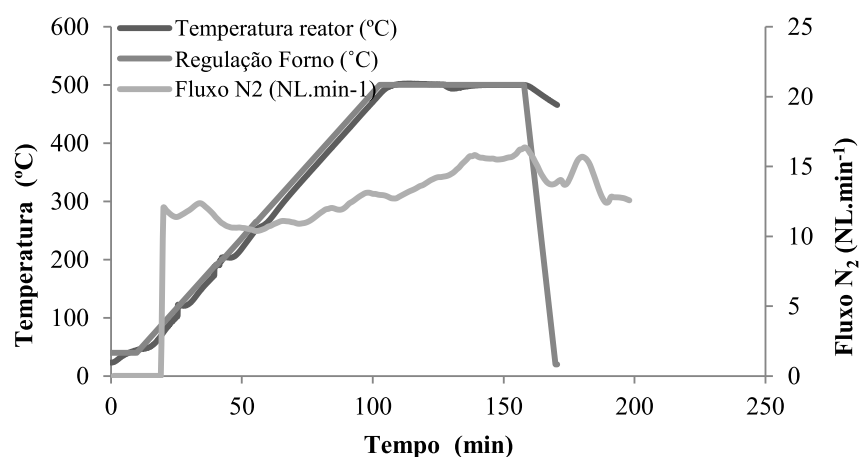


Figura 14 Parâmetros de aquecimento do forno e fluxo de N₂– Teste 01

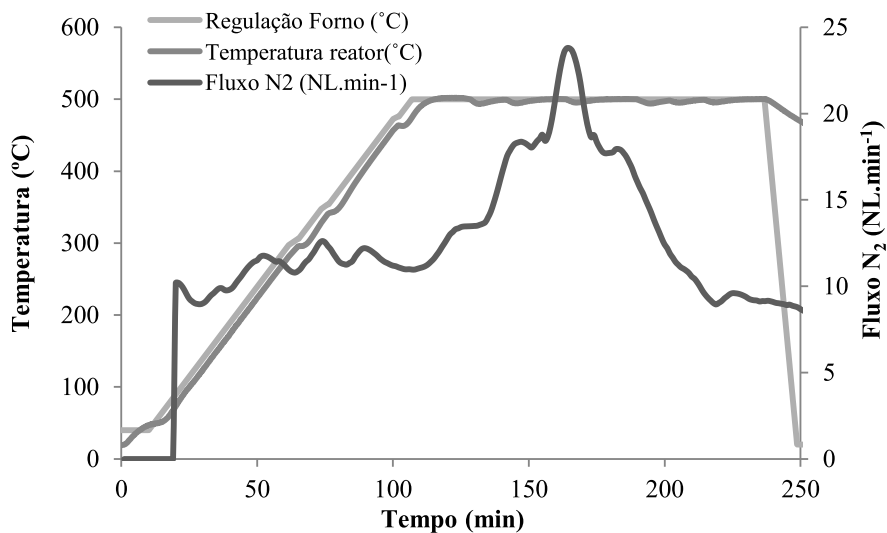


Figura 15 Parâmetros de aquecimento do forno e fluxo de N₂ - Teste 02

Verifica-se que o equipamento piloto respondeu corretamente ao comando do software (controlador) para o aumento da temperatura, por meio da resistência elétrica (atuador), apresentando uma rampa de aquecimento até a temperatura final de 500°C, mantendo um patamar de residência em 500°C de 1 hora para o teste 01 (Figura 14) e 2 horas para o teste 02 (Figura 15) e, após este período, entrando em resfriamento natural até a temperatura ambiente à taxa calculada de 0,49°C.min⁻¹ no teste 01 e 0,47°C.min⁻¹ no teste 02. O padrão verificado está de acordo com o apresentado por fornos do tipo mufla, comumente adaptados e utilizados na pirólise de madeiras.

As Figuras 16 e Figura 17 apresentam o fluxo gasoso da pirólise dos toretes no teste 01 (Classe diamétrica 1) e no teste 02 (Classe diamétrica 2), respectivamente.

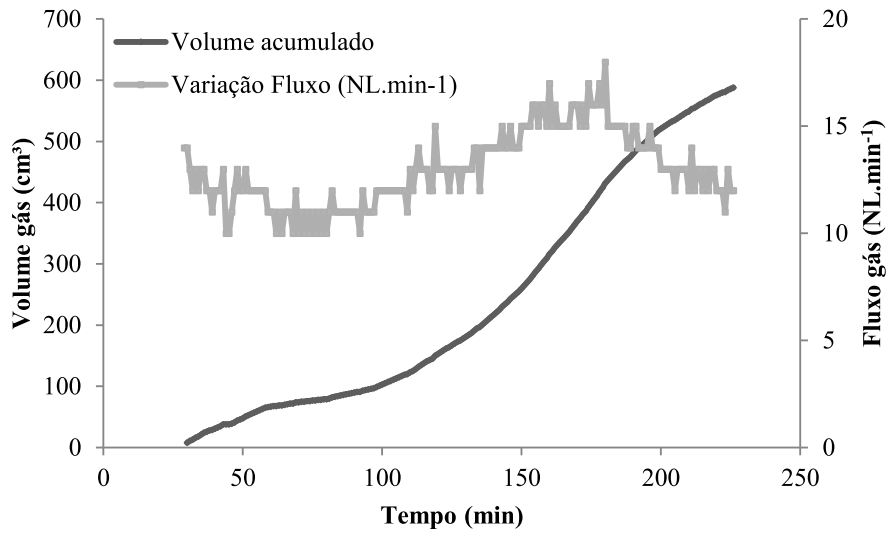


Figura 16 Fluxo gasoso acumulado e variação no fluxo gasoso em função do tempo – Teste 01

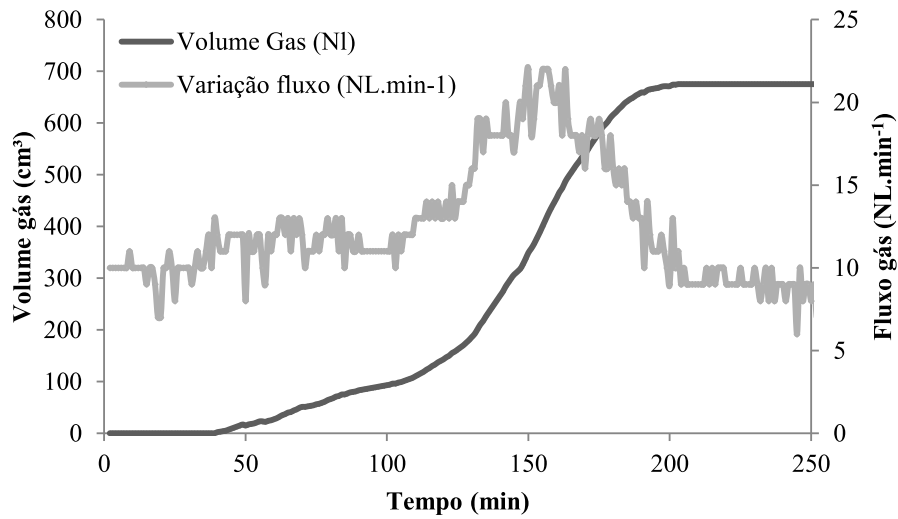


Figura 17 Fluxo gasoso acumulado e variação no fluxo gasoso em função do tempo – Teste 02

No teste 01, o fluxo gasoso contínuo de $10\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ teve um incremento a partir de 370°C e 80 minutos de pirólise, atingindo um pico máximo de $18\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ aos 155 minutos de pirólise, ou seja, aos 55 minutos de residência na temperatura de 500°C . No teste 02, este incremento ocorreu acima de 300°C , atingindo um pico máximo $24\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ na temperatura de 500°C e 166 minutos de pirólise, ou seja, aos 66 minutos de residência na temperatura de 500°C . Esse pico no fluxo normal representa a maior emissão de gases em decorrência da degradação das hemiceluloses e, principalmente, da celulose, que liberam vapores combustíveis, durante o processo de quebra de suas ligações, gerando um aumento no fluxo. O volume total de vapores produzidos foi da ordem de 543cm^3 no teste 01 e de 697cm^3 no teste 02. Estes resultados são corroborados por Pereira et al. (2013) e Santos et al. (2012) que verificaram maior perda de massa (cerca de 50%) na faixa de temperatura de 300°C a 400°C . Ainda, segundo os mesmos autores, a celulose tem sua maior degradação na faixa de 325 a 375°C .

As Figuras 18 e 19 representam o perfil de transferência térmica no interior da madeira, medido por meio dos termopares, para os testes 1 e 2, respectivamente.

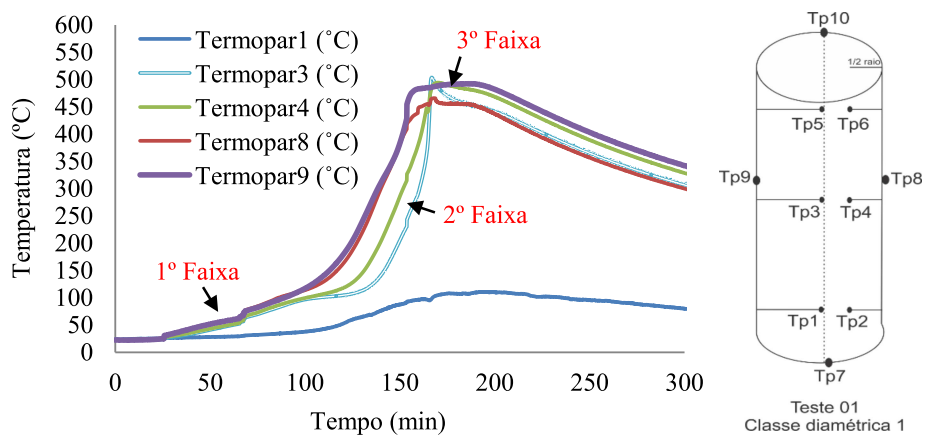


Figura 18 Comportamento da temperatura nas diferentes posições da madeira ao longo do tempo – Teste 01

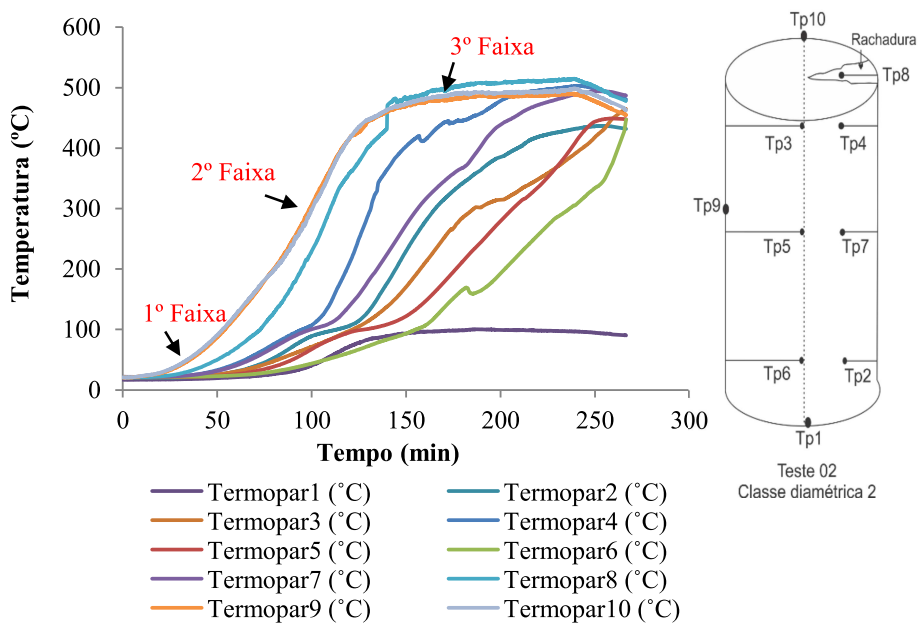


Figura 19 Comportamento da temperatura nas diferentes posições da madeira em função do tempo - Teste 02

Observa-se, na Figura 18 e Figura 19, que as curvas de degradação térmica são diferentes dependendo da posição da madeira.

No teste 01 (Figura 18), os termopares localizados mais externamente à madeira e no topo do torete (Tp8 e Tp9) chegaram à temperatura final de forma mais intensa, conforme esperado. Os termopares, localizados no centro do torete (Tp3 e Tp4), apresentaram maior tempo para atingir a temperatura final. Já, o termopar localizado mais próximo à base do torete (Tp1), teve uma degradação térmica menos pronunciada. Essa menor temperatura próxima à base pode ser explicada pela menor temperatura nas regiões mais inferiores do reator.

No teste 02 (Figura 19), é possível observar que o comportamento do aumento da temperatura seguiu os mesmos padrões apresentados no teste 01.

Os termopares externos à madeira (Tp8, Tp9 e Tp10) apresentaram os maiores valores de incremento em temperatura/tempo, como esperado. O Tp8 estava localizado dentro de uma rachadura no topo do torete, o que resultou em maior tempo para aquecimento. A presença de rachaduras nas toras facilita a condutividade térmica, uma vez que não há formação de camada isolante e impedimentos para que a mesma ocorra.

A resposta dos termopares, também, permitiu concluir que o aumento da temperatura, dentro do torete, deu-se do topo para a base, já que os termopares localizados nesta região foram os que apresentaram menor aumento de temperatura/tempo.

Isto pode ser explicado, segundo Pinto e Calil Júnior (2005), em decorrência de a madeira ter uma combustão lenta em virtude de sua má condutibilidade térmica, promovendo a formação de uma camada superficial de carvão, que atua como isolante térmico, preservando, assim, as camadas interiores da exposição a elevadas temperaturas, tornando lenta a deterioração da madeira. Entre os fatores que afetam a condutibilidade térmica da madeira, está a diferença de umidade no interior da mesma, fazendo com que haja primeiro a

secagem, para depois ocorrer o início do processo de pirólise, já que a madeira perde sua água higroscópica por difusão no sentido medula-casca.

De acordo com Schaffer (1986), os mecanismos de evaporação e condensação fazem com que o fluxo de migração da umidade não ocorra, necessariamente, no sentido do fluxo de calor, resultando em aumento ou diminuição da condutividade térmica do material.

Conforme pode ser observado nas Figuras 18 e 19, as temperaturas variam, conforme a posição da madeira, o que é resultado das características da madeira, como densidade, anatomia e umidade, que afetam sua taxa de carbonização. No caso do torete de classe diamétrica 1, a velocidade da frente de carbonização foi de $0,47\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ para que a posição central da peça atingisse a temperatura de 500°C . Já, para classe diamétrica 02, a taxa de aquecimento foi de $0,40\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Conforme era esperado, peças de maiores dimensões apresentam menor velocidade de carbonização em consequência da formação de camada isolante. Segundo Pinto e Calil Júnior (2005), trabalhos realizados com espécies florestais no sentido transversal à grã têm demonstrado alta correlação entre tempo e profundidade de carbonização, com valores aproximados de $0,63\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Quando se avaliou a velocidade de avanço da frente de aquecimento até a metade do diâmetro, foram encontrados valores de $0,96\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ e $0,66\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ para a classe 01 e classe 02, respectivamente. A velocidade de aquecimento foi maior na primeira metade do diâmetro da peça, reduzindo 50% e 40% no dobro de profundidade para a classe 01 e classe 02, respectivamente. Percebe-se que a madeira apresenta um comportamento não linear na velocidade do aquecimento da mesma, que é maior nos primeiros milímetros da peça e reduz com a profundidade.

As curvas térmicas, em geral, tanto no teste 1 quanto no teste 2, adotando-se a média das temperaturas dos termopares no torete, permitem

concluir que existem 3 faixas principais de degradação térmica ocorrendo na pirólise do torete, indicadas com setas nas Figuras 18 e 19.

Na primeira faixa de degradação, entre 25°C (temperatura ambiente) e 120°C, que durou cerca de 70 minutos para encerrar, pode-se perceber que a degradação térmica é menos intensa, isto porque esta fase corresponde à secagem da madeira, onde a camada superficial é desidratada, ou seja, ocorre perda de água de adesão da parede celular, havendo alto consumo de energia para evaporá-la (endotérmica). Segundo Pereira et al. (2012), a perda de massa seca nesta fase é quase nula (0,36%, em média), em razão da estabilidade térmica dos componentes principais da madeira nesta zona de temperatura durante exposição por períodos não prolongados.

Esta fase, segundo Luengo, Felfli e Bezzon (2008) e Gasparovié, Koreoová e Jelemenský (2010), ocorre abaixo de 200°C, correspondendo ao encontrado neste trabalho.

A segunda faixa, entre 120°C e 470°C é onde ocorrem de fato as reações de pirólise e a degradação dos componentes principais da madeira, em maior parte das hemiceluloses e da celulose e em menores quantidades da lignina. A decomposição térmica se desloca para o interior da madeira e há o início das reações exotérmicas com liberação de gases combustíveis (CO, CH₄ e outros) e alcatrões. Segundo Pinto (2005), esta é a faixa característica da decomposição das hemiceluloses, os primeiros constituintes a se decompor, seguidas da celulose em uma faixa de 240°C a 350°C, ocorrendo lenta formação de resíduo sólido. Nesta faixa ocorre uma acentuada degradação da celulose com ruptura das ligações glicosídicas, predominando a formação do alcatrão. Acima de 300°C a lignina, que já sofreu mudanças em sua estrutura (perdeu o grupo -OCH₃), começa a emitir quantidades significativas de vapores condensáveis (LUENGO; FELFLI; BEZZON, 2008). Acima de 400°C, a celulose e as hemiceluloses já foram degradadas. Tendo como base o termopar do meio do

torete, esta fase iniciou aos 120 minutos e encerrou aos 165 minutos de pirólise no torete de classe 1, já, para o torete de classe 02, a mesma fase ocorreu entre 115 minutos até 218 minutos, ou seja, mais do que o dobro do tempo. Concluiu-se, portanto, que o diâmetro das peças influencia diretamente o tempo necessário de residência no forno para uma carbonização homogênea da madeira roliça.

A terceira faixa ocorre acima de 470°C e corresponde à fase característica de degradação térmica final da lignina. Segundo Pereira et al. (2013), a degradação térmica da lignina ocorre em ampla faixa de temperatura, com mais de 60% de sua massa se decompondo acima de 450°C. Ainda, segundo esse autor, o rendimento sólido é altamente correlacionado com os teores de lignina presentes na madeira, aliado aos parâmetros de carbonização.

4.3 Análise termogravimétrica (Macro ATG)

Nas Figuras 20 e 21 são apresentados, respectivamente, os termogramas referentes às análises termogravimétricas (ATG) dos dois testes realizados.

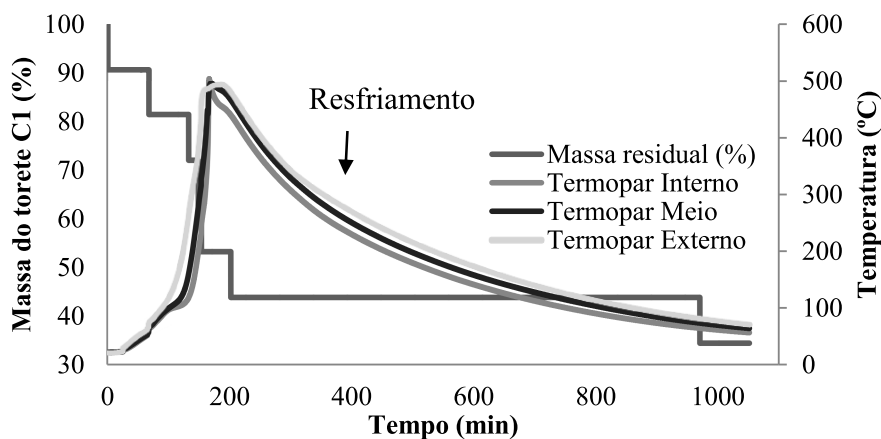


Figura 20 Curva termogravimétrica para *Eucalyptus urophylla*, classe diamétrica 01 – Teste 01

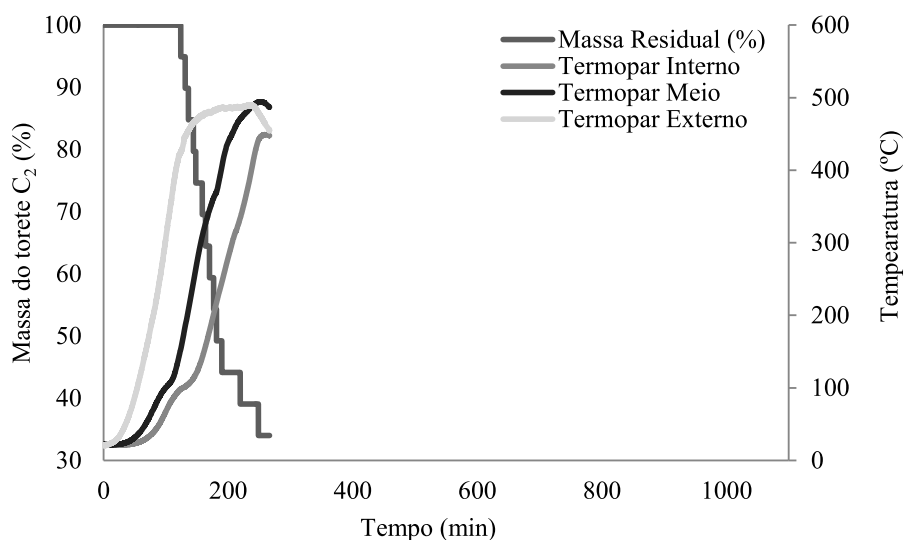


Figura 21 Curva termogravimétrica para *Eucalyptus urophylla*, classe diamétrica 02 – Teste 02

Observa-se, com base nas Figuras 20 e 21, que o comportamento durante a degradação térmica dos toretes de Classe 1 e 2 foram semelhantes com perda de massa em maior proporção em determinada faixa de temperatura.

Na faixa inicial de degradação (até 120°C), que corresponde à fase de secagem da madeira, observou-se perda de massa média de 10% para Classe diamétrica 01 e 0,0% para Classe Diamétrica 02.

Em estudos termogravimétricos da madeira, Pereira et al. (2013) encontraram perda de massa média de 0,36% e Santos et al. (2012) observaram perda de massa variando de 6% a 8%, ao estudarem quatro matérias de genéticos diferentes de *Eucalyptus* spp. aos 7 anos. Ressalta-se que a variação de perda mássica, encontrada para as duas classes diamétricas, pode ser em função da umidade do torete, visto que os mesmos encontravam-se expostos à umidade do ambiente.

Na segunda faixa de degradação (até 470°C), que corresponde à fase de degradação dos carboidratos da madeira (celulose e hemiceluloses), observou-se a maior degradação térmica das amostras com perda de massa em relação à inicial em torno de 46,7% para Classe diamétrica 01 e 44,14% para Classe diamétrica 02. Pereira et al. (2013) encontraram perda de massa média em torno de 48%. Já, Santos et al. (2012) observaram perdas de massa acima de 50%. Os valores encontrados neste trabalho correspondem aos encontrados na literatura. É de notório conhecimento que a celulose contribui com cerca de 50% da massa da madeira do gênero *Eucalyptus*, desta forma, permite-se concluir que ao final dessa fase a mesma já foi quase completamente degradada, restando apenas uma massa residual de celulose, variando de 5% a 10%, evidenciando-se a baixa expressividade deste componente no rendimento em carvão vegetal, conforme citam Pereira et al. (2013).

Conforme podemos observar na Figura 20, a perda de massa continua a ocorrer, mesmo após o início do resfriamento do forno. Isto se deve à velocidade de resfriamento do forno, fazendo com que a madeira continue a se degradar, mesmo sob resfriamento do reator, até atingir a temperatura de 100°C, permanecendo a partir de então com massa constante.

Ao final do processo de pirólise obtiveram -se massas residuais de 34,52% para classe diamétrica 01 e 33,99% para classe diamétrica 02.

Na Tabela 6 apresentam-se os valores de perda de massa, em percentagem, em função das 3 faixas de pirólise propostas neste trabalho e rendimento gravimétrico sólido no fim do processo.

Tabela 6 Perda de massa (%) dos diferentes materiais genéticos em função das faixas de temperaturas e rendimento gravimétrico sólido

Classe diamétrica	Perda de massa (%)			Rendimento gravimétrico sólido (%)
	25°C-120°C	120°C-470°C	>470°C - Fim da pirólise	
1	18,7	28	18,7	34,5
2	0	44,1	22	30,9

Pela Tabela 6, observa-se que ambas as classes diamétricas apresentaram perda de massa total semelhante (cerca de 65%). A faixa de temperatura entre 120°C e 470°C apresentou os maiores valores de degradação. A partir de temperaturas próximas a 500°C, verifica-se que a degradação térmica da madeira se tornou menor, correspondendo, principalmente, à degradação de lignina.

De modo geral, os valores encontrados para as diferentes classes diamétricas foram semelhantes, inclusive, para o rendimento gravimétrico sólido e estão de acordo com os resultados da literatura para rendimento gravimétrico sólido obtido em mufla, entre 30 e 36% (BRITO; BARRICHELO, 1980, SANTOS et al., 2012; BOTREL et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2012a; PROTASIO et al., 2014; NEVES et al., 2011).

5 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho permitem concluir que:

- a) O equipamento piloto de pirólise apresentou resultados satisfatórios e pode ser utilizado para carbonizações de toretes de madeira, permitindo o acompanhamento em tempo real da degradação térmica da madeira, semelhante a uma análise termogravimétrica, mas em escala macro;
- b) O Software Macro ATG, desenvolvido especificamente para controle do equipamento, executou corretamente os comandos, assim como o equipamento respondeu corretamente a esses;
- c) A maior produção de vapores no processo de pirólise é relacionada à fase de degradação das hemiceluloses e celulose.
- d) O perfil de transferência térmica da madeira roliça apresenta comportamento não linear, onde a velocidade decresce quase 50% conforme se aumenta a profundidade;
- e) A cinética de pirólise da madeira pode ser compreendida em três fases distintas de temperatura, sendo a principal ocorrendo na faixa de 120°C a 470°C;
- f) O rendimento gravimétrico sólido do forno foi considerado satisfatório, com maior rendimento para classe diamétrica menor. Essa diferença ocorreu no período de resfriamento do forno;
- g) Durante o resfriamento do forno continua a ocorrer perda de massa da amostra em virtude das diferenças de temperatura no interior da mesma;
- h) A curva de perda de massa apresentou pico de degradação na faixa de temperatura de 120°C e 470°C, com perdas acima de 40%;

- i) O aumento da classe diamétrica implicou maior tempo de residência do torete no forno, para que houvesse uma pirólise integral do mesmo, conforme esperado.

6 SUGESTÕES

Por se tratar de um equipamento piloto, foram necessários ajustes durante os testes realizados, devendo-se fazer aqui algumas considerações e sugestões para trabalhos futuros no equipamento.

O misturador de gases apresentou pequenos vazamentos, quando sujeito a fluxo mais intensos de gás, necessitando de ajustes, com o auxílio de um flange ou colocação de mais parafusos.

No segundo teste, houve correção de alguns parâmetros do software *Macro ATG*, que apresentou uma falha na aquisição dos dados dos termopares no teste 01. Isto possibilitou a aquisição dos dados de todos os 10 (dez) termopares, permitindo o acompanhamento da degradação térmica da madeira em todas as posições dos termopares no torete.

O balanço de massa, para a pirólise do Teste 01, quando se analisou a massa de líquido pirolenhoso e vapores não condensáveis, foi insatisfatório. O sistema de condensação já se encontra instalado, necessitando-se de ajustes na condensação eletroestática. Espera-se ter uma produção menor de gases, em decorrência de uma condensação mais eficiente do sistema.

A tubulação de saída dos vapores provenientes da pirólise apresentou dificuldades na instalação e vedação. Deve-se estudar a possibilidade de reinstalar a tubulação ou fazer modificações na mesma.

O medidor de volume de vapores condensou líquido pirolenhoso no seu interior, alterando, assim, os valores do balanço de massa. Com a instalação do eletrofiltro espera-se resolver este problema. Como medida auxiliar indica-se a instalação de um medidor possível de ser limpo, caso necessário.

O equipamento controlador de alta pressão encontra-se instalado, entretanto, ainda, não foi testado.

O processo de carbonização apresentou alto consumo de gás N_2 em razão do fluxo de 10NL.min.⁻¹. Sugere-se aqui estudar valores menores de fluxo e avaliar se há influência nos resultados.

O cromatógrafo encontra-se instalado, necessitando de testes para verificar a composição do gás liberado no processo de pirólise, permitindo, também, quantificar o balanço de massa gasoso e comparar com os resultados obtidos por diferença de massa.

É necessário avaliar a influência da umidade no balanço de massa, podendo-se utilizar o forno para determinação da umidade do material.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. **Anuário estatístico ABRAF 2013**: ano base 2012. Brasília: ABRAF, 2013. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/123456789/3910>>. Acesso em: 27 out. 2014.
- AMARAL, L. S. **Penetração e retenção do preservante em *Eucalyptus* com diferentes diâmetros**. 2012. 81 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.
- ANDRADE, A. M. de; CARVALHO, L. M. de. Potencialidades energéticas de oito espécies florestais do estado do Rio de Janeiro. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, v. 5, n. 1, p. 24-42, jan./dez. 1998.
- ANDRADE, A. M. de; DELLA LUCIA, R. M. Avaliação da higroscopicidade do carvão vegetal e dos seus efeitos na resistência ao esmagamento. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, v. 2, p. 19-26, jan./dez. 1995.
- ANDRADE, T. C. G. R. de et al. Produção de biomassa e poder calorífico de seis clones de *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake cultivados no Nordeste do Brasil. **Cerne**, Lavras, v. 19, n. 3, p. 467-472, jul./set. 2013.
- ANTAL JÚNIOR, M. et al. Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. **Indian Engineering Chemistry Research**, New Delhi, v. 39, n. 11, p. 4024-4031, out. 2000.
- ANTAL JÚNIOR, M. J.; GRØNLI, M. The art, science, and technology of charcoal production. **Indian Engineering Chemistry Research**, New Delhi, v. 42, n. 8, p. 1619-1640, Mar. 2003.
- ANTAL JÚNIOR, M. J.; VÁRHEGYI, G. Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge. **Indian Engineering Chemistry Research**, New Delhi, v. 34, n. 3, p. 703-717, Mar. 1995.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941**: madeira: determinação da densidade básica. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8633**: carvão vegetal: determinação do poder calorífico: método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 1983.

BARCELLOS, D. C. et al. A fornalha celular como fonte de controle da poluição e geração de energia no processo de pirólise utilizando forno container. **Biomassa e Energia**, Viçosa, v. 1, n. 4, p. 335-342, dez. 2004.

BARCELLOS, D. C. **Forno container para produção de carvão vegetal: desempenho, perfil térmico e controle da poluição**. 2002. 72 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.

BOTREL, M. C. G. et al. Melhoramento genético das propriedades do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 31, n. 3, p. 391-398, abr. 2007.

BRASIL. Lei nº 12.651, de 25 de maio de 2012. Dispõe sobre a proteção da vegetação nativa e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 28 maio 2012. Seção 1, p. 1.

BRITO, J. O. et al. Le charbon de bois au Brésil. **Bois et Forêts des Tropiques**, Montpellier, v. 2, n. 288, p. 58-59, jan./mar. 2006.

BRITO, J. O. **Estudo das influências da temperatura, taxa de aquecimento e densidade da madeira de *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus citriodora* sobre os resíduos sólidos da pirólise**. 1992. 88 p. Tese (Livre Docente) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 1992.

BRITO, J. O. **Reflexões sobre a qualidade do carvão vegetal para uso siderúrgico**. 18. ed. Piracicaba: IPEF, 1993.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E.G. Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão: densidade da madeira x densidade do carvão. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, Piracicaba, v. 20, n. 20, p. 101-113, jun. 1980.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. **Aspectos florestais e tecnológicos da matéria-prima para carvão vegetal**. Piracicaba: IPEF, 1979. (Circular Técnica, 67).

BRITO, J. O.; SILVA, D. A. da. Qualidade do carvão vegetal de madeiras amazônicas. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 19, p. 525-530, set. 1989.

BRUUN, E. W. et al. Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 46, n. 4, p. 73-79, Dec. 2012.

CAMPOS, A. C. M. **Carvão de *Eucalyptus*: efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR**. 2008. 128 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

CARVALHO, A. M.; NAHUZ, M. A. R. Valorização da madeira do híbrido *Eucalyptus grandis* x *urophylla* através da produção conjunta de madeira serrada em pequenas dimensões, celulose e lenha. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 59, n. 59, p. 61-76, jun. 2001.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Siderurgia no Brasil 2010-2025**: subsídios para tomada de decisão. Brasília: CGEE, 2010.

CORDERO, T. et al. On the kinetics of thermal decomposition of wood and wood components. **Thermochemical Acta**, Amsterdam, v. 164, n. 15, p. 135-144, July 1990.

COUTINHO, A. R.; FERRAZ, E. S. B. Determinação da friabilidade do carvão vegetal em função do diâmetro das árvores e temperatura de carbonização. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, Piracicaba, v. 38, p. 33-37, 1988.

DEMIRBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 42, p. 1357-1378, 2001.

DEMIRBAS, A. Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 71, n. 11, p. 803-815, July 2004.

FERREIRA, C. A.; FREITAS, M. de; FERREIRA, M. **Densidade básica da madeira de plantações comerciais de eucaliptos, na região de Mogi Guaçu - SP**. 18. ed. Piracicaba: IPEF, 1979.

FERREIRA, O. C. O futuro do carvão vegetal na siderurgia: emissão de gases de efeito estufa na produção e consumo do carvão vegetal. **Revista Economia e Energia**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 4, p. 1-22, 2000.

GASPAROVIÈ, L.; KOREOOVÁ, Z.; JELEMENSKÝ, L. Kinetic study of wood chips decomposition by TGA. **Chemical Papers**, Bratislava, v. 64, n. 2, p. 174-181, July 2010.

GRIECO, E.; BALDI, G. Analysis and modelling of wood pyrolysis. **Chemical Engineering Science**, New York, v. 66, n. 4, p. 650-660, Feb. 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção da extração vegetal e da silvicultura 2011**: volume 26. Rio de Janeiro: IBGE, 2012.

KUMAR, M.; GUPTA, C.; SHARMA, T. Effects of carbonization conditions on the yield and chemical composition of Acacia and Eucalyptus wood chars. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 3, n. 6, p. 411-417, Sept. 1992.

KWAPINSKI, W. et al. Biochar from biomass and waste. **Waste Biomass Valorization**, Amsterdam, v. 1, n. 1, p. 177-189, June 2010.

LUENGO, C. A.; FELFLI, F. E. F.; BENZZON, G. Pirólise e torrefação de biomassa. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GOMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: Unicamp, 2008. p. 333-351.

MARTINS, H. Madeira como fonte de energia. In: PENEDO, W. R. **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte: CETEC, 1980. p. 9-26.

MELO, J. E.; CORADIN, V. T. R.; MENDES, J. C. Classes de densidade de madeira para a Amazônia brasileira. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 6., 1990, Campos do Jordão. **Anais...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Silvicultura, 1990. p. 695- 699.

MOUTINHO, V. H. P. **Influência da variabilidade dimensional e da densidade da madeira de *Eucalyptus* sp. e *Corymbia* sp. na qualidade do carvão**. Piracicaba. 2013. 164 p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2013.

NEVES, T. A. et al. Avaliação de clones de *Eucalyptus* em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 68, p. 319-330, out./dez. 2011.

OLIVEIRA, A. C. et al. Avaliação de diferentes níveis de desbaste nas propriedades da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. **Revista Floresta**, Curitiba, v. 42, n. 1, p. 59-68, jan./mar. 2012.

OLIVEIRA, A. C. et al. Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 431-439, set. 2010.

OLIVEIRA, B. R. U. et al. Microdensitometria de raios X aplicada na determinação da variação da densidade do lenho de árvores de *Eucalyptus grandis* W. Hill. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 40, n. 93, p. 103-112, mar. 2012a.

OLIVEIRA, J. T. S.; HELLMMEISTER, J. C.; TOMAZELLO FILHO, M. Variação do teor de umidade e da densidade básica na madeira de sete espécies de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 115-127, jan./fev. 2005.

PANSHIN, A. J.; ZEEUW, C. de. **Textbook of wood technology**. 4. ed. New York: Mcgraw Hill, 1980.

PENEDO, W. R. **Manual de construção e operação de fornos de carbonização**. Belo Horizonte: CETEC, 1982.

PEREIRA, B. L. C. et al. Estudo da degradação térmica da madeira de *Eucalyptus* através de termogravimetria e calorimetria. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 37, n. 3, p. 567-576, maio/jun. 2013.

PEREIRA, B. L. C. et al. Quality of wood and charcoal from eucalyptus clones for ironmaster use. **International Journal of Forestry Research**, Oxford, v. 2012, p. 1-8, Sept. 2012.

PEREIRA, B. L. C. **Qualidade da madeira de *Eucalyptus* para produção de carvão vegetal**. 2012. 103 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

PINHEIRO, P. C. da C.; FIGUEIREDO, F. J.; SEYE, O. Influência da temperatura e da taxa de aquecimento da carbonização nas propriedades do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Biomassa & Energia**, London, v. 2, n. 2, p. 159-168, jan./mar. 2005.

PINHEIRO, P. C. da C.; SAMPAIO, R. S.; REZENDE, M. E. A. **A produção de carvão vegetal: teoria e prática**. 2. ed. Belo Horizonte: Editora do Autor, 2006.

PINTO, E. M. **Determinação de um modelo de taxa de carbonização transversal a grã para o *Eucalyptus citriodora* e *Eucalyptus grandis***. 2005. 138 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

PINTO, E. M.; CALIL JUNIOR, C. Determinação da taxa de carbonização de vigas estruturais de *E. citriodora* e *E. grandis*. **Revista Sul-Americana de Engenharia Estrutural**, Passo Fundo, v. 5, n. 3, p. 1-15, set./dez. 2005.

PROTÁSIO, T. P. et al. Qualidade da madeira e do carvão vegetal oriundos de floresta plantada em Minas Gerais. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 34, n. 78, p. 111-123, abr./jun. 2014.

PROTÁSIO, T. P. et al. Análise de correlação canônica entre características da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 40, n. 95, p. 317-326, set. 2012.

PROTÁSIO, T. P. et al. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 66, p. 122-133, abr./jun. 2011.

RAAD, Túlio Jardim. **Drying process simulation and *Eucalyptus* ssp carbonization**. 2004. 114 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

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

RIBEIRO, F. A.; ZANI, J. Variação da densidade básica da madeira em espécies/procedências de *Eucalyptus* spp. **Instituto de Pesquisa e Pesquisa Florestal**, Piracicaba, v. 46, n. 46, p. 76-85, set./dez. 1993.

ROCHA, J. D.; PÉREZ, J. M. Mesa; CORTEZ, L. A. B. **Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de biomassa**. São Paulo: [s.n.], 2004.

SAMPAIO, R. S. et al. Integrating cultivated biomass with charcoal and steel making for CO₂ fixation and O₂ regeneration. In: BIOMASS CONFERENCE OF THE AMERICAS, 4., 1999, Oakland. **Anais...** Oakland: [s.n.], 1999. p. 1-11.

SANTANA, Wilma Michele Santos. **Crescimento, produção e propriedades da madeira de um clone de *Eucalyptus grandis* e *E. urophylla* com enfoque energético.** 2009. 95 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

SANTOS, R. C. et al. Análise termogravimétrica em clones de eucalipto como subsídio para a produção de carvão vegetal. **Cerne**, Lavras, v. 18, n. 1, p. 143-151, jan./mar. 2012.

SANTOS, R. C. dos. **Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de Eucalipto.** 2010. 159 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

SCHAFFER, E. L. **Strength validation and fire endurance of glued laminate timber beams.** Madison: Forest Products Laboratory, 1986.

SHIMOYAMA, V. R. S.; BARRICHELO, L. E. G. Influência de características anatômicas e químicas sobre a densidade básica da madeira de *Eucalyptus* spp. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 24., 1991, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1991. p. 178-183.

STURION, J. A.; PEREIRA, J. C. D.; CHEMIN, M. S. Qualidade da madeira de *Eucalyptus viminalis* para fins energéticos em função do espaçamento e idade de corte. **Boletim de Pesquisa Florestal**, Colombo, v. 16, n. 16, p. 55-59, dez. 1988.

SYRED, C. et al. A clean, efficient system for producing charcoal, heat and power (CHaP). **Fuel**, London, v. 85, n. 10, p. 1566-1578, July/Ago. 2006.

TITILADUNAYO, I. F.; MCDONALD, A. G.; FAPETU, O. P. Effect of temperature on biochar product yield from selected lignocellulosic biomass in a pyrolysis process. **Waste and Biomass Valorization**, Washington, v. 3, n. 2, p. 311-318, Sept. 2012.

TRUGILHO, P. F. et al. Aplicação da análise de correlação canônica na identificação de índices de qualidade da madeira de eucalipto para a produção de carvão vegetal. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 21, n. 2, p. 259-267, 1997.

TRUGILHO, P. F. et al. Rendimentos e características do carvão vegetal em função da posição radial de amostragem em clones de *Eucalyptus*. **Cerne**, Lavras, v. 11, n. 2, p. 178-186, set. 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 Agraria**, Paraná, v. 2, n. 1, p. 1-9, set. 2001.

VALENTE, O. F. Carbonização de madeira de eucalipto. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 141, p. 74-79, jan./dez. 1986.

VITAL, B. R.; JESUS, R. M.; VALENTE, O. F. Efeito da constituição química e da densidade da madeira de clones de *Eucalyptus grandis* na produção de carvão vegetal. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 10, n. 2, p. 151-160, jul. 1987.

ZANUNCIO, A. J. V. **Influência da secagem da madeira de *Eucalyptus* e *Corymbia* na produção e qualidade do carvão**. 2013. 69 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.