



**MÁRCIA SILVA DE JESUS**

**BALANÇO DE MASSA E ENERGIA NA  
PIRÓLISE DA MADEIRA DE *Eucalyptus* EM  
ESCALA MACRO**

**LAVRAS-MG**

**2016**

**MÁRCIA SILVA DE JESUS**

**BALANÇO DE MASSA E ENERGIA NA PIRÓLISE DA MADEIRA  
DE *Eucalyptus* EM ESCALA MACRO**

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 Utilização da Madeira como Matéria-Prima, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Alfredo Napoli

Coorientadores

Dr. José Otávio Brito

Dr. Paulo Fernando Trugilho

**LAVRAS –MG**

**2016**

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

Jesus, Márcia Silva de.

Balanco de massa e energia na pirólise da madeira de  
*Eucalyptus* em escala macro / Márcia Silva de Jesus. – Lavras :  
UFLA, 2016.

88 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico)–Universidade Federal de  
Lavras, 2016.

Orientador(a): Alfredo Napoli.

Bibliografia.

1. Biomassa. 2. Pirólise. 3. Queima de gases. I. Universidade  
Federal de Lavras. II. Título.

**MÁRCIA SILVA DE JESUS**

**BALANÇO DE MASSA E ENERGIA NA PIRÓLISE DA MADEIRA  
DE *Eucalyptus* EM ESCALA MACRO**

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 Utilização da Madeira como Matéria-Prima, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 19 de fevereiro de 2016

Dr. Paulo Fernando Trugilho,

UFLA

Dr. Claudinéia Olímpia de Assis,

UNILAVRAS

Dr. Alfredo Napoli  
(Orientador)

**LAVRAS –MG**

**2016**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pelo seu imensurável amor, a Nossa Senhora pelo colo encantador e acolhedor de mãe, obrigada por me guiar nessa conquista.

Aos meus amados pais, Marcionílio Caldas e Ivanete Maria, pelo amor, orações e incentivo dados a todo o momento. São meu exemplo de força, fé e dedicação.

A minha avó, por ser meu exemplo de luta e humildade.

A minha família, por todo carinho, não teria sido fácil essa conquista se não os tivesse como apoio.

Ao Dr. Alfredo Napoli, pela orientação, aprendizado e confiança em mim depositada, foram essenciais para o desenvolvimento desse projeto.

Ao Dr. Paulo Fernando Trugilho, pelos inúmeros esclarecimentos e ajuda durante todo o trabalho.

À equipe do Laboratório de Biomateriais por todo o auxílio durante as análises, principalmente a Isabel e aos estagiários.

A toda turma da “salinha”, pelos momentos de descontrações e risos, tornando agradável o ambiente de trabalho.

Às instituições UFLA, FAPEMIG e CIRAD que viabilizaram a execução deste projeto.

Muito obrigada!

## RESUMO

As tecnologias industriais atualmente empregadas na carbonização da madeira são ineficientes, gerando além do carvão vegetal, mais de 70% de coprodutos com alto potencial energético, mas, ainda, sem uma adequada utilização. Dessa forma, faz-se necessário o desenvolvimento de ferramentas que busquem melhor entender os fenômenos que controlam esse processo, em escala próxima à industrial. Diante disso, objetivou-se, neste trabalho, avaliar o efeito da umidade e diâmetro no balanço de massa e energia em toretes de madeira de *Eucalyptus urophylla* no processo de pirólise em escala laboratorial simulando o processo industrial. Foram utilizadas duas árvores e coletados 2 toretes de 30 cm de comprimento por árvore, com diâmetros de 7 e 12 cm. Posteriormente, foram armazenados em estufa e ao ar livre para secagem. Inicialmente, buscou-se caracterizar a madeira a partir de análises químicas, energéticas e físicas. As carbonizações foram feitas em forno elétrico denominado Macro ATG, na temperatura final de 500 °C e taxa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup>. Foram avaliadas no carvão vegetal a composição química elementar, imediata, energética e física. O fluxo, a massa e potencial energético dos gases não condensáveis foram estimados a partir de dados disponibilizados pelo *software* do forno. Realizaram-se ainda, o balanço de massa e energia do processo. A umidade da madeira em estufa foi de 0,58 e 0,83% respectivamente, para os diâmetros de 7 e 12 cm, enquanto que as madeiras secas ao ar, para ambas as classes diamétricas a umidade foi de 13%. Foram encontrados baixos coeficientes de variação entre as classes de diâmetro tanto na caracterização da madeira como no carvão. As umidades não influenciaram o balanço de massa e energia do processo, no entanto influenciaram a produção e qualidade dos gases. Os gases mais energéticos foram produzidos, a partir da matéria-prima seca e os diâmetros influenciaram o gradiente térmico, a partir da velocidade de aquecimento. Há uma grande variação de temperatura na madeira durante a carbonização, em razão da transferência térmica, a diferença entre a superfície-centro pode atingir até 120 °C. A velocidade de aquecimento decresce com o aumento da temperatura. O pico em produção de gases é o mesmo que o da máxima produção energética inicia 120 minutos após a pirólise e tem duração máxima de 30 minutos, possivelmente o melhor momento de queima. Nesse intervalo, a temperatura na madeira está acima de 300 °C.

**Palavras chaves:** Biomassa. Pirólise. Queima de gases.

## ABSTRACT

Industrial technologies currently employed in the carbonization of wood are inefficient, generating in addition to charcoal, over 70% of co-products with high energy potential, but still without proper use. This way, it is necessary to develop tools that seek to better understand the phenomena that control this process, in close range to industrial. Before that, the objective of this study was to evaluate the effect of moisture and diameter on mass and energy balance in *Eucalyptus urophylla* wood small logs in the pyrolysis process in laboratory scale simulating the industrial process. Two trees were collected and used two short logs 30 cm per tree, with a diameter of 7 cm and 12 cm. Later they were stored in greenhouse and outdoors for drying. Initially we sought to characterize the wood from chemical, energy and physical analysis. The carbonization were performed in an electric kiln called Macro ATG at the final temperature of 500 °C and a heating rate of 5 °C min<sup>-1</sup>. They were evaluated in charcoal chemical composition, immediate, energy and physical. The flux, mass and energy potential of non-condensable gases were estimated from data provided by the oven software. There were also mass and energy balance of the process. The wood moisture in the stove was 0.58 and 0.83% respectively, the diameters of 7 cm and 12 cm, while the dried woods outdoors for both classes diametric humidity was 13%. Low coefficients of variation were found between the diameter classes both in the characterization of wood and the charcoal. The moisture and did not affect the mass and energy balance of the process, however influenced the production and quality of the gas. The more energetic gases were produced from the raw material dry and diameters influence the thermal gradient from the heating rate. There is a large variation in temperature in the wood during carbonization due to heat transfer, the difference between the area-center can reach up to 120 ° C. The heating rate decreases with increasing temperature. The peak gas production is the same as the maximum energy production starts 120 minutes after the pyrolysis and has a maximum duration of 30 minutes, possibly the best moment of firing. During this interval, the temperature in the timber is above 300 °C.

**Keywords:** Biomass. Pyrolysis. Burning gases.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Produção nacional de ferro-gusa, em milhões de toneladas. ....	17
Figura 2 Influência da taxa de aquecimento na pirólise da madeira, quando submetida a 500°C.....	20
Figura 3 Representação estrutural da molécula de celulose, que apresenta a unidade de monomérica anidroglicose derivada da $\beta$ -D-glicopiranosose e a unidade de repetição celobiose. ....	24
Figura 4 Esquema de amostragem realizada com as árvores do clone de <i>Eucalyptus urophylla</i> .....	38
Figura 5 <i>Layout</i> do forno Macro ATG. ....	40
Figura 6 Representação esquemática do posicionamento dos termopares nos toretes de madeira.....	43
Figura 7 Análise macro ATG e evolução da produção dos gases não condensáveis durante o processo de pirólise dos toretes de <i>Eucalyptus urophylla</i> .....	59
Figura 8 Fluxo gasoso do processo de pirólise dos toretes de <i>Eucalyptus urophylla</i> .....	65
Figura 9 Perfil de temperatura da madeira nos toretes de <i>Eucalyptus urophylla</i> .....	70
Figura 10 Evolução energética dos gases produzidos no processo de pirólise da madeira dos toretes de <i>Eucalyptus urophylla</i> . ....	73



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Efeito da temperatura na composição elementar, rendimento e composição do carvão vegetal. ....	18
Tabela 2	Principais produtos obtidos na pirólise da madeira, com seus respectivos rendimentos. ....	34
Tabela 3	Balanço de massa e energia para uma tonelada de madeira, com poder calorífico de $1,947 \times 10^7 \text{ kJ t}^{-1}$ . ....	35
Tabela 4	Valores médios para a composição química molecular, imediata e elementar dos toretes de madeira de <i>Eucalyptus urophylla</i> . ....	50
Tabela 5	Valores médios para a caracterização física e energética dos toretes de madeira de <i>Eucalyptus urophylla</i> . ....	52
Tabela 6	Valores médios para a composição química imediata e elementar do carvão vegetal de <i>Eucalyptus urophylla</i> . ....	53
Tabela 7	Valores médios para a caracterização física e energética do carvão vegetal de <i>Eucalyptus urophylla</i> . ....	54
Tabela 8	Balanço de massa e energia do processo de carbonização dos toretes de <i>Eucalyptus urophylla</i> . ....	56
Tabela 9	Distribuição do rendimento dos gases não condensáveis em gases energéticos e não energéticos da pirólise dos toretes de <i>Eucalyptus urophylla</i> . ....	62
Tabela 10	Energia dos gases energéticos do processo de pirólise da madeira de <i>Eucalyptus urophylla</i> . ....	62
Tabela 11	Massa dos principais compostos gasosos produzidos no processo de pirólise dos toretes de <i>Eucalyptus urophylla</i> . ....	63
Tabela 12	Fluxo médio gasoso do processo de pirólise dos toretes de <i>Eucalyptus urophylla</i> . ....	64
Tabela 13	Perfil de temperatura e taxa de transferência térmica dos toretes de <i>Eucalyptus urophylla</i> durante a carbonização. ....	67
Tabela 14	Velocidade de aquecimento da material sólido durante a carbonização da madeira de <i>Eucalyptus urophylla</i> . ....	71
Tabela 15	Energia dos gases não condensáveis produzidos a partir da pirólise dos toretes de <i>Eucalyptus urophylla</i> . ....	75

## LISTA DE ABREVIATURAS

C	carbono
CH <sub>4</sub>	metano
cm	centímetro
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	etileno
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	etano
°C	grau <i>Celsius</i>
°C min <sup>-1</sup>	grau <i>Celsius</i> por minuto
CF	carbono fixo
CO	monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	dióxido de carbono
Cz	cinzas
DTSC	diferença de temperatura entre a superfície e centro
EX	extrativos
g	grama
H	hidrogênio
HC	holocelulose
kcal	quilocaloria
kcal kg <sup>-1</sup>	quilocaloria por quilo
kg m <sup>-3</sup>	quilocaloria por metro cúbico
LT	lignina total
m <sup>3</sup>	metro cúbico
MJ	megajoule
MJ kg <sup>1</sup>	megajoule por quilo
MJ kg <sup>-1</sup> <sub>MS</sub>	megajoule por quilo de matéria seca
MJ Nm <sup>-3</sup>	megajoule norma metro cúbico
MPa	megapascal
MV	materiais voláteis
N	nitrogênio
NI min <sup>-1</sup>	normal litro por minuto

PCI	poder calorífico inferior
PCS	poder calorífico superior
O	oxigênio
S	enxofre
t	tonelada
TTT	taxa de transferência térmica
TC	temperatura central
TI	temperatura intermediária
TS	temperatura superficial
U <sub>bs</sub>	umidade base seca
VA	velocidade de aquecimento

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	13
2. OBJETIVOS .....	15
2.1 GERAL .....	15
2.2 ESPECÍFICOS .....	15
3. REVISÃO .....	16
3.1 CARVÃO VEGETAL NA SIDERURGIA .....	16
3.2 PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A PIRÓLISE DA MADEIRA .....	17
3.2.1 Fatores operacionais do processo.....	17
3.2.2 Matéria-prima .....	21
3.2.3 Fornos de carbonização.....	26
3.3 TEORIA DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA MADEIRA .....	28
3.4 PIRÓLISE DA MADEIRA .....	30
3.5 BALANÇO DE MASSA E ENERGIA.....	33
3.6 QUEIMA DOS GASES DA CARBONIZAÇÃO.....	35
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	37
4.1 MATÉRIA-PRIMA .....	37
4.2 UMIDADE DO TORETE.....	38
4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA .....	38
4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E ENERGÉTICA DA MADEIRA.....	39
4.5 PROTÓTIPO MACRO ATG.....	39
4.5.1 O funcionamento do forno Macro ATG .....	41
4.5.2 Condições da pirólise.....	42
4.6 BALANÇO DE MASSA DOS PRODUTOS DA CARBONIZAÇÃO .....	43
4.7 ANÁLISES NO CARVÃO VEGETAL.....	43
4.7.1 Caracterização química .....	43
4.7.2 Caracterização física e energética.....	44
4.8 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS GASES NÃO CONDENSÁVEIS.....	44
4.9 CÁLCULO DO FLUXO E MASSA DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS GASOSOS DA CARBONIZAÇÃO .....	45
4.10 BALANÇO DE ENERGIA .....	47
4.13 ESTIMATIVA DA ENERGIA DOS COMPOSTOS GASOSOS .....	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E ENERGÉTICA DA MADEIRA .	50
5.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E ENERGÉTICA DO CARVÃO VEGETAL.....	52
5.3 BALANÇO DE MASSA E ENERGIA DO PROCESSO.....	55
5.4 EVOLUÇÃO ENERGÉTICA DOS GASES .....	72
6. CONCLUSÕES .....	76
SUGESTÕES .....	77
REFERÊNCIAS.....	78

## 1 INTRODUÇÃO

A atual demanda por recursos renováveis tem-se intensificado e uma das principais fontes, que apresenta grande potencial para atender ao desafio de sustentabilidade é, principalmente, a biomassa florestal.

A otimização do uso da biomassa, busca a utilização de sistemas integrados como matérias-primas, processos, tecnologias e produtos. Isso pode acontecer de acordo com parâmetros técnicos, que considerem o balanço de massa e energia, o ciclo de vida, a geração e o consumo dos produtos e serviços, de forma distribuída, além da mitigação da emissão de gases de efeito estufa.

Nesse sentido, as plantações florestais energéticas de eucalipto, implantadas, principalmente no Brasil, tornaram-se uma importante fonte natural e renovável de produção do carvão vegetal. Para adequar essa realidade, busca-se na cadeia produtiva do carvão vegetal, a modernização e a melhoria da tecnologia empregada na conversão da madeira em carvão, como também substituir a matéria-prima nativa por madeira do gênero *Eucalyptus*, obtida a partir de florestas plantadas (OLIVEIRA, 2012).

Em 2013, o Brasil apresentou área plantada de 7,6 milhões de hectares de florestas e, desse total, aproximadamente 15% são destinados à produção de carvão vegetal para siderurgia, onde é utilizado como termorreduzidor para o minério de ferro (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, 2014).

O país representa 14,9% da produção mundial de carvão vegetal, sendo líder na utilização desse produto como biorreduzidor na indústria siderúrgica, além de ser considerado um país referência na produção de aço verde nesse setor (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 2013).

Por outro lado, ressalta-se que as tecnologias atualmente empregadas para pirólise e/ou carbonização da madeira são ineficientes, sabendo-se que são gerados durante o processo, além do carvão vegetal,

mais de 70% em massa de coprodutos, como gases e alcatrão, com alto potencial energético, mas, ainda, sem uma adequada utilização. Além disso, dentre as propriedades intrínsecas a matéria-prima, podem-se destacar, especificamente a umidade e diâmetro, pois influenciam, diretamente, o rendimento e a qualidade do carvão vegetal produzido.

Madeiras com menor umidade apresentam menor tempo de carbonização, maior rendimento em carvão e menor teor de finos. No entanto, tem-se observado que o diâmetro da madeira é a dimensão que mais influencia na perda de umidade, o que pode requerer maior período de secagem e, conseqüentemente, onerar o processo. Maiores diâmetros implicam em maior tempo de residência da madeira nos fornos, o que reflete diretamente na manutenção do ciclo de produção das empresas produtoras de carvão vegetal, sendo considerado um dos principais gargalos encontrados nas plantas de carbonização.

Portanto, é importante ressaltar que o processo de carbonização é influenciado por diversos parâmetros tanto operacionais como também a matéria-prima, sendo necessário entender os principais fenômenos que ocorrem, durante as etapas de conversão térmica da madeira em carvão.

Sabe-se que na decomposição térmica da madeira ocorrem fenômenos como reações químicas, condução de calor, evaporação e transporte de gases (DI BLASI, 2008). Porém, ainda nem todos esses processos são totalmente entendidos, principalmente, pela dificuldade em acompanhar a variação de temperatura, transferência de calor e perda de massa no interior da madeira, durante o processo de pirólise (CHAN; KELBON; KRIEGER, 1985; DUFOUR et al., 2011; TURNER et al., 2010; VARHEGYI et al., 1989).

Dessa forma, faz-se necessário o desenvolvimento de ferramentas mais eficientes que busquem melhor entender e explicar os fenômenos térmicos e químicos que controlam a conversão da madeira em carvão vegetal, em escala próxima à industrial, além de entender os mecanismos, a

cinética das reações e sua relação com o rendimento e eficiência energética do processo.

Nesse contexto, a pirólise lenta como pré-etapa de concentração de carbono à alta densidade energética constitui uma alternativa tecnológica pertinente.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Avaliar o efeito da umidade e diâmetro no balanço de massa e energia em toretes de madeira de *Eucalyptus urophylla* no processo de pirólise em escala laboratorial, simulando o processo industrial.

### **2.2 Específicos**

- i. Caracterizar as propriedades químicas (composição química, análise imediata, análise elementar), físicas (umidade, densidade) e energética (poder calorífico) da madeira.
- ii. Determinar o perfil de temperatura no interior do torete, no sentido medula casca, durante a pirólise.
- iii. Determinar a curva de perda de massa dos toretes durante a pirólise.
- iv. Determinar as cinéticas de produção dos principais gases.
- v. Determinar a evolução do poder calorífico do gás de pirólise.
- vi. Caracterizar as propriedades químicas (análise imediata e elementar), física (densidade) e energética (poder calorífico) do carvão.
- vii. Determinar a taxa de transferência térmica durante o processo.
- viii. Determinar a velocidade de aquecimento do material sólido no processo.

### **3 REVISÃO**

#### **3.1 Carvão vegetal na Siderurgia**

A fronteira entre o ferro e o aço foi definida na Revolução Industrial, com o uso de fornos que permitiram a eliminação de impurezas do ferro e incluir propriedades como resistência ao desgaste, ao impacto e à corrosão. Em decorrência dessas propriedades, o aço começou a integrar 90% da produção de metais no mundo (INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA, 2015a).

O aço é, basicamente, uma liga de ferro e carbono. O ferro é encontrado em toda crosta terrestre, fortemente associado ao oxigênio e à sílica. O carbono, abundante na natureza, pode ser encontrado no carvão mineral ou no carvão vegetal, a partir da pirólise da madeira.

O carvão exerce duas funções na produção do aço, tanto como combustível que permite ao processo atingir altas temperaturas necessárias à fusão do minério de ferro e outra como agente redutor, associando-se ao oxigênio que desprende do minério. Como o teor de enxofre no carvão vegetal é muito baixo (0,026 à 0,030%), quando comparado ao carvão mineral (1 à 1,5%), o ferro gusa e o aço produzido são de melhor qualidade, o que os tornam produtos mais competitivos no mercado.

Na cadeia produtiva do ferro gusa e do aço no Brasil, a sustentabilidade está diretamente relacionada à reposição da madeira, oriunda de florestas plantadas, na produção do carvão vegetal, uma vez que estas realizam um importante papel na absorção de gases efeito estufa (UHLIG; GOLDEMBERG; COELHO, 2008). Dessa forma, torna-se de suma importância o conhecimento do processo de conversão da madeira em carvão.

Atualmente, o país está entre os 10 maiores produtores de aço no mundo, sendo o maior produtor da América Latina (INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA, 2015b), além de apresentar uma



produção exclusiva de aço verde, por utilizar o carvão vegetal em seu processo.

Em 2013, a produção de ferro gusa atingiu 31,6 milhões de toneladas e, desse total, 24% correspondem ao ferro gusa produzido a partir de carvão vegetal, conforme apresentado na Figura 1. De acordo com os dados da Indústria Brasileira de Árvores (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, 2014), no momento atual, aproximadamente 125 indústrias utilizam o carvão vegetal na redução de ferro gusa, ferro liga e aço, sendo o estado de Minas Gerais detentor de 80% dessas indústrias.

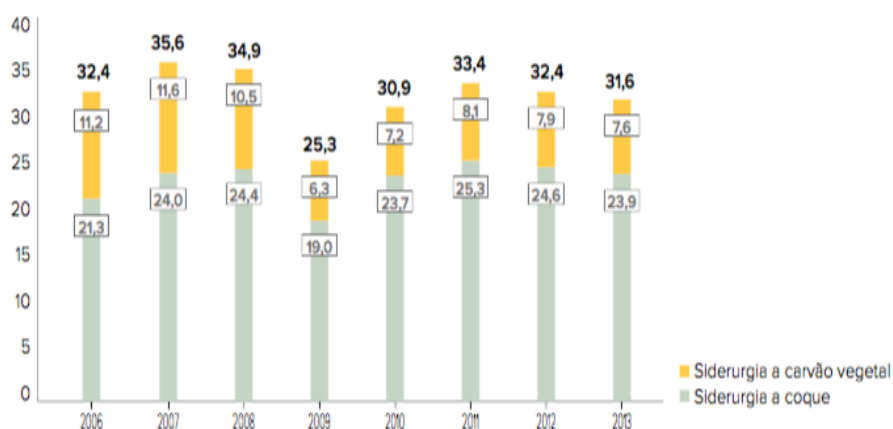


Figura 1 Produção nacional de ferro-gusa, em milhões de toneladas.  
Fonte: INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, 2014

### 3.2 Parâmetros que influenciam a pirólise da madeira

Dentre os fatores que são cabíveis de alterações para aumentar o rendimento e qualidade do carvão vegetal, podem ser citados a matéria-prima, o processo e forno.

#### 3.2.1 Fatores operacionais do processo

Na prática, os fatores operacionais da pirólise são escolhidos para a obtenção de reações bem definidas, possibilitando o perfeito controle sobre a

maioria dos fatores que exercem influências sobre o processo (BRITO,1992). Os principais fatores são a temperatura, pressão e taxa de aquecimento.

### 3.2.1.1 Temperatura

As reações que ocorrem durante o processo de pirólise estão totalmente correlacionadas com a temperatura que a madeira é submetida.

A temperatura é um parâmetro que influencia o rendimento em carvão, líquido pirolenhoso e gases não condensáveis, sendo que quanto maior a temperatura, maior o grau de destilação da madeira, com consequente aumento na quantidade do líquido pirolenhoso e gás. Assim, consequentemente menor rendimento em carvão (CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS, 1980).

Elyounssi, Blin e Halim (2010) observaram que, apesar da diminuição em massa do carvão vegetal com o aumento da temperatura, a concentração do teor do carbono fixo no material tende a aumentar (Tabela 1).

Tabela 1 Efeito da temperatura na composição elementar, rendimento e composição do carvão vegetal.

Temperatura °C	Composição elementar			Rendimento (%)	Análise química imediate	
	C (%)	H (%)	O (%)		Carbono fixo	Materiais voláteis
200	52,3	6,3	41,4	91,8		
300	73,2	4,9	21,9	51,4	68	31
400	82,7	3,8	13,5	37,8		
500	89,2	3,1	6,7	31,0		
600	92,2	2,6	5,2	29,1	86	13
700	92,8	2,4	4,8	27,8		
800	95,7	1	3,3	26,7		
900	96,6	0,7	3,2	26,6	92	7
1000	96,4	0,5	2,9	26,5		

Fonte: Centro Tecnológico de Minas Gerais (1980)

Segundo Trugilho e Silva (2001), a temperatura é uma determinante na qualidade do carvão vegetal, o que influencia a geração de produtos com propriedades físicas e químicas diferentes.

### **3.2.1.2 Pressão e fluxo de gases**

A pressão é um parâmetro operacional que também pode afetar a produção de carvão vegetal. A influência positiva da pressão sobre o rendimento em carvão ocorre, em razão do tempo de permanência da fase gasosa no reator de pirólise e não simplesmente pelo aumento de pressão do sistema (ANTAL JÚNIOR et al., 1996).

Antal Júnior e Mok (1990) afirmam que, na pirólise da celulose, com aumento de 1 MPa na pressão, o rendimento em carvão aumenta, substancialmente, em relação ao obtido sob pressão atmosférica. Segundo os autores, o importante fator é o tempo de retenção dos gases resultantes do processo, que sob pressão ficam altamente reativos e apresentam menor volume específico. Assim, o tempo de retenção desses voláteis é prolongado, aumentando-se a duração de decomposição desses compostos. Antal Júnior e Mok ainda relataram um aumento de 12 a 22% no rendimento de carvão, a partir de celulose, quando a pressão foi aumentada de 0,1 a 2,5 MPa.

Diferente da celulose, a lignina apresenta um comportamento térmico independente da pressão, no intervalo de 0,1 a 0,4 MPa (BLACKADDER; RENSFELT, 1985).

Wang et al. (2013) também observaram que, ao variar a pressão de 1,14 para 2,17 MPa houve um aumento em rendimento de carbono fixo da madeira de 16,1 para 27,6%, trabalhando com a mesma temperatura final na pirólise da madeira, igual a 950 °C.

Segundo Antal Júnior et al. (1996), além do seu efeito sobre a produtividade, as pressões mais altas tendem a melhorar a transferência de calor dentro do reator, produzindo carvão mais uniforme e reduzindo o tempo requerido para o aquecimento.

Melhorias nos rendimentos de carvão a pressões elevadas podem ser corroboradas por outros autores como Blackadder e Rensfelt (1985), Mok et al. (1992) e Wang et al. (2011).

### 3.2.1.3 Taxa de aquecimento

A taxa ou velocidade de aquecimento, segundo Chen, Zhou e Zhang (2014), é considerada um dos parâmetros-chaves na pirólise, influenciando os gradientes de temperatura que existem na madeira durante o processo.

Brito (1992), ao trabalhar com *Eucalyptus maculata* verificou que até 400 °C, maiores taxas de aquecimento implicam na ocorrência de menores teores de materiais voláteis e maiores para carbono fixo no carvão.

Vários autores (BRITO, 1992; KUMAR; GUPTA; SHARMA, 1992; PINHEIRO; FIGUEIREDO; SEYE, 2005; SENSOZ, 2003; ZENG et al., 2015) observaram que quanto maior a taxa de aquecimento na pirólise da madeira, maior será a perda de massa em função do aumento da temperatura. Esse fato está correlacionado com a intensificação da despolimerização do material sólido em voláteis (Figura 2).

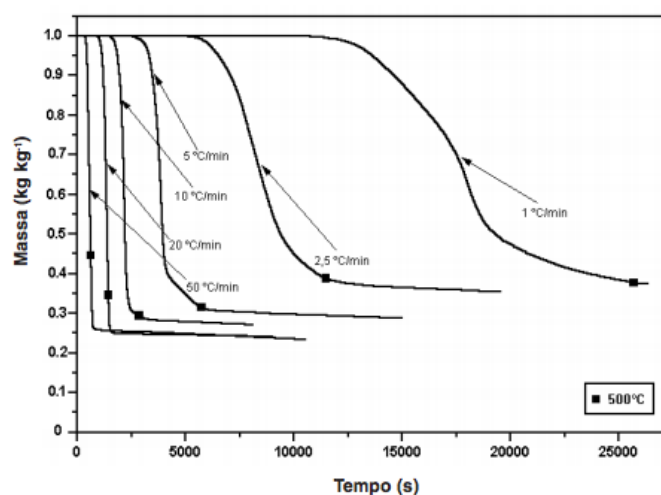


Figura 2 Influência da taxa de aquecimento na pirólise da madeira, quando submetida a 500°C.

Fonte: Pinheiro, Figueiredo e Seye (2005)

### **3.2.2 Matéria- prima**

A qualidade do carvão vegetal está diretamente ligada às propriedades físicas, químicas e anatômicas da madeira que o originou. Dentre as propriedades pode-se citar a umidade, a densidade básica, poder calorífico e composição química, que são, geralmente, utilizadas na determinação da sua qualidade para fins energéticos.

#### **3.2.2.1 Umidade**

Um principal aspecto que diminui a eficiência da madeira como combustível é a umidade, que pode ser superior a 100% da massa de madeira seca. A redução da umidade é desejável não somente para diminuir os custos de transporte, mas também para aumentar o valor da madeira como combustível (CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS, 1980).

Madeiras que apresentam elevada umidade são mais susceptíveis a produzir trincas internas no carvão, o que pode ocasionar a maior geração de finos. Isso ocorre, em decorrência da pressão que o vapor d'água exerce no interior dos poros ao sair (CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS, 1980).

Arruda et al. (2011) afirmam que umidades acima de 30% da madeira, torna a taxa de aquecimento muito lenta, a temperatura máxima média passa a ser inconstante, em decorrência do excesso de vapor de água liberado e, conseqüentemente, aumenta o tempo de pirólise. Vários outros autores também corroboram com essa ideia, Chan, Kelbon e Krieger-Brockett (1988) e Urkan e Arlkol (1994).

Na pirólise, quanto maior a umidade da matéria- prima, maior será o gasto energético e mais brusco é a saída da água na forma de vapor (MISSIO et al., 2014).

Di Blasi, Hernandez e Santoro (2000) observaram que umidades entre 10-11% pouco influenciam na temperatura final da pirólise, como também nas reações e rendimentos dos produtos primários. De acordo

comesses autores, a elevada umidade também dificulta o aumento da temperatura e a transferência térmica de calor na madeira, em razão do transporte por convecção dos vapores de água. Assim, enquanto houver água a ser evaporada, não só a área úmida será afetada com o aquecimento lento, mas toda a área externa, que já se encontra menos úmida, terá o processo retardado. Dessa forma, o processo de decomposição térmica da madeira torna-se lento. Diego et al. (2003), estudando combustão da madeira (serragem) seca (0%) e úmida (8,3%) de *Pinus*, constatou que a taxa de desvolatilização da matéria-prima seca pode ser três vezes maior do que as encontradas na úmida.

### **3.2.2.2 Densidade básica**

A densidade básica é considerada como o principal índice de qualidade da madeira, por ter uma influência direta nas suas demais propriedades e na qualidade dos seus derivados (PANSHIN, 1964). É uma das propriedades físicas de grande relevância na produção do carvão vegetal. De acordo com Brito e Barrichelo (1980) e Vale, Dias e Santana (2010) há uma forte correlação entre a densidade básica da madeira e a densidade aparente do carvão vegetal.

Pereira et al. (2000) afirmaram que madeiras de maiores densidades, para fins energéticos, apresentam as seguintes vantagens: menor área de estocagem e manuseio da madeira; maior rendimento energético no transporte; maior rendimento das caldeiras para queima direta da madeira.

Segundo Brito (1992), durante a carbonização, há variação na densidade do sólido que pode ser considerado reflexo da conjugação dos comportamentos de redução de massa e de volume exibidos pela madeira durante esse processo. Assim, nessa fase, a redução de volume é proporcionalmente mais acentuada do que a redução da massa da madeira, o que resulta em maiores valores de densidade.

### 3.2.2.3 Poder calorífico

O poder calorífico da madeira está relacionado à quantidade de energia liberada por unidade de massa do material quando submetido ao processo de combustão. Segundo Kollman e Côté Júnior (1968), pode ser entendido como energia desprendida pela queima de uma unidade de massa de um combustível, sendo expresso em calorias ou joule por grama.

Quando a madeira é utilizada na geração de energia, a umidade pode influenciar, negativamente, na quantidade de calor liberado, durante a queima, o que diminui a eficiência energética, já que utiliza parte da energia para evaporar a água. Assim, na relação da umidade com o poder calorífico, Lima (2010) diferencia 3 tipos de poder calorífico: o superior (PCS), que refere-se a quantidade de calor liberado pela combustão, de modo que a água proveniente dessa queima esteja em estado líquido (volume constante); o poder calorífico inferior (PCI), em que a água proveniente está em estado gasoso (volume variável), não inclui o calor latente da água presente nos produtos de combustão e o poder calorífico líquido ou útil (PCU), que difere dos demais, por ser descontada a energia necessária para evaporar a água referente à umidade da madeira.

As fórmulas de Dulong ( $PCS=81,7 \times C + 340 \times (H - O/8)$ ) e de Laut ( $PCS=81,7 \times C + 342,5 \times H - 36,6$ ), citada por Vale et al. (2000), mostram que o poder calorífico superior da madeira é função da sua composição química elementar, sendo uma relação direta com o teor de carbono e de hidrogênio e inversa com o teor de oxigênio. Quirino et al. (2005), trabalhando com diversas espécies, tanto nativas quanto exóticas, observou que o poder calorífico superior na madeira pode variar de 4.300 a 5.200 kcal  $kg^{-1}$ .

### 3.2.2.4 Composição química da madeira

É de fundamental importância o conhecimento da composição química da madeira, para que se possa direcioná-la para determinados usos.

Os principais constituintes químicos da madeira são: a celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos e cinzas.

A celulose, constituinte majoritário da madeira (40-45%), é um polissacarídeo de cadeia linear, composto por unidades de  $\beta$ -D-glucopiranosose, interligadas por ligações glicosídicas  $\beta$  (1-4), formando longas cadeias lineares e não ramificadas. Localizando-se, predominantemente, nas paredes secundárias das células (ROWELL, 2004; SJÖSTRÖM, 1993).

De acordo com Rowell (2004), o número de unidades de glucose em uma molécula de celulose é conhecido como grau de polimerização, podendo apresentar até 15.000 (Figura 3).

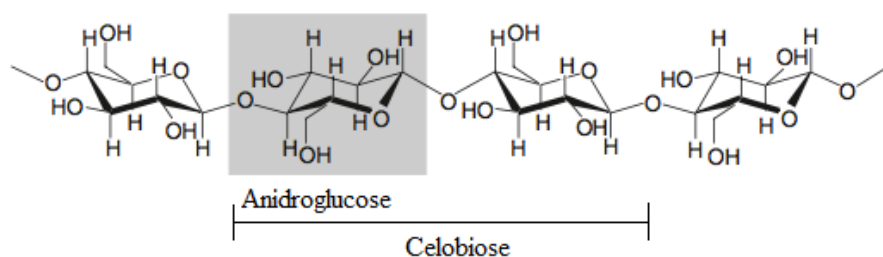


Figura 3 Representação estrutural da molécula de celulose, que apresenta a unidade de monomérica anidrogucose derivada da  $\beta$ -D-glucopiranosose e a unidade de repetição celobiose.

Fonte: Barnett e Jeronimidis (2003).

As moléculas de celulose são orientadas aleatoriamente e têm tendência a formarem ligações de hidrogênio, formando regiões amorfas e cristalinas. A celulose na madeira possui 65 - 70% de regiões cristalinas, que são regiões altamente ordenadas (BARNETT; JERONIMIDIS, 2003; ROWELL, 2004).

As hemiceluloses são polissacarídeos formados por diferentes unidades de açúcares. As principais são as galactoglucomanas, arabinoglucouranoxilanas, arabinogalactanas, glucoranoxilanas e as glucomanas. As hemiceluloses apresentam cadeias ramificadas e



representam de 15 a 25% da constituição química da madeira (BARNETT; JERONIMIDIS, 2003).

A lignina é um polímero amorfo, altamente complexo, cuja formação é dada, principalmente, por unidades aromáticas de fenilpropano, com, aproximadamente 70% localizada na parede secundária da célula (BARNETT; JERONIMIDIS, 2003; ROWELL, 2004).

A lignina é o último componente estrutural a ser incorporado na parede celular, e como resultado da sua estrutura química é considerado uma macromolécula rígida e dura, com fortes ligações covalentes distribuídas como uma rede 3D, responsáveis pelo endurecimento da parede celular e pela resistência à compressão da madeira. É na maior parte hidrofóbica e sua absorção de água é baixa (BARNETT; JERONIMIDIS, 2003).

As folhosas apresentam de 18 a 25% de lignina na sua composição, podendo chegar a teores maiores que 30% em folhosas de espécies madeiras tropicais (ROWELL, 2004; SJÖSTRÖM, 1993).

A madeira possui também em sua composição uma variedade de compostos químicos de pequena massa molecular, e que podem ser removidos com solvente, por isso, denominados de extrativos. Em sua maioria, são metabólitos secundários diretamente ligados a durabilidade natural da madeira. Representam uma pequena proporção da massa total (10%), com exceção das madeiras tropicais, cujos valores podem ser superiores (BARNETT; JERONIMIDIS, 2003).

Os extrativos geralmente são formados a partir de graxas, ácidos graxos, álcoois graxos, fenóis, terpenos, esteroides, resinas ácidas, resinas, ceras e de alguns outros tipos de compostos orgânicos (SJÖSTRÖM, 1993; ROWELL, 2004).

A cinza é um resíduo de óxidos minerais, obtida pela combustão completa da madeira (CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS, 1980). Esses minerais são constituintes inorgânicos e não participam do processo de combustão da biomassa, sendo indesejáveis para a produção de carvão vegetal no setor siderúrgico. Segundo Tsoumis (1991) e Brito e

Barrichelo (1979), o teor de cinzas é raramente menor que 0,2% ou maior que 1% na massa seca de madeira. De acordo com Trugilho, Lima e Mendes (2009) há uma tendência de estabilização nos valores do teor de cinza com o aumento da idade.

### 3.2.3 Fornos de carbonização

As tecnologias empregadas na produção de carvão vegetal no Brasil têm alcançado significativos avanços tecnológicos, apesar de ser um sistema de conversão que ainda ocorre em fornos rudimentares de alvenaria. De acordo com Brito (2008), 60% dos fornos são do tipo “rabo-quente”; 10% circulares; 20% fornos retangulares e os 10% restantes são realizados por outras tecnologias.

O controle da carbonização realizado nesses tipos em fornos de alvenaria baseia-se em fatores subjetivos, tais como coloração da fumaça e temperatura externa do forno sentida pelo tato das mãos (ARRUDA et al., 2011). Além disso, ainda existem muitas dificuldades no controle das emissões de gases poluentes, o que afeta, diretamente, a saúde dos trabalhadores e áreas vizinhas (GOMES; ENCARNAÇÃO, 2012). Segundo Peláez-Samaniego et al. (2008), no uso de fornos de alvenaria, cerca de 20% em massa de madeira são perdidas para gerar energia e manter o processo e 60% aproximadamente, são convertidas em gases e vapores.

No entanto, na tentativa de alterar esse cenário, novas tecnologias estão sendo estudadas e, em alguns casos, utilizadas por grandes produtores, a fim de melhorar a qualidade do produto e permitir a reutilização dos co-produtos da carbonização, que, atualmente, são os principais problemas desse processo.

Oliveira (2012) avaliou a eficiência de um sistema de forno-fornalha, que é um forno de alvenaria acoplado a uma fornalha para a queima dos gases durante a carbonização. O autor observou que além de baixo custo e facilidade de construção, o rendimento em carvão vegetal pode

ser superior a 30%. Semelhante a essa tecnologia, Adam (2009) trabalhou com fornos ICPS – *Improved Charcoal Production System*, construído com blocos de tijolo e barro. Segundo o autor, o rendimento também é superior a 30%, além de conseguir reduzir a emissão de gases em até 75%, em razão da queima parcial.

Os fornos *containers*, construídos com aço, quando comparados aos fornos rabo quente apresentam melhores indicadores ambientais. Esses fornos reduzem a emissão de gases de efeito estufa de 28 a 119%, isso representa 10 a 43 mil toneladas de CO<sub>2</sub> por ano. Dessa forma, o potencial de impacto sobre camada de ozônio pode melhorar de 30 a 300% quando comparadas as duas tecnologias. Os *containers* conseguem reaproveitar grande parte dos coprodutos durante o processo (BAILIS et al., 2013).

Há também fornos de carbonização por micro-ondas, cujo processo é contínuo e há aproveitamento energético dos gases resultantes. A carbonização ocorre em atmosfera inerte, sendo que o rendimento em carvão, bio-óleo e gases não condensáveis serão função do teor de carbono fixo que pode ser determinado no próprio equipamento (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDO ESTRATÉGICO, 2014a).

Outro importante sistema denomina-se *Drying, Pyrolysis and Cooling* – DPC, que trabalha com *containers* movimentados por meio de caminhões *rollon*. A lenha em toras é enfiada, seca, carbonizada e o carvão resfriado dentro das gaiolas que são inseridas nos fornos. A tecnologia consiste em alterar o fluxo de gases, conforme a etapa do processo. O gás da carbonização atua como fluido térmico. Esse sistema melhora a logística do fluxo de madeira da floresta ao forno, além de ser possível recuperar 10% da massa de madeira, na forma de alcatrão vegetal (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDO ESTRATÉGICO, 2014a; VILELA, 2014).

A retorta contínua é outro tipo de forno que a carbonização é realizada com gases quentes provenientes da queima de parte dos gases gerados durante o processo, sendo possível a recuperação do alcatrão.

De acordo com o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDO ESTRATÉGICO, 2014b) a carbonização da madeira, apesar de ser uma técnica dominada há séculos, poderá ainda ser realizada por meio de processos industriais modernizados, sujeito à incorporação de novas tecnologias.

### **3.3 Teoria da decomposição térmica da madeira**

A composição e estrutura dos principais constituintes químicos estão diretamente associadas à conversão térmica da madeira, que ocorre em diferentes faixas de temperatura. De acordo com Byrne e Nagle (1991), na pirólise da madeira são originados os mesmos produtos que seriam obtidos através da pirólise separada de seus principais compostos químicos.

Órfão, Antunes e Figueiredo (1999), Oyedun, Lam e Hui (2012) e Pereira et al. (2013) verificaram que a degradação térmica da madeira pode ser analisada em três fases. Na primeira, ocorre a perda da fração mais reativa, sendo composta, principalmente pelas hemiceluloses (220 – 315 °C). Na segunda fase, ocorre a decomposição da celulose (315 – 350 °C) e inicia a decomposição térmica da lignina (160 °C - 900 °C). Nessa fase também é observado o início da formação de um gradiente de temperatura mais uniforme, a partir da superfície para o centro da madeira. A terceira fase ocorre com a finalização do processo de conversão.

A decomposição térmica das hemiceluloses ocorre em temperaturas mais baixas que a celulose, principalmente por serem consideradas como compostos termicamente mais instáveis (CHEN; KUO, 2011; RAVEENDRAN; GANESH; KHILAR,1996). A presença de vários sacarídeos (xilose, manose, glucose, galactose, entre outros) formando cadeias ramificadas, torna-a uma estrutura fácil de romper, sendo assim considerada mais reativa e instável quimicamente (SHAFIZADEH, 1985; YANG et al., 2007).

O intervalo de pirólise das hemiceluloses ocorre entre 220 – 315 °C, sendo que a máxima perda de massa é verificada entre as temperaturas de 260 – 270 °C (YANG et al., 2007; ELYOUNSSI et al., 2012; PEREIRA et al., 2013).

A celulose, componente em maior percentual na madeira, é também o constituinte químico com maior contribuição sobre a decomposição térmica (GAO; SUN; ZHU, 2004).

Em estudos realizados por Raveendran, Ganesh e Khilar (1996), Shafizadeh (1985) e Yang et al. (2007) foi observado que a celulose inicia o processo de transformação química dentro de um estreito intervalo de temperatura (315 – 400 °C) e, em decorrência da elevada taxa de decomposição, pouco contribui para a massa final em carvão.

A maior taxa em perda de massa pode ser constatada no intervalo de 328°C a 355 °C. Em temperaturas superiores a 450 °C, a massa residual de celulose varia entre 5 e 10% (DI BLASI, 1998; ELYOUNSSI et al., 2012; YANG et al., 2007). Segundo Yang et al.(2007), os principais gases gerados durante esse processo, considerando uma temperatura máxima de 500 °C, são o monóxido e o dióxido de carbono.

Já, para Antal e Varhegyi (1995), na decomposição térmica da celulose, há uma interação vapor-sólido que tem significativa contribuição na formação do carvão vegetal. Essa interação corresponde ao tempo de residência dos materiais voláteis no processo. De acordo com os autores, o tempo de residência dos produtos voláteis advindos da decomposição térmica da celulose, influencia o grau de formação do resíduo carbonáceo. Assim, o carvão também seria resultado das reações secundárias que ocorrem com os materiais voláteis da celulose.

Dentre os três compostos químicos majoritários da madeira, a lignina é o primeiro a iniciar o processo de decomposição térmica, no entanto, a sua pirólise ocorre em uma ampla faixa de temperatura (160 °C - 900 °C), a taxas relativamente baixas (ÓRFÃO; ANTUNES; FIGUEIREDO, 1999; YANG et al.,2007).

Para diversos autores, a lignina é o principal constituinte químico que mais influencia a produção de carvão vegetal (ÓRFÃO; ANTUNES; FIGUEIREDO, 1999; RAVEENDRAN; GANESH; KHILAR, 1996; YANG et al., 2007). Elyounssi et al. (2012) afirmam que a degradação térmica da lignina produz um resíduo carbonáceo e uma fração constituída de misturas de compostos fenólicos (alcatrão).

Cao et al. (2013) observaram que o processo de decomposição térmica da lignina pode ser dividido em quatro fases: secagem, pirólise, formação do carbono amorfo e a reforma da estrutura do carbono (transição entre o carbono amorfo e o carbono grafite). A primeira fase da secagem pode ocorrer desde a temperatura ambiente até aproximadamente, 200 °C. A pirólise é a fase que ocorre entre 200 a 500°C, cuja energia de ativação corresponde a 54 kJ mol<sup>-1</sup> com a clivagem das ligações das cadeias laterais de fenil propano e formação de compostos voláteis como CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e propanol. Ainda durante essa fase há um pico que ocorre na temperatura de 317 °C que, segundo os autores, corresponde uma perda em massa equivalente a 33%. Já, a formação do carbono amorfo ocorre, basicamente, entre 500 a 900°C. Nessa fase, a maioria dos anéis benzenos foi transformada em estruturas aromáticas, com emissão de monóxido de carbono (CO). A fase final, com temperaturas entre 900 – 1400 °C ocorrem à clivagem das ligações C-C, caracterizando a formação de uma estrutura de carbono amorfo e carbono grafite.

### **3.4 Pirólise da madeira**

A pirólise pode ser definida como um processo físico-químico, em que a biomassa é aquecida em temperaturas médias (400 - 500°C), na presença controlada ou na ausência do oxigênio, durante um período relativamente longo (DUFOUR et al., 2011; ERNSTING, 2015; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

Os produtos obtidos nesse processo são gases, líquido (alcatrões,

ácido acético, álcool metílico, entre outros) e sólido (carvão vegetal), sendo estes potencialmente energéticos (REZENDE, 2006). As proporções desses compostos dependem do método de pirólise empregado, dos parâmetros do processo e das características do material a ser utilizado (BEENACKERS; BRIDGWATER, 1989).

Elyounssi, Blin e Halim (2010) alegam que é possível dividir o processo de pirólise lenta da madeira em duas fases. A primeira que ocorre em baixas temperaturas, demandando pouca energia para decompor a maior parte da celulose e das hemiceluloses, com perda de massa que pode variar de 50-60%. Na segunda fase, há a decomposição da lignina, que é caracterizada com o aumento em teor do carbono fixo, fazendo-se necessário o aumento constante da temperatura até 600 °C.

Por outro lado, Antal Júnior e Grønli (2003) definiram a pirólise como conjunto de reações químicas acompanhadas de processos de transferência de calor e massa. Assim, há uma relação direta entre a proporção de calor liberado, com a quantidade de carvão produzido a partir das reações primárias e secundárias. Segundo os autores as reações que incidem diretamente sobre o substrato celulósico são denominadas de reações primárias e aquelas que incidem na decomposição dos produtos intermediários, em temperaturas acima de 500 °C, tais como os vapores orgânicos são denominados de reações secundárias. Essas reações ocorrem durante a degradação dos principais componentes da madeira, as hemiceluloses, celulose e lignina. Antal Júnior e Grønli (2003) também observaram que os componentes minerais, naturalmente presentes na madeira, podem agir como catalisadores das reações para formação de carvão.

No entanto, diversos autores alegam que as reações secundárias devem ser mantidas no mínimo possível, em razão da redução das reações principais ou primárias, que estão, diretamente, ligadas na formação do carvão (DI BLASI et al., 2000; DI BLASI et al., 2001; EVANS; MILNE, 1987).

Kumar e Gupta (1995) constataram que os gases resultantes do processo podem causar fissuras no carvão vegetal ao colidir com as paredes dos poros, no entanto, com o aumento da temperatura a concentração desses vapores tende a diminuir.

Di Blasi (2008) verificou que na degradação térmica da madeira ocorrem fenômenos que, além de envolver reações químicas, condução de calor, evaporação e transporte de gases, são afetados principalmente pelos parâmetros operacionais como temperatura, pressão e taxa de aquecimento.

De acordo com Raad (2004), as reações químicas que ocorrem durante a carbonização estão relacionadas, principalmente, com a temperatura, sendo possível descrever o processo em sua função. Assim, o processo pode ser descrito em temperaturas abaixo de 100 °C, a madeira perde a água ligada higroscopicamente. As reações são predominantemente endotérmicas. Em temperaturas entre 105 e 200 °C ocorre a saída da água de constituição. Nessa faixa, o processo de decomposição dos componentes é estável em períodos não prolongados de exposição de calor. Em faixas entre 200 e 270 °C são desprezados os materiais voláteis como ácido acético, metanol, alcatrão e gases não condensáveis (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), sendo as reações ainda endotérmicas. Entre 270 e 500 °C, à medida que se eleva a temperatura, as reações vão tornando-se mais complexas e acima de 270 °C, essas reações de decomposição ocorrem mais intensamente, sendo, em grande parte, com a liberação de calor, caracterizando-as como reações exotérmicas. O carvão é, então, gerado como produto final. Em temperaturas acima de 500 °C, além de ocorrer a liberação de pequenas quantidades de voláteis, especialmente o H<sub>2</sub>.

Para Doat e Petrof (1975), o processo de conversão da madeira em carvão pode ser dividido em cinco fases. A primeira ocorre em temperaturas até 200 °C, em que há saída da água da madeira. Na segunda (200 – 280 °C) e terceira (280 – 380 °C) fases ocorrem a intensificação das reações de decomposição e eliminação de gases, sendo que a terceira é caracterizada pela eliminação de componentes químicos orgânicos, como o ácido acético,



metanol, acetona, fenóis, aldeído, alcatrões, dentre outros. O resíduo final dessa fase já é o carvão vegetal, no entanto, com alto teor de materiais voláteis. Na quarta fase (380 – 500 °C), o carvão vegetal passa a sofrer purificação na sua composição química com a eliminação do restante dos materiais voláteis contendo hidrogênio e oxigênio, tornando-o mais rico em carbono fixo. E, na última fase, as temperaturas podem atingir valores superiores a 500 °C, sendo esta uma fase exotérmica.

No entanto, nem todos os processos ligados a esses parâmetros são totalmente entendidos, principalmente, em razão da dificuldade em acompanhar a variação de temperatura, transferência de calor e perda de massa no interior da madeira, durante o processo de pirólise (CHAN; KELBON; KRIEGER, 1985; DUFOUR et al., 2011; TURNER et al., 2010; VARHEGYI et al., 1989).

### **3.5 Balanço de massa e energia**

A redistribuição dos produtos resultantes do processo de pirólise permite verificar o equilíbrio da conversão da madeira em carvão e subprodutos, sendo assim denominado de balanço de massa e energia, que pode ser utilizado como uma alternativa para verificar rendimentos em massa e energia que não foram aproveitados no processo.

O balanço de massa pode ser afetado por diversos fatores incluindo as condições de carbonização, em especial pela taxa de aquecimento e temperatura final de carbonização (KUMAR; GUPTA; SHARMA, 1992; TRUGILHO, SILVA; 2001).

Os principais produtos obtidos na pirólise são exemplificados na Tabela 2, com seus respectivos valores de rendimento, para a produção de carvão vegetal com 80% de carbono fixo.

Tabela 2 Principais produtos obtidos na pirólise da madeira, com seus respectivos rendimentos.

<b>Produtos da carbonização</b>	<b>% base seca</b>
<b>Carvão (80% em C.F.)</b>	33
<b>Ácido pirolenhoso</b>	35,5
Ácido acético	5
Metanol	2
Alcatrão Solúvel	5
Água e outros	23,5
<b>Alcatrão Insolúvel</b>	6,5
<b>Gases não condensáveis</b>	25
Gás hidrogênio - 0,63%	0,16
Monóxido de carbono - 34%	8,5
Dióxido de carbono - 62%	15,5
Metano - 2,43%	0,61
Etano - 0,13%	0,03
Outros - 0,81%	0,2
<b>Total</b>	<b>100</b>

Fonte: Centro Tecnológico de Minas Gerais (1980), adaptado por Ferreira (2000).

De acordo com Ernsting (2015), em geral, é possível obter como rendimentos teóricos da carbonização 30% de líquidos, 35% de gases e 35% de carvão.

Já, o balanço de energia pode ser definido como a razão entre a energia armazenada nos produtos da pirólise e a energia disponível na madeira, sendo que sua otimização está, geralmente, associada a novas tecnologias.

No trabalho realizado por Barcellos et al.(2004), o balanço de massa e energia dos combustíveis resultantes do processo de carbonização em forno container em conjunto com a fornalha, observaram que em uma tonelada de madeira com 41% de umidade à base seca, 47% da energia resultante do processo de conversão da madeira em carvão é perdida, sendo recuperada apenas 53% da energia inicial.

Centro Tecnológico de Minas Gerais (1980) realizaram o balanço de massa e energia teórico, para uma tonelada de madeira, carbonizada a 450 °C

e cujo poder calorífico foi de  $19,47 \times 10^6 \text{ kJ t}^{-1}$ . Os valores estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 Balanço de massa e energia para uma tonelada de madeira, com poder calorífico de  $19,47 \times 10^6 \text{ kJ t}^{-1}$ .

<b>Produtos</b>	<b>Rendimento (%)</b>	<b>Poder calorífico (kJ) produtos</b>	<b>Distribuição da energia (kJ x 10<sup>6</sup>)</b>
Carvão	34,3	$29,73 \times 10^6/\text{t}$	10,22
Água	25,4	---	---
Gases não condensáveis	20,8	$10.467/\text{m}^3$	1,63
Ácido acético	6,7	$14,65 \times 10^6/\text{t}$	0,96
Licor pirolenhoso	2,3	$29,31 \times 10^6/\text{t}$	0,67
Alcatrão	10,5	$39,77 \times 10^6/\text{t}$	4,19
<b>Total</b>	<b>100</b>		<b>17,67</b>

Fonte: Centro Tecnológico de Minas Gerais (1980)

### 3.6 Queima dos gases da carbonização

Na cadeia produtiva do carvão vegetal no Brasil, aproximadamente 90% das tecnologias utilizadas se baseiam em fornos, cuja produção apresenta baixos rendimentos gravimétricos e elevada emissão de gases poluentes para o meio ambiente (BRITO, 2008).

As grandes empresas produtoras de carvão desenvolveram, ao longo dos anos, diversos estudos para encontrar alternativas para o aproveitamento dos gases gerados, durante o processo, principalmente por meio da queima e condensação (OLIVEIRA, 2012; PIMENTA; BARCELLOS, 2004). De acordo com Halouani e Farhat (2003), aproximadamente 70% da massa inicial da madeira seca são encontrados no vapor como aerossóis, gases tóxicos e compostos orgânicos condensáveis que podem causar a contaminação do ar, solo e água. Segundo esses autores a queima continua a ser a técnica mais promissora, uma vez que permite a destruição de 99% da massa dos poluentes, exceto o gás carbônico.

No entanto, o processo de queima não é totalmente entendido,

questões como energia e qualidade dos gases produzidos, como também o momento ideal de se realizar a combustão desses compostos, são questões ainda pouco conhecidas, mas essenciais para alcançar a melhoria do ambiente de trabalho e a obtenção de energia térmica a ser empregada na secagem da madeira ou na obtenção de energia elétrica.

Todo processo de combustão deve assegurar a presença dos três fatores básicos, temperatura, turbulência e tempo. A temperatura deve ser igual ou superior à temperatura de ignição, sendo suficiente para iniciar e manter a queima do combustível. A turbulência refere-se à mistura adequada do ar com o combustível e o tempo deve ser o suficiente para a ocorrência da reação de combustão (LOPES, 2002; MELO, 2003). Segundo Lopes (2002), a maior produção energética em gases ocorre à medida que a temperatura se eleva, onde há diminuição na liberação de vapor d'água e ocorre o aumento no fluxo dos gases combustíveis. A determinação desse intervalo, possivelmente, é o melhor momento tanto para o fornecimento de gases com elevado poder energético, como também para entender quais seriam as ações a ser tomadas para sustentar esse processo.

Dentre os gases combustíveis gerados durante a carbonização, os principais são o monóxido de carbono, hidrogênio e metano, sendo que na combustão completa desses gases as emissões seriam constituídas apenas de gás carbônico e vapor d'água, além da liberação de calor (YANG et al., 2007). Além disso, metano destaca-se como sendo o gás com maior potencial de aquecimento global e, atualmente, contribui com 15% do efeito estufa (INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, 2013).

Dessa forma, a queima dos gases advindos da carbonização é uma alternativa para a sustentabilidade dos setores que produzem carvão, a partir da implementação de melhorias tecnológicas e operacionais que aumentem a eficiência do processo, resultando em maior rendimento, menor custo de produção e menores impactos ambientais (DUBOC et al., 2007).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Matéria-prima

Foram utilizadas duas árvores do clone *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake, aos seis anos de idade. Os clones foram cedidos pela empresa Gerdau S/A, localizada na cidade de Santo Antônio do Amparo, no estado de Minas Gerais, Brasil.

De cada árvore foram retirados dois toretes de 30 cm de comprimento, cujos diâmetros foram de 7 e 12 cm. Os toretes de 7 e 12 cm de diâmetro de uma árvore foram armazenados em estufa. Os dois toretes restantes foram armazenados em local coberto, arejado e que permitiu a secagem ao ar livre.

Foram retirados também 5 discos representativos de cada diâmetro para a caracterização química, física e energética (Figura 4). Para a caracterização química e energética da madeira foram cortados discos em cunha e processados em moinho de martelo. As amostras foram homogeneizadas, sendo, posteriormente, classificadas em peneiras de 40 e 200 *mesh*. As análises foram feitas em triplicatas no Laboratório de Biomateriais, vinculado ao Departamento de Ciências Florestais, na Universidade Federal de Lavras – MG e no Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa Agrônômica para o Desenvolvimento – Cirad, França.

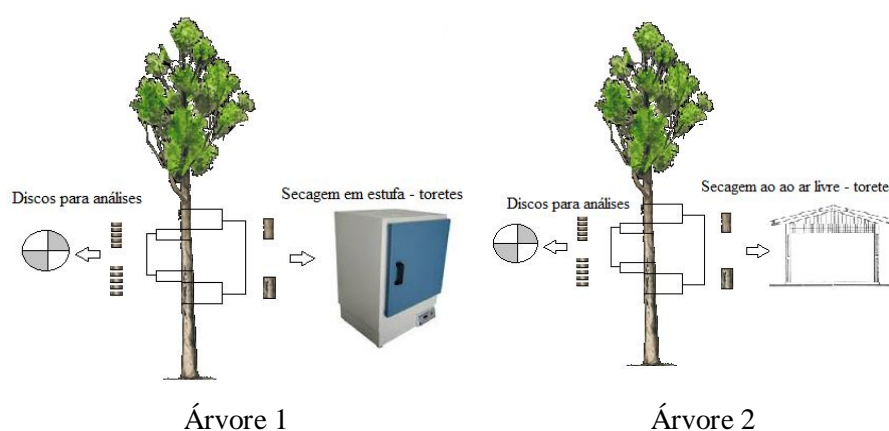


Figura 4 Esquema de amostragem realizada com as árvores do clone de *Eucalyptus urophylla*.

#### 4.2 Umidade do torete

Foram utilizadas amostras representativas de cada torete para o cálculo da umidade inicial de ambas as condições (seca em estufa e ar livre). A secagem dos toretes secos em estufa (103 °C) foi acompanhada durante um período de sete meses, realizando-se três pesagens mensais. Enquanto que os toretes deixados ao ar livre, realizou-se a medição de umidade no período que ocorreu a carbonização. As umidades foram calculadas na base seca.

#### 4.3 Caracterização química da madeira

Análises	Método	Referência
Extrativos totais	NBR 14853	ABNT (2010)
Lignina insolúvel	Mini amostra	Gomide e Demuner (1986)
Lignina solúvel	Espectrofotométrico(UV)	Goldschimid (1971)
Holocelulose		Por diferença
Elementar		Analizador Elementar
Teor oxigênio		Bech; Jensen; Dam-Johansen (2009)
Imediata	NBR 8112	ABNT (1986)

As equações 1, 2 e 3 representam os teores de lignina total, holocelulose e oxigênio na madeira.

$$LT = LI + LS \quad (1)$$

Em que: LT é o teor de lignina total (%), LI é o teor de lignina insolúvel (%) e LS é o teor de lignina solúvel (%).

$$HO = 100 - (LT + EX + Cz) \quad (2)$$

Em que: HO é o teor de holocelulose (%), EX é o teor de extrativos totais (%) e Cz é o teor de cinzas (%).

$$O = 100 - C - H - N - S - Cz \quad (3)$$

Em que, O é o teor de oxigênio (%), C é o teor de carbono (%), H é o teor de hidrogênio (%); N é o teor de nitrogênio (%) e S e o teor de enxofre (%).

#### 4.4 Caracterização física e energética da madeira

Análise	Norma	Referência
Densidade básica	NBR 11941	ABNT (2003)
Poder calorífico superior	NBR 8633	ABNT (1983)

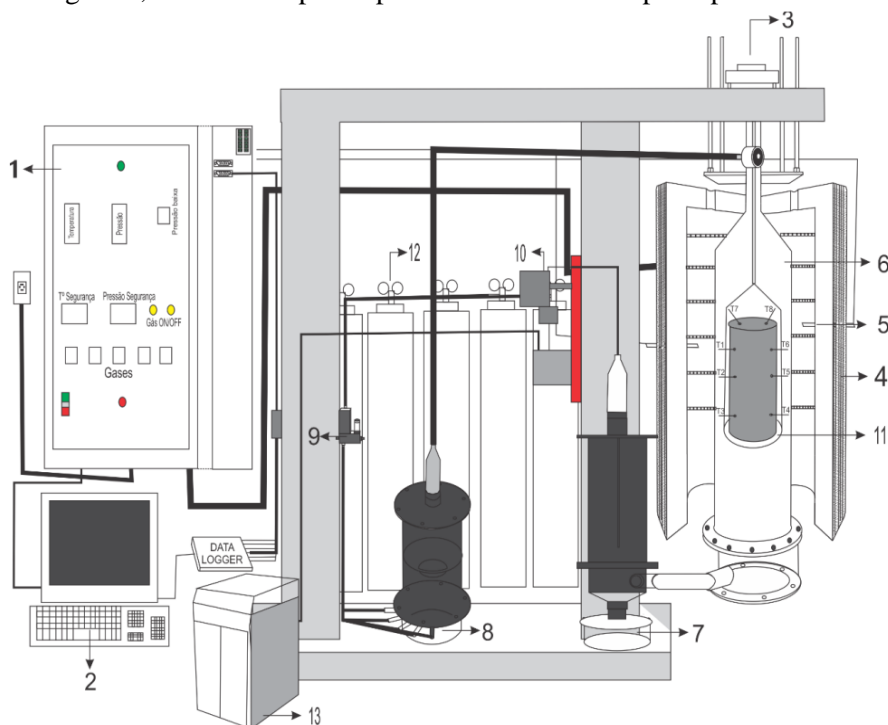
#### 4.5 Protótipo Macro ATG

O protótipo Macro ATG, equipamento piloto no processo de pirólise da madeira, foi desenvolvido pelo Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa Agrônômica para o Desenvolvimento - CIRAD, na França e instalado no Laboratório de Biomateriais, do Departamento de Ciências Florestais. O forno Macro ATG é composto por seis principais partes:

- i. Uma célula de carga.
- ii. Um forno elétrico ou reator, cuja temperatura máxima pode atingir 1000 °C e taxas de aquecimento até 20 °C min<sup>-1</sup>.
- iii. Termopares.

- iv. Um condensador de gases, que é o local em que ocorre a separação dos gases condensáveis e não condensáveis.
- v. Um registro volumétrico gasoso, cuja função é quantificar e indicar o volume acumulado dos gases resultantes do processo.
- vi. Um cromatográfico gasoso utilizado na separação e identificação dos compostos gasosos advindos do processo.

Na Figura 5, ilustra-se o protótipo Macro ATG e suas principais estruturas.



- |                                     |                                 |
|-------------------------------------|---------------------------------|
| 1- Painel de controle               | 8- Misturador de gases vetores  |
| 2- Computador de aquisição de dados | 9- Fluxômetros                  |
| 3- Balança                          | 10- Registro volumétrico gasoso |
| 4- Forno elétrico                   | 11- Cadinho                     |
| 5- Câmara de proteção               | 12- Cilindro de gases           |
| 6- Reator de pirólise               | 13- Cromatógrafo                |
| 7- Condensador                      |                                 |

Figura 5 Layout do forno Macro ATG.  
Fonte: Andrade (2014)



#### 4.5.1 O funcionamento do forno Macro ATG

A madeira é colocada no reator de pirólise a partir de um suporte denominado cadinho, que foi confeccionado em chapa metálica vazada, que pode suportar corpos de prova com até 50 kg e cujas dimensões podem ser de até 30 cm de comprimento e 25 cm diâmetro.

O torete de madeira colocado nesse suporte, no interior do reator de pirólise, fica suspenso por meio de um cabo de sustentação, tracionando a célula de carga (balança), com sensibilidade de medição de até 10 kg.

Os seis termopares, confeccionados com material Tipo K em haste inox, diâmetro igual a um milímetro e revestido com fios de amianto resistentes, podem suportar temperaturas de até 1.200 °C. Estes foram introduzidos na madeira em diferentes posições, no sentido medula-casca, com o objetivo de captar a variação da temperatura dentro do torete e traçar o perfil térmico do processo. Os termopares estão conectados a um sistema de aquisição de dados, acoplado a um computador para a conversão dos sinais elétricos padronizados em temperaturas e, a partir da célula de carga, foi possível traçar a curva de perda de massa da madeira.

A evolução da perda de massa foi determinada e correlacionada com a evolução dos perfis térmicos medidos nos toretes por meio desses sensores, sendo possível realizar a análise termogravimétrica em escala macro-laboratorial, por utilizar corpos de prova em maiores dimensões, fato que constitui mais uma característica inovadora do processo. Uma vez que, em geral, essa análise é realizada a partir de materiais em pequena escala granulométrica (0,074 mm) e massa (2-5 miligramas).

Durante a decomposição térmica, os gases condensáveis foram coletados em um condensador que permite a recuperação desses compostos. Os gases não condensáveis são liberados e uma pequena fração coletada e, posteriormente, analisada, a partir do cromatográfico gasoso, sendo possível identificar o perfil da composição química e a evolução de produção dos gases durante todo o processo.

A partir do forno Macro ATG também é possível realizar experimentações em cinco diferentes atmosferas, utilizando gases vetores como o nitrogênio ( $N_2$ ), oxigênio ( $O_2$ ), gás carbônico ( $CO_2$ ), monóxido de carbono ( $CO$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ), simulando condições, tanto para a combustão parcial em atmosfera inerte, como também combustão total na presença de oxigênio. O fluxo gasoso desses gases foi controlado por um fluxômetro, que possibilita trabalhar com até  $100\text{ Nl min}^{-1}$ .

O controle dos testes foi realizado, a partir de um painel de controle e um *software Macro Thermogravimetric* desenvolvido exclusivamente pelo Cirad.

#### 4.5.2 Condições da pirólise

No presente trabalho, as condições para a pirólise da madeira foram:

- Temperatura inicial:  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ; (15 min)
- Temperatura final ( $T_f$ ):  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- Taxa de aquecimento:  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ;
- Patamar de residência na  $T_f$ : 3 horas
- Atmosfera: gás nitrogênio -  $N_2$ , com fluxo de  $0 - 2,5\text{ Nl min}^{-1}$
- Período de resfriamento: 8h

Na pirólise de cada torete foram fixados três termopares. Para isso, foram abertos nos toretes de madeira, pequenos orifícios com o auxílio de uma furadeira. Nesses orifícios, foram inseridos os termopares, no sentido medula – casca, conforme a Figura 6.

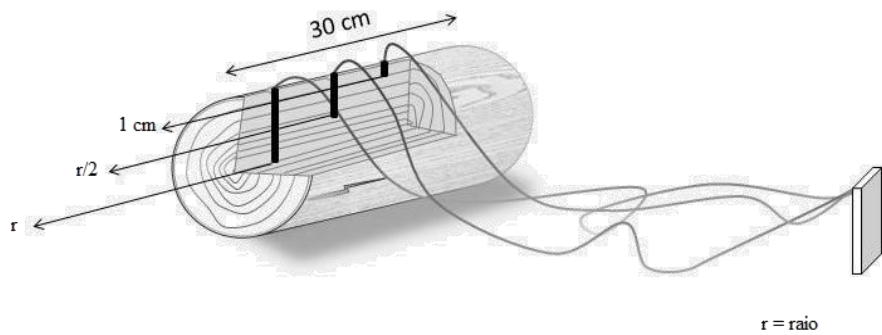


Figura 6 Representação esquemática do posicionamento dos termopares nos tórexes de madeira.

#### 4.6 Balanço de massa dos produtos da carbonização

O carvão vegetal resultante do processo foi pesado em balança semi-analítica, para confirmação do valor apresentado pela célula de carga do forno Macro ATG, como forma de calibração do equipamento.

Os rendimentos gravimétricos do carvão e do licor pirolenhoso foram calculados em relação à massa de madeira seca. O rendimento gravimétrico em gases não-condensáveis foi obtido de duas formas, uma pela subtração dos rendimentos em massa do carvão e gás condensado, de um total de 100%. E outro calculado a partir das variáveis disponibilizadas pelo cromatográfico, conforme apresentado na Equação 10.

#### 4.7 Análises no carvão vegetal

##### 4.7.1 Caracterização química

As análises químicas elementares e imediatas foram conduzidas semelhantes aos procedimentos realizados na madeira, conforme descrito no item 4.3.

#### 4.7.2 Caracterização física e energética

As caracterizações físicas e energéticas foram conduzidas semelhantes aos procedimentos realizados na madeira, conforme descrito no item 4.4.

#### 4.8 Análise cromatográfica dos gases não condensáveis

Durante o processo de pirólise dos toretes, os gases condensáveis e não condensáveis são produzidos no reator do forno Macro ATG e direcionados para o condensador, local em que os gases condensáveis ficam armazenados. Os gases não condensáveis são liberados e uma pequena fração coletada pelo cromatográfico gasoso 490 *Micro GC*, marco *Agilent*, para análise da sua composição química. Esse cromatográfico é dotado de duas colunas de temperatura.

A primeira coluna denomina-se *CP-Molsieve 5A*, que apresenta 10 metros de comprimento, trabalha com a temperatura de 40 °C, pressão de 0,14 MPa e a coleta da amostra de gás é realizada a cada 120 segundos. Além de utilizar o argônio como gás de arraste. Essa coluna é responsável pela identificação de compostos gasosos como o hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, metano e monóxido de carbono.

A segunda coluna, chamada de *CP-Sil5 CB*, trabalha com temperatura de 50 °C, pressão de 0,14 MPa e apresenta como gás de arraste o hélio. Possui 6 metros de comprimento e é responsável pela identificação de hidrocarbonetos leves e o dióxido de carbono. A coleta dos compostos gasosos é realizada a cada 120 segundos.

A partir do cromatográfico gasoso 490 *Micro GC* foi obtida também a quantificação em percentual (v/v) da composição dos gases no tempo. Esses valores, em percentagem, foram utilizados como base na dedução de equações, a fim de calcular fluxo e massa dos gases do processo de pirólise da madeira de *Eucalyptus*.

#### 4.9 Cálculo do fluxo e massa dos principais compostos gasosos da carbonização

O fluxo gasoso foi calculado com base nas variáveis do *software Macro Thermogravimetric* e a partir das equações 4,5, 6 e 7, seguindo as seguintes etapas:

1- Foram calculados os fluxos:

$$F_T = F_{Pi} + F_{Ar} + F_{N_2} \quad (4)$$

$$F_{Ar} * \% O_2^{Ar} = F_T * \% O_2^T \quad (5)$$

$$F_{Ar} = \frac{F_T * \% O_2^T}{\% O_2^{Ar}} \quad (6)$$

$$F_T * \% N_2^T = F_{N_2}^C * \% N_2^C + F_{Ar} * \% N_2^{Ar}$$

$$F_T = \frac{F_{N_2}^C * \% N_2^C}{\% N_2^T - \% N_2^{Ar} * \frac{\% O_2^T}{\% O_2^{Ar}}}$$

$$F_{Pi} = F_T - (F_{Ar} + F_{N_2}) \quad (7)$$

Em que:  $F_T$  é o fluxo gasoso total (NI s<sup>-1</sup>);  $F_{Pi}$  é o fluxo gasoso da pirólise (NI s<sup>-1</sup>);  $F_{Ar}$  é o fluxo do ar dentro do forno (NI s<sup>-1</sup>);  $F_{N_2}$  é o fluxo gasoso de nitrogênio dentro do forno (NI s<sup>-1</sup>);  $\% O_2^{Ar}$  é o percentual de oxigênio no ar (78,08%);  $\% O_2^T$  é o percentual total de oxigênio infiltrado no processo (quantificado no cromatográfico);  $\% N_2^T$  é o percentual total do nitrogênio no processo (quantificado no cromatográfico);  $F_{N_2}^C$  é o fluxo do gás nitrogênio do cilindro de nitrogênio (NI s<sup>-1</sup>);  $\% N_2^C$  é o percentual de nitrogênio do cilindro (100%);  $\% N_2^{Ar}$  é o percentual de nitrogênio no ar (20,95%).

- 2- A partir dos valores do fluxo gasoso da pirólise calculado anteriormente e do percentual (v/v) de produção dos gases  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$  e  $C_2H_6$  obtidos no cromatográfico gasoso 490 *Micro GC*, foram calculados os fluxos individuais desses compostos, conforme a Equação 8.

$$F_{I_C} = F_{Pi} * \frac{\% I_C^C}{100} \quad (8)$$

Em que:  $F_{I_C}$  é o fluxo gasoso individual de cada composto gasoso ( $NI s^{-1}$ );  $F_{Pi}$  é o fluxo gasoso da pirólise ( $NI s^{-1}$ );  $\% I_C^C$  é o percentual individual de cada composto gasoso (quantificado no cromatográfico).

- 3- Foram calculadas as integrais de cada ponto do gráfico: fluxo ( $NI s^{-1}$ ) x tempo (s) e encontrado o volume (l) de gás produzido na pirólise.

$$A = \int_a^b f(x) dx \quad (9)$$

Em que:  $a$  e  $b$  são os limites de integração (tempo);  $f(x) dx$  é a função que define o gráfico formado pelo fluxo x tempo.

- 4- A partir dos valores em volume foram calculadas as massas dos compostos, conforme a Equação 10.

$$Mi_{Gs} = \frac{V}{22,4} * M_{mi} \quad (10)$$

Em que:  $Mi_{Gs}$  é a massa individual de cada composto gasoso (g);  $V$  é o volume individual de cada composto gasoso (l);  $M_{mi}$  é a massa molar de cada composto ( $g mol^{-1}$ ).

#### 4.10 Balanço de energia

No cálculo da energia (MJ) armazenada na madeira e nos produtos da carbonização foram utilizadas as equações 11, 12, 14 e 15.

$$E_m = PCI_m * M_m \quad (11)$$

$$E_c = PCI_c * M_c \quad (12)$$

Em que:  $E_m$  é a energia madeira (MJ);  $PCI_m$  é o poder calorífico inferior madeira ( $\text{MJ kg}^{-1}$ );  $M_m$  é a massa madeira, base seca (kg);  $E_c$  é a energia carvão (MJ);  $PCI_c$  é o poder calorífico inferior carvão ( $\text{MJ kg}^{-1}$ ) e  $M_c$  é a massa carvão, base seca (kg).

A energia dos compostos gasosos foi calculada a partir poder calorífico inferior, cujos valores foram de 10,789; 12,633; 35,796; 59,024 e 63,704  $\text{MJ Nm}^{-3}$  respectivamente, para o  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_6$  (WALDHEIM; NILSSON, 2001). Esses valores foram transformados para  $\text{MJ kg}^{-1}$ , conforme a Equação 13.

$$PCI_{\text{MJ kg}^{-1}} = PCI_{\text{MJ Nm}^{-3}} * \frac{22,4}{M_m} \quad (13)$$

Em que:  $PCI_{\text{MJ kg}^{-1}}$  é poder calorífico dos compostos gasosos em  $\text{MJ kg}^{-1}$ ;  $PCI_{\text{MJ Nm}^{-3}}$  é o poder calorífico dos compostos gasosos em  $\text{MJ Nm}^{-3}$ ;  $M_m$  é a massa molar do composto ( $\text{g mol}^{-1}$ ).

Logo após, calculada a energia dos gases, conforme a Equação 14.

$$E_{GS} = PCI_{GS} * M_{GS} \quad (14)$$

Em que:  $E_{GS}$  é a energia gases não condensáveis (MJ);  $PCI_{GS}$  é o poder calorífico inferior dos gases não condensáveis ( $\text{MJ kg}^{-1}$ );  $M_{GS}$  é a massa dos gases não condensáveis, base seca (kg).

A energia do licor pirolenhoso foi calculada com base no poder calorífico encontrado pelo Centro Tecnológico de Minas Gerais (1980), cujo valor é  $3,592 \text{ MJ kg}^{-1}$ .

$$E_{LP} = 3,592 * M_{LP} \quad (15)$$

Em que:  $E_{LP}$  é a energia do licor pirolenhoso (MJ);  $M_{LP}$  é a massa licor pirolenhoso, base seca (kg).

O balanço de energia dos produtos da carbonização foi feito a partir da relação entre a energia (MJ) de cada produto, com a energia (MJ) da madeira. Equações 16, 17 e 18.

$$\%E_c = \left( \frac{E_c}{E_m} \right) * 100 \quad (16)$$

$$\%E_{LP} = \left( \frac{E_{LP}}{E_m} \right) * 100 \quad (17)$$

$$\%E_{GS} = \left( \frac{E_{GS}}{E_m} \right) * 100 \quad (18)$$

Em que:  $\%E_c$  é o percentual energia carvão (%);  $E_c$  é a energia carvão (MJ);  $\%E_{LP}$  é o percentual energia licor pirolenhoso (%);  $E_{LP}$  é a energia licor pirolenhoso (MJ);  $\%E_{GS}$  é o percentual em energia dos gases não condensáveis (%);  $E_{GS}$  é a energia gases não condensáveis (MJ) e  $E_m$  é a energia madeira (MJ).

#### 4.11 Taxa de transferência térmica

A taxa de transferência térmica (TTT) foi calculada a fim de medir a frente ou progresso da carbonização. A taxa de transferência é calculada a partir da variação da temperatura no sentido superfície-centro e do diâmetro da madeira, conforme a Equação 19.



$$TTT = \frac{TS - TC}{D/2} \quad (19)$$

Em que:  $TTT$  é a taxa de transferência térmica ( $^{\circ}\text{C mm}^{-1}$ );  $TS$  é a temperatura superficial do sólido ( $^{\circ}\text{C}$ );  $TC$  é a temperatura central do sólido ( $^{\circ}\text{C}$ );  $D$  é o diâmetro da madeira (mm).

#### 4.12 Velocidade de aquecimento

A velocidade de aquecimento (VA) pode ser entendida como velocidade de propagação de energia para o centro do sólido, durante o processo de pirólise, conforme a Equação 20. A VA foi calculada com base no tempo que a temperatura central da madeira atingiu 100, 300 e 500  $^{\circ}\text{C}$ .

$$VA = \frac{D/2}{t} \quad (20)$$

Em que:  $VA$  é a velocidade de aquecimento ( $^{\circ}\text{C mm}^{-1}$ );  $D$  é o diâmetro do sólido (mm);  $t$  é o tempo (h).

#### 4.13 Estimativa da energia dos compostos gasosos

A evolução energética dos compostos gasosos -  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_6$  - durante a pirólise, foi calculada conforme a Equação 21.

$$PCI_{g-i} = \sum_i \alpha_i * PCI_i \quad (21)$$

Em que:  $PCI_{g-i}$  é o poder calorífico inferior dos compostos no instante  $i$  ( $\text{MJ Nm}^{-3}$ );  $\alpha_i$  é o percentual (v/v) individual de cada composto no instante  $i$ ;  $PCI_i$  é o poder calorífico inferior individual de cada composto no instante  $i$  ( $\text{MJ Nm}^{-3}$ ).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização física, química e energética da madeira

A umidade das madeiras armazenadas ao ar livre correspondeu a 13%, tanto para a madeira de diâmetro de 7 cm como também para a de 12 cm. Enquanto que, as umidades das madeiras secas em estufa corresponderam a 0,58 e 0,83% respectivamente, para os diâmetros de 7 e 12 cm.

Na Tabela 4, encontram-se os valores médios da composição química molecular, imediata e elementar da madeira. Esse tipo de caracterização é essencial na avaliação do potencial energético da biomassa. Observa-se que os coeficientes de variação de todas as características foram baixos.

Tabela 4 Valores médios para a composição química molecular, imediata e elementar dos toretes de madeira de *Eucalyptus urophylla*.

C	D (cm)	LT (%)	EX (%)	HC (%)	CZ (%)	MV (%)	CF (%)	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)
E	7	25,27	2,51	72,03	0,19	89,39	10,41	0,16	47,04	6,65	45,95
	7	24,59	2,55	72,68	0,18	87,98	11,83	0,15	48,90	6,79	43,98
	12	23,52	2,31	73,95	0,22	86,93	12,85	0,15	48,02	6,72	44,89
	12	24,62	2,42	72,75	0,20	87,15	12,65	0,15	47,40	6,54	45,71
M		24,50	2,45	72,85	0,20	87,86	11,94	0,15	47,84	6,68	45,13
CV (%)		2,96	4,29	1,10	7,39	1,27	9,28	3,28	1,70	1,61	1,98
Ar	7	24,72	2,72	72,38	0,19	88,28	11,53	0,12	44,49	5,48	49,73
	7	26,28	2,66	70,86	0,20	85,90	13,90	0,11	44,52	5,56	49,61
	12	26,06	2,58	71,13	0,22	88,12	11,66	0,11	45,20	5,61	48,86
	12	25,31	2,49	71,99	0,22	85,93	13,85	0,12	43,79	5,44	50,44
M		25,59	2,61	71,59	0,21	87,06	12,74	0,12	44,50	5,52	49,66
CV (%)		2,80	3,88	0,99	8,53	1,52	10,34	5,02	1,29	1,41	1,30

C=condição; E=Estufa; M=média; D=diâmetro; LT=lignina total; EX=extrativos; HC=holocelulose; CZ=cinzas; MV=materiais voláteis; CF=carbono fixo; N=nitrogênio; C=carbono elementar; H=hidrogênio; S=enxofre; O=oxigênio; CV=coeficiente de variação.

Verifica-se que o teor médio em lignina foi de 24,5 e 25,59%, respectivamente para as madeiras dos toretes secos em estufa e ao ar. A lignina é o composto químico que mais influencia a produção de carvão vegetal, pela sua alta estabilidade térmica (ÓRFÃO; ANTUNES; FIGUEIREDO, 1999; RAVEENDRAN; GANESH; KHILAR, 1996).

O teor médio em cinzas foi de 0,2% tanto para os toretes secos em estufa como os secos ao ar livre. O baixo teor de cinzas encontrado na madeira é desejável, pois os minerais não participam das reações de carbonização da biomassa, além de diminuir o poder calorífico e a transferência de calor na madeira (BUSTAMANTE-GARCÍA et al., 2013). Resultados semelhantes aos valores encontrados no trabalho também foram verificados por Brito e Barrichelo (1979) e Tsoumis (1991).

Os teores médios em carbono fixo foram de 11,94 e 12,74%, respectivamente, para a madeira dos toretes secos em estufa e ao ar. De modo geral, constatou-se em diversos trabalhos encontrados na literatura, que não há diferenças significativas em relação à composição química elementar da madeira do gênero *Eucalyptus* (ARANTES, 2009; BRITO; BARRICHELO, 1977; CASTRO, 2011; SANTOS et al., 2011; SOARES, 2011), o que pode ser justificado pelo baixo coeficiente de variação encontrado entre os toretes de madeiras e por se tratar de mesmo clone, as composições químicas molecular e imediata, tendem a apresentar também baixa variação.

Na Tabela 5, encontram-se os valores médios de densidade básica e poder calorífico da madeira dos toretes.

Tabela 5 Valores médios para a caracterização física e energética dos toretes de madeira de *Eucalyptus urophylla*.

Condição	Diâmetro (cm)	DB (kg m <sup>-3</sup> )	PCS (MJ kg <sup>-1</sup> )	PCI (MJ kg <sup>-1</sup> )
<b>Estufa</b>	7	482,8	19,84	18,48
	7	483,3	19,85	18,49
	12	470,4	19,64	18,29
	12	474,0	19,38	18,03
<b>Média</b>		477,63	19,68	18,32
<b>CV (%)</b>		1,35	1,11	1,19
<b>Ar Livre</b>	7	494,7	19,76	18,40
	7	492,0	20,04	18,68
	12	492,1	19,73	18,37
	12	486,8	19,81	18,46
<b>Média</b>		491,40	19,84	18,48
<b>CV (%)</b>		0,67	0,70	0,76

DB=densidade básica; PCS=poder calorífico superior; PCI=poder calorífico inferior; CV=coeficiente de variação.

Os valores médios em densidade foram de 477,63 e 491,40 kg m<sup>-3</sup> e os valores médios do poder calorífico superiores foram de 19,68 e 19,84 MJ kg<sup>-1</sup> respectivamente, para os toretes de madeira secos em estufa e ao ar. Verifica-se que há pequena variação entre as duas classes de diâmetro, tanto na densidade como no poder calorífico, o que é comprovado pelos baixos coeficientes de variação, cujos valores foram inferiores a 2%. Esse comportamento também foi corroborado por Pádua (2009), estudando métodos de amostragem na densidade de classes diamétricas. Santos et al. (2011), avaliando a madeira de três clones de híbridos de *Eucalyptus urophylla* aos seis anos de idade, observaram valores de densidade básica média entre 450 à 529 kg m<sup>-3</sup>. Os valores de densidade desse trabalho encontram-se dentro da variação verificada pelos autores anteriormente citados.

## 5.2 Caracterização química, física e energética do carvão vegetal

Foi verificado que, na composição química imediata e elementar do carvão vegetal, ocorreu aumento nos teores em carbono fixo, cinzas,

nitrogênio e carbono elementar (Tabela 6), quando comparado aos valores médios encontrados na madeira.

Tabela 6 Valores médios para a composição química imediata e elementar do carvão vegetal de *Eucalyptus urophylla*.

C	D (cm)	MV (%)	CZ (%)	CF (%)	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)
<b>Estufa</b>	7	13,55	0,60	85,86	0,55	90,18	3,46	5,23
	7	13,67	0,55	85,78	0,54	88,81	3,39	6,71
	12	14,60	0,55	84,85	0,45	89,22	3,32	6,46
	12	14,51	0,56	84,92	0,50	89,28	3,35	6,31
<b>Média</b>		14,08	0,57	85,35	0,51	89,37	3,38	6,18
<b>CV (%)</b>		3,93	3,89	0,64	8,76	0,64	1,72	10,59
<b>Ar Livre</b>	7	15,85	0,49	83,66	0,61	87,72	3,35	7,84
	7	16,23	0,49	83,27	0,59	88,85	3,39	6,68
	12	15,05	0,53	84,42	0,52	89,52	3,31	6,13
	12	15,05	0,52	84,44	0,47	88,73	3,27	7,02
<b>Média</b>		15,55	0,51	83,95	0,55	88,71	3,33	6,92
<b>CV (%)</b>		3,82	3,60	0,69	11,51	0,84	1,63	10,34

C=condição; D=Diâmetro; MV=materiais voláteis; CZ=cinzas; CF=carbono fixo; N=nitrogênio; C=carbono elementar; H=hidrogênio; S=enxofre; O=oxigênio; CV=coeficiente de variação.

Os teores médios em carbono fixo foram de 85,35 e 83,95% e em carbono elementar de 89,37 e 88,71%, respectivamente para os toretes de madeira secos em estufa e ao ar. Os altos teores em carbono devem-se ao efeito da temperatura final de pirólise (500 °C). Concomitante à concentração de carbono, ocorre à volatilização dos componentes químicos elementares que são o oxigênio e o hidrogênio. O teor médio em oxigênio foi de 6,18 e 6,92%, enquanto que o hidrogênio foi de 3,38 e 3,33% respectivamente, para os toretes de madeira secos em estufa e ao ar. Elevado teor em carbono fixo é desejável, principalmente, na siderurgia, em razão da alta resistência a degradação térmica do carvão, o que possibilita maior residência da fração sólida no interior do forno siderúrgico. Couto (2014) também encontrou valores em carbono fixo entre 83 e 85%, para carvão

produzido a partir de clones de *Eucalyptus* carbonizados a 550 °C. Valores semelhantes aos encontrados neste trabalho.

Nota-se que a pequena variação existente entre as classes de diâmetros, tanto na composição química imediata como na elementar, pode ser comprovada a partir dos baixos coeficientes de variação, cujos valores foram inferiores a 12%, o que era esperado já que, a caracterização química da madeira não foi distinta e também por se tratar do mesmo clone, as características dos materiais tende a ser mais homogênea.

Na Tabela 7, encontram-se os valores médios da densidade e poder calorífico do carvão vegetal dos toretes de *E. urophylla*.

Tabela 7 Valores médios para a caracterização física e energética do carvão vegetal de *Eucalyptus urophylla*.

Condição	Diâmetro (cm)	DRA (kg m <sup>-3</sup> )	PCS (MJ kg <sup>-1</sup> )	PCI (MJ kg <sup>-1</sup> )
<b>Estufa</b>	7	277,87	33,25	31,89
	7	261,50	33,85	32,49
	12	278,39	33,29	31,93
	12	276,22	33,36	32,01
<b>Média</b>		273,50	33,44	32,08
<b>CV (%)</b>		2,94	0,83	0,87
<b>Ar Livre</b>	7	277,96	32,36	31,00
	7	276,23	32,60	31,24
	12	252,90	32,61	31,25
	12	274,42	33,38	32,02
<b>Média</b>		270,38	32,74	31,38
<b>CV (%)</b>		4,34	1,36	1,41

DRA=densidade relativa aparente; PCS=poder calorífico superior; PCI=poder calorífico inferior

Os valores médios em densidade relativa aparente foram de 273,50 e 270,38 kg m<sup>-3</sup>, enquanto que, os valores médios do PCS foram de 33,44 e 32,74 MJ kg<sup>-1</sup> respectivamente, para os toretes de madeira secos em estufa e ao ar. Verifica-se que há pequena variação entre as duas classes de diâmetro, tanto na DRA como no poder calorífico, o que é constatado a partir dos baixos coeficientes de variação, inferiores a 5%. Brito et al. (1982) avaliando

a densidade do carvão de clones de *Eucalyptus* spp. encontraram valores de densidade aparente semelhantes aos observados nesse trabalho.

### **5.3 Balanço de massa e energia do processo**

O balanço de massa e energia tem como objetivo verificar o equilíbrio de conversão da madeira em carvão. A partir dos resultados apresentados na Tabela 8, podem ser verificados a redistribuição dos produtos no processo e as suas perdas.

Tabela 8 Balanço de massa e energia do processo de carbonização dos toretes de *Eucalyptus urophylla*.

C	D (cm)	Tipo	Entrada		Energia (MJ)	Saída
			*Massa (kg)	R (%)		Distribuição energia (%)
Est ufa	7	Madeira	0,660		12,194	
		Carvão	0,185	28,1	5,967	48,9
		Licor	0,300	45,5	1,078	8,8
		GNC por diferença	0,174	26,4	5,149	42,2
		<b>Total</b>		<b>100</b>		<b>100</b>
	GNC medido	0,076	11,5	0,558	4,6	
	<b>Total corrigido</b>		<b>85,1</b>		<b>62,4</b>	
	12	Madeira	1,903		34,551	
		Carvão	0,575	30,2	18,382	53,2
		Licor	0,800	42,0	2,874	8,3
GNC por diferença		0,528	27,7	13,296	38,5	
<b>Total</b>			<b>100</b>		<b>100</b>	
GNC medido	0,331	17,4	2,549	7,4		
<b>Total corrigido</b>		<b>89,7</b>		<b>68,9</b>		
Ar Liv re	7	Madeira	0,927		17,185	
		Carvão	0,261	28,2	8,122	47,3
		Licor	0,500	53,9	1,796	10,5
		GNC por diferença	0,166	17,9	7,267	42,3
		<b>Total</b>		<b>100</b>		<b>100</b>
	GNC medido	0,051	5,5	0,376	2,2	
	<b>Total corrigido</b>		<b>87,6</b>		<b>59,9</b>	
	12	Madeira	1,937		35,665	
		Carvão	0,589	30,4	18,623	52,2
		Licor	0,900	46,5	3,233	9,1
GNC por diferença		0,448	23,1	13,808	38,7	
<b>Total</b>			<b>100</b>		<b>100</b>	
GNC medido	0,237	12,2	1,719	4,8		
<b>Total corrigido</b>		<b>89,1</b>		<b>66,1</b>		

C=Condição; D= diâmetro; R= rendimentos; GNC=Gases não condensáveis; \*Base seca



No balanço de massa foram obtidos rendimentos médios em carvão de 28,1 e 30,3% respectivamente, para os diâmetros de 7 e 12 cm. De González et al. (2003) que avaliaram a influência da temperatura de 500 °C na produção dos principais compostos da carbonização, obteve 27,5% em carvão. Os coeficientes de variação encontrados entre os diâmetros foram de 5,1 e 5,3%, respectivamente, para a madeira seca em estufa e ao ar. O baixo coeficiente de variação encontrado comprova que, neste trabalho, o diâmetro não influenciou o rendimento em carvão vegetal do processo. De acordo com Pinheiro (2013), o rendimento gravimétrico será maior quanto maior a densidade e a classe diamétrica influenciará principalmente, a transferência térmica na madeira durante a pirólise.

Foram também encontrados na literatura estudos (ARANTES et al., 2011; NEVES et al., 2011; SOARES et al., 2014) com rendimento em carvão maior que 30%. Esse fato pode ser justificado pela utilização de temperaturas finais inferiores (400 – 450 °C) a empregada neste trabalho (500 °C), além do efeito do material genético. Segundo Elyounssi, Blin e Halim (2010), Trugilho e Silva (2001) e Vieira et al. (2013) quanto maior a temperatura final do processo menor o rendimento em massa, em razão do maior grau de desvolatilização do material, entretanto há um significativo aumento na concentração do teor do carbono fixo (>80%), conforme constatado neste estudo (Tabela 6). De forma geral, o rendimento em carvão em um processo de carbonização varia de 25 a 35% (ANTAL JÚNIOR; MOK, 1990).

Os resultados também demonstram a pouca influência das umidades de 0,58; 0,83 e 13% nos rendimentos em carvão, justificado pelo baixo coeficiente de variação encontrado entre os toretes secos em estufa e ao ar livre (4,3%). Madeiras com umidade superior a 30% apresentam baixo rendimento em carvão e umidades inferiores a 11% pouco influenciam no rendimento dos produtos primários do processo (ARRUDA et al., 2011; CHAN; KELBON; KRIEGER-BROCKETT, 1988; DI BLASI; HERNANDEZ; SANTORO, 2000; VALENTE; LELLES, 1986).

Corroborando com os valores obtidos neste trabalho para rendimento em carvão, em que se utilizaram mesma temperatura final de carbonização e clones do gênero *Eucalyptus*, também foram encontrados na literatura (ANTAL JÚNIOR; MOK, 1990; BRITO; TOMAZELLO FILHO, 1987; BRITO; BARRICHELO, 1977).

O rendimento médio em licor pirolenhoso foi de 43,8 e 50,2%, respectivamente, para os toretes de madeira secos em estufa e ao ar, cujos coeficientes de variação encontrados entre os diâmetros foram, respectivamente 5,5 e 10,5%. Em termos médios, o rendimento em licor da madeira seca ao ar foi 6,4% a mais, que o da madeira seca em estufa, provavelmente em decorrência do efeito da umidade. Em geral, madeiras de maior umidade apresentam maior rendimento em licor, que é formado por uma mistura complexa de ácido pirolenhoso e alcatrão insolúvel, sendo que, praticamente toda a água da madeira faz parte da sua composição (FERREIRA, 2000).

Os rendimentos em gases não condensáveis foram obtidos de duas formas, uma por diferença e outro medido a partir dos dados fornecidos pelo cromatográfico gasoso. O rendimento encontrado por diferença variou de 17,9 a 27,7%, o que também foi verificado por Vieira et al. (2013) trabalhando com madeira de *Eucalyptus* carbonizadas a 500 °C.

Entretanto, os rendimentos calculados a partir dos dados do cromatográfico (gases medidos) variaram de 5,5 a 17,4%, esses valores são inferiores aos encontrados por diferença, provavelmente decorrentes de falhas no sistema de coleta e saída de gases do forno. O que também afetou o balanço de massa do processo, que, em média, obteve 87,4 e 88,4% para a madeira seca em estufa e ao ar, respectivamente. Esses resultados são reflexos da coleta parcial dos produtos, o que comprova a necessidade de melhorias a serem feitas, posteriormente, no protótipo Macro ATG, para atingir a totalidade do balanço (100%) e, conseqüentemente, facilitar o entendimento do processo de conversão. Outro ponto a ser observado é que, a partir dos valores dos GNC calculados por diferença, não é possível

verificar o efeito da diluição do vapor água presente na madeira, fato esse que pode ser constatado nos valores dos GNC medidos, em que se percebem percentuais superiores em energia para os gases produzidos com materiais mais secos 4,6 e 7,4% do que o material úmido 2,2 e 4,8, respectivamente, para os diâmetros de 7 e 12 cm.

Assim, de forma a entender a decomposição térmica da madeira pelo fornecimento de temperaturas crescentes, também foi realizada a análise termogravimétrica, em escala macro, nos toretes de 12 cm de diâmetro e 30 cm de comprimento (Figura 7). Com base nessa técnica, foi possível conhecer a faixa de temperatura em que a decomposição apresenta-se mais pronunciada.

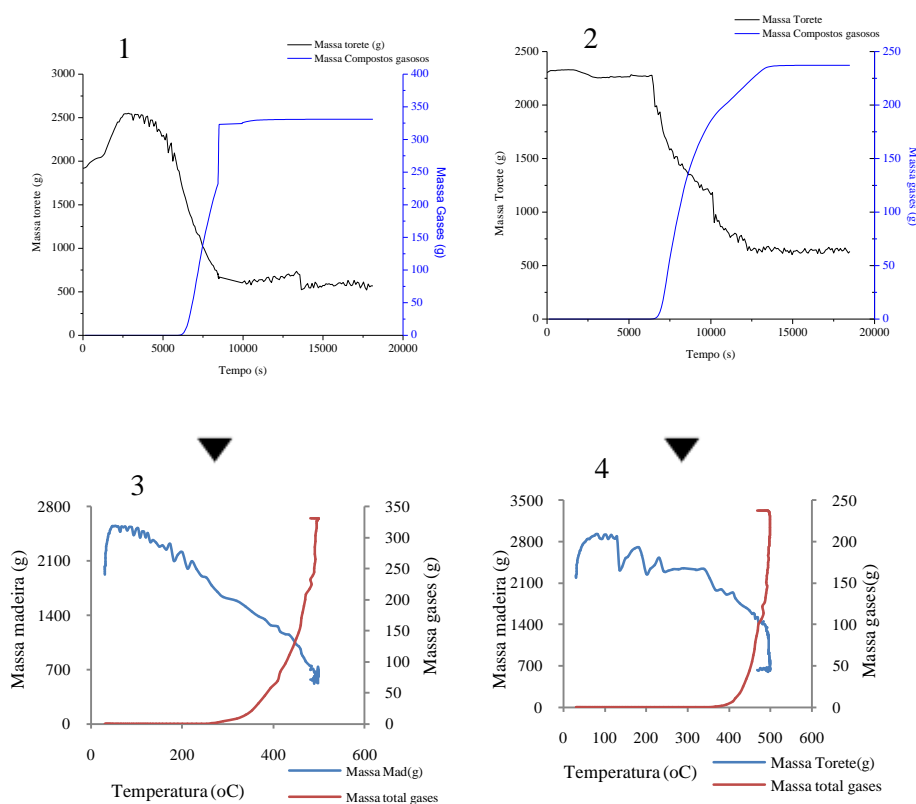


Figura 7 Análise macro ATG e evolução da produção dos gases não condensáveis, durante o processo de pirólise dos toretes de *Eucalyptus urophylla*.

1 e 3. Torete com 12 cm diâmetro, estufa; 2 e 4. Torete com 12 cm diâmetro, ar livre.

Verifica-se que, o início da decomposição térmica, mais evidente na madeira do torete seco em estufa, conforme Figura 7 (4), ocorre a partir da temperatura de 150 °C, sendo que, a faixa de maior perda em massa, encontra-se entre as temperaturas de 300 e 400 °C, onde também pode ser observado o início da emissão em gases não condensáveis. Quando o processo atinge essa faixa, os gradientes térmicos formados na madeira a partir da superfície-centro tende a ficar mais uniforme à medida que a temperatura aumenta (OYEDUN; LAM; HUI, 2012), o que explica a acentuada perda em massa. Assim como constatado neste trabalho, Santos et al. (2012), ao estudarem o comportamento das curvas termogravimétricas da madeira de clones de *Eucalyptus* também notaram que a degradação térmica começa à 150 °C, com pronunciada decomposição na faixa de 300 a 400 °C. Entretanto, Campos (2009) e Oliveira e Silva (2003), fazendo a mesma análise (ATG), verificaram que a faixa de temperatura pode ser variável na decomposição térmica da madeira de *Eucalyptus*.

No equilíbrio de conversão energética 48,9 e 53,2% da energia total está presente no carvão formado a partir dos toretes de madeira secos em estufa, respectivamente, para os diâmetros de 7 e 12 cm. Para os toretes secos ao ar, essa energia representa 47,2 e 52,2% para os mesmos diâmetros.

O aproveitamento energético médio do processo foi de 51,1 e 49,7%, respectivamente, para os toretes secos em estufa e ao ar. Os coeficientes de variação encontrados entre os diâmetros foram de 7,0 e 5,9% respectivamente. Em termos médios, o aproveitamento energético do carvão produzido com a madeira seca ao ar foi 1,4% menor, que o carvão produzido com a madeira seca em estufa, possivelmente esse fato está relacionado ao maior gasto energético para a evaporação da água. Arruda et al. (2011), ao avaliarem o balanço de energia na carbonização da madeira de *Eucalyptus* com umidade de 48% (bs), em um forno retangular, constatou-se que o aproveitamento energético do carvão foi de 36%, o que comprova o efeito negativo da umidade na produção de carvão vegetal. Ainda, de acordo com Missio et al. (2014) e Valente (1986) na pirólise, quanto maior a umidade da

matéria-prima, maior será o gasto energético para retirá-la. Segundo os autores, o processo de liberação de calor da madeira seca é lento e gradual, enquanto que na madeira mais úmida a liberação é considerada brusca, a qual pode ser mais propícia à geração de trincas internas no carvão, em razão da pressão que o vapor d'água exerce no interior dos poros ao sair (CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS, 1980).

Da energia total do processo, estão presentes no licor pirolenhoso, aproximadamente 9,2% em média, enquanto que nos gases não-condensáveis os valores variam de 2 a 13,1%. Em termos de média geral, foram contabilizados cerca de 50,4% em perdas energéticas. Essa energia não é reaproveitada em muitos sistemas de carbonizações, que utilizam, por exemplo, fornos circulares e retangulares que hoje são as tecnologias mais empregadas no Brasil para a produção de carvão vegetal. Há também as perdas em energia do próprio sistema, por meio da fumaça, aquecimento da madeira (reações endotérmicas), formação de zonas de pirólise (reações exotérmicas), resfriamento do carvão, dentre outras (ARRUDA et al., 2011; RAAD, 2004). De acordo com Brownsort (2009), é inevitável que haja perdas energéticas durante o processo, principalmente na forma de calor decorrente da demanda do próprio sistema como mencionado anteriormente.

Resultados semelhantes também foram encontrados por Barcellos et al. (2004), que verificaram em uma tonelada de madeira à 41% de umidade (bs), a geração de 47% em energia subutilizada. Segundo esses autores, poderia haver reaproveitamento dessa energia no próprio processo, o que reduziria o consumo de calor para a evaporação da água na madeira. Pimenta e Barcellos (2004) corroboram, ainda, que, dos gases produzidos na pirólise, apesar de serem agentes poluidores ao meio, são também potencialmente combustíveis e passíveis de queima.

No entanto, para entender o processo de queima, é necessário conhecer o balanço de energia dos gases não-condensáveis e a sua evolução de produção durante o processo. Na Tabela 9, estão apresentados os valores da redistribuição de energia dos gases não condensáveis.

Tabela 9 Distribuição do rendimento dos gases não condensáveis em gases energéticos e não energéticos da pirólise dos toretes de *Eucalyptus urophylla*.

Condição	Diâmetro (cm)	Gases não condensáveis (m/m)	
		Gases energéticos (%)	Gases não energéticos (%)
Estufa	7	41,81	58,19
	12	41,60	58,40
	<b>Média</b>	41,71	58,29
Ar livre	7	14,53	85,47
	12	36,90	63,10
	<b>Média</b>	25,71	74,29

m/m=massa por massa

Em termos médios de composição dos gases não condensáveis, foi observado que 41,71% são gases energéticos advindos da pirólise da madeira seca em estufa. Enquanto que, as madeiras secas ao ar produziram 25,71%. Em valores, o total de energia gerada, a partir dos gases da pirólise das madeiras secas em estufa foi de 3,11 MJ e 2,09 MJ para as secas ao ar (Tabela 10). A diferença energética calculada foi de 32,8%, o que confirma o potencial energético dos gases gerados a partir do uso de matéria de menor teor em água.

Tabela 10 Energia dos gases energéticos do processo de pirólise da madeira de *Eucalyptus urophylla*.

Condição	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Total
<i>Energia gases (MJ)</i>							
<b>Estufa</b>	0,08	1,37	1,26	-	0,15	0,25	3,11
<b>Ar livre</b>	0,07	0,68	1,00	-	0,14	0,20	2,09

Na decomposição inicial da madeira, os principais gases formados são monóxido de carbono, metano e dióxido de carbono, concomitante a eliminação de água na forma de vapor (DI BLASI et al., 2001; RAAD, 2004). Neste estudo, foi observado que os compostos gasosos que mais contribuíram com a energia do processo foram o monóxido de carbono, metano, etano, etileno e o gás hidrogênio, nessa ordem (Tabela 10).

Uma premissa que pode ser levantada sobre o potencial energético dos gases da pirólise é que a madeira mais úmida tende a liberar mais gases diluídos no vapor d'água, o que compromete a energia produzida. À saída da água, que ocorre simultaneamente, à formação de compostos gasosos, afeta a concentração dos gases. Fato que pode ser comprovado a partir dos valores em massa encontrados na Tabela 11, onde se observa menor concentração total de gases para as madeiras seca ao ar.

Tabela 11 Massa dos principais compostos gasosos produzidos no processo de pirólise dos toretes de *Eucalyptus urophylla*.

C	D (cm)	Massa compostos gasosos (g kg <sup>-1</sup> <sub>ms</sub> )							Total
		H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Total	
Estufa	7	0,13	39,27	6,59	67,04	0,87	1,29	115,20	289,21
	12	0,32	57,51	10,90	101,61	1,38	2,29	174,01	
Ar Livre	7	0,16	-	5,72	46,97	0,88	1,21	54,95	177,42
	12	0,23	34,65	7,60	77,28	1,08	1,63	122,47	

C=condição; D=diâmetro; ms=matéria seca.

Os maiores valores em massa total de gases produzidos foram de 174,01 e 122,47 g kg<sup>-1</sup><sub>ms</sub>, para os toretes de 12 cm de diâmetro respectivamente, secos em estufa e ao ar.

As massas em gases produzidas foram maiores para o CO<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>. O gás H<sub>2</sub> é o composto que apresenta menor massa do processo, pois sua produção é relativamente baixa a temperaturas inferiores a 600 °C, sendo a lignina o principal componente da biomassa responsável pela formação desse gás combustível (AMUTIO et al., 2012; TIHAY; GILLARD, 2003; YANG et al., 2007). De acordo com González et al. (2003), a energia de ativação na formação do gás hidrogênio é relativamente alta (92,5 KJ) quando comparada à energia de ativação do metano (58,1 KJ), monóxido de carbono (42,8 KJ) e dióxido de carbono (21,9 KJ), sendo, então, favorecida em maiores temperaturas, onde haverá maior produção de calor. Dessa forma, assim como sugere Tihay e Gillard (2003), pode-se inferir que os principais gases provenientes da decomposição térmica da madeira são os compostos CO<sub>2</sub>, seguidos por CO, CH<sub>4</sub>, hidrocarbonetos leves e H<sub>2</sub>.

O CO<sub>2</sub> é usado como referência padrão para determinar o potencial de aquecimento global dos demais gases. Assim, o CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> e CO 25; 5,8 e 1,9 vezes maior que o CO<sub>2</sub> (INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, 2015), embora o gás carbônico seja um gás de efeito estufa, não está representado nas emissões da carbonização, em razão de seu sequestro durante o crescimento dos plantios florestais. Dessa forma, tornam-se interessante entender o comportamento da emissão dos gases na pirólise, destacando o progresso de formação dos seus principais compostos. Assim sendo, na Tabela 12 podem ser verificados os valores médios dos fluxos dos compostos gasosos não condensáveis do processo.

Tabela 12 Fluxo médio gasoso do processo de pirólise dos toretes de *Eucalyptus urophylla*.

Condição	Diâmetro (cm)	Fluxo médio (NI h <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> <sub>ms</sub> )						
		H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Pirólise
Estufa	7	0,29	6,25	1,83	6,79	0,14	0,19	65,64
	12	0,71	9,21	3,06	10,35	0,22	0,34	74,85
Ar Livre	7	0,36	-	1,59	4,75	0,14	0,18	59,25
	12	0,50	5,38	2,07	7,64	0,17	0,24	65,29

ms=matéria seca

Os compostos gasosos com maiores fluxos foram o CO e CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, independente do diâmetro e umidade da madeira. As emissões de CO e CO<sub>2</sub> estão relacionadas com as quebras dos grupos presentes nas ramificações das hemiceluloses (C=O, C-O, C-C) e na cadeia polimérica linear da celulose (YANG et al., 2007). A produção do gás carbônico também está associada às reações químicas de descarboxilação e despolimerização que ocorrem durante as reações secundárias dos materiais voláteis (GONZÁLEZ et al., 2003). A liberação do CH<sub>4</sub> está diretamente relacionada com a decomposição térmica da lignina, que, segundo Fu et al. (2009), abaixo de 500 °C ocorre à quebra dos principais grupos presentes na formação do metano, que são a metoxila (O-CH<sub>3</sub>) e o metileno (CH<sub>2</sub>).



Quando comparados os fluxos totais de gases da pirólise, é possível observar que os maiores fluxos são dos gases produzidos a partir da madeira seca em estufa. Foram em média  $70,25$  e  $62,27 \text{ NI h}^{-1} \text{ kg}^{-1}_{\text{ms}}$  respectivamente, para o torete seco em estufa e ao ar. Esse comportamento pode ser entendido da seguinte maneira, os gases produzidos a partir da matéria-prima mais úmida são passíveis de sofrer o efeito da diluição no vapor d'água, por isso a diminuição da concentração dos compostos. A diluição dos gases afeta tanto a massa quanto o fluxo.

Outro importante aspecto no rendimento em gases não condensáveis é o comportamento da evolução dos principais compostos no decorrer do tempo (Figura 8) e, a partir dele, determinar o intervalo em que ocorre a máxima emissão de gases, durante o processo da pirólise.

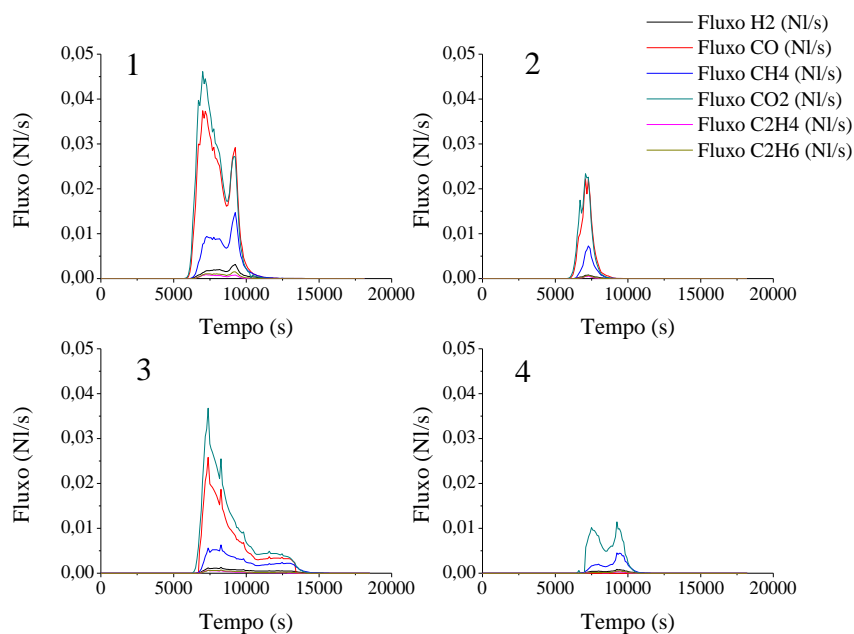


Figura 8 Fluxo gasoso do processo de pirólise dos toretes de *Eucalyptus urophylla*.

1. Torette com 12 cm diâmetro, estufa; 2. Torette com 7 cm diâmetro, estufa; 3. Torette com 12 cm diâmetro, ar livre; 4. Torette com 7 cm diâmetro, ar livre.

O pico em produção de gases começa 120 minutos após o início da pirólise e tem duração máxima de, aproximadamente, 30 minutos. Isso ocorre, em razão do aumento progressivo da temperatura até atingir 500 °C, o que favorece a intensificação da despolimerização do material sólido (GONZÁLEZ et al., 2003; JESUS et al., 2015; PINHEIRO; FIGUEIREDO; SEYE, 2005; SENSOZ, 2003; ZENG et al., 2015). A maior produção em gases também pode estar associada ao intervalo de transformação química da celulose, por se tratar do constituinte químico majoritário da madeira, que, além disso, apresenta elevada taxa de decomposição (SHAFIZADEH, 1985; YANG et al., 2007). Segundo Gao, Sun e Zhu (2004), esse polissacarídeo é o composto molecular que mais contribui na decomposição térmica. Oliveira et al. (2013) associam, ainda, que, nessa fase, há predominância de reações exotérmicas, com intensa liberação de gases.

No entanto, a formação dos gases ocorre de forma não uniforme na madeira, por vários fenômenos químicos e físicos que ocorrem, sequencialmente, como o aquecimento, a secagem e a desvolatilização (THUNMAN; LECKNER, 2007), explicados pelo processo de transferência térmica (Tabela 13).

Tabela 13 Perfil de temperatura e taxa de transferência térmica dos toretes de *Eucalyptus urophylla* durante a carbonização.

Condição	Diâmetro (cm)	TS (°C)	TI (°C)	TC (°C)	% DTSC	TTT (°C mm <sup>-1</sup> )
<b>Estufa</b>	7	100	73,5	69,0	31%	0,89
		300	279,6	252,8	16%	1,35
		500	493,5	492,4	2%	0,22
	12	100	78,4	75,9	24%	0,40
		300	250,7	196,5	35%	1,73
		500	498,2	496,5	1%	0,06
<b>Ar livre</b>	7	100	82,1	80,4	20%	0,56
		300	274,8	259,8	17%	1,49
		500	493,4	490,6	2%	0,27
	12	100	66,1	51,0	49%	0,82
		300	237,7	180,0	40%	2,00
		500	490,1	485,9	3%	0,24

TS=Temperatura Superficial; TI=Temperatura intermediária; TC=Temperatura central; DTSC=Diferença de temperatura entre a superfície e centro em percentagem.

Durante a transferência térmica ocorrem simultaneamente várias reações em razão dos gradientes de temperaturas formados entre a superfície (casca) e o centro (medula) na madeira. Assim, ao observamos o perfil térmico aos 100 °C, percebe-se que há variação de 20 a 49% na temperatura no sentido superfície-centro.

Aos 300 °C essa variação está entre 16 a 40%, sendo, ainda, mais evidente na madeira de 12 cm de diâmetro, cuja diferença chega a ser maior que 100 °C. Percebe-se que, quanto maior o diâmetro, maior o gradiente de temperatura formado no sentido radial. A variação térmica observada na madeira pode ser explicada em consequência à sua má condução em calor, o que influencia o processo de transferência. De acordo com Kollman e Côté Júnior (1968), a má condução de energia deve-se a estrutura porosa e pobre em elétrons livres (responsáveis pela rápida transmissão de energia) presentes nessa matéria-prima.

Outra premissa é que, o gradiente térmico, no centro, só se intensificará a partir do momento que a água for evaporada. As etapas de

aquecimento e secagem são essenciais para que haja aumento na temperatura da madeira e favoreça o processo de desvolatilização. Essas etapas ocorrem mais rapidamente na superfície. No centro, a elevação da temperatura se torna demorado, em decorrência da condução de calor ser dificultada pela própria matéria-prima, que é má condutora e intensificada pelo processo de secagem, justificando a expressiva variação térmica, no intervalo de 100 a 300 °C.

Aos 500 °C, a variação térmica foi inferior a 3% no sentido superfície-centro. Sendo esse um fato esperado, pela permanência na temperatura e em consequência, o sistema (forno e madeira) tende a entrar em equilíbrio térmico. Outra possível explicação está relacionada à variação de densidade do carvão com o aumento de temperatura. Segundo Babu e Chaurasia (2004), durante a pirólise o volume ocupado pelo sólido (madeira e carvão) e voláteis (gases e alcatrão), tende a mudar, continuamente e como resultado dessa reorganização química, a densidade do carvão pode aumentar, em decorrência das contrações que ocorrem no material, isso provoca um gradiente de temperatura mais intenso e facilita a transferência de calor para o centro da peça. Quando o processo atinge temperaturas acima de 400 °C, a contração no material é maior que a perda de massa (SLOCUM; MCGINNES JÚNIOR; BEALL, 1978), diminuindo a área de espaço vazio (poro), o que favorece a propagação de calor e a variação de temperatura entre a superfície-centro tende a ficar mais uniforme. Kanury e Blackshear (1970) alegam também que, após a formação da zona de carvão, não há mais o intenso escoamento de gases e a transferência térmica é facilitada por condução por meio do carvão. Todos esses fatos podem ser confirmados, a partir do comportamento da taxa de transferência térmica (TTT), que decresceu da temperatura de 300 °C para 500 °C (Tabela 13).

A taxa de transferência térmica é a medida da frente ou progresso de carbonização na madeira. A partir das variações de temperatura (superfície-centro) e do diâmetro da madeira é possível calcular a TTT. À medida que o processo de conversão se intensifica, a temperatura se torna mais uniforme

no material e, conseqüentemente, há uma diminuição na taxa de transferência térmica. Na Tabela 13, percebe-se que a TTT tende a aumentar até 300 °C e diminuir na temperatura de 500 °C, esse comportamento se mantém em todas as condições de umidade e classes diamétricas.

Na primeira faixa (100 - 300 °C) a TTT foi maior nas madeiras secas ao ar em decorrência do efeito da umidade ser mais pronunciada, já que há mais água a ser evaporada, o que comprova a premissa explicada anteriormente. A segunda faixa (300 - 500 °C) será consequência da secagem, com posterior aumento na temperatura em direção ao centro e posterior formação de um perfil térmico mais homogêneo no material sólido. Gauthier et al. (2013) e Park, Atreya e Baum (2010) estudaram modelos cinéticos teóricos, a partir de dados experimentais da pirólise, utilizando uma esfera de madeira de 2 cm de diâmetro, também perceberam que, durante o processo da conversão da madeira em carvão, há formação de gradientes de temperatura até o centro, que é caracterizado por apresentar temperaturas inferiores à da superfície. Segundo esses autores, na pirólise ocorre a formação de pressão interna próxima à medula, pela formação de gases advindos da decomposição térmica das hemiceluloses, celulose e lignina. Como esse processo não é uniforme, as reações de decomposição de cada componente químico se sobrepõem no tempo e espaço (THUNMAN; LECKNER, 2007). Isso significa que, a formação da pressão interna controla a transferência de massa e, conseqüentemente, afeta a transferência de calor, por isso, é possível observar menores temperaturas próximas à medula da madeira (Figura 9). Entretanto, o processo se mantém porque o sólido continua a ser aquecido por condução e os gases agem como uma chama piloto, por serem produzidos na temperatura limite de ignição (KANURY; BLACKSHEAR, 1970).

Observando a Figura 9 (3), também é possível perceber que, apenas no torete de madeira de 12 cm de diâmetro e 13% de umidade houve a formação de um pequeno patamar formado na temperatura de 100 °C. Esse patamar reafirma o efeito da umidade, que foi mais acentuado nessa

condição e evidente no centro do material sólido. O intervalo de duração foi de 10 minutos, que provavelmente coincide com o período de secagem. No torete de 7 cm de diâmetro esse patamar foi de 3,5 minutos. Na madeira seca em estufa, a retirada da água foi mais rápida, 1,5 minutos para o torete de 7 cm e 2 minutos para o de 12 cm de diâmetro. De acordo com Di Blasi, Hernandez e Santoro (2000), a formação de patamar é claramente visível, principalmente nas regiões mais internas da madeira, quando as condições próximas ao ponto de ebulição da água são atingidas (100°C). Segundo esses autores, esse fenômeno é consequência de um equilíbrio entre a condução de energia (aquecimento do sólido) para o interior do sólido, de um lado e por outro, o transporte de calor por convecção (formação e saída dos gases), concomitante a endotermicidade das reações para a evaporação da água.

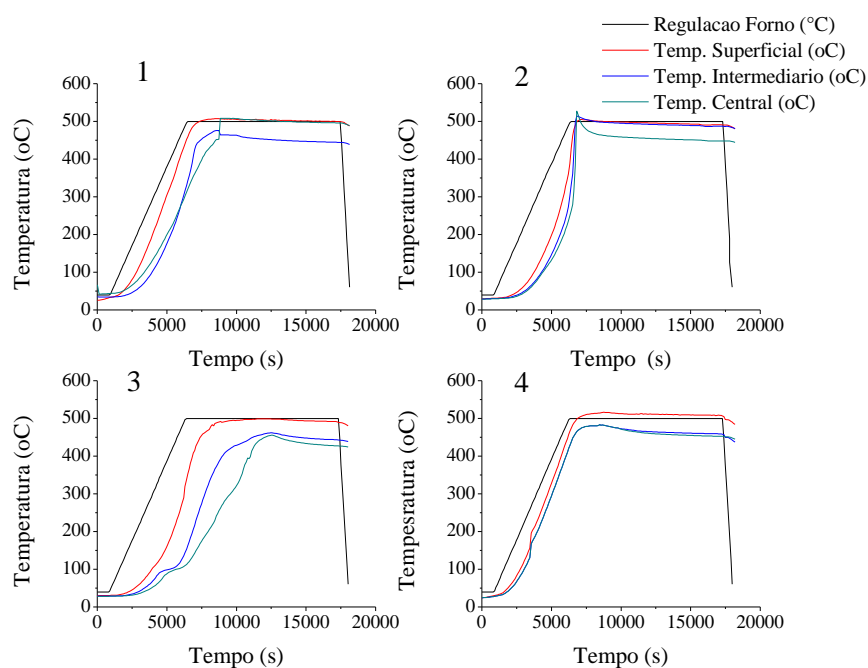


Figura 9 Perfil de temperatura da madeira nos toretes de *Eucalyptus urophylla*.

1. Torette com 12 cm diâmetro, estufa; 2. Torette com 7 cm diâmetro, estufa; 3. Torette com 12 cm diâmetro, ar livre; 4. Torette com 7 cm diâmetro, ar livre.

Simulando, ainda, que, em uma planta de carbonização, utilize madeira de mesmo comprimento ao do trabalho, diâmetro médio de 12 cm e umidade a 40% (bs), o efeito da umidade no tempo de secagem pode ser até 3 vezes maior, o que compromete o ciclo, a produção e, conseqüentemente, a qualidade do carvão vegetal produzido.

Outro fator que pode ser levado em consideração durante o processo é a velocidade de aquecimento (VA). A partir da VA é possível estimar a velocidade da propagação de energia até o centro do sólido durante o processo de pirólise. Analisando os valores encontrados na Tabela 14, é possível observar que, VA tende a diminuir, a partir das etapas de secagem (100 °C), intensificação da decomposição térmica (300°C) e estruturação do carvão (500°C). VA variou de 30,18 a 49,15 mm h<sup>-1</sup> na temperatura de 100 °C; 20,97 a 32,83 mm h<sup>-1</sup> na temperatura de 300 °C e de 17,27 a 20,33 mm h<sup>-1</sup> na de 500 °C.

Tabela 14 Velocidade de aquecimento da material sólido durante a carbonização da madeira de *Eucalyptus urophylla*.

Condição	Diâmetro (cm)	TC (°C)	VA (mm h <sup>-1</sup> )
Estufa	7	100	30,18
		300	20,97
		500	18,46
	12	100	49,15
		300	32,83
		500	20,33
Ar livre	7	100	40,19
		300	25,21
		500	18,35
	12	100	35,29
		300	22,64
		500	17,27

TC=Temperatura central; VA=velocidade de aquecimento.

A velocidade pode ser explicada por fatores como a densidade e umidade do material sólido, durante a carbonização, o que pode justificar a diferença de VA encontrada no trabalho. Thunman e Leckner (2007)

estudando modelos de condutividade térmica observaram que, quando se utiliza madeira seca, a condutividade térmica pode ser função da variação da densidade do material. Já, quando o material apresenta umidade entre 7,5 e 81,8% (bs) a transferência térmica será favorecida pela quantidade de água presente.

Uma hipótese que pode ser levantada a partir dessa premissa é que, na pirólise de madeira, cuja umidade seja inferior a 1%, há diminuição da VA com o aumento da temperatura, em razão da variação de densidade do material (madeira > madeira/carvão > carvão). Assim, a propagação de calor será maior na madeira do que carvão, conseqüentemente a VA terá o mesmo comportamento.

Enquanto que, na pirólise de madeira com umidade igual a 13%, a diminuição da VA com o aumento da temperatura, pode ser entendida a partir da evaporação da água durante o processo. A água conduz melhor o calor que o sólido (madeira e carvão), no entanto há formação de um equilíbrio térmico durante a eliminação da água, em consequência da condução e convecção de calor na temperatura de 100 °C, o que não favorece a propagação de calor e, conseqüentemente, o aumento da temperatura. Assim, até 100 °C a VA é favorecida pela presença da água e a partir dessa temperatura será favorecida pela condução de calor, em razão da variação de densidade do material.

#### **5.4 Evolução energética dos gases**

Os gases da carbonização são substâncias poluidoras emitidas durante o processo, que atualmente fazem parte dos principais gargalos enfrentados pelo setor de produção em carvão vegetal. Entretanto, esses gases também são combustíveis ricos em carbono e hidrogênio que, sob condições adequadas são passíveis de queima. Diante disso, a melhor opção para compreender esse processo é conhecer o intervalo de tempo onde há



maior liberação de energia e, a partir disso, determinar o momento mais adequado para queima.

No presente trabalho, foi observado que, o intervalo de máxima produção energética foi 120 minutos, após o início da pirólise (Figura 10), mesmo período em que foi constatado maior fluxo gasoso (Figura 8). O tempo de permanência dessa produção também foi equivalente ao do fluxo gasoso aproximadamente, 30 minutos.

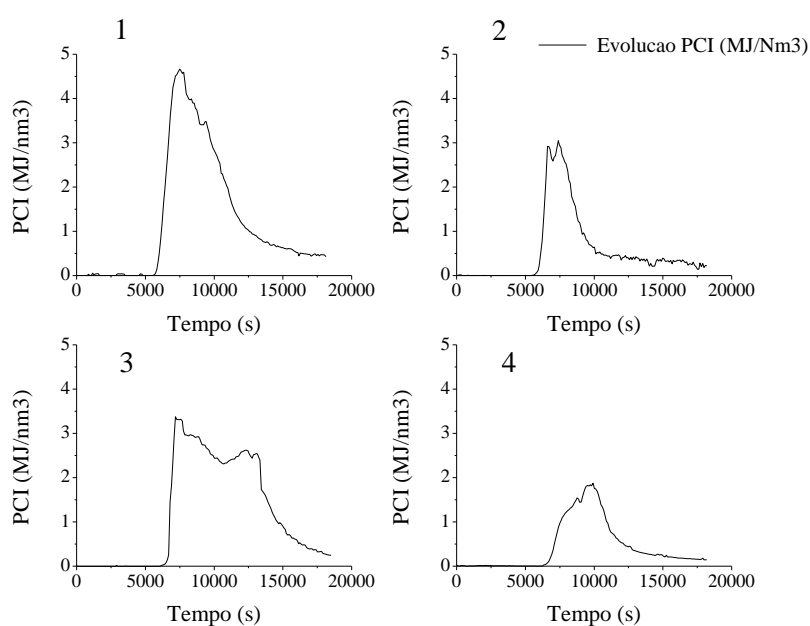


Figura 10 Evolução energética dos gases produzidos no processo de pirólise da madeira dos toretes de *Eucalyptus urophylla*.

1. Torete com 12 cm diâmetro, estufa; 2. Torete com 7 cm diâmetro, estufa; 3. Torete com 12 cm diâmetro, ar livre; 4. Torete com 7 cm diâmetro, ar livre.

Um importante fato que se pode observar é a formação de patamares energéticos, principalmente na pirólise da madeira seca ao ar e de maior diâmetro, na Figura 10 (3). Isso pode ser explicado seguindo a lógica da transferência térmica, pela formação de gradientes de temperaturas muito mais evidentes nos toretes de maiores diâmetros e maior umidade. Assim, a umidade regula o gradiente térmico formado no material sólido, a produção

de gases e, conseqüentemente, a distribuição de energia dos compostos gasosos com o tempo. Isso é, trabalhando com material a 13% de umidade, a energia dos gases será mantida por um maior período, o que pode favorecer a queima, enquanto que, o material de menor umidade apesar de, apresentar picos de curta duração, são mais energéticos. Esses picos mais energéticos são favorecidos, em razão da uniformidade no gradiente de temperatura alcançado mais rapidamente no sólido, uma vez que o efeito da umidade não será tão pronunciado.

Nos maiores picos foram verificadas energia de 3,05 e 4,67 MJ Nm<sup>-3</sup> para os toretes secos em estufa, respectivamente para os diâmetros de 7 e 12cm. Para os toretes secos ao ar, os valores foram inferiores, correspondendo a 1,88 e 3,38 MJ Nm<sup>-3</sup> para os mesmos diâmetros (Tabela 15).

Ao analisar o perfil térmico predominante nesse intervalo de tempo (120 – 150 min) na Figura 9, verifica-se que a faixa de temperatura na madeira encontra-se entre 300 e 400 °C. De acordo com Lopes (2002), a maior produção energética em gases ocorre à medida que a temperatura se eleva, onde há diminuição na liberação de vapor d'água e aumento da emissão de gás combustível, o que, possivelmente, pode sustentar o processo de queima. A energia liberada a partir da combustão dos gases pode ser reaproveitada na secagem da madeira, o que afeta diretamente o ciclo do processo, uma vez que, diminui o tempo e aumenta da eficiência da pirólise (COSTA, 2012). As tecnologias atuais que promovem a queima dos gases ainda são consideradas pouco eficientes, em razão do baixo rendimento térmico aproveitado. Essa energia também poderia ser empregada na cogeração de energia elétrica (BARCELLOS et al., 2004).

Na pirólise da madeira, ainda foi possível observar que, para cada quilo de madeira carbonizada maior será a energia liberada, quanto menor for à umidade e maior quantidade em massa seca da matéria-prima (Tabela 15).

Tabela 15 Energia dos gases não condensáveis produzidos a partir da pirólise dos toretes de *Eucalyptus urophylla*.

<b>Diâmetro (cm)</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>Pico Energia (MJ Nm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Energia (MJ kg<sup>-1</sup><sub>ms</sub>)</b>
7	0,58	3,05	0,85
12	0,83	4,67	1,34
7	13	1,88	0,41
12	13	3,38	0,89

PCI= Poder calorífico inferior; MS=Massa seca

Para uma tonelada de madeira, com 12 cm de diâmetro e 0,83% de umidade (bs) é possível produzir 1.340 MJ em energia advinda dos gases não condensáveis. Enquanto que uma tonelada de madeira com mesmo diâmetro e umidade igual a 13%, produzirá 890 MJ. Desconsiderando as perdas para a conversão em energia elétrica, em uma tonelada de madeira, com diâmetro médio de 12 cm e umidades de 0,83 e 13%, seria possível obter 372.131 e 246.469 Wh, respectivamente. É possível perceber claramente o efeito da umidade na produção de energia, são 34% a mais em energia gerada a partir do processo em que se utiliza matéria-prima seca. Considerando, ainda, que, neste trabalho foram utilizadas umidades inferiores ao que se verificam em plantas de carbonizações, que consomem madeiras cujas umidades em muitas situações, são superiores a 30%, as perdas energéticas podem ser significativamente maiores.

## 6. CONCLUSÕES

- As umidades (0,58; 0,83 e 13%) e diâmetro (7 e 12cm) não influenciaram o balanço de massa e energia do processo.
- A produção e qualidade dos gases foram influenciadas pela umidade e diâmetro. Os gases mais energéticos foram produzidos a partir da matéria-prima seca e os diâmetros influenciam o gradiente térmico, ditando a sequência e velocidade das reações.
- Há um aproveitamento em 32,8% a mais em energia, a partir do processo em que se utiliza matéria prima seca.
- O fluxo e massa dos gases podem ser afetados pela umidade, a partir do efeito da diluição, comprometendo o potencial energético dos compostos gasosos.
- Há uma grande variação de temperatura na madeira, durante a carbonização, em decorrência da transferência térmica, a diferença entre a superfície-centro pode atingir até 120 °C.
- Quanto mais úmida a madeira, maior a diferença de temperatura entre a superfície e o centro, favorecendo a produção de tiços.
- Madeira com 13% de umidade gasta 10 minutos de secagem, até o interior do sólido.
- A taxa de transferência térmica é afetada pela umidade.
- A velocidade de aquecimento decresce com o aumento da temperatura.
- A umidade regula o gradiente térmico formado no material sólido, a produção de gases e, conseqüentemente, a distribuição de energia dos compostos gasosos com o tempo.
- A energia dos gases produzidos na carbonização da madeira com 13% de umidade será mantida por um maior período, o que pode favorecer a queima.
- O pico em produção de gases é o mesmo que o da máxima produção energética inicia 120 minutos após a pirólise e tem duração máxima de 30

minutos, possivelmente o melhor momento de queima. Nesse intervalo, a temperatura na madeira está acima de 300 °C.

➤ Maior será a energia liberada quanto menor a umidade e maior quantidade em massa da matéria-prima.

### **SUGESTÕES**

Para a realização de futuros trabalhos considerar:

- Materiais com maiores umidades.
- Condições e parâmetros condizentes com a de uma planta de carbonização.
- Estudar a características do carvão da superfície até o centro.
- Entender o efeito de maiores umidade na produção e energia dos gases.
- Simular o processo, com auxílio de programas de modelagem.

## REFERÊNCIAS

ADAM, J. C. Improved and more environmentally friendly charcoal production system using a low-cost, retort-kiln (Eco-charcoal). **Renewable Energy**, Garmisch, v. 34, n. 8, p. 1923-1925, Jan. 2009.

AMUTIO, M. et al. Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Resources, Conservation and Recycling**, Bilbao, v. 59, n. 1, p. 23-31, Feb. 2012.

ANDRADE, F. W. C. **Teste em equipamento Macro ATG: rendimento gravimétrico sólido e transferência térmica na pirólise da madeira de *Eucalyptus***. 2014. 81 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

ANTAL JÚNIOR, M. J. et al. High-yield biomass charcoal. **Energy & Fuels**, Orleans, v. 10, n. 3, p. 652-658, Jan. 1996.

ANTAL JÚNIOR, M. J.; GRØNLI, M. The art, science, and technology of charcoal production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 42, n. 8, p. 1619-164, Mar. 2003.

ANTAL JÚNIOR, M. J.; VARHEGYI, G. Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 34, n. 3, p. 703-717, Jan. 1995.

ANTAL JÚNIOR, M. J.; MOK, W. S. L. Review of methods for improving the yield of charcoal from biomass. **Energy & Fuels**, Budapest, v.4, n.3, p.221-225, Jan. 1990.

ARANTES, M. D. C. et al. Características do carvão de um clone de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake. **Revista Cerne**, Lavras, v. 19, n. 3, p. 423-431, jul. 2013.

ARANTES, M. D. C. **Variação nas características da madeira e do carvão de um clone de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake**. 2009. 149 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

ARRUDA, T. P. M. et al. Avaliação de duas rotinas de carbonização em fornos retangulares. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 35, n. 4, p. 949-955, Apr. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941**: madeira: determinação da densidade básica. Rio de Janeiro: ABNT, 2003. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14853**: madeira: determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona. Rio de Janeiro: ABNT, 2010. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7989**: pasta celulósica e madeira: determinação de lignina insolúvel em ácido. Rio de Janeiro: ABNT, 2010. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112**: carvão vegetal: análise imediata. Rio de Janeiro: ABNT, 1986. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8633**: carvão vegetal: determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro: ABNT, 1983. 13 p.

BABU, B. V.; CHAURASIA, A. S. Heat transfer and kinetics in the pyrolysis of shrinking biomass particle. **Chemical Engineering Science**, Queensland, v. 59, n. 10, p. 1999-2012, Jan. 2004.

BAILIS, R. et al. Innovation in charcoal production: a comparative life-cycle assessment of two kiln technologies in Brazil. **Energy for Sustainable Development**, New Haven, v. 17, n. 2, p. 189-200, Nov. 2013.

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

BARNETT, J. R.; JERONIMIDIS, G. **Wood quality and its biological basis**. Oxford: CRC Press, 2003. 240 p.

BECH, N.; JENSEN, P. A.; DAM-JOHANSEN, K. Determining the elemental composition of fuels by bomb calorimetry and the inverse correlation of HHV with elemental composition. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 33, n. 3, p. 534-537, Oct. 2009.

BEENACKERS, A. A. C. M.; BRIDGWATER, A. V. "Gasification and pyrolysis of biomass in Europe", in "Pyrolysis and Gasification". **Elsevier Applied Sciences**, Londres, v. 1, n. 1, p. 129-155, Nov. 1989.

BLACKADDER, W.; RENSFELT, E. A pressurized thermo balance for pyrolysis and gasification studies of biomass, wood, and peat. In: OVEREND, R. P.; MILNE, T. A.; MUDGE, L. K. (Ed.). **Fundamentals of**

**thermochemical biomass conversion.** London: Elsevier Applied Science 1985. p. 747-759.

BRITO, J. O. Desafios e perspectivas da produção e comercialização de carvão vegetal. In: FÓRUM NACIONAL SOBRE CARVÃO VEGETAL, 2008, Belo Horizonte. **Anais.** Belo Horizonte: [s.n.], 2008. Disponível em: <[http://www.ciflorestas.com.br/arquivos/doc\\_opportunidades\\_vegetal\\_31686.pdf](http://www.ciflorestas.com.br/arquivos/doc_opportunidades_vegetal_31686.pdf)>. Acesso em: 24 jun. 2015.

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. et al. Estimativa da densidade a granel do carvão vegetal a partir de sua densidade aparente. **IPEF**, Piracicaba, n. 150, p. 1-6, 1982.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Correlações entre as características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão: 2. densidade da madeira x densidade do carvão. **IPEF**, Piracicaba, v. 1, n. 20, p. 101-113, jun. 1980.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal. 1. densidade e teor de lignina da madeira de eucalipto. **IPEF**, Piracicaba, v. 14, n. 1, p. 9-20, jul. 1977.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Usos diretos e propriedades da madeira para geração de energia. **IPEF**, Piracicaba, n. 52, p. 1-7, 1979.

BRITO, J. O.; TOMAZELLO FILHO, M. Produção e caracterização do carvão vegetal de espécies e variedades de bambu. **IPEF**, Piracicaba, v.1, n.36, p.13-17, ago. 1987.

BROWNSORT, P. A. **Biomass pyrolysis processes: performance parameters and their influence on biochar system benefits.** 2009. 93 p. Dissertation (Master of Science) - University of Edinburgh, Edinburgh, 2009.

BUSTAMANTE-GARCÍA, V. et al. Evaluation of a charcoal production process from forest residues of *Quercus sideroxyla* Humb & Bonplin a Brazilian beehive kiln. **Industrial Crops and Products**, London, v. 42, n. 1, p. 169-174, June 2013.



BYRNE, C. E.; NAGLE, D. C. Carbonization of wood for advanced materials applications. **Carbon**, Baltimore, v. 35, n. 2, p. 259-266, Sept. 1991.

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**. 2009. 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

CAO, J. et al. Study on carbonization of lignin by TG-FTIR and high-temperature carbonization reactor. **Fuel Processing Technology**, Hangzhou, v. 106, n. 1, p. 41–47, July 2013.

CASTRO, A. F. N. M. **Efeito da idade e de materiais genéticos de *Eucalyptus* sp. na madeira e carvão vegetal**. 2011. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDO ESTRATÉGICO. Análise comparativa das diferentes tecnologias de carbonização e recuperação de subprodutos. In: **SUBSÍDIOS ao Plano Siderurgia do MDIC: modernização da produção de carvão vegetal**. 28 p. Brasília: CGEE, 2014a.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDO ESTRATÉGICO. Metodologia de estudo e análise de escoamento de gases com transferência de calor por meio de simulação computacional em CFD – Computational Fluid Dynamics para otimização do processo de carbonização da madeira em tecnologia DPC - Dry, Pyrolysis, Cooling. In: **SUBSÍDIOS ao Plano Siderurgia do MDIC: modernização da produção de carvão vegetal**. Brasília: CGEE, 2014b.

CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS. Manual de construção e operação de fornos de carbonização. In: PENEDO, W. R. (Ed.). **Carvão vegetal**. Belo Horizonte: CETEC, 1982. 158 p.

CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS. Uso da madeira para fins energéticos. In: PENEDO, W. R. (Ed.). **Teoria da carbonização da madeira**. Belo Horizonte, 1980. p. 9-26.

CHAN, W. C. R.; KELBON, M.; KRIEGER, B. B. Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle. **Fuel**, London, v. 64, n. 1, p. 1505-1513, Dec. 1985.

CHAN, W. R.; KELBON, M.; KRIEGER-BROCKETT, B. Single-particle biomass pyrolysis: correlations of reaction products with process conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Seattle, v. 27, n. 1, p.

2261-2275, Ago.1988.

CHEN, D.; ZHOU, J.; ZHANG, Q. Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 169, n. 1, p. 313–319, Oct. 2014.

CHEN, W. H.; KUO, P. C. Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis. **Energy**, Taiwan, v. 36, n. 11, p. 6451-6460, Oct. 2011.

COSTA, J. M. F. N. **Temperatura final de carbonização e queima dos gases na redução de metano como base à geração de créditos de carbono**. 2012. 60 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

COUTO, A. M. **Influência das propriedades anatômicas, químicas e físicas da madeira de *Eucalyptus* e *Corymbia* na qualidade do carvão para uso siderúrgico**. 2014. 174 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

DI BLASI, C. D. Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 47, n. 1, p. 43-64, Sept. 1998.

DI BLASI, C. et al. Pyrolytic behavior and products of some wood varieties. **Combustion and Flame**, Italy, v. 124, n. 2, p. 165–177, Dec. 2001.

DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, Italy, v. 34, n. 1, p. 47–90, Dec. 2008.

DI BLASI, C.; HERNANDEZ, E. G.; SANTORO, A. Radiative pyrolysis of single moist wood particles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Italy, v. 39, n. 4, p. 873-882, Feb. 2000.

DIEGO, L. F. et al. Effect of Moisture Content on devolatilization times of pine wood particles in a fluidized bed. **Energy & Fuels**, Zaragoza, v. 17, n. 2, p. 285-290, Dec. 2003.

DOAT, J.; PETROF, G. La carbonization des bois tropicaux. **Bois et Forêts des Tropiques**, Nogentsur Marne, v. 159, n. 1, p. 55-64, 1975.

DUBOC, E. et al. **Panorama atual da produção de carvão vegetal no Brasil e no Cerrado**. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2007. 37 p. (Documentos, 197).

- DUFOUR, A. et al. Modelling intra-particle phenomena of biomass pyrolysis. **Chemical Engineering Research and Design**, Vandoeuvre les Nancy Cedex, v. 89, n. 10, p. 2136–2146, Sept. 2011.
- ELYOUNSSI, K. et al. Improvement of charcoal yield by two-step pyrolysis on eucalyptus wood: a thermogravimetric study. **Fuel**, London, v. 96, n. 1, p. 161–167, Feb. 2012.
- ELYOUNSSI, K.; BLIN, J.; HALIM, M. High-yield charcoal production by two-step pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 87, n. 1, p. 138-143, Nov. 2010.
- ERNSTING, A. **Biomass gasification & pyrolysis: how UK support for energy innovation leads to business failures and particularly inefficient and dirty biomass power stations**. United Kingdom: [s.n.], 2015. 41 p.
- EVANS, R. J.; MILNE, T. A. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass.1 Fundamentals. **Energy & Fuels**, Colorado, v. 1, n. 2, p. 124-137, Apr. 1987.
- FERREIRA, O. C. O futuro do carvão vegetal na siderurgia: emissão de gases de efeito estufa na produção e consumo do carvão vegetal. **Economia & Energia**, Belo Horizonte, v. 4, n. 21, p. 1-16, jun. 2000.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Statistical data bases: FAOSTAT-Forestry**. Rome: FAO, 2013. Disponível em: <<http://www.faostat.fao.org/faostat>>. Acesso em: 11 jul. 2015.
- FU, P. et al. Mechanism study of rice straw pyrolysis by fourier transform infrared technique. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 3, n. 17, p. 522-529, Dec. 2009.
- GAO, M.; SUN, C.; ZHU, K. Thermal degradation of wood treated with guanidine compounds in air flammability study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 75, n. 5, p. 221–232, Aug. 2004.
- GAUTHIER, G. et al. Pyrolysis of thick biomass particles: experimental and kinetic modelling. **Chemical Engineering Transactions**, Ithaca, v. 32, n. 1, p. 601-606, July 2013.
- GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. (Ed.). **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: John Wiley Interprice, 1971. p. 241-298.

GOMES, G. M. F.; ENCARNACAO, F. The environmental impact on air quality and exposure to carbon monoxide from charcoal production in southern Brazil. **Environmental Research**, New York, v. 116, n. 4, p. 136-139, Mar. 2012.

GONZÁLEZ, J. F. et al. Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 67, n. 1, p. 165-190, Feb. 2003.

HALOUANI, K.; FARHAT, H. Depollution of atmospheric emissions of wood pyrolysis furnaces. **Renewable Energy**, Tunisia, v. 28, n. 1, p. 129-138, Jan. 2003.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Associação que representa os segmentos de painéis e pisos de madeira, celulose, papel e florestas energéticas**. Brasília: IBÁ, 2014. 100 p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA. **Estatística-instituto aço Brasil**. Disponível em: <[http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/biblioteca/Folder\\_Economia\\_2015\\_site\\_.pdf](http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/biblioteca/Folder_Economia_2015_site_.pdf)>. Acesso em: 28 ago. 2015b.

INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA. **O aço no processo siderúrgico**. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/index.asp>>. Acesso em: 28 ago. 2015a.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate change 2013: the physical science basis**. Rio de Janeiro: IPCC, 2015. 2p. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>>. Acesso em: 11 out. 2015.

JESUS, M. S. et al. Forno macro ATG: estudo do fluxo gasoso no processo da pirólise da madeira de *Eucalyptus*. **Ciência da Madeira**, Belo Horizonte, v. 6, n. 3, p. 269-274, set. 2015.

KANURY, A. M.; BLACKSHEAR, P. L. Some considerations pertaining the problem of wood burning. **Combustion Science and Technology**, London, v. 2, n. 3-4, p. 339-355, Mar. 1970.

KOLLMAN, F.; CÔTÉ JÚNIOR, W. A. **Principles of wood science and technology**. I-Solid wood. New York: Springer Verlag, 1968. 592 p.

KUMAR, M.; GUPTA, R. C. Scanning electron microscopic study of *Acacia* and *Eucalyptus* wood chars. **Journal of Materials Science**, Varanasi, v. 30, n. 3, p. 544-551, jan. 1995.

KUMAR, M.; GUPTA, R. C.; SHARMA, T. Effects of carbonisation

conditions on the yield and chemical composition of *Acacia* and *Eucalyptus* wood chars. **Biomass and Bioenergy**, Dhanbad, v. 3, n. 6, p. 411-417, Sept. 1992.

LIMA, E. A. **Alternativa para estimar o preço da madeira para energia**. Colombo: Embrapa Florestas, 2010. 4 p. (Comunicado Técnico 260).

LOPES, R. P. **Desenvolvimento de um sistema gerador de calor com opção para aquecimento direto e indireto de ar**. 2002. 220 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.

MELO, F. A. O. **Projeto, construção e avaliação de uma fornalha para aquecimento de ar utilizando combustíveis particulados finos**. 2003. 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2003.

MISSIO, A. L. et al. Thermal analysis of charcoal from fast-growing eucalypt wood: influence of raw material moisture content. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, London, v. 34, n. 3, p. 191–201, July 2014.

MOHAN, D.; PITTMAN, J. C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy & Fuels**, Mississippi, v. 20, n. 3, p. 848-889, Dec. 2006.

MOK, W. S. L. et al. Formation of charcoal from biomass in a sealed reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Hungary, v. 31, n. 4, p. 1162-1166, Mar. 1992.

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

OLIVEIRA, A. C. et al. Otimização da produção do carvão vegetal por meio do controle de temperaturas de carbonização. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 37, n. 3, p. 557-566, maio 2013.

OLIVEIRA, A. C. **Sistema forno-fornalha para a produção de carvão vegetal**. 2012. 73 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

OLIVEIRA, J. T. S.; SILVA, J. C. R. Variação radial da retratibilidade e densidade básica da madeira *Eucalyptus saligna* Smith. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 27, n. 3, p. 381-385, jan. 2003.

ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model. **Fuel**, London, v. 78, n. 3, p. 349-358, Sept. 1999.

OYEDUN, A. O.; LAM, K. L.; HUI, C. W. Charcoal production via multistage pyrolysis. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, Hong Kong, v. 20, n. 3, p. 455-460, Apr. 2012.

PÁDUA, F. A. **Amostragem para avaliação da densidade básica da madeira de um híbrido de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake**. 2009. 87 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

PANSHIN, A. J. **Textbook of wood technology**: volume 1. New York: MacGraw-Hill Book, 1964. 643 p.

PARK, W. C.; ATREYA, A.; BAUM, H. R. Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis. **Combustion and Flame**, Michigan, v. 157, n. 3, p. 481-497, Nov. 2010.

PELÁEZ-SAMANIEGO, M. R. et al. Improvements of Brazilian carbonization industry as part of the creation of a global biomass economy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, London, v.12, n.4, p. 1063–1086, Oct. 2008.

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 2013.

PEREIRA, J. C. D. et al. **Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil**. Colombo: Embrapa Florestas, 2000. 113 p.

PIMENTA, A. S.; BARCELLOS, D. C. **Atualização em carvão vegetal**. Viçosa: Editora da UFV, 2004. 95 p. 1 Apostila.

PINHEIRO, M. A. **Influência das dimensões da madeira na secagem e nas propriedades do carvão vegetal**. 2013. 80 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

PINHEIRO, P. C. 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**, Viçosa, v. 2, n. 2, p. 159-168, jun. 2005.

QUIRINO, W. F. et al. Poder calorífico da madeira e materiais

lignocelulósicos. **Revista da Madeira**, Curitiba, n. 89, p. 100-106, abr. 2005.

RAAD, T. J. **Simulação do processo de secagem e carbonização do *Eucalyptus spp.*** 2004. 115 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 componentes. **Fuel**, London, v. 75, n. 8, p. 987-998, Jan. 1996.

REZENDE, M. E. Produção de carvão vegetal: importância do conhecimento fundamental. In: Seminário: Prática, logística, gerenciamento e estratégias para o sucesso da conversão da matéria lenhosa em carvão vegetal para uso na metalurgia e indústria, 2006, Belo Horizonte. **Anais**. Belo Horizonte: [s.n.], 2006.

ROWELL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. London: CRC Press, 2004. 458 p.

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

SANTOS, R. C. et al. Correlações entre os parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 39, n. 90, p. 221-230, jun. 2011.

SENSOZ, S. Slow pyrolysis of wood barks from *Pinus brutia* Ten. and product compositions. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 89, n. 13, p. 307-311, Feb. 2003.

SHAFIZADEH, F. Pyrolytic reactions and products of biomass. In: OVEREND, R. P.; MILNE, T. A.; MUDGE, L. K. (Ed.). **Fundamentals of biomass thermochemical conversion**. London: Elsevier, 1985. p. 183-217.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. 2. ed. New York: Academic Press, 1993. 293 p.

SLOCUM, D. H.; MCGINNES JÚNIOR, E. A.; BEALL, F. C. Charcoal yield, shrinkage, and density changes during carbonization of oak and hickory woods. **Wood Science**, New York, v. 11, n. 1, p. 42-47, Mar. 1978.

SOARES, V. C. **Comportamento térmico, químico e físico da madeira e do carvão de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* em diferentes**

**idades**. 2011. 108 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

SOARES, V. C. et al. Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 38, n. 3, p. 543-549, Apr. 2014.

THUNMAN, H.; LECKNER, B. **Thermo chemical conversion of biomass and wastes**. Chalmers: [s.n.], 2007. 334 p.

TIHAY, V.; GILLARD, P. Pyrolysis gases released during the thermal decomposition of three Mediterranean species. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 88, n. 2, p. 166-174, Apr. 2003.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. **Revista Cerne**, Lavras, v. 2, n. 1, p. 1-15, set. 2009.

TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. A. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Hymenea courbaril* L.). **Scientia Agraria**, Paraná, v. 2, n. 1-2, p. 1-9, jan. 2001.

TSOUMIS, G. **Science and technology of wood: structure, properties, utilization**. New York: Van Nostrand Reinold, 1991. 494 p.

TURNER, I. et al. An experimental and theoretical investigation of the thermal treatment of wood (*Fagus sylvatica* L.) in the range 200–260 C. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, United Kingdom, v. 53, n. 4, p. 715-725, Nov. 2010.

UHLIG, A.; GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T. O uso de carvão vegetal na indústria brasileira e o impacto sobre as mudanças climáticas. **Revista Brasileira de Energia**, São Paulo, v. 14, n. 2, p. 67-85, ago. 2008.

URKAN, M. K.; ARLKOL, M. Burning times of volatiles from Turkish coals during fluidized bed combustion. **Fuel**, London, v. 73, n. 5, p. 768-772, Feb. 1994.

VALE, A. T. et al. Produção de energia do fuste de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden e *Acacia mangium* Willd em diferentes níveis de adubação. **Revista Cerne**, Lavras, v. 6, n. 1, p. 83-88, Jan. 2000.

VALE, A. T.; DIAS, I. S.; SANTANA, M. A. E. Relação entre as propriedades químicas, físicas e energéticas da madeira de cinco espécies do cerrado. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 20, n. 1, p. 137-145, mar. 2010.



VALENTE, A. F.; LELLES, J. G. Carbonização da madeira de *Eucalyptus*. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 12, n. 141, p. 74-79, set. 1986.

VALENTE, A. F. Carbonização de madeira de eucalipto. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 12, n. 141, p. 74-79, set. 1986.

VARHEGYI, G. et al. Influence of the sample mass and the presence of the reaction products on the thermo analytical results. **Journal of Thermal Analysis**, Budapest, v. 33, n. 1, p. 87-95, Mar. 1988.

VARHEGYI, G. et al. Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose and sugarcane bagasse. **Energy Fuels**, United States, v. 3, n. 3, p. 329-335, Mar. 1989.

VIEIRA, R. S. et al. Influência da temperatura no rendimento dos produtos da carbonização de *Eucalyptus microcorys*. **Revista Cerne**, Lavras, v. 19, n. 1, p. 59-64, set. 2013.

VILELA, A. O. **Desenvolvimento e validação técnica, de um forno industrial de carbonização, modelo container segunda geração**. 2014. 372 p. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

WALDHEIM, L.; NILSSON, T. **Heating value of gases from biomass gasification**. Oxford: TPS Termiska Processer AB, 2001. 61 p.

WANG, L. et al. Is elevated pressure required to achieve a high fixed-carbon yield of charcoal from biomass? Part 1: round-robin results for three different corncob materials. **Energy Fuels**, United States, v. 25, n. 7, p. 3251-3265, June 2011.

WANG, L. et al. Is elevated pressure required to achieve a high fixed-carbon yield of charcoal from biomass? Part 2: the importance of particle size. **Energy Fuels**, United States, v. 27, n. 4, p. 2146–2156, Apr. 2013.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, London, v. 86, n. 12-13, p. 1781–1788, Jan. 2007.

ZENG, K. et al. The effect of temperature and heating rate on char properties obtained from solar pyrolysis of beech wood. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 182, n. 9, p. 114-119, Jan. 2015.