



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**VALORIZAÇÃO DA MADEIRA *Eucalyptus* sp. VIA PIRÓLISE:  
CARACTERIZAÇÃO E RENDIMENTOS DOS PRODUTOS**

Felipe Thalles Moreira Silva

Uberlândia  
2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

# **VALORIZAÇÃO DA MADEIRA *Eucalyptus* sp. VIA PIRÓLISE: CARACTERIZAÇÃO E RENDIMENTOS DOS PRODUTOS**

Felipe Thalles Moreira Silva

Orientador: Carlos Henrique Ataíde

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Uberlândia – MG  
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

S586v  
2019 Silva, Felipe Thalles Moreira, 1990-  
Valorização da madeira Eucalyptus sp. via pirólise [recurso eletrônico] : caracterização e rendimentos dos produtos / Felipe Thalles Moreira Silva. - 2019.

Orientador: Carlos Henrique Ataíde.  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2019.323>  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. 2. Carvão vegetal. 3. Pirólise. 4. Eucalipto. I. Ataíde, Carlos Henrique, 1956- (Orient.) II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

---

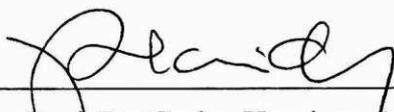
CDU: 66.0

Maria Salete de Freitas Pinheiro - CRB6/1262

# VALORIZAÇÃO DA MADEIRA *Eucalyptus sp.* VIA PIRÓLISE: CARACTERIZAÇÃO E RENDIMENTOS DOS PRODUTOS

Tese de doutorado submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química em 22 de Fevereiro de 2019.

## BANCA EXAMINADORA



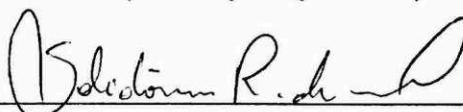
Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde  
Orientador (PPGEQ/FEQUI/UFU)



Prof. Dr. Cláudio Roberto Duarte  
(PPGEQ/FEQUI/UFU)



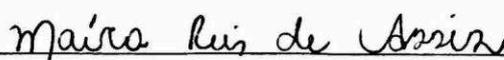
Prof. Dra. Marina Seixas Pereira  
(PPGEQ/FEQUI/UFU)



Prof. Dr. Solidônio Rodrigues de Carvalho  
(PPGEM/FEMEC/UFU)



Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira  
(PPGCTM/DEG/UFLA)



Dra. Máira Reis de Assis  
(PPGCTM/DCF/UFLA)

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade e por ter me abençoado a vencer mais uma batalha.

Aos meus pais Anísio e Cláudia por serem meus pilares, minha vida, por sempre acreditarem em minha capacidade. Aos meus irmãos Vítor e Isabella, que tanto amo, pela compressão e carinho. A vocês, minha eterna gratidão.

A minha namorada Mariana, pelo apoio, incentivo, paciência e carinho durante essa caminhada.

Aos meus familiares e amigos, pela paciência, compreensão e por inúmeras vezes ter me ausentado.

Ao meu orientador, ou melhor, meu grande amigo, Carlos Henrique Ataíde, pela inestimável contribuição à minha formação confiança, dedicação, exemplo de humanismo, por estar sempre disposto a me ajudar. O meu muito obrigado!

Agradeço a todos os amigos antigos, que ainda continuam, e aos novos, que continuarão, que contribuíram direta ou indiretamente para que este momento fosse consumado. Em especial, todos os meus colegas do grupo de pesquisa e de laboratório por compartilhar seus conhecimentos e ideias que foram valiosos para a execução deste trabalho. E também, ao Giovani Aud, Anderson, José Alair que foram essenciais para finalização desta tese.

A Universidade Federal de Lavras pelo suporte na realização deste trabalho, especificamente, ao professor Dr. Paulo Fernando Trugilho e ao Laboratório de Biomateriais e demais colegas do programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira.

A Faculdade de Engenharia Química e ao Programa de Pós-Graduação pelo auxílio técnico que foi propiciado para realização deste trabalho.

Aos funcionários da FEQUI/UFU pelo apoio ao longo do doutorado.

A CAPES pelo financiamento da bolsa de doutorado.

Por fim agradeço a todos os professores, familiares, amigos e colegas que participaram da minha vida e contribuíram, direta ou indiretamente, na realização deste trabalho.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	I
LISTA DE TABELAS .....	I
LISTA DE SÍMBOLOS .....	II
RESUMO.....	III
ABSTRACT.....	IV
INTRODUÇÃO .....	1
1.1 OBJETIVOS .....	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1 MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA .....	5
2.2 O SETOR FLORESTAL .....	7
2.2.1 Principal biomassa: Madeira .....	7
2.3 OUTRAS BIOMASSAS .....	8
2.4 PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A CARBONIZAÇÃO DA MADEIRA .....	10
2.4.1 Fatores operacionais do processo .....	10
2.4.1.1 Temperatura final de carbonização.....	10
2.4.1.2 Taxa de aquecimento .....	13
2.4.1.3 Pressão e fluxo de gases .....	15
2.4.2 Matéria-prima.....	15
2.4.2.1 Densidade básica .....	16
2.4.2.2 Teor de umidade .....	17
2.4.2.3 Poder calorífico.....	18
2.4.2.4 Composição química da madeira.....	18
2.4.2.5 Composição química elementar da madeira.....	21
2.4.2.6 Análise termogravimétrica (TG) .....	22
2.5 PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DA BIOMASSA .....	23
2.6 COMBUSTÃO .....	24
2.7 TORREFAÇÃO .....	25
2.8 LIQUEFAÇÃO .....	26
2.9 GASEIFICAÇÃO .....	26
2.10 CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA .....	27
2.11 PIRÓLISE .....	28
2.11.1 Pirólise analítica .....	29
2.11.2 Pirólise rápida.....	30
2.11.3 Pirólise ultrarrápida .....	31
2.11.4 Pirólise lenta ou Carbonização .....	32
2.11.4.1 Classificação dos fornos de carbonização .....	33
2.11.4.2 Quanto à fonte de energia .....	34
2.11.4.3 Quanto à continuidade .....	34
2.11.4.4 Quanto ao progresso (modernização) .....	35
2.11.4.4.1 Fornos primitivos (Fornos de terra) .....	35
2.11.4.4.2 Fornos convencionais (fornos de alvenaria) .....	36
2.11.4.4.3 Forno de superfície rabo-quente ou meia laranja.....	36
2.11.4.4.4 Forno de encosta ou barranco .....	37
2.11.4.4.5 Forno de superfície .....	38
2.11.4.4.6 Forno retangular .....	39
2.11.4.4.7 Fornos metálicos .....	40

2.11.4.4.8 Fornos laboratoriais tipo Mufla .....	42
2.12 PRODUTOS DA CARBONIZAÇÃO .....	43
2.12.1 Carvão vegetal.....	44
2.12.1.1 Carvão vegetal na Siderurgia.....	45
2.12.1.2 Propriedades do carvão vegetal .....	46
2.12.2 Bio-óleo.....	49
2.12.3 Gases da carbonização (GNC) .....	52
MATERIAL E MÉTODOS.....	53
3.1 A MADEIRA .....	53
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA .....	55
3.2.1 Densidade básica .....	55
3.2.2 Poder calorífico superior e densidade energética da madeira .....	55
3.2.3 Composição química elementar e estrutural .....	56
3.2.4 Análise termogravimétrica .....	57
3.2.5 Análise imediata da madeira .....	57
3.3 UNIDADE EXPERIMENTAL DE CARBONIZAÇÃO.....	59
3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	60
3.4.1 Planejamento de experimentos (Fatorial 3 <sup>K</sup> ).....	61
3.5 CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO .....	64
3.5.1 GC/MS .....	64
3.5.2 Teor de água.....	64
3.5.3 pH.....	65
3.5.4 Poder calorífico .....	65
3.5.5 Viscosidade .....	65
3.5.6 Densidade do bio-óleo.....	66
3.5.7 Composição química elementar .....	66
3.6 IDENTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES DO BIOGÁS.....	66
3.7 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DO CARVÃO VEGETAL .....	67
3.7.1 Análise imediata.....	67
3.7.2 Poder calorífico .....	67
3.7.3 Composição química elementar .....	67
3.7.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	68
3.7.5 Densidade .....	68
3.8 PIRÓLISE ANALÍTICA .....	69
3.9 PIRÓLISE RÁPIDA EM LEITO FLUIDIZADO.....	70
3.9.1 Biomassa .....	70
3.9.2 Unidade experimental .....	70
3.9.3 Procedimento experimental da unidade em leito fluidizado.....	72
3.9.3.1 Caracterização dos produtos da pirólise rápida em leito fluidizado.....	73
3.9.3.1.1 Bio-óleo .....	73
3.9.3.1.2 Char.....	73
3.10 Carbonização de outras biomassas .....	703
RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	75
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E ENERGÉTICA DA MADEIRA .....	75
4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG) .....	78
4.3 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS .....	80
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA CARBONIZAÇÃO .....	87
4.4.1 Caracterização do Carvão vegetal .....	87
4.4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura .....	90
4.4.2 Caracterização do bio-óleo .....	91

4.4.3 Caracterização do biogás.....	94
4.5 PIRÓLISE ANALÍTICA .....	95
4.6 PIRÓLISE RÁPIDA EM LEITO FLUIDIZADO .....	97
4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA .....	98
4.7.1 Bio-óleo.....	98
4.7.1.1 Poder calorífico do bio-óleo .....	101
4.7.1.2 Teor de água .....	101
4.7.1.3 Densidade do bio-óleo .....	102
4.7.1.4 Viscosidade do bio-óleo .....	102
4.7.2 Caracterização do char .....	103
4.7.2.1 Microscopia eletrônica de varredura .....	105
CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	111
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115
APÊNDICE A.....	<b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>
APÊNDICE B.....	129

# LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – OFERTA INTERNA DE ENERGIA NO BRASIL. ....	6
FIGURA 2.2 – PARTICIPAÇÃO PERCENTUAL DO EXTRATIVISMO VEGETAL E DA SILVICULTURA NO VALOR DA PRODUÇÃO PRIMÁRIA FLORESTAL - BRASIL - 1998-2017.....	7
FIGURA 2.3 – COCO DA PALMEIRA MACAÚBA.....	9
FIGURA 2.4 – TAMANHO E COMPOSIÇÃO MÉDIOS DE FRUTOS DO BABAÇU. ....	10
FIGURA 2.5 – EVOLUÇÃO DOS PRODUTOS DA CARBONIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA..	12
FIGURA 2.6 – INFLUÊNCIA DA TAXA DE AQUECIMENTO NA CARBONIZAÇÃO DA MADEIRA, QUANDO SUBMETIDA A 500°C.....	14
FIGURA 2.7 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA.....	18
FIGURA 2.8 – ESTRUTURA DA CELULOSE, FORMADA POR MONÔMEROS DE GLICOSE. ....	19
FIGURA 2.9 – ESTRUTURA DE ALGUNS COMPONENTES DA HEMICELULOSE (A) GLICOSE (B) GALACTOSE (C) MANOSE (D) XILOSE (E) ARABINOSE (F) ÁCIDO GLUCURÔNICO.....	20
FIGURA 2.10 – ÁLCOOIS PRECURSORES DAS UNIDADES FENILPROPANÓIDES GUAIACILA (G), SIRINGILA (S) E P-HIDROXIFENILA (H). ....	20
FIGURA 2.11 – DIAGRAMA TERMOGRAVIMÉTRICO DA MADEIRA DE <i>EUCALYPTUS</i> .....	23
FIGURA 2.12 – SISTEMAS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA. ....	24
FIGURA 2.13 – FRENTE DE PIRÓLISE - MODELO DE HOLMES (1977). ....	33
FIGURA 2.14 – FORNO PRIMITIVO TIPO TRINCHEIRA. ....	35
FIGURA 2.15 – FORNO DE SUPERFÍCIE RABO-QUENTE OU MEIA LARANJA.....	37
FIGURA 2.16 – REPRESENTAÇÃO DE UM FORNO DE ENCOSTA. ....	37
FIGURA 2.17 – FORNO DE CARVÃO TIPO SUPERFÍCIE.....	38
FIGURA 2.18 – FORNO DE SUPERFÍCIE COM CÂMARA EXTERNA. ....	39
FIGURA 2.19 – FORNO RETANGULAR COM CARGA MECANIZADA DE LENHA.....	39
FIGURA 2.20 – FORNO METÁLICO – REATOR DPC.....	40
FIGURA 2.21 – SISTEMA DENOMINADO SIFIC- LAMBIOTTE. ....	41
FIGURA 2.22 – CILINDROS METÁLICOS PARA A CARBONIZAÇÃO DA MADEIRA. ....	42
FIGURA 2.23 – FORNO TIPO MUFLA ADAPTADO PARA CARBONIZAÇÃO. ....	43
FIGURA 2.24 – PRODUÇÃO NACIONAL DE FERRO-GUSA, EM MILHÕES DE TONELADAS. ....	46
FIGURA 2.25 – APLICAÇÕES DO BIO-ÓLEO. ....	52
FIGURA 3.1 – TORAS DE <i>E. GRANDIS</i> X <i>E. UROPHYLLA</i> .....	53
FIGURA 3.2 – MÉTODO DE AMOSTRAGEM – RETIRADA DAS CUNHAS ....	53
FIGURA 3.3 – ORGANOGRAMA DE ANÁLISES REALIZADAS.....	54
FIGURA 3.4 – DISPOSITIVO PARA COMPLETA IMERSÃO DA MADEIRA. ....	55
FIGURA 3.5 – A) UNIDADE EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO. B) VISTA DA CÁPSULA NO INTERIOR DA MUFLA.....	59
FIGURA 3.6 – SUPERVISÓRIO DA UNIDADE DE CARBONIZAÇÃO.....	60
FIGURA 3.7 – ETAPAS DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL. ....	61
FIGURA 3.8 – TAMBOR ROTATIVO (A) E PENEIRAS DE CLASSIFICAÇÃO DO CARVÃO (B). ....	63
FIGURA 3.9 – TITULADOR KARL FISCHER.....	65
FIGURA 3.10 – CALORÍMETRO DIGITAL, MODELO IKA C-200.....	67
FIGURA 3.11 – ESQUEMA DO SISTEMA DO MICROPIROLISADOR CDS.....	69
FIGURA 3.12 – BIOMASSA UTILIZADA NA PIRÓLISE RÁPIDA. ....	70
FIGURA 3.13 – ESQUEMA DA UNIDADE DE PIRÓLISE EM LEITO FLUIDIZADO. ....	71
FIGURA 3.14 – ORGANOGRAMA DAS ANÁLISES DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE RÁPIDA. ....	73
FIGURA 3.15 – BIOMASSAS UTILIZADAS NA CARBONIZAÇÃO. (A) ENDOCARPO DE MACAÚBA, (B) ENDOCARPO DE BABAÇU.....	74

FIGURA 4.1 – CURVAS TG (TERMOGRAVIMÉTRICA) E DTG (TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVATIVA) PARA A MADEIRA <i>EUCALYPTUS UROGRANDIS</i> . .....	80
FIGURA 4.2 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA RELATIVO AO RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO EM CARVÃO VEGETAL.....	82
FIGURA 4.3 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA RELATIVO A % FINOS DE CARVÃO VEGETAL. ....	84
FIGURA 4.4 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA RELATIVO AO TEOR DE CARBONO FIXO DO CARVÃO VEGETAL.....	86
FIGURA 4.5 – CARVÃO VEGETAL DA CARBONIZAÇÃO DE <i>EUCALYPTUS UROGRANDIS</i> . ....	88
FIGURA 4.6 – IMAGENS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO CARVÃO (MEV)..	90
FIGURA 4.7 – COLETA DE BIO-ÓLEO PROVENIENTE DA CARBONIZAÇÃO DE <i>EUCALYPTUS UROGRANDIS</i> . ....	91
FIGURA 4.8 – COLETA DO GÁS EM BAG PROVENIENTE DO PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO. ....	94
FIGURA 4.9 – BIO-ÓLEO DA PIRÓLISE RÁPIDA DE <i>EUCALYPTUS UROGRANDIS</i> . ....	102
FIGURA 4.10 – (A) <i>CHAR</i> ANTES DA ANÁLISE IMEDIATA E (B) APÓS A ANÁLISE IMEDIATA.....	104
FIGURA 4.11 – IMAGENS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO <i>CHAR</i> (MEV). ..	105
FIGURA A.1 – PAINEL FRONTAL DO SOFTWARE <i>LABVIEW</i> PARA AQUISIÇÃO DE DADOS DE TEMPERATURA E PRESSÃO. ....	129
FIGURA A.2 – DIAGRAMAS DE BLOCOS DO SOFTWARE <i>LABVIEW</i> PARA AQUISIÇÃO DE DADOS DE TEMPERATURA E PRESSÃO. ....	129

# LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR, RENDIMENTO E COMPOSIÇÃO DO CARVÃO, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CARBONIZAÇÃO. ....	11
TABELA 2.2 – FAIXAS TEÓRICAS DE TEMPERATURA PARA CONTROLE DA CARBONIZAÇÃO. ....	32
TABELA 2.3 – PRODUTOS DA CARBONIZAÇÃO. ....	44
TABELA 2.4 – COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO BIO-ÓLEO PROVENIENTE DA MADEIRA E COMBUSTÍVEIS PESADOS. ....	50
TABELA 3.1 – VALORES DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES E SUA FORMA CODIFICADA. ....	62
TABELA 3.2- CLASSIFICAÇÃO DO CARVÃO VEGETAL DE ACORDO COM SUA FRIABILIDADE. ....	64
TABELA 4.1 – DENSIDADE BÁSICA (DB), PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS), DENSIDADE ENERGÉTICA (DE), HOLOCELULOSE, LIGNINA, ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR E IMEDIATA DE <i>EUCALYPTUS UROGRANDIS</i> . ....	75
TABELA 4.2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA <i>EUCALYPTUS UROGRANDIS</i> . ....	77
TABELA 4.3 – MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL 3 <sup>2</sup> , COM FATORES E NÍVEIS ESTUDADOS E SUAS RESPECTIVAS RESPOSTAS. ....	80
TABELA 4.4 – CÁLCULOS DOS EFEITOS E SEUS RESPECTIVOS ÍNDICES ESTATÍSTICOS EM RELAÇÃO À RESPOSTA RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO DO CARVÃO VEGETAL. ....	81
TABELA 4.5 – CÁLCULOS DOS EFEITOS E SEUS RESPECTIVOS ÍNDICES ESTATÍSTICOS EM RELAÇÃO À RESPOSTA RESISTÊNCIA DO CARVÃO VEGETAL. ....	83
TABELA 4.6 – CÁLCULOS DOS EFEITOS E SEUS RESPECTIVOS ÍNDICES ESTATÍSTICOS EM RELAÇÃO À RESPOSTA TEOR DE CARBONO FIXO. ....	85
TABELA 4.7 – VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO. ....	87
TABELA 4.8 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS CARVÕES PRODUZIDOS. ....	88
TABELA 4.9 – ANÁLISES QUÍMICA IMEDIATA E ELEMENTAR DO CARVÃO VEGETAL. ....	89
TABELA 4.10 – CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO OBTIDO NO PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO. ....	91
TABELA 4.11 – COMPOSTOS MAJORITÁRIOS (ÁREA CROMATOGRÁFICA PERCENTUAL RELATIVA > 2%) IDENTIFICADOS POR GC/MS PARA OS BIO-ÓLEOS DA CARBONIZAÇÃO DE <i>EUCALYPTUS UROGRANDIS</i> . ....	93
TABELA 4.12 – COMPOSIÇÃO DO GÁS PRODUZIDO PELA CARBONIZAÇÃO DA ESPÉCIE <i>EUCALYPTUS UROGRANDIS</i> . ....	94
TABELA 4.13 – PRINCIPAIS COMPONENTES IDENTIFICADOS NA MICROPÍROLISE DE <i>EUCALYPTUS UROGRANDIS</i> . ....	96
TABELA 4.14 – PORCENTAGEM EM ÁREA DE ACORDO COM OS GRUPOS FUNCIONAIS DOS COMPOSTOS PRESENTES NO BIO-ÓLEO. ....	99
TABELA 4.15 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS <i>CHARS</i> PRODUZIDOS. ....	103
TABELA 4.16 – ANÁLISES QUÍMICA IMEDIATA E ELEMENTAR DO <i>CHAR</i> . ....	103
TABELA 4.17 – CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS ..... <b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>	06
TABELA 4.18 – RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO (%) DOS PRODUTOS DA CARBONIZAÇÃO. .... <b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>	07
TABELA 4.19 – PROPRIEDADE FÍSICAS E QUÍMICAS DO CARVÃO PRODUZIDO DE CADA BIOMASSA. .... <b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>	07
TABELA 4.20 – CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO DO PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO DO ENDOCARPO DE BABAÇU E MACAÚBA. .... <b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>	09

# LISTA DE SÍMBOLOS

PCS = Poder calorífico superior, ( $\text{MJ.kg}^{-1}$ );

TG = Termogravimetria;

DTG = Termogravimetria derivada;

$T_u$  = Teor de umidade (%);

TMV = Teor de materiais voláteis (%);

$T_{cz}$  = Teor de cinzas (%);

$T_{CF}$  = Teor de carbono fixo (%);

$T_{final}$  = Temperatura final ( $^{\circ}\text{C}$ );

$T_{aquecimento}$  = Taxa de aquecimento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ );

RGC = Rendimento gravimétrico em carvão (%);

MCS = Massa do carvão seco (g);

MMS = Massa da madeira seca (g);

Y = resposta do planejamento ( $3^k$ );

$P_f$  = massa de passante de finos (g);

C = Carbono (%);

H = Hidrogênio (%);

O = Oxigênio (%);

N = Nitrogênio (%);

DB = Densidade básica ( $\text{kg}/\text{m}^3$ );

GNC = Gases não condensáveis (%);

# RESUMO

O crescimento da demanda energética mundial, agregado a fatores como vulnerabilidade da oferta de combustíveis fósseis em um cenário de atenuação de impactos ambientais, tem motivado a humanidade a procurar por fontes energéticas limpas e renováveis. Neste âmbito, a biomassa apresenta-se como um recurso viável e de grande interesse. Maior produtor de carvão vegetal do mundo, o Brasil tem um setor florestal bem desenvolvido, além de ser um dos principais produtores de lenha do mundo. Grande fração desta produção é destinada a indústria siderúrgica na produção de carvão vegetal. No entanto, meramente 30% de toda a energia apresentada na madeira é transformada em carvão, consistindo os outros 70% em gases condensáveis e não-condensáveis emitidos na atmosfera gerando poluição e desperdício de energia. Nesse sentido, o presente estudo, tem como objetivo avaliar diferentes processos termoquímicos, pirólise lenta, rápida e micropirólise no intuito de averiguar as potencialidades dos produtos gerados. A pirólise lenta, ou carbonização, foi empreendida em um forno tipo mufla, teve como objetivo carbonizar a espécie *Eucalyptus urograndis*, por sua vez, realizou-se a caracterização físico-química, do carvão vegetal, do bio-óleo e dos gases não-condensáveis (GNC). Analisou-se também o comportamento de algumas variáveis (taxa de aquecimento e temperatura final) que afeta o processo produção de carvão vegetal através de um planejamento fatorial ( $3^k$ ). A média do rendimento em carvão vegetal, bio-óleo e GNC alcançaram valores positivos cerca de 32,6%, 40,1% e 27,3%, respectivamente. Os resultados experimentais mostraram que o carvão vegetal oriundo do clone avaliado pode ser considerado, de maneira geral, homogêneo quanto aos aspectos físicos e químicos e apresentou características satisfatórias para produção de carvão vegetal para uso siderúrgico. A composição do bio-óleo foi averiguada e, observou-se que o bio-óleo proveniente da carbonização é rico principalmente em compostos fenólicos e ácidos orgânicos. A pirólise rápida foi realizada com a mesma biomassa em um reator de leito fluidizado a 550°C de modo a caracterizar os produtos obtidos e também, realizou-se a micropirólise, ou pirólise analítica, para investigação e compreensão das características dos vapores gerados. Os testes da pirólise analítica foram realizados a 380°C, 430°C e 480°C. O objetivo específico neste contexto é comparar a composição dos vapores gerados na pirólise analítica da espécie *Eucalyptus urograndis*, utilizando um micropirólizador comercial, com a composição do bio-óleo produzido em uma unidade experimental, em um reator de leito fluidizado de pirólise rápida. Os rendimentos médios dos produtos da pirólise rápida foram: 25,2% de bio-óleo, 15,5% de *char* e 59,3% de gases não condensáveis. Os principais componentes do bio-óleo foram identificados no GC/MS e o bio-óleo proveniente da pirólise rápida apresentou compostos aldeídicos e fenólicos. Os vapores pirolíticos apresentaram com o incremento da temperatura um aumento na formação de fenóis, cetonas, éteres, álcoois e uma redução de ésteres e aldeídos. Os ácidos orgânicos não tiveram uma tendência, embora, foram os compostos majoritários encontrados no bio-óleo. Desta forma, esses bio-óleos podem ser empregados como fonte alternativa de produtos químicos de valor agregado para diversas aplicações. Em paralelo, realizaram-se carbonizações de endocarpos de palmáceas, (endocarpo do coco macaúba e coco babaçu), a fim de avaliar a potencialidade destes materiais, assim como, suas caracterizações físico-químicas do carvão e bio-óleo.

**Palavras-chave:** carvão vegetal; bio-óleo; pirólise; planejamento de experimentos; micropirólise; endocarpos de coco.

# ABSTRACT

The growth of global energy demand, coupled with factors such as the vulnerability of the supply of fossil fuels in a scenario of mitigation of environmental impacts, has motivated humanity to search for clean and renewable energy sources. In this context, biomass presents itself as a viable resource of great interest. Largest charcoal producer in the world, Brazil has a well-developed forestry sector, as well as being one of the main producers of wood in the world. A large fraction of this production is destined for the steel industry in the production of charcoal. However, only 30% of all the energy presented in the wood is turned into charcoal, the other 70% consisting of condensable and non-condensable gases emitted into the atmosphere generating pollution and waste of energy. In this sense, the present study aims to evaluate different thermochemical processes, slow, fast pyrolysis and micro pyrolysis in order to ascertain the potentialities of the products generated. The slow pyrolysis, or carbonization, was carried out in a muffle furnace, with the objective of charring the species *Eucalyptus urograndis*, where the physical-chemical characterization of charcoal, bio-oil and non-condensable gases (NCG) generated by the process. The behavior of some variables (heating rate and final temperature) that affect the charcoal production process through a factorial design ( $3^k$ ) was also analyzed. The average yield of charcoal, bio-oil and NCG reached positive values about 32.6%, 40.1% and 27.3%, respectively. The experimental results showed that the charcoal from the clone evaluated can be considered, in general, homogeneous in physical and chemical aspects and presented satisfactory characteristics for the production of charcoal for steel use. The composition of the bio-oil was investigated and it was observed that the bio-oil from carbonization is rich mainly in phenolic compounds and organic acids. Fast pyrolysis was performed with the same biomass in a fluidized bed reactor at 550°C in order to characterize the products obtained and also, the micro pyrolysis or analytical pyrolysis was carried out to investigate and understand the characteristics of the generated vapors. Analytical pyrolysis tests were performed at 380°C, 430°C and 480°C. The specific objective in this context is to compare the composition of the vapors generated in the analytical pyrolysis of the *Eucalyptus urograndis* species using a commercial micro-pyrolyzer with the composition of the bio-oil produced in an experimental unit in a fast pyrolysis fluidized bed reactor. The average yields of the fast pyrolysis products were: 25.2% bio-oil, 15.5% char and 59.3% non-condensable gases. The main components of the bio-oil were identified in the GC / MS and the bio-oil from the fast pyrolysis showed aldehyde and phenolic compounds. The pyrolytic vapors presented with the increase in temperature an increase in the formation of phenols, ketones, ethers, alcohols and a reduction of esters and aldehydes. Organic acids did not have a tendency, though, were the major compounds found in the bio-oil. In this way, these bio-oils can be used as an alternative source of value-added chemicals for various applications. In parallel, carbonations of endocarp of palm trees (coconut macauba endocarp and babassu coconut) were carried out in order to evaluate the potentiality of these materials, as well as their physicochemical characterizations of coal and bio-oil.

**Key-words:** charcoal; bio-oil; pyrolysis; experiment planning; micro pyrolysis; endocarps of coconut.

# INTRODUÇÃO

Com o crescimento da população e os constantes progressos tecnológicos a demanda por energia tem-se intensificado gradativamente. Na atualidade, a principal fonte de energia mundial vem do petróleo e seus derivados, no entanto, suas reservas são finitas e os impactos ambientais causados por sua utilização como a poluição atmosférica, estão preocupando cada vez mais a população. Diante disso, tem aumentado a busca por fontes alternativas de energia, que reduzam a dependência político-econômica dos países produtores de petróleo e o impacto ambiental (SMETS et al., 2014).

Historicamente a biomassa já foi considerada a principal fonte energética mundial, porém com o tempo perdeu competitividade para o carvão mineral e posteriormente para o petróleo e gás natural. Contudo, devido ao atual cenário mundial a biomassa se apresenta novamente como uma boa alternativa às fontes energéticas poluidoras (CORTEZ et al., 2008). Países como o Brasil possuem uma série de condições e fatores favoráveis para a aplicação da biomassa como fonte de energia, tais como grande quantidade de terras cultiváveis e elevada incidência solar. Somando-se a isso, a biomassa aumenta a fixação do gás carbônico atmosférico que é absorvido durante o processo de fotossíntese das plantas, minimizando assim a emissão desse poluente (FERREIRA, 2014).

Dentre as tecnologias para produção de energia a partir da biomassa, existe os processos termoquímicos aplicados à transformação de biomassa que apresentam uma rota para obtenção dos produtos em três fases diferentes: sólida, líquida e gasosa, uma vez que esses produtos podem ser utilizados como fonte de energia, calor, químicos e combustíveis líquidos ou gasosos. Dentre esses processos, a pirólise se destaca quando comparada com os tipos diferenciados de processos, pois apresenta potencial para produção de biocombustíveis com alta densidade energética a partir de diferentes biomassas, além de produtos químicos com alto valor agregado (BRIDGWATER, 2012).

A pirólise pode ser definida como a degradação térmica de qualquer material orgânico na ausência parcial ou total de um agente oxidante. Dentre os processos termoquímicos, existem dois tipos importantes e distintos de pirólise, a pirólise lenta ou carbonização e a pirólise rápida. Os termos “pirólise lenta” e “pirólise rápida” se diferenciam entre si através de variáveis de processos como temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência das fases sólida e gasosa e produtos desejados. Enquanto o processo de pirólise lenta é direcionado especificamente para a produção de carvão, a pirólise rápida é considerada um processo

avançado no qual, controlando-se os parâmetros de processo, podem ser obtidas quantidades consideráveis de bio-óleo (VIEIRA et al., 2011).

O carvão vegetal está presente em diferentes e inúmeras atividades desenvolvidas em nosso cotidiano, seja nas residências no preparo de um churrasco, na indústria farmacêutica, na indústria química como carbono, grafite, filtros e principalmente, nas indústrias siderúrgicas, usado como gerador de energia ou redutor de minério (SOUZA, 2013).

O Brasil é o maior produtor e consumidor de carvão vegetal do mundo (COUTO et al., 2015). O Estado de Minas Gerais é o maior produtor nacional de carvão vegetal oriundo da silvicultura (79,8% em 2016), seguido pelo Estado do Maranhão (8,0%), Mato Grosso do Sul e Bahia. Os Estados do Maranhão (29,6%) e Bahia (9,0%) lideram a produção de carvão vegetal oriundo da extração vegetal, seguidos do Mato Grosso do Sul, Piauí e Tocantins. Minas Gerais, no entanto, abriga a maioria das indústrias consumidoras desse insumo (IBÁ, 2017).

O Brasil é considerado líder mundial absoluto na produção de aço usando carvão vegetal como agente redutor (biorredutor) do minério de ferro, resultado das condições favoráveis existentes no país para a produção de biomassa, enquanto países que possuem produção de aço expressiva utilizam o coque obtido a partir do carvão mineral, para redução do minério a ferro metálico. Algumas das vantagens do emprego de carvão vegetal na siderurgia compreendem a produção de um ferro gusa de maior qualidade e a contribuição para que a intensidade de emissões de CO<sub>2</sub> (toneladas de CO<sub>2</sub> /tonelada de aço) da indústria do aço brasileira seja inferior à de diversos países, com compensação das emissões de gases de efeito estufa no processo industrial devido à absorção de CO<sub>2</sub> pelas florestas no processo de fotossíntese (Instituto Aço Brasil, 2014).

Abordando a questão com maior amplitude, no Brasil, em 2016, foram produzidas 5,5 milhões de toneladas de carvão vegetal com madeira originada da silvicultura (90,1%) e da extração vegetal (9,9%) para abastecer a produção de 5,7 milhões de toneladas (Mt) de ferro gusa (IBGE, 2017), 1,9 Mt de fundidos de ferro e 0,3 Mt de ferroligas (MME, 2017). Do total de ferro-gusa a carvão vegetal produzido, em 2016, os produtores independentes (nomeados guseiros) produziram 3,5 milhões de toneladas de ferro gusa, consumindo cerca de 2,6 milhões de toneladas de carvão vegetal. Historicamente, o ferro gusa a carvão vegetal representava em torno de 30% do total de ferro gusa produzidos no Brasil. Ressalta-se que, no período de 2005-2016, o país produziu 6,4 milhões de toneladas de ferro gusa a carvão vegetal por ano, em média (SINDIFER, 2016). Em 2016, a retração da economia brasileira ocasionou queda de aproximadamente 63% nessa produção, em relação a 2008.

Apesar da importância e dos dados apresentados acima, a produção nacional de carvão vegetal prossegue, em sua grande maioria, sendo realizada de maneira artesanal entre milhares de produtores, em fornos de alvenaria de pequena capacidade de produção e baixa tecnologia, sem recuperação dos gases da carbonização e, esta produção é, principalmente, destinada aos produtores do ferro gusa (VITAL; PINTO, 2009). A produção de carvão vegetal com estes fornos representa mais de 70% do sistema de produção de carvão vegetal no Brasil (RAAD et al., 2014).

Além de emitirem quantidade significativa de gases poluentes e particulados na atmosfera, causando danos ambientais e desperdício de energia no processo (CARNEIRO et al., 2013; SANTOS et al., 2012), estes fornos apresentam carvão de qualidade variável (LATORRE, 2014), porque durante o processo o controle da carbonização é realizado de maneira subjetiva, baseado na coloração dos gases e na temperatura externa do forno e percebida empiricamente pelos operadores.

Desta forma, um dos impasses enfrentados pela indústria siderúrgica brasileira é a heterogeneidade do carvão vegetal utilizado na fabricação do aço no que diz respeito às suas características físicas, químicas, mecânicas e o baixo rendimento nos processos de carbonização. Os rendimentos e a heterogeneidade do carvão vegetal são resultantes das variações da matéria-prima e do processo de carbonização (VIEIRA et al., 2013).

Diante do postulado, é fundamental investigar e analisar as propriedades da biomassa e os parâmetros do processo, pois possuem influência decisiva no tipo de produto resultante e nas proporções da fração sólida, líquida e gasosa obtidas. Dentre os parâmetros operacionais relevantes que têm influência direta nos resultados do processo pode-se citar a taxa de aquecimento, temperatura final de carbonização e pressão (ROUSSET et al., 2011). Vários autores estudaram a influência da taxa de aquecimento e a temperatura final de carbonização, na produção e propriedades do carvão vegetal no processo de carbonização Brito, (1992); Kumar, et al. (1992); Williams e Besler, (1996); Trugilho e Silva, (2001); Pinheiro et al. (2005); Azevedo et al. (2013) e Siebeneichler et al. (2017).

Neste contexto, o presente trabalho trata principalmente da conversão da biomassa *Eucalyptus*, sobretudo, via pirólise lenta ou carbonização e paralelamente, por pirólise analítica e pirólise rápida em reator de leito fluidizado. Nesta perspectiva, o trabalho tem como finalidade proporcionar a estas conversões ótimas condições para obtenção de melhores rendimentos dos produtos com propriedades e características pertinentes.

## 1.1 OBJETIVOS

O principal objetivo do trabalho foi testar diferentes configurações de reatores de pirólise, ou seja, processos termoquímicos (pirólise rápida, lenta e micropirólise) no intuito de avaliar as potencialidades de cada um, e caracterização dos produtos gerados.

Com base no exposto, esta tese possui como objetivos específicos:

- ❖ Adaptar e instrumentar um forno tipo “mufla” para carbonização de biomassa;
- ❖ Determinar as condições de operação (taxa de aquecimento e temperatura final de carbonização), através de um planejamento experimental;
- ❖ Caracterizar os produtos carvão vegetal, bio-óleo e gases não condensáveis resultantes do processo de carbonização da madeira *Eucalyptus urograndis*;
- ❖ Realizar a pirólise analítica da madeira *Eucalyptus urograndis*, que visa fornecer informações preliminares para processo;
- ❖ Efetuar testes em uma unidade de pirólise rápida em leito fluidizado, comparando os resultados com aqueles obtidos na pirólise analítica e pirólise lenta;
- ❖ Investigação da carbonização de diferentes biomassas endocarpo do coco macaúba e coco babaçu, assim como, as caracterizações físico-químicas do carvão e bio-óleo.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado, de forma a contextualizar a importância da produção do carvão vegetal, tipos de processos termoquímicos, sobretudo a pirólise juntamente com os principais fenômenos e variáveis que regem o processo: qualidade e propriedades da madeira para produção de carvão vegetal, condições operacionais, tipos de fornos e propriedades dos produtos da carbonização (carvão vegetal, bio-óleo e gases não-condensáveis).

### 2.1 Matriz energética Brasileira

Na atualidade verifica-se uma preocupação quanto ao uso de energia no Brasil, pois é notável que os recursos naturais são finitos e constituem-se no maior patrimônio da sociedade. Outrora, os recursos eram utilizados de forma excessiva como se fossem inesgotáveis, agora ressalta a grande vantagem que tem a utilização da biomassa cultivada como fonte energética. Os combustíveis fósseis prevalecem ainda como principais matérias primas para a produção e consumo de energia, que por sua vez contribui negativamente para o meio ambiente. Diante da demanda por essa energia surgem proposições para utilização de fontes energéticas renováveis. A biomassa florestal tem provocado interesse para fins energéticos, em virtude de apossar de uma grande extensão de nosso território, ser um recurso renovável e possuir grande potencial de aproveitamento (VILAS BOAS et al., 2010).

A matriz energética brasileira para o ano de 2016 baseou-se no petróleo e seus derivados com 64,6%, carvão mineral com 9,8%, gás natural com 21,8%, energia nuclear com 2,6% e outros com 1,2%, somando um total de 56,5% para fontes não renováveis. As fontes renováveis representaram 43,5% da matriz e estão subdivididas em energia hidrelétrica com 28,9%, produtos de cana-de-açúcar com 40,1%, madeira e carvão com 18,4% e outros com 12,6% (BRASIL, 2017).

No gráfico da Figura 2.1 observa-se a Oferta Interna de Energia no Brasil em 2016. De modo geral, a lenha e carvão vegetal representaram a terceira fonte de energia que compõe a matriz nacional.

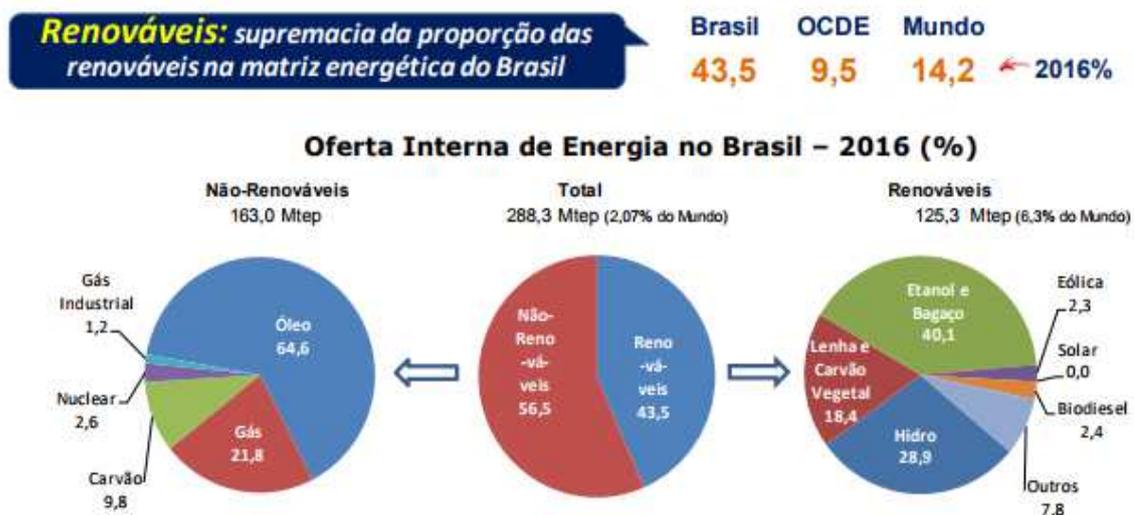


Figura 2.1 – Oferta Interna de Energia no Brasil.  
Fonte: Resenha Energética Brasileira (2016).

O Brasil evidencia-se mundialmente como maior produtor e consumidor de carvão vegetal, sendo o único país do mundo no qual este insumo possui uma aplicação industrial em grande escala, como rota principal a indústria siderúrgica. Em 2015, foram consumidos aproximadamente 6 milhões de toneladas, sendo que 84% desse volume foram destinados ao setor industrial (BRASIL, 2016). O carvão vegetal também é utilizado para outras finalidades, como: na cocção de alimentos, aquecimento de lareiras, termoelétricas, indústria cimenteira, purificação de água e bebidas, indústria farmacêutica e cosmética, entre outros (DIAS JÚNIOR et al., 2015). Para o emprego doméstico e pequenas aplicações comerciais, o país consumiu cerca de 870 mil toneladas, que representa 0,14% da produção total do país (BRASIL, 2016).

Para Brito (2007), essas energias de origem fóssil, além de fontes não renováveis que tornam a matriz de energia um tanto incerta para o futuro, também têm efeitos negativos sobre o meio ambiente. Neste contexto, o estudo e o investimento são justificados para desenvolver fontes alternativas e melhorar as existentes, como as da biomassa florestal que perderam parte da sua relevância nas últimas décadas. Vale ressaltar a importância de usar a madeira das áreas de reflorestamento para produzir energia "limpa", seguindo preceitos ambientais e sociais.

## 2.2 O setor florestal

A ocupação do solo brasileiro, em 2016, estava dividida em áreas de formações de florestas naturais (58,1%); pastagens (18,1%); agricultura (5,3%); infraestrutura urbana (0,4%), silvicultura (0,6%) e outros (17,5%), segundo Observatório do Clima (2017).

Os produtos de base florestal no Brasil, ofertados para os mercados interno e externo, movimentaram R\$ 19,1 bilhões em 2017, dos quais R\$ 14,8 bilhões da silvicultura e R\$ 4,3 bilhões da extração vegetal, cuja evolução se apresenta na Figura 2.2. Desde 2002, quando a produção de carvão vegetal utilizou aproximadamente 50% de madeira de origem nativa, esse percentual vem reduzindo continuamente (IBGE, 2017), esse dado revela a tendência à diminuição do uso de madeira nativa para a produção de carvão vegetal, consequentemente diminuindo a pressão sobre os remanescentes florestais nativos.

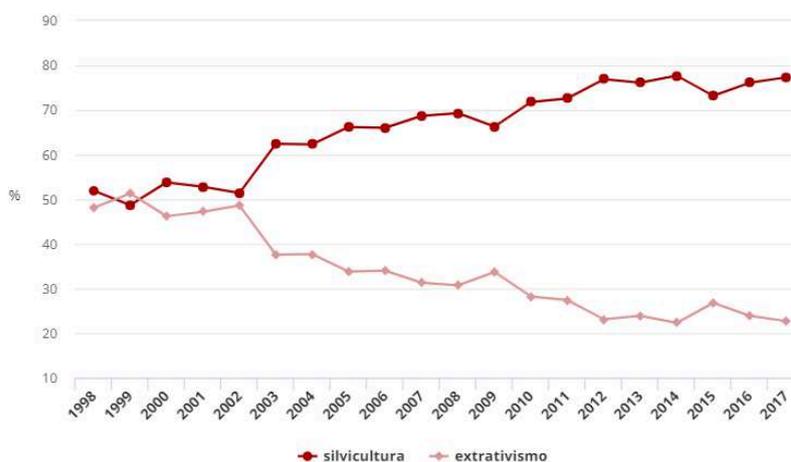


Figura 2.2 – Participação percentual do extrativismo vegetal e da silvicultura no valor da produção primária florestal - Brasil - 1998-2017.

Fonte: IBGE (2017).

### 2.2.1 Principal biomassa: Madeira

O uso consciente de recursos renováveis paralela à redução do consumo de combustíveis fósseis somado à exploração de madeiras oriundas de florestas nativas tem motivado o desenvolvimento de pesquisas, tecnologias e plantios comerciais de espécies com rápido crescimento como *Eucalyptus* e pinus. A biomassa lignocelulósica é extremamente abundante no planeta e pode ser utilizada como matéria-prima para diversos produtos industriais, estimulando uma série de pesquisas biotecnológicas (LU et al., 2008).

O Brasil se destaca no ramo da silvicultura, pelo fato de possuir excelentes condições climáticas, como temperatura, luminosidade e umidade elevada, que proporciona ao país uma

vantagem competitiva a nível mundial em florestas plantadas. A produção brasileira de florestas plantadas concentra-se na produção de *Eucalyptus* e pinus e participação reduzida de outras fontes de madeira. Neste âmbito, há preferência pela área plantada por *Eucalyptus* e é decorrente por alguns fatores, o rápido crescimento em ciclo de curta rotação, alta intensidade de fotossíntese, a grande produtividade florestal com foco no melhoramento genético, o qual proporciona o incremento das taxas de crescimento, uma maior adaptabilidade as condições climáticas e de solo, o aumento da qualidade da madeira, como a densidade, além de maior resistência a pragas e doenças (SBS, 2008). Os reflorestamentos do gênero *Eucalyptus*, planejados e manejados adequadamente, produzem árvores de troncos retos, uniformes e madeira com massa específica adequada para a obtenção de carvão de boa qualidade (SANTOS e HATAKEYAMA, 2012).

O gênero *Eucalyptus* apresenta mais de 600 espécies e grande variedade de híbridos e apresenta uma característica de grande interesse, a facilidade entre a hibridização das espécies. O *Eucalyptus urograndis* é resultante do cruzamento do *Eucalyptus urophylla* e do *Eucalyptus grandis*, quando se realiza a hibridização de espécies tem-se como objetivo a união de uma ou mais características de interesse no híbrido resultante do processo. Têm-se utilizado híbridos dessas duas espécies, devido à associação das características de rápido crescimento e formato do tronco de *E. grandis*, capacidade de alta rebrota, resistência ao cancro, resistência à seca e maior densidade da madeira de *E. urophylla*. Esses fatores favorecem para uma boa capacidade de combinação entre estas duas espécies (ASSIS, 1996).

O híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* tem sido a base da silvicultura clonal brasileira (MOSCA, 2010). O *Eucalyptus urograndis* apresenta ótima resistência à deficiência hídrica, a madeira é considerada moderadamente leve, o ritmo de crescimento e o rendimento volumétrico são, geralmente, superiores, quando comparados a outras espécies convencionais (crescimento em diâmetro 20% superior a outras espécies), pode chegar até 15% mais do que a altura convencional e é uma espécie com capacidade comprovada de adaptação em todas as regiões do país.

### 2.3 Outras biomassas

Em virtude do consumo energético estar em constante ascensão, objetiva-se primordialmente um carvão vegetal de melhor qualidade, para atender a demanda das indústrias siderúrgicas. Desse modo, é importante investigar a produção de carvão vegetal com outros tipos de matérias, distintas da madeira. As imensas reservas naturais de palmáceas, no caso do

dendê, do babaçu e da macaúba, apresentam-se promissoras pelo alto rendimento energético por unidade cultivada e por se desenvolverem em áreas competitivas com a agricultura de sobrevivência (SILVA et al., 1986).

Tenório (1982) afirma que o endocarpo das palmáceas é um tecido rico em feixes vasculares, fibra e parênquima de enchimento. É um tecido lignificado, extremamente duro, apresentando uma estrutura de grã-fina e grande aptidão para ser convertido em carvão.

Uma espécie que tem despertado muito interesse como matéria-prima na produção de biocombustíveis é o coco da palmeira macaúba (Figura 2.3), devido ao seu alto teor de óleo no fruto, produção de diversos resíduos energéticos além de ser uma planta nativa, perene, tolerante à seca, às baixas temperaturas e encontrada em diversos biomas do território brasileiro (LORENZI, 1992).

Atualmente, ainda há poucos estudos ligados ao desenvolvimento de tecnologias para o cultivo da macaúba e sua exploração ocorre de forma extrativista em populações nativas (MOTTA et al., 2002). Além do potencial da macaúba como produtora de óleo para biodiesel, seu endocarpo pode ser utilizado para a produção de carvão vegetal. A produção de carvão a partir do endocarpo de macaúba seria um subproduto do cultivo da palmeira para geração de biodiesel. Em trabalho realizado por SILVA et al. (1986), verificou-se que o carvão do endocarpo das palmáceas, como a macaúba, pode ter uso em operações metalúrgicas e siderúrgicas, e para uso doméstico.



Figura 2.3 – Coco da palmeira macaúba.  
Fonte: PACHÊCO (2016).

Outra espécie promissora é a palmeira de babaçu (Figura 2.4), diversos autores confirmaram a potencialidade do endocarpo de babaçu para a produção de carvão de alta qualidade para uso em operações siderúrgicas, em função de sua composição química e, principalmente, da alta densidade (SILVA et al., 1986).

O coco do babaçu é constituído de 03(três) camadas; uma externa, fibrosa (epicarpo); uma intermediária, fibrosa-amilácea (mesocarpo) e uma interna, lenhosa (endocarpo), na qual estão inseridas as amêndoas.

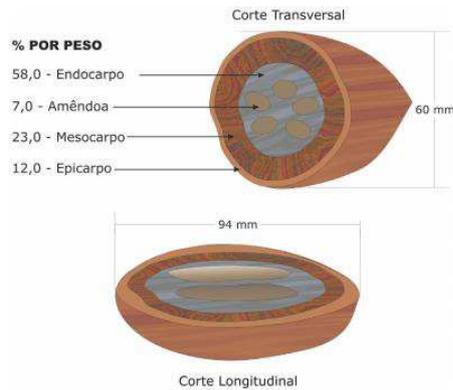


Figura 2.4 – Tamanho e composição médios de frutos do babaçu.  
Fonte: MAY (1990).

Peixoto (1982) e Oliveira (1977), confirmaram a potencialidade do endocarpo de babaçu para a produção de carvão de alta qualidade para uso em gasogênios e em operações siderúrgicas, em função de sua composição química e, principalmente, da alta densidade.

## 2.4 Parâmetros que influenciam a carbonização da madeira

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

### 2.4.1 Fatores operacionais do processo

Na prática, os fatores operacionais da carbonização são determinados para a obtenção de reações bem definidas, permitindo um controle preciso sobre a maioria dos fatores que exercem influências sobre o processo. Os principais aspectos relacionados ao processo são a temperatura final de carbonização, taxa de aquecimento e pressão.

#### 2.4.1.1 Temperatura final de carbonização

As reações que sucedem durante o processo de pirólise estão totalmente correlacionadas com a temperatura que a madeira é submetida. No que se refere a temperatura de carbonização, o ideal seria entre 300 e 500°C. Neste intervalo ocorre uma perda de massa, devido à liberação de voláteis, sem, entretanto, ocorrer uma redução significativa nas dimensões do carvão. Sendo assim, um carvão produzido a 300°C é mais denso que um carvão produzido a 500°C. Na faixa

de 500 a 700°C verifica-se uma maior perda de massa, no entanto ocorre uma contração altamente significativa nas dimensões do carvão vegetal. O efeito no volume é maior do que em perda de massa (CARNEIRO et al., 2011). Portanto, a temperatura ideal ou temperatura máxima de carbonização seria por volta de 400°C, para manter um equilíbrio entre as propriedades do carvão (ISBAEX, 2014).

De acordo com Raad et al. (2006), a biomassa quando é submetida a altas temperaturas, sofre diversas reações químicas e ocorrem uma decomposição térmica dos seus componentes (hemiceluloses, celulose e lignina). Cada componente da madeira volatiliza mais fortemente em distintas faixas de temperatura. De acordo com os autores, sobre os componentes da madeira, a lignina possui a decomposição térmica mais difícil, ocorrendo de 160 – 900°C, com pouca perda de massa, sendo o principal responsável pelo resíduo sólido gerado pelo processo de pirólise (OLIVEIRA et al., 1982). Para Vital et al. (1986), a lignina é responsável por 55 a 60% do carvão gerado a uma temperatura de carbonização de 500°C.

Sabe-se que a temperatura final de carbonização intensifica a concentração de carbono fixo no carvão vegetal, como poder observado na Tabela 2.1. Este parâmetro desempenha um papel essencial nas inúmeras reações durante o processo de carbonização, conduzindo à geração de produtos com características físicas, químicas e mecânicas diferentes. Quanto maior o controle da temperatura no interior do forno, maior será a homogeneidade do carvão produzido (GOMEZ et al., 2000; TRUGILHO e SILVA, 2001). Os dados da Tabela 2.1 exibem o efeito da temperatura sobre a composição elementar do carvão, rendimento (madeira seca/carvão obtido) e os teores de carbono fixo e materiais voláteis.

Tabela 2.1 – Composição química elementar, rendimento e composição do carvão, em função da temperatura de carbonização.

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

Fonte: CETEC, 1980.

São muitas as reações químicas que acontecem durante a fase de pirólise e os fenômenos de reação estão estreitamente relacionados com a temperatura à qual a biomassa é submetida. O aumento na temperatura final de carbonização causa uma diminuição no rendimento final de sólido produzido (carvão), aumento nos produtos gasosos e aumento da concentração de carbono fixo da fase sólida (SYRED et al., 2006). Na Figura 2.5 são apresentados os produtos da pirólise em função da temperatura de carbonização.

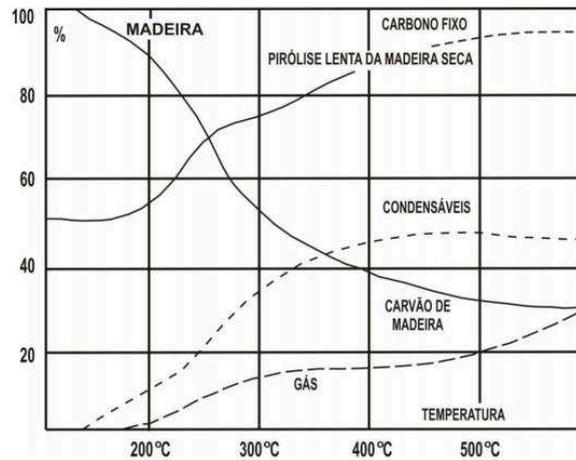


Figura 2.5 – Evolução dos produtos da carbonização em função da temperatura.

Fonte: MEZERETTE E VERGNET, 1994.

Diversos autores afirmam que a temperatura final de carbonização influencia na qualidade do carvão, modificando suas propriedades. De acordo com 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.

Coutinho (1984), estudando o efeito da temperatura de carbonização na qualidade do carvão de *Eucalyptus saligna*, notou que a temperatura final afetou diretamente todas as suas características. O autor estabeleceu sete temperaturas finais (400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C) e ajustou modelos relacionando a temperatura final de carbonização com as características do carvão vegetal. No estudo em questão, observou-se que um aumento na temperatura final de carbonização resultou no decréscimo da densidade aparente, teores de matérias voláteis e rendimento gravimétrico, mas um acréscimo no teor de carbono fixo e poder calorífico.

Barcellos (2007), avaliando o efeito das temperaturas finais (350, 450 e 550°C) obteve que o poder calorífico e teor de lignina total foram importantes para o rendimento gravimétrico da carbonização na temperatura final de 350°C. Considerando as três temperaturas finais de carbonização, a lignina insolúvel foi a mais importante para a qualidade do carvão vegetal.

Pinheiro et al. (2005) com o intuito de testar a influência da temperatura final nas propriedades do carvão vegetal, utilizaram-se amostras de *Eucalyptus Camaldulensis*, *Cloeziana* e *Citriodora*, e realizaram testes de carbonização na faixa de 200 a 650°C. Obtiveram como resultado a influência da temperatura e da taxa de aquecimento no rendimento da carbonização. Verificou-se que, para todas as espécies analisadas, quanto menor a temperatura e menor a taxa de aquecimento, maior é o rendimento da carbonização. A temperatura ótima do processo de carbonização encontra-se na faixa de 300 – 450°C, para todas as espécies analisadas, tanto do ponto de vista quantitativo (rendimento gravimétrico), quanto do ponto de vista qualitativo (teor de carbono fixo). Quanto mais lenta for conduzida a carbonização, maior será o rendimento em carvão.

Trugilho e Silva (2001) avaliaram as influências de temperaturas entre 300 - 900°C no carvão vegetal de Jatobá (*Himenea courbaril*) e obtiveram diferenças no rendimento em carbono fixo, material volátil, teor de cinzas e outros em função da temperatura final de carbonização.

#### **2.4.1.2 Taxa de aquecimento**

A taxa de aquecimento também possui grande influência no processo. Quando a carbonização ocorre com aumento drástico da temperatura, as reações químicas favorecem a formação de frações voláteis (gases e líquidos). Por outro lado, quando o aquecimento acontece de forma gradual, as reações favorecem a formação de frações sólidas (carvão vegetal) (LUENGO et al., 2008).

A maior parte das referências de pesquisas sobre pirólise de madeiras efetuadas no Brasil, tais como os trabalhos de Coutinho (1984) e Silva (1986) indicam o emprego de taxas de aquecimento situadas entre 0,5 e 2,0 °C/min. Referem-se à pirólises lentas, os processos que possuem o objetivo de privilegiarem a obtenção de resíduos sólidos. Nestes trabalhos a taxa de aquecimento é citada como importante fator de influência nos resultados, sobretudo, ao nível de rendimentos e características dos produtos obtidos.

Certos autores como (KUMAR et al., 1992; SENSOZ, 2003; PINHEIRO; FIGUEIREDO; SEYE, 2005; ZENG et al., 2015) constataram que quanto maior a taxa de aquecimento na carbonização da madeira, maior será a perda de massa em função do aumento da temperatura. Esse fato está relacionado com a intensificação da despolimerização do material sólido em voláteis (Figura 2.6).

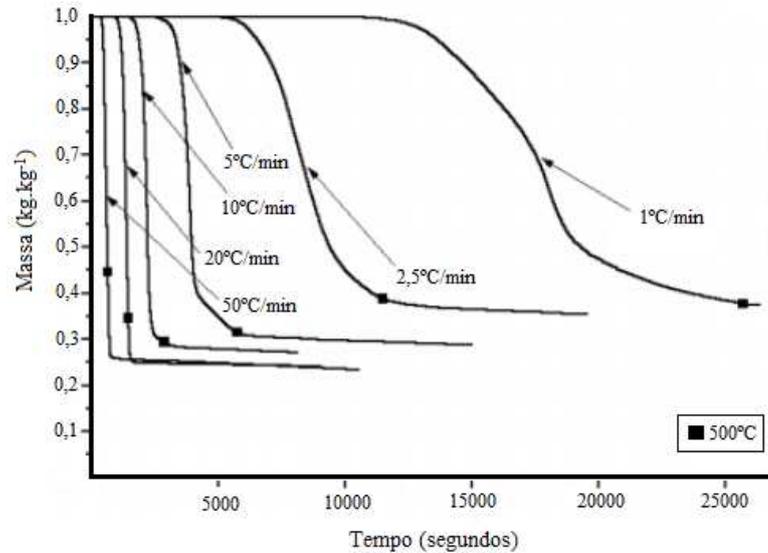


Figura 2.6 – Influência da taxa de aquecimento na carbonização da madeira, quando submetida a 500°C. Fonte: Pinheiro et al. (2005).

Antal e Grønli (2003) relacionam uma maior friabilidade do carvão vegetal quando a madeira é rapidamente aquecida. Oliveira et al. (1982) mencionaram que taxas mais baixas de aquecimento podem suavizar a secagem e a saída de gases de carbonização, reduzindo assim os defeitos e rachaduras nas amostras carbonizadas.

Vella et al. (1989) estudou a influência da velocidade de aquecimento na pirólise da madeira de *Eucalyptus terenticornis* nos rendimentos e nas propriedades do carvão produzido, utilizou temperatura final de 450°C e velocidades de carbonização de 0,42; 0,63; 0,84; 1,05 e 1,25°/min. Observou que o rendimento em carvão diminuiu com o aumento da velocidade de aquecimento e o teor de cinzas e teor de carbono fixo aumentaram em proporções diferentes, o aumento do teor de cinzas foi quase desprezível.

Oliveira et al. (2010) estudaram a influência do tempo e temperatura finais de carbonização de clones de *Eucalyptus pellita* F. Muell. nas propriedades físicas e químicas do carvão vegetal. Utilizaram em seu trabalho seis diferentes marchas de carbonização variando o tempo, temperatura e taxa de aquecimento. Observaram que a taxa de aquecimento de 1,25°C/min com temperatura final de 450°C e tempo total de carbonização de 6 horas foi a que apresentou maior rendimento gravimétrico em carvão, elevado teor de carbono fixo e poder calorífico superior.

### 2.4.1.3 Pressão e fluxo de gases

A pressão é uma variável operacional que também pode influenciar na produção de carvão vegetal. A influência positiva da pressão sobre o rendimento em carvão ocorre, em virtude do tempo de permanência da fase gasosa no reator de pirólise e não meramente pelo aumento de pressão do sistema (ANTAL JÚNIOR et al., 1996).

Antal Júnior e Mok (1990) comprovam que, na carbonização da celulose, com aumento de 1 MPa na pressão, o rendimento em carvão aumenta, significativamente, em comparação com o obtido sob pressão atmosférica. Para os autores, um fator fundamental é o tempo de retenção dos gases resultantes do processo, que sob pressão ficam altamente reativos e apresentam menor volume específico. Desta forma, o tempo de retenção desses voláteis é duradouro, aumentando-se o tempo de decomposição desses compostos. Esses mesmos autores ainda relataram que quando a pressão foi aumentada de 0,1 a 2,5 MPa, proporcionou um acréscimo de 12 a 22% no rendimento de carvão a partir de celulose.

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 constataram que, ao variar a pressão de 1,14 para 2,17 MPa ocorreu um aumento em rendimento de carbono fixo de 16,1 para 27,6%, operando com a mesma temperatura final na pirólise da madeira.

Segundo Antal Júnior et al. (1996), além do seu efeito sobre a produtividade, pressões positivas tendem a melhorar a transferência de calor dentro do reator, produzindo carvão mais uniforme e diminuindo o tempo exigido para o aquecimento. Melhorias nos rendimentos de carvão a pressões elevadas podem ser constatados por outros autores como Blackadder e Rensfelt (1985), Mok et al. (1992) e Wang et al. (2011).

### 2.4.2 Matéria-prima

Uma das principais aplicações da madeira é no uso energético na produção de carvão vegetal e, segundo Trugilho et al. (2005), a qualidade e a quantidade do carvão vegetal sofrerão significativa transformação em relação à madeira de origem, já que esse produto está intimamente relacionado com as características químicas, anatômicas e físicas da madeira. Um dos grandes entraves enfrentados pelas indústrias siderúrgicas é a heterogeneidade do carvão vegetal. Variações nas características do carvão vegetal são inerentes às condições do processo de carbonização e às características da madeira utilizada, tais como a espécie, as características

químicas e físicas e a idade. Entretanto, existe a necessidade de conhecimento mais aprofundado sobre a influência da madeira sobre as características do carvão vegetal (SOARES et al., 2014).

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. A seguir serão abordadas as principais características de madeira, associadas a produção e a qualidade do carvão vegetal.

#### **2.4.2.1 Densidade básica**

A densidade básica da madeira é considerada um parâmetro referencial para a seleção de espécies florestais indicadas para produção de energia. É um material poroso e o valor numérico da densidade depende da inclusão ou não do volume de poros. Se a determinação do volume incluir o volume dos poros, obter-se-á, a densidade aparente; se a determinação do volume não incluir o volume dos poros, obtêm-se a densidade real ou verdadeira. A densidade básica é aquela que considera a madeira como massa real completamente seca e o volume verde ou completamente saturado de água (PANSWIN e ZEEW, 1980).

Brasil e Ferreira (1971) consideram que a densidade da madeira é um dos indicadores mais relevantes a serem considerados dentre as diversas propriedades físicas da madeira, pois, além de influenciar as demais propriedades, afeta de forma significativa na qualidade de seus derivados. Para produção de carvão vegetal deseja-se que a madeira apresente elevada densidade, dado que quanto maior a densidade da madeira maior será a densidade relativa aparente do carvão vegetal produzido para um determinado volume.

Para Lelles e Silva (1997), a densidade básica é uma propriedade física que revela a qualidade da madeira, por ser influenciada por diversas razões inerentes a cada gênero, espécie e árvore, não sendo conveniente sua utilização isolada como parâmetro de qualidade. O aumento na densidade da madeira associado a elevados teores de lignina propicia a produção de carvão de melhor qualidade, com alto rendimento gravimétrico, aumento no teor de carbono fixo e na densidade aparente do carvão.

O uso de madeiras de altas densidades, para fins energéticos, apresenta as seguintes vantagens: a) maior rendimento energético no transporte; b) menor área de estocagem e manuseio da madeira; c) maior rendimento das caldeiras para queima direta da madeira; e d) maior rendimento dos reatores para hidrólise ácida (PEREIRA et al., 2000).

Silva (2001) enfatiza, ainda, que a densidade básica da madeira de eucalipto varia desde as extremamente leves até aquelas extremamente pesadas, com valores entre 0,3 e 1,2 g/cm<sup>3</sup>.

#### **2.4.2.2 Teor de umidade**

A umidade da madeira é um fator importante e deve ser muito bem observado no processo de carbonização da madeira.

A madeira recém-abatida apresenta uma quantidade considerável de água, que reduzem o poder calorífico e inviabilizam seu uso para energia. A estocagem ao ar livre é o método mais difundido de secagem da madeira para fins energéticos com baixo custo, mas o tempo de secagem é maior. A perda de água por este método é considerada maior nas primeiras semanas (REZENDE et al., 2010).

A madeira antes de ser carbonizada precisa sofrer secagem. O processo de secagem consome muita energia, que é fornecida por parte da queima da lenha dentro do forno, ou da câmara de combustão externa, a depender do modelo do forno. Quanto mais úmida a madeira maior será o gasto energético para secá-la. No processo de carbonização, a umidade diminui o rendimento gravimétrico, pois parte do material lenhoso é queimado para retirada da água na forma de vapor (ROUSSET et al., 2011), o que diminui o poder calorífico do material lenhoso e aumenta a friabilidade do carvão.

A fabricação de carvão com madeira úmida, origina um carvão friável e quebradiço, provocando a elevação do teor de fino durante o manuseio e transporte e aconselha carbonizar a madeira com umidade, base seca, entre 20 – 30%. Di Blasi et al. (2000) notaram que umidades entre 10 – 11% pouco influenciam na temperatura final da carbonização, bem como nas reações e rendimentos dos produtos primários.

Segundo esses autores, a elevada umidade dificulta a evolução da temperatura e a transferência térmica de calor na madeira, por causa do transporte por convecção dos vapores de água. Desta forma, à medida que 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), analisando a combustão da madeira (serragem) seca (0%) e úmida (8,3%) de pinus, observou que a taxa de desvolatilização da matéria-prima seca pode ser três vezes maior do que as encontradas na úmida.

### 2.4.2.3 Poder calorífico

O poder calorífico é definido com a quantidade de energia liberada na combustão completa de uma unidade de massa do material combustível. Na escolha de espécies de *Eucalyptus* para produção de energia é fundamental a quantificação do poder calorífico, em virtude de que essa propriedade é um importante parâmetro para se avaliar a potencialidade energética de combustíveis de biomassa (NEVES, 2012).

O poder calorífico é denominado superior (PCS) quando a combustão se efetua a volume constante e no qual a água formada durante o processo é condensada e o calor latente do vapor d' água não é perdido. Já o poder calorífico inferior (PCI) é a quantidade de energia disponível quando não se considera o calor latente da condensação da umidade presente nos produtos de combustão (BRAND, 2010). Segundo Pereira et al. (2009), o poder calorífico superior da madeira de eucalipto varia na faixa de 4.400 a 4.800 kcal/kg.

Diante das tais colocações, é importante considerar que a temperatura final de carbonização possui correlação com o poder calorífico. Uma vez que, quanto maior a temperatura final acarreta em altos teores de carbono fixo um decréscimo no teor de materiais voláteis, proporcionando um aumento no poder calorífico superior (TRUGILHO e SILVA, 2001; VALE et al., 2010). Contudo, a o teor de umidade é responsável por reduzir o poder calorífico nos combustíveis convencionais.

### 2.4.2.4 Composição química da madeira

É essencial o conhecimento da composição química da madeira para que se possa direcioná-la para determinadas aplicações. Os constituintes químicos presentes na biomassa são celulose, polioses (hemiceluloses), lignina, extrativos e substâncias minerais. O esquema abaixo (Figura 2.7), ilustra os principais componentes da madeira.

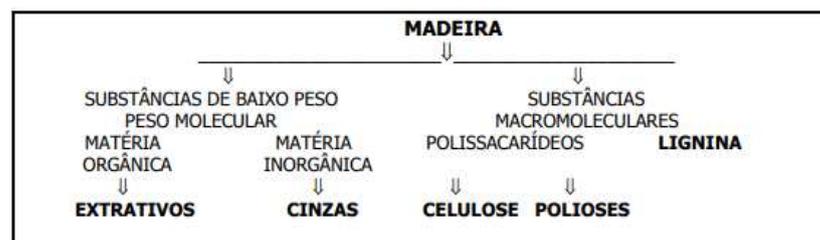


Figura 2.7 – Composição química da madeira.

A celulose ( $C_6H_{10}O_5$ ) é o principal componente da madeira e o mais abundante, constituindo de 40 a 45% da matéria seca da madeira. Considerada principal componente da parede celular, é um polissacarídeo linear constituído exclusivamente de um único tipo de açúcar (D-glucose), com alto grau de polimerização. Devido à sua estrutura cristalina, a celulose não é prontamente hidrolisável, ao contrário das hemiceluloses, que podem ser facilmente hidrolisadas em açúcares simples (ROWELL, 2005). Este tipo de carboidrato possui uma função aldeído e uma função cetona, e possuem uma fórmula geral do tipo  $C_x(H_2O)_y$  (HEITZ, 1993).

Como o processo de carbonização em fornos de alvenaria ocorre em temperaturas superiores a  $300^\circ C$ , Oliveira et al. (1984) observaram que a contribuição da celulose no rendimento desse processo é pouco significativa. Os autores concluíram que, a  $400^\circ C$ , a celulose contribui com o rendimento em carvão de, aproximadamente, 13%. A Figura 2.8 representa a estrutura polimérica da celulose.

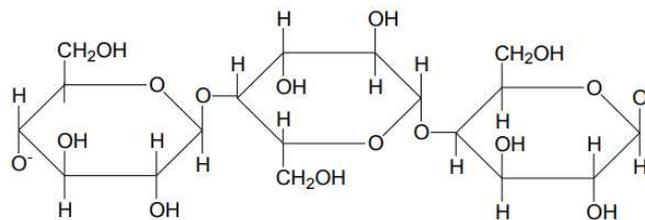


Figura 2.8 – Estrutura da celulose, formada por monômeros de glicose.

A hemicelulose é um conjunto de polímeros ramificados e amorfos, com baixos graus de polimerização estando intimamente associada à celulose, na parede celular da biomassa e facilmente hidrolisáveis, sendo composta basicamente por: xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácido glucurônico e ácido metilglucourônico (SANTOS, 2010). As hemiceluloses representam, em média, 20 a 30% da massa seca da madeira (SJÖSTRÖM, 1993) (Figura 2.9).

Martins (1980) relata que as hemiceluloses são um conjunto de compostos menos estáveis termicamente, quando comparadas à celulose, devido à sua natureza amorfa e ramificada. A destilação desses compostos gera muitos produtos. Embora suas reações de pirólise sejam semelhantes, as hemiceluloses produzem maiores rendimentos de furfural. O furfural é um composto reativo e pode formar reações secundárias em condições drásticas de pirólise.

Raad et al. (2006) obtiveram um conjunto de equações gerais do mecanismo cinético de carbonização dos principais componentes da madeira por meio da análise das diferentes estabilidades térmicas de cada um. Os parâmetros da equação desenvolvida para hemiceluloses

foram encontrados por diferença entre a massa residual da madeira de eucalipto e as massas residuais de celulose e lignina. A partir das informações dos autores, é bom ressaltar que se constatou que tanto as hemiceluloses quanto a celulose pouco contribuem para o rendimento em carvão vegetal. A 450°C as hemiceluloses colaboram, em média, com 10% do rendimento em carvão vegetal, enquanto a celulose e as ligninas contribuem, respectivamente, com 20% e 70%.

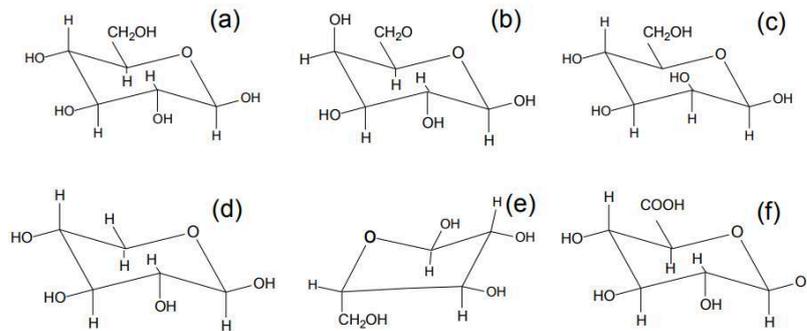


Figura 2.9 – Estrutura de alguns componentes da hemicelulose (a) Glicose (b) Galactose (c) Manose (d) Xilose (e) Arabinose (f) Ácido Glucurônico.

A lignina é um composto amorfo, tridimensional, de composição química bastante complexa, que se constitui de unidades de fenilpropano, tendo uma cadeia altamente ramificada. É o componente mais hidrofóbico da madeira, com função adesiva entre fibras, o que confere dureza e rigidez à parede celular (ROWELL, 2005). Em geral, ela é classificada de acordo com a quantidade relativa dos monômeros guaiacila (G), siringila (S) e *p*-hidroxifenila (H), derivados dos álcoois coniferílico, sinapílico e *p*-cumarílico, respectivamente (Figura 2.10).

Espera-se que maiores proporções de unidades guaiacila (G), em relação as unidades de siringila (S), sejam desejáveis quando o intuito é utilizar a madeira para produção de carvão, pois esse fato contribui para o maior rendimento gravimétrico em carvão vegetal (CASTRO, 2011; SOARES, 2011).

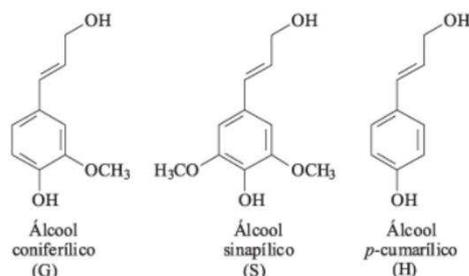


Figura 2.10 – Álcoois precursores das unidades fenilpropanóides guaiacila (G), siringila (S) e *p*-hidroxifenila (H).

De acordo com Sjöström (1993), a madeira de folhosas é constituída por 20 a 25% de lignina, apesar de que a madeira de espécies que se desenvolvem em regiões tropicais possa ser constituída por porcentagens superiores a 30% de lignina. Gomide et al. (2005), avaliaram dez clones de *Eucalyptus spp.* e verificaram teores de lignina que variaram de 27,5 a 31,7%.

Segundo Oliveira et al. (1984), a lignina é o composto que mais contribui para produção do resíduo carbonoso e do alcatrão insolúvel, produzidos a partir da carbonização da madeira.

Extrativo é um termo adotado para especificar um número de vários compostos químicos contidos na madeira, mas que não fazem parte de sua estrutura essencial. Nesse grupo de compostos estão incluídos: polifenóis, óleos, gorduras, gomas resinas, ceras, e de alguns outros tipos de compostos orgânicos (SJÖSTRÖM, 1993; ROWELL, 2004).

Os extrativos são substâncias passíveis de serem removidos através do uso de solventes orgânicos, como o etanol, acetona e o diclorometano (ROUSSET, 1993; ROWELL et al, 2005), normalmente sendo encontrados em maior quantidade na casca e em menor quantidade no cerne (MARTINS, 1980).

A cinza é um resíduo de óxidos minerais, oriunda da combustão completa da madeira (CETEC, 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 varia entre 0,2 – 1% na massa seca de madeira. Segundo Trugilho et al., (2009) existe uma tendência de estabilização nos valores do teor de cinza com o aumento da idade.

#### **2.4.2.5 Composição química elementar da madeira**

As madeiras de diferentes espécies apresentam-se uniformes em relação a composição química elementar, sendo aproximadamente de 50% para o carbono, 6% de hidrogênio, 43% de oxigênio e 0,5% de nitrogênio (NEVES, 2012). Para produção de bioenergia é desejável que a madeira apresente altos teores de carbono e hidrogênio e baixos teores de oxigênio, sobretudo, por favorecer o aumento do poder calorífico dos combustíveis de biomassa (DEMIRBAS e DEMIRBAS, 2004).

Em geral, na literatura, há referências e informações quanto à influência da madeira nas propriedades do carvão. Todavia, raramente encontra-se alguma relação entre a composição elementar da mesma, inferindo-se a proporção presente de cada elemento na constituição química das macromoléculas que, por sua vez, exercem o papel mais significativo na formação da madeira e, provavelmente, estabelece as características dos produtos provenientes da mesma.

Logo, acredita-se que será possível relacionar, por exemplo, o percentual que o carbono, o oxigênio e o hidrogênio representam na madeira, para melhor entender o processo de carbonização a partir do conhecimento dos comportamentos térmico da lignina, das hemiceluloses e da celulose (SANTOS, 2010). Segundo Lora (1997), a celulose presente na madeira de eucalipto apresenta em sua composição 45% de carbono e a lignina tem entre 61% e 67% desse componente.

#### 2.4.2.6 Análise termogravimétrica (TG)

A termogravimetria baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física e química em função do tempo ou da temperatura (MIRANDA, 2017). Através desta análise vários pesquisadores da área pirolítica estimam os parâmetros cinéticos para se conhecer os efeitos da temperatura e os vários mecanismos de reações ocorridos durante o processo.

Adotando visões análogas, Angin (2013); Mohanty et al. (2013) e Chen et al. (2012), consideram que a análise termogravimétrica tem algumas vantagens como por exemplo, entender o comportamento da madeira durante a sua decomposição térmica, além de fornecer informações sobre em quais faixas de temperatura a decomposição é mais expressada (SANTOS, 2010). Além disso, requer pouco material e o controle de temperatura é muito preciso. Este procedimento tem sido amplamente utilizado para detectar a perda de massa da biomassa e analisar as propriedades de pirólise.

A madeira, quando submetida a altas temperaturas, sofre a decomposição térmica dos seus componentes químicos, passando por um processo de carbonização, sob atmosfera inerte e/ou combustão, sob atmosfera oxidante. Cada componente da madeira se decompõe mais intensamente em distintas faixas de temperatura, sendo variáveis, conforme faixas citadas por diversos autores. De acordo com Conesa (1995), cada fração dos componentes da madeira tem uma cinética de decomposição térmica bem diferenciada. Os autores afirmam que as hemiceluloses sofrem maiores picos de degradação entre 200° e 300°C, a celulose entre 240° e 350°C e a lignina entre 350° e 500°C. A Figura 2.11 mostra o comportamento termogravimétrico para *Eucalyptus*.

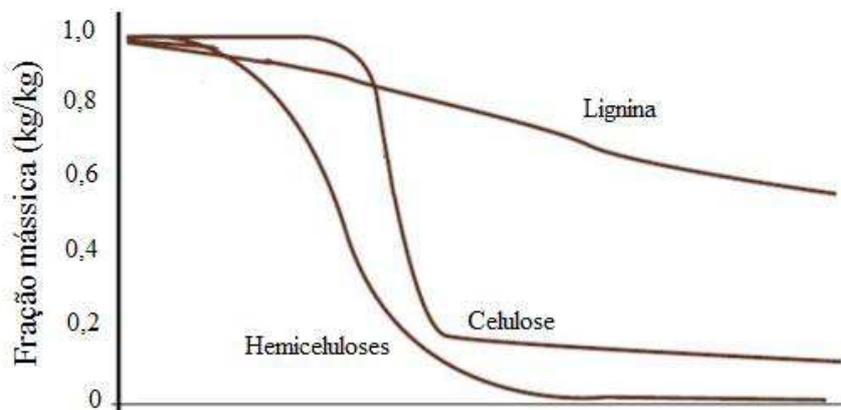


Figura 2.11 – Diagrama termogravimétrico da madeira de *Eucalyptus*.  
Fonte: RAAD (2004).

Pang et al. (2014) estudaram os componentes lignocelulósicos e obtiveram através da análise termogravimétrica as temperaturas de pico de 291°C para a hemicelulose, 320°C para a lignina e 356°C para a celulose. Os autores concluíram que a hemicelulose se decompõe a uma temperatura mais baixa, seguida da lignina e da celulose. Além disso, os autores concluíram também que quando a porcentagem de hemicelulose e celulose é alta, a temperatura de seu pico também aumenta conduzindo a uma reatividade mais baixa. Outro fator importante a ser destacado pelos autores foi que o pico da lignina é mascarado pela sobreposição dos outros dois componentes e que a lignina se decompõe numa faixa mais larga de temperatura e que seu pico varia estando entre a hemicelulose e a celulose. Por fim, concluíram que os componentes lignocelulósicos não agem independentes durante a pirólise e que a hemicelulose é mais reativa em comparação com a celulose e a lignina.

Já Cagnon et al. (2009) realizaram a análise termogravimétrica para os três componentes lignocelulósicos e obtiveram como temperatura de pico de perda de massa de 295°C, 345°C e 375°C para a hemiceluloses, celulose e lignina respectivamente. Em relação a isso, os autores pontuam que a análise termogravimétrica auxilia no estudo prévio da pirólise para entender os mecanismos de reações que ocorrem na decomposição da biomassa, além de compreender sobre a reatividade dos principais componentes lignocelulósicos que são a hemicelulose, celulose e a lignina.

## 2.5 Processos de conversão termoquímica da biomassa

Materiais sólidos que apresentam carbono e matéria orgânica em sua composição contêm uma energia química que pode ser transformada em aplicações mais relevantes, como energia térmica e elétrica. Para isso, é necessário empregar técnicas para convertê-los em

portadores de energia mais apropriados, como combustíveis líquidos, gasosos e sólidos, ou, em alguns casos, converter a energia química diretamente em calor (BASU, 2013). Os processos de conversão da biomassa em energia podem ser divididos em dois tipos: termoquímicos e bioquímicos (MCKENDRY, 2002).

Os processos de conversão termoquímica transformam o sólido mediante a tratamentos térmicos. Baseado em seu mecanismo de atuação, eles são divididos em duas vertentes. A primeira seriam os processos por craqueamento térmico, onde a ação pura de energia térmica, sem a ação de agentes oxidantes, causa a degradação do material orgânico.

Nesse ramo se encontram a pirólise, a liquefação e a torrefação. A segunda vertente seriam os processos nos quais ocorrem reações heterogêneas de oxidação e redução entre o sólido e gases como  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  e  $H_2O$ . Nesse ramo se encontram os processos de combustão e gaseificação (MAIOLI, 2012). Na Figura 2.12 mostra os sistemas existentes de conversão de biomassa.

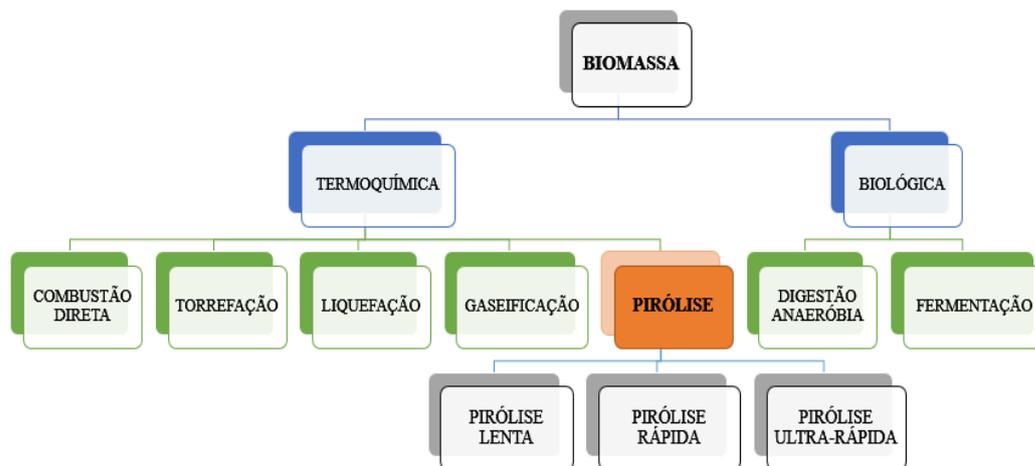


Figura 2.12 – Sistemas de conversão de biomassa.

Fonte: (CARDOSO, 2004).

## 2.6 Combustão

O processo de combustão é definido como a decomposição térmica da biomassa, via oxidação (presença de oxigênio, para obtenção de energia térmica e gases de combustão), em alta temperatura (usualmente  $900^{\circ}C$  ou superior). As finalidades da combustão de biomassa são numerosas. Ela pode ser utilizada para fornecer calor para cozinhar, ou para aquecimento industrial ou residencial. Pode ser queimada em caldeiras para a produção de vapor, que pode ser usado em turbinas à vapor para geração de eletricidade. O calor dos gases quentes pode ser usado como fonte para processos. A biomassa pode ser queimada em conjunto com materiais

residuais ou combustíveis fósseis, no processo conhecido como co-combustão (MAIOLI, 2016).

A combustão depende das características físico-químicas da biomassa e consiste em um processo de oxidação rápida. Nesse processo, geralmente se usa ar em excesso para garantir a combustão completa. O excesso de ar é um dos principais parâmetros para alta eficiência na combustão. A combustão da biomassa depende de alguns fatores importantes como: a taxa mássica de biomassa, o fluxo de ar para combustão completa e a temperatura de combustão (OLIVEIRA, 2015).

Embora muito prático e às vezes conveniente, o processo de combustão direta é normalmente muito ineficiente. Mundialmente, a combustão é a base de grande parte da geração de energia elétrica, porém, os processos de combustão possuem algumas desvantagens relevantes, tais como: dificuldade de queima com materiais com elevada umidade, incrustações de cinzas devido à presença de metais alcalinos na biomassa e o impasse de fornecimento contínuo de material, ou seja, abastecimento de biomassa para as usinas de energia elétrica (BROWN, 2011).

## **2.7 Torrefação**

A torrefação é um tratamento termoquímico com uma temperatura de operação entre (200 – 300 °C). É realizada a condições atmosféricas, na ausência de oxigênio e é caracterizada por baixas taxas de aquecimento (< 50 °C/min) (BERGMAN et al., 2005).

Basu (2013) define também a torrefação como sendo um processo termoquímico em um ambiente inerte ou com oxigênio limitado, aonde a biomassa é lentamente aquecida até uma faixa de temperatura especificada e mantida lá por um tempo estabelecido, de modo a resultar na quase completa degradação da sua hemicelulose enquanto maximiza a quantidade de massa e energia do produto sólido. A torrefação altera a estrutura química da biomassa para aumentar o seu teor de carbono, reduzindo o teor de oxigênio.

Segundo Luengo et al. (2006), Felfli et al. (2000), nestas condições a umidade é removida e a hemicelulose é degradada, causando a liberação de ácido acético, frações de fenol e outros compostos de baixo poder calorífico. Também ocorre uma pequena despolimerização da lignina e da celulose. Deste processo, resulta um material intermediário entre a biomassa e o carvão, com altos rendimentos energéticos. O objetivo fundamental da torrefação é concentrar a energia da biomassa em um produto formado em curto tempo, baixas taxas de aquecimento e

temperaturas moderadas, permitindo reter no próprio produto os voláteis de maior poder calorífico.

A biomassa torrificada pode ser utilizada como um combustível mais conveniente para a gaseificação. Também serve como combustível para aquecimento doméstico. Industrialmente, pode ser usada na queima em caldeiras para produção de vapor para geração de energia elétrica, ou na co-combustão com carvão mineral. Ela apresenta características que a tornam interessante para a aplicação como redutor na indústria metalúrgica, substituindo o coque mineral em alto-fornos para redução da emissão de carbono (LUENGO et al., 2006; BASU, 2013).

## 2.8 Liquefação

Liquefação é um processo termoquímico que ocorre a baixa temperatura (250 – 400°C) e alta pressão (5 – 20 MPa) e utilização de solventes no processo. A biomassa é convertida em três produtos, isto é, uma fração de bio-óleo (produto alvo), uma fração de gás e uma fração de resíduo sólido, com uso de água ou outros solventes orgânicos tais como álcoois, fenóis, óleo creosoto e etileno glicol (HUANG; YUAN, 2015). O objetivo principal é maximizar a produção de líquido, que possui uma qualidade superior em relação ao formado pela pirólise quanto ao poder calorífico superior (35 – 40 MJ/kg comparado a 20 – 25 MJ/kg) e menor quantidade de oxigênio. O processo de liquefação é mais complexo e possui maior custo de implantação do que o de pirólise. (GRØNLI, 1996).

## 2.9 Gaseificação

A gaseificação é uma tecnologia termoquímica com uma mudança na estrutura da biomassa a altas temperaturas na presença de um agente de gaseificação, o que resulta em uma maior produção de produtos gasosos, e pequenas quantidades de carvão, alcatrão e de cinzas (BARMAN e GHOSH, 2012; BALAT et al., 2009), sendo classificada de acordo com o agente de gaseificação: ar, vapor, vapor de água e oxigênio, ar-vapor, ar enriquecido com oxigênio, etc (GAO et al., 2008). Este produto gasoso derivado da gaseificação de biomassa ou outros combustíveis sólidos é conhecido como gás de síntese (*synthesis gas-syngas*). O gás de síntese é uma mistura principalmente de hidrogênio (H<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Pode ser usado para geração de eletricidade por combustão direta, para a

operação de células de combustíveis ou para a produção de biocombustíveis e produtos químicos (MENDOZA, 2009).

A gaseificação como um processo termoquímico é definido e limitado à combustão e pirólise. Na gaseificação, inicialmente, ocorre um processo endotérmico, através do qual, existe a liberação da água e a pirólise da biomassa. A pirólise constitui a primeira fase do processo, na qual são formados carvão pirolítico e voláteis. Os voláteis incluem hidrocarbonetos, hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, alcatrão pirolítico e vapor de água. Paralelamente, este carvão pirolítico é oxidado a fim de elevar a temperatura de reação até valores compreendidos entre 800 – 1100°C (dependendo das condições e do agente gaseificante usado) provendo a energia necessária para a pirólise e para a gaseificação (combustão e redução) do carvão remanescente (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010). A composição do gás, produto da gaseificação da biomassa, depende, além do agente de gaseificação, do processo de gaseificação, e da composição de matéria-prima (BALAT et al., 2009).

## 2.10 Carbonização hidrotérmica

Diversos estudos mencionam a carbonização hidrotérmica (CHT) como uma tecnologia promissora para o processo de conversão térmica de biomassa de várias fontes em um material sólido, rico em carbono e com um grande poder energético, denominado hidrocarvão ou *hidrochar* (BERGE et al., 2011; REZA et al., 2014, 2015; FERNANDEZ et al., 2015). O processo acontece em meio aquoso, em sistema fechado, com temperaturas entre 150 a 300°C, sob condições de pressão autogeradas, o que concede a rápida transformação da biomassa, concentrando carbono no material sólido. Este sistema, além do carvão hidrotérmico, há a geração da água de processo e de fase gasosa, os mecanismos de reação para transformação da biomassa em *hidrochar* incluem hidrólise, desidratação, decarboxilação, condensação, polimerização e aromatização (WIEDNER et al., 2013).

Suas vantagens são várias, sendo as principais a baixa temperatura de síntese e ser uma tecnologia verde, devido ao uso somente de água no processo. Pode-se destacar ainda que a técnica ocorrer em meio aquoso, diferentes biomassas contendo alto teor de umidade podem ser empregadas. O processo de CHT pode ser conduzido sob diferentes condições de carbonização e em diferentes equipamentos. Variáveis como a temperatura, tempo de reação, adição de ácidos e de gases podem ser estudados durante a CHT, bem como, o uso de equipamentos mais ou menos sofisticados (SILVA, 2018).

Poerschmann et al. (2013) efetuaram a CHT em duas temperaturas diferentes (180 °C e 220 °C) por 14 horas usando como equipamento uma autoclave de aço inox provida com termômetro e medidor de pressão. Melo et al. (2017) utilizaram um reator de aço inox o qual era aquecido em forno tipo mufla sob diferentes temperaturas (180 °C e 230 °C), com diferentes tempos de reação (13 e 40h) e porcentagens de ácido (0%, 1% e 4%).

Estes aspectos citados podem influenciar na composição final do carvão hidrotérmico e da água de processo produzidos, principalmente a fonte da matéria-prima (BERGE et al., 2011; MELO et al., 2017). Logo, cada matéria-prima utilizada no processo de CHT pode apresentar um carvão hidrotérmico com propriedades físico-químicas e estruturais diferenciadas.

## 2.11 Pirólise

A pirólise é o processo em que ocorre degradação térmica da biomassa na ausência de oxigênio ou em quantidades limitadas deste, dando origem a três fases: carvão vegetal, outra gasosa, não condensável, e uma fase líquida (bio-óleo). Diante disso, uma destas fases pode ser maximizada dependendo das condições operacionais do reator. O objetivo principal do processo de pirólise é obter produtos que possuam densidade energética superior à biomassa (DEMIRBAS e ARIN, 2002; KIMURA, 2009).

A pirólise também ocorre como um passo intermediário na combustão e gaseificação. Em outras palavras, a gaseificação pode ser considerada uma extensão da pirólise, com a ausência de oxigênio como uma das principais diferenças entre elas (BROWN, 2011; DEMIRBAŞ, 2001; DEMIRBAS; ARIN, 2002; FANG et al., 2015).

A pirólise implica na ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de ligações carbono-hidrogênio, ou seja, mais apropriadamente, a pirólise é um processo de oxidação-redução na qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono e outra parte é oxidada e hidrolisada, dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (MOREIRA, 2015).

A pirólise é a conversão de uma amostra em outra substância, ou substâncias, pelo aquecimento. Existem dois principais tipos de pirólise: a pirólise analítica e a pirólise aplicada.

A pirólise analítica visa à caracterização da amostra original, pela análise dos produtos de pirólise. A pirólise aplicada tem o propósito de gerar produtos de pirólise para um objetivo específico (IRWIN, 1982). Diante disso, a pirólise recebe diferentes denominações dependendo das condições utilizadas. Na pirólise lenta, ou carbonização, são empregadas baixas

temperaturas e longos tempos de residência favorecendo a produção de carvão vegetal (fase sólida). Na pirólise rápida são empregadas temperaturas moderadas e pequenos tempos de residência dos gases favorecendo a produção de líquidos (BRIDGWATER e MANIATIS 2004).

### 2.11.1 Pirólise analítica

A micropirólise é uma técnica analítica confiável que fornece informações preliminares úteis para compreensão das características e os mecanismos de formação dos produtos da pirólise rápida. O micropirolisador acoplado a um cromatógrafo gasoso e um espectrômetro de massas (Py-GC/MS) é amplamente empregado para se realizar uma avaliação eficiente dos vapores gerados na pirólise de biomassa. São necessárias amostras de biomassa na ordem de microgramas para realização da análise, destaca-se por ser considerada uma técnica poderosa para o estudo da pirólise rápida convencional e catalítica (OLIVEIRA, 2015).

Este procedimento analítico visa degradar termicamente a biomassa e, em seguida, os componentes voláteis são identificados com base nos espectros de massa por meio do GC/MS. Assim, a pirólise analítica possui o intuito de fornecer informações úteis sobre as condições de processo adequadas para o melhoramento das propriedades do bio-óleo (LU et al., 2011).

Abordando a questão com uma maior amplitude, a eluição é a técnica utilizada na cromatografia gasosa, um fluxo gasoso contínuo passa pela coluna, formando uma mistura com a amostra vaporizada, na qual é arrastada. No momento em que a amostra atinge a coluna cromatográfica, inicia-se o processo de separação. Os componentes da amostra são separados e passam por um detector, que produz um sinal para um sistema de registro e tratamento de dados, os resultados são mostrados em um cromatograma. O tempo necessário para um componente injetado na coluna cromatográfica eluir é chamado de tempo de retenção. A separação baseia-se nos diferentes tempos de detenção dos componentes da mistura. Esses tempos de retenção são diferentes, pois a separação de cada componente entre as duas fases, móvel e estacionária, são diferentes (OLIVEIRA, 2015).

Os parâmetros como temperatura de pirólise, taxa de aquecimento e quantidade da amostra são fatores preponderantes para a reprodutibilidade dos resultados, mediante esse fator, é necessário um controle minucioso e uma efetiva otimização dos mesmos, pois esses influenciam diretamente os mecanismos de degradação térmica. O processo de pirólise analítica é realizado entre 500 e 800°C. Contudo, temperaturas excessivamente altas expõem as moléculas a elevados níveis de energia, levando a uma extensiva degradação e,

consequentemente, reduzindo a reprodutibilidade das análises. Por isso, o princípio da pirólise analítica é selecionar a temperatura em que uma amostra é degradada para produzir uma quantidade de produtos identificáveis e característicos daquela amostra (SILVÉRIO, 2008).

Meier e Faix (1992) apresentaram algumas vantagens para utilização da pirólise analítica: simples preparo das amostras, curto tempo de realização da análise e pequenas quantidades de amostra são necessárias. Alguns trabalhos vêm sendo desenvolvidos na micropirólise, para elucidar o exposto, pode-se fazer referência a (CARDOSO, 2012), que avaliou o efeito da temperatura de reação e da adição de sais inorgânicos utilizando resíduo de tabaco como biomassa.

### 2.11.2 Pirólise rápida

A pirólise rápida ocorre em temperaturas entre 400 e 600°C e precisa ser conduzida em reatores com elevadas taxas de aquecimento ( $10^3$  °C/s –  $10^5$  °C/s) e elevadas taxas de transferência de calor para a partícula de biomassa, já que esta possui baixa condutividade térmica. Para minimizar reações secundárias é importante um curto tempo de residência dos vapores quentes da biomassa, geralmente entre 0,1 e 2s. A biomassa que será alimentada deverá ser fina o suficiente, geralmente menor que 2mm – 3mm. Esse processo pode fornecer entre 60-75% de líquidos, 15-25% de carvão e 10-20% de gases não condensável (MOHAN et al., 2006). O principal produto da pirólise rápida é o bio-óleo (BRIDGWATER et al., 2001).

O bio-óleo é uma mistura líquida orgânica, marrom escuro, composto de água, compostos orgânicos, compostos nitrogenados e compostos oxigenados, bem como partículas sólidas. Já o produto sólido, conhecido como, “char”, ou biocarvão, contém sólidos orgânicos não convertidos em resíduos orgânicos produzidos a partir da decomposição parcial ou completa de componentes de biomassa, e também uma fração mineral. Por fim, produto gasoso obtido a partir da pirólise de biomassa é constituído de CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> dentre outros gases (COSTA, 2017).

A tecnologia de pirólise rápida é empregada mundialmente em grande escala para produção de líquidos (bio-óleos), a tecnologia é objetivo de estudo de grandes pesquisadores em biocombustíveis. Vários reatores são utilizados no processo de pirólise rápida, dentre eles, temos o reator de leito fluidizado (borbulhante e circulante), reator de prato rotativo, cone rotativo, vórtice (pirólise ablativa) e reator de pirólise a vácuo (FERNANDES, 2010).

Segundo Pattiya e Suttibak (2012) e Jung et al. (2008), a configuração em leito fluidizado é considerada a mais promissora devido principalmente seu eficiente controle de

temperatura, troca térmica e mistura (contato) entre fases e flexibilidade de operação e custos atrativos de implantação.

Direcionando a discussão para o funcionamento de um reator de leito fluidizado, este baseia-se na passagem de um gás através do leito formado pelo material particulado, neste caso areia e biomassa. A velocidade do gás de arraste deve ser maior que a velocidade mínima de fluidização, ou seja, a força peso das partículas deve ser menor que a força de arraste do gás. Neste processo as partículas passam a se comportar como um líquido e surgem duas fases, uma gasosa formada por bolhas de gás e outra em emulsão, formada pelo gás junto com o material particulado fluidizado (RODRIGUES et al., 2011).

Diversos estudos vêm sendo pesquisados relacionadas a pirólise rápida, Boateng et al. (2007) desenvolveram um reator de pirólise rápida empregando leito fluidizado, com capacidade de processamento de 2,5 Kg/h de biomassa, à 480°C. Os materiais utilizados nos experimentos forma biomassa e areia (inerte) com diâmetros inferiores a 0,5mm. O rendimento dos produtos obtidos no processo foram de 76,7% de bio-óleo, 13% de *char* e 11,3% de gases não condensáveis. Choi et al. (2012) desenvolveram um reator de pirólise rápida de leito fluidizado com capacidade de 2kg/h para o processamento de biomassa lignocelulósica para obtenção de bio-óleo. Lee et al. (2005) estudaram a obtenção de um bio-óleo de qualidade superior (com baixo teor de metais alcalinos) a partir da pirólise rápida de casca de arroz em leito fluidizado. A temperatura ideal encontrada de reação em que foi maximizada a produção de bio-óleo está entre 410 – 510°C. Quanto ao produto gasoso, foi composto majoritariamente por CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

### **2.11.3 Pirólise ultrarrápida**

A pirólise ultra-rápida tem, como principais características, taxas de aquecimento muito altas e tempo de residência muito baixo da biomassa no reator. Essas características favorecem a produção de vapores e tornam o processo muito semelhante à gaseificação. Devido à alta taxa de aquecimento, onde os tempos de residência da biomassa são de apenas alguns segundos, os reatores são necessários para atender a essas necessidades de aquecimento (GOYAL, et al., 2008). Segundo Laird et al. (2009), a pirólise ultrarrápida para a produção de carvão envolve o aquecimento da biomassa, sob moderada a alta pressão, em um reator. Neste caso particular, o rendimento de carvão chega a 60% e é volátil (bio-óleo e gás de síntese) para 40%; esta tecnologia é mais propensa a usar equipamentos de recuperação de calor. Essa pirólise atua com

temperaturas acima de 1000°C, em até 0,5 segundo, favorecendo a produção de gás combustível (ECKERT et al., 2016).

#### 2.11.4 Pirólise lenta ou Carbonização

O carvão vegetal é obtido pela pirólise lenta da biomassa. A pirólise é a degradação térmica na completa ausência de agente oxidante, ou com um fornecimento limitado de oxigênio, este processo é feito em temperaturas relativamente baixas, em torno de 400°C. Três produtos são normalmente obtidos: gás, licor pirolenhoso e carvão vegetal em proporções relativas que dependem do método de pirólise e os parâmetros de reação (LISBOA, 2016).

A carbonização da madeira consiste, fundamentalmente, em concentrar carbono e expulsar oxigênio, resultando num aumento do conteúdo energético do produto. Na madeira, as quantidades de carbono e oxigênio são, em média, respectivamente, de 49% e 44%. Após a carbonização, esses valores passam, em média, no carvão vegetal, para 82% e 13,7%. O carvão retém 57% do carbono da madeira, enquanto 89% do oxigênio são volatilizados (SANTOS, 2010). Os fenômenos que acontecem durante a carbonização podem ser agrupados em estágios segundo a temperatura, conforme descrito na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Faixas teóricas de temperatura para controle da carbonização.

FASE	T (°C)	FENÔMENOS E PRODUTOS
1 -Secagem	Até 200°C	Liberação de vapor de água – secagem da madeira, fase endotérmica.
2 - Torrefação	200 – 280°C	Degradação das hemiceluloses, aumento da emissão de gases, fase endotérmica.
3 - Carbonização	280 – 400°C	Degradação da celulose, grande produção de gases, fase exotérmica. Formação do carvão vegetal.
4 - Fixação	400 – 470°C	Redução da emissão de gases, fase exotérmica. Aumento da concentração de carbono no carvão vegetal.

Fonte: (OLIVEIRA et al., 2013).

Aprofundando o tema e apresentando um argumento mais abrangente, Kanury e Blackshear Jr (1970) apresenta um modelo de carbonização dividido em cinco períodos em função do tempo de exposição ao calor.

*Período I* – nessa fase o calor se propaga na madeira por condução. A madeira não sofre qualquer alteração, ocasionando apenas a liberação de água.

*Período II* – a madeira começa a sofrer as primeiras transformações, originando o que se denomina "Frente da Pirólise". Nessa fase se distingue dois estágios: um correspondente a

zona de pirólise e outro em que a madeira continua aquecendo. Os gases quentes formados nessa zona transportam o calor para o exterior da madeira por convecção.

*Período III* – inicia-se a geração do carvão, existindo ainda uma camada interna de material não carbonizado. A transferência de calor na zona do carvão se processa através de condução e convecção, enquanto outros fenômenos ocorrem nessa zona. Os gases pesados sofrem uma decomposição catalisada pelo leito do carvão quente, enquanto os gases leves ao passarem para o exterior podem encontrar oxigênio da atmosfera, produzindo uma reação de combustão (reação exotérmica), fornecendo energia na superfície do carvão.

*Período IV* – é caracterizado pelo desaparecimento da madeira em seu estado original. A zona do carvão é predominante, restando apenas uma parte, da zona da pirólise.

*Período V* – equivale a última fase da carbonização formada por uma única camada, a do carvão vegetal.

Modelos matemáticos (Kanury e Blackshear Jr, 1970; Kung, 1972; Kung e Kalelkar, 1973) descrevem as etapas do processo e a maneira como a carbonização ocorre, bem como, uma ideia qualitativa dos fenômenos que sucedem durante a transformação da madeira. Cabe ainda mencionar que permitem calcular a velocidade da frente de pirólise em madeiras, estes modelos são baseados na transferência de calor através do carvão formado até a área ativa do material. A imagem da Figura 2.13 ilustra como se dá a penetração da frente de pirólise através do material durante a carbonização.

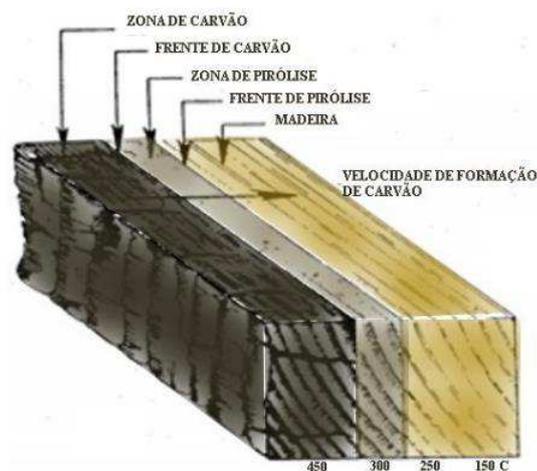


Figura 2.13 – Frente de pirólise - Modelo de Holmes (1977).

#### 2.11.4.1 Classificação dos fornos de carbonização

Conforme já foi citado anteriormente, para a produção de carvão vegetal é exigida a aplicação de calor sobre a madeira em quantidade suficientemente controlada para que ocorra

apenas a sua degradação parcial. As alterações que ocorrem nos processos de produção ficam por conta do dimensionamento do tamanho e capacidade de produção dos equipamentos, materiais construtivos, níveis de controle do processo e origem do calor necessário para o aquecimento da carga de madeira a ser convertida em carvão. Os fornos utilizados para a carbonização da madeira podem ser classificados de várias formas, que são descritas a seguir.

#### **2.11.4.2 Quanto à fonte de energia**

Os sistemas de produção de carvão vegetal podem ser classificados em dois grupos, que se diferem no que diz respeito à origem do calor para o processo (GREGORUT e TACCINI, 2008).

- Sistemas com fonte interna de calor ou por combustão parcial: nestes sistemas o calor é fornecido mediante a combustão de parte da carga destinada para a carbonização. Neste caso, cerca de 10 a 20% do peso da carga de madeira é “sacrificada” mediante combustão total, gerando o calor necessário para o processo. A queima é realizada através da admissão controlada de ar no interior do forno. É um processo predominantemente artesanal, sendo mais difundido em países do terceiro mundo (BRITO, 1990).

- Sistemas com fonte externa de calor: nestes sistemas o calor é fornecido a partir de uma fonte externa (aquecimento elétrico, introdução de calor na carga pela queima externa de combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos). Neste caso não há a queima de uma parte da carga para a geração de calor necessário ao processo. Toda madeira é teoricamente convertida em carvão vegetal, o que resulta em um maior rendimento do processo (ASSIS, 2007).

#### **2.11.4.3 Quanto à continuidade**

Nesta particularidade, os fornos podem ser segundo Nogueira et al. (2003):

1) fornos contínuos: possuem alta eficiência, no entanto, são mais sofisticados e caros, e ainda não são aplicados comercialmente, constituindo temas de pesquisas e desenvolvimento, sobretudo de grandes empresas consumidoras de carvão vegetal, como algumas siderúrgicas brasileiras;

2) fornos descontínuos: são os mais empregados, prevalecendo a maior parte dos fornos brasileiros, os quais trabalham por cargas ou bateladas. Os fornos descontínuos são de modelos fixos, entretanto existem fornos metálicos móveis.

#### 2.11.4.4 Quanto ao progresso (modernização)

Uma vez conhecido o processo de carbonização, é essencial conhecer os diversos meios e recursos utilizados para a produção de carvão vegetal, isto é, os fornos e seu funcionamento. Esses podem ser construídos de diferentes maneiras, diversificando em sua forma, material (alvenaria, chapa metálica, etc.), tamanho, sistema de carregamento, número de chaminés, fonte de calor (interna, externa ou retorta), entre outras particularidades (BRITO, 1990; ASSIS, 2007).

Segundo Pinheiro et al. (2006), os fornos podem ser classificados em: fornos primitivos (fornos de terra), fornos convencionais (feitos de alvenaria) e fornos metálicos.

Segundo Brito (2010), 60% dos fornos utilizados são do tipo “rabo-quente”; 10% são fornos de superfície; 20% da produção ocorrem em fornos retangulares e os 10% restantes são realizadas por outras tecnologias.

##### 2.11.4.4.1 Fornos primitivos (Fornos de terra)

Processo de produção de carvão vegetal mais antigo. Neste método artesanal, a lenha é empilhada ou inserida em valas escavadas (trincheira) no chão e encoberta com terra. É conveniente deixar algumas aberturas para a entrada de ar e para a saída dos gases produzidos pela carbonização da carga, que tem duração de 8 a 12 dias. Como vantagem propicia baixo custo de implementação (praticamente não demandam gastos com sua construção), apesar do intensivo uso da mão de obra (limpar o terreno, empilhar a lenha, cobrir a pilha, controle da carbonização, etc.). Referente as desvantagens do processo, tende a obter rendimento baixo e variável, contaminação do carvão com a terra, difícil condução da carbonização e o fato de poderem ser utilizados apenas no período de estiagem (PINHEIRO, et al., 2006) (Figura 2.14).

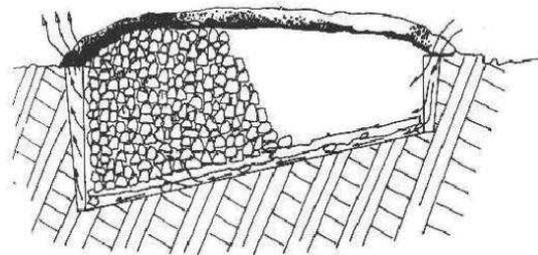


Figura 2.14 – Forno primitivo tipo trincheira.  
Fonte: (PINHEIRO, et al., 2006).

#### **2.11.4.4.2 Fornos convencionais (fornos de alvenaria)**

No intuito de melhorar a eficiência da carbonização, surgiram os sistemas convencionais ou descontínuos, os quais originaram os diversos tipos de fornos de carbonização. Dentre os tipos de fornos existentes, sendo os mais comuns os fornos de alvenaria, como o de superfície, rabo quente e encosta. Revelam dispor de um rendimento razoável, baixo custo de construção e são de fácil operação (PINHEIRO, et al., 2006).

#### **2.11.4.4.3 Forno de superfície rabo-quente ou meia laranja**

É construído com tijolos, em forma semiesférica, com uma única porta e geralmente, sem chaminé. O diâmetro da base pode medir de 3 a 7m e altura média de 3,50m a 3,70m (BRITO, 1990; ASSIS, 2007). O controle da entrada de ar para a carbonização ocorre através de orifícios distribuídos em torno do forno (“tatus”), localizados na base inferior. A saída dos gases ocorre também por aberturas distribuídas na superfície do forno, denominadas “baianas” (CEMIN, 2010).

Seu carregamento é manual e estima-se que o ciclo de carbonização varia de seis a dez dias, dependendo da umidade do material a ser carbonizado (COLOMBO et al., 2006). Devido a sua forma semiesférica, em geral, utiliza-se madeira com comprimento máximo entre 1,20 e 1,30m para uma melhor ocupação interna do volume do forno. É considerado o mais difundido dos fornos de carbonização, pela facilidade de construção e baixo custo (CETEC, 1982). O processo de carbonização é realizado de forma empírica, pela coloração da fumaça que sai das aberturas e o controle ocorre pelo fechamento progressivo das entradas de ar (MENDES et al., 1982). Foi verificado que a produção de um forno “rabo-quente” é de cerca de 5 m<sup>3</sup> de carvão (MDC) por fornada. (PINHEIRO et al., 2005). O forno tipo “rabo-quente”, apresenta um baixo rendimento gravimétrico, variando de 20 a 28% devido ao excesso da queima da madeira e de suas características rudimentares, (MENDES et al., 1982). A Figura 2.15 ilustra o forno de superfície “rabo quente”.

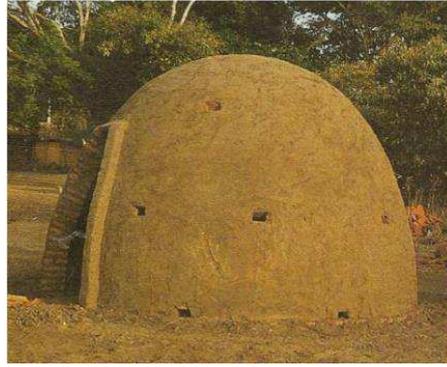


Figura 2.15 – Forno de superfície rabo-quente ou meia laranja.  
Fonte: (CEMIN, 2010).

#### 2.11.4.4 Forno de encosta ou barranco

O Forno de encosta, como observado na Figura 2.16, pode ser compreendido como uma adaptação do forno rabo quente, sendo que a principal diferença entre eles é o uso do desnível natural de terrenos acidentados para sua construção. Para construí-los corta-se o barranco em forma circular e apoia-se a copa do forno sobre a borda do terreno, dessa forma a borda do terreno funciona como a parede do forno (CETEC, 1982). Os fornos de encosta atingem até 32% de rendimento em carvão vegetal, e este rendimento satisfatório ocorre porque a maior parte do forno está em contato direto com o solo, havendo menores perdas térmicas para o ambiente, o que aumenta a eficiência da carbonização. No entanto aumenta o ciclo de produção devido ao resfriamento ocorrer mais lentamente (CARNEIRO et al., 2012).

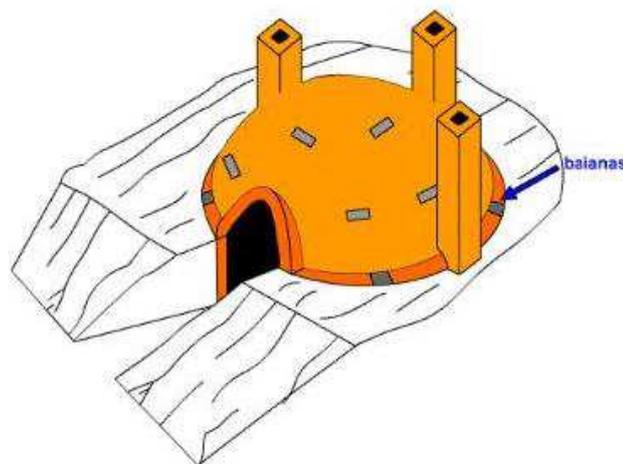


Figura 2.16 – Representação de um forno de encosta.  
Fonte: (CETEC, 1982).

#### 2.11.4.4.5 Forno de superfície

O forno de superfície apresenta estrutura similar à do forno “rabo quente”, tendo como diferença e inovação a presença de uma chaminé lateral remoção central dos gases da carbonização, melhorando as condições térmicas e o fluxo de gases no interior do forno (ASSIS, 2007). A operação nesses fornos é mais simples, pois os gases são expelidos somente pela chaminé e o acompanhamento do processo de carbonização pode ser avaliado pela temperatura externa e inspeção visual das aberturas para entrada de oxigênio. O forno de superfície apresenta rendimento gravimétrico variável de 28 a 34%. (MENDES et al., 1982) (Figura 2.17).

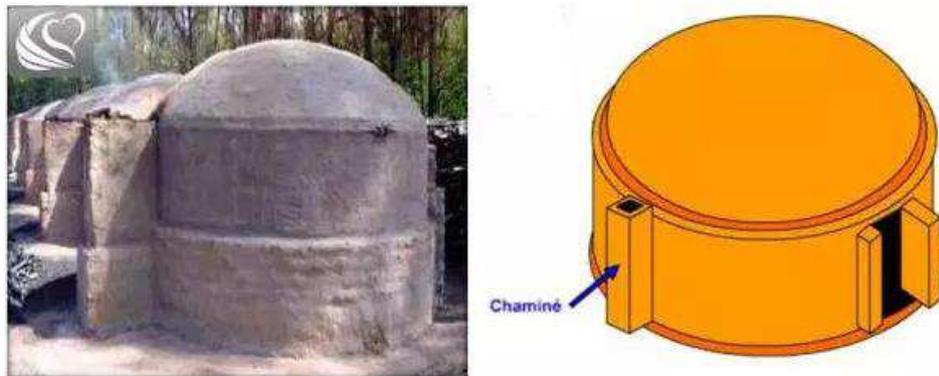


Figura 2.17 – Forno de carvão tipo superfície.  
Fonte: (OLIVEIRA, 2012).

Diversas alterações foram realizadas neste forno com o intuito de melhorar o processo de produção de carvão vegetal, alterando o posicionamento e número de entradas de ar, dimensão e posição da chaminé e adaptação de câmara de combustão externa ao forno (OLIVEIRA, 2012).

O forno de superfície com câmara de combustão externa é um derivado do forno de superfície tradicional. Não possui aberturas nas paredes do forno, sendo assim, o controle da carbonização e da entrada de ar realizado pela câmara de combustão (ASSIS, 2007). Segundo o mesmo autor, a lenha consumida nesta câmara corresponde cerca de 3 a 5% da lenha enfiada, tendo como objetivo a secagem da carga de madeira e acendimento do forno. Sendo assim, não havendo queima da madeira no interior do forno e melhor aproveitamento do espaço interno, este sistema apresenta maior rendimento gravimétrico (Figura 2.18).



Figura 2.18 – Forno de superfície com câmara externa.  
Fonte: (OLIVEIRA, 2012).

#### 2.11.4.4.6 Forno retangular

Com o intuito de aumentar a produtividade e obter um produto de qualidade, os grandes produtores de carvão vegetal investiram na construção de fornos com grande capacidade volumétrica, foram projetados para permitirem carga e descarga mecanizada. Possuem o mesmo princípio dos fornos de superfície, no entanto, devido sua magnitude a cinética de carbonização é bastante irregular no seu interior. O controle do processo de carbonização é realizado pela leitura da temperatura em diversos pontos utilizando um aparelho de infravermelho. Possuem ainda um sistema de recuperação do alcatrão e licor pirolenhoso. O tempo de residência da madeira no forno é de aproximadamente de 13 dias (PINHEIRO et al., 2006). O rendimento em carvão vegetal varia de 30 a 35% (OLIVEIRA, 2012) (Figura 2.19).

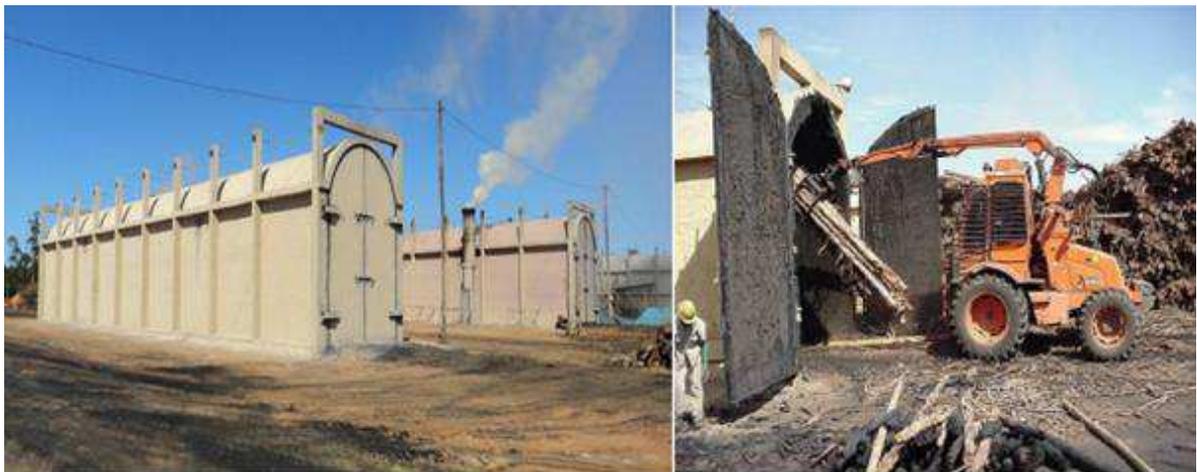


Figura 2.19 – Forno retangular com carga mecanizada de lenha.  
Fonte: (SANTOS, 2007; FALEIRO, 2016).

### 2.11.4.4.7 Fornos metálicos

Com o propósito de melhorar os métodos tradicionais de produção do carvão vegetal, os fornos metálicos vêm sendo aperfeiçoados visando o alcance de resultados em termos de redução do tempo de carbonização, aumento nos rendimentos volumétricos (MDC/st), aproveitamento dos subprodutos do processo, diminuição dos custos logísticos, diminuição na emissão de poluentes, entre tantos (SANTOS, 2007).

Dessa busca vale ressaltar os fornos metálicos de batelada, os semicontínuos e os contínuos (retortas). O forno metálico de batelada pode ser fixo ou móvel e esta escolha depende da localização da área de extração da matéria-prima, do custo de transporte e da mão-de-obra. São fornos que utilizam aquecimento direto, geralmente de pequeno porte. Sua desvantagem é a perda de calor pelas paredes, reduzindo o rendimento do forno. Os fornos metálicos semicontínuos e contínuos (ou retortas), são caracterizados pelo aquecimento indireto, utilizam uma fonte externa de calor para aquecer a biomassa a ser carbonizada. São fornos de grande porte que permite a integração das diferentes etapas do processo de carbonização. Diferencia-se por aproveitar e retornar ao sistema os gases produzidos durante a carbonização, atuando na secagem da madeira e na manutenção da temperatura (PINHEIRO et. al., 2006).

Dentre os diferentes tipos de fornos metálicos, destacam-se os que utilizam os seguintes processos industriais:

DPC (*Drying, Pyrolysis, Cooling*), sistema desenvolvido para atuar em três etapas do processo, secagem, pirólise e resfriamento, conforme ilustrado pela Figura 2.20.

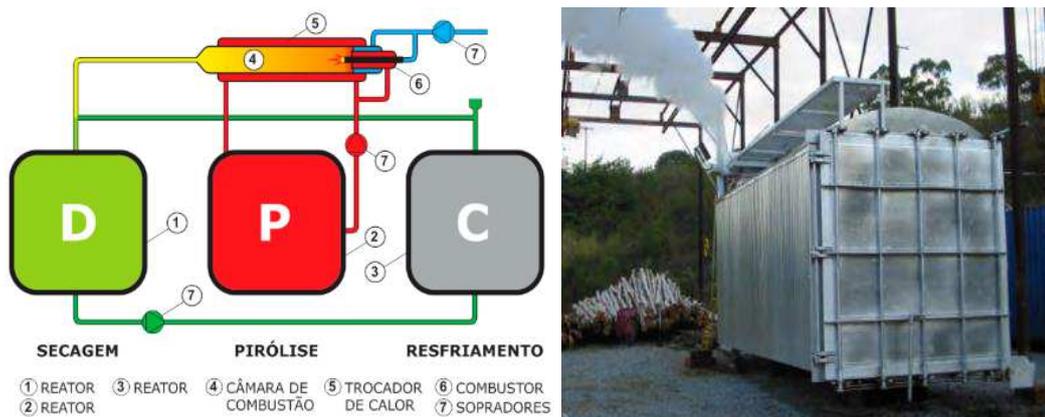


Figura 2.20 – Forno metálico – Reator DPC.  
Fonte: (OLIVEIRA, 2009).

O sistema DPC resume-se em interligar alguns fornos por meio de tubulações e um gerador de atmosfera ou gaseificador. Para iniciar o processo, aciona-se o gaseificador que

fornece energia ao forno com a finalidade de secar a madeira, em seguida, iniciar a etapa de pirólise. No momento em que os gases pirólíticos, ricos em metano e com alto poder calorífico (LÚCIO, 2006), começam a ser liberados, passam a ser queimados e injetados dentro de outro forno provido de lenha verde, para secagem e o início da pirólise, propiciando em um ciclo permanente (OLIVEIRA, 2009). O sistema DPC apresenta algumas vantagens em relação a outros modelos de fornos de carbonização, dentre as quais podemos citar:

- ❖ Minimiza a emissão de gases nocivos a atmosfera, pois os mesmos são queimados;
- ❖ A madeira utilizada pode ser cortada em qualquer comprimento;
- ❖ Não é preciso armazenar a madeira para sua secagem;
- ❖ Rendimento gravimétrico mais elevado que em outros processos de carbonização;
- ❖ Controle processo de carbonização, o que facilita obter carvão vegetal de qualidade;

Entre os processos contínuos de carbonização da madeira, menciona-se o processo Reichert-Lurgí, (também conhecido como processo DEGUSSA na Alemanha), onde são operados vários fornos de maneira sincronizada, parte dos gases não condensáveis são aquecidos e direcionados para a secagem da carga. E a velocidade de carbonização é controlada pela temperatura e pela vazão destes gases que circulam pelo sistema. De forma complementar ao processo anterior, existe o sistema denominado SIFIC-Lambiotte (França), onde os gases, além de aquecidos e redirecionados para a secagem da carga, atuam também no processo de resfriamento do carvão (ASSIS, 2007). Trata-se de um sistema altamente automatizado e de grande produtividade. No sistema SIFIC, espera-se uma produção de 15 a 21 toneladas de carvão por dia. Este sistema foi projetado para operar a uma temperatura na qual produzirá um carvão vegetal com teor de carbono fixo de 80 a 85% (OLIVEIRA, 2009). A Figura 2.21 exibe a retorta vertical do sistema SIFIC implantado na França.



Figura 2.21 – Sistema denominado SIFIC- Lambiotte.

Fonte: (OLIVEIRA, 2009).

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 (CGEE, 2014).

Recentemente, a BRICARBRÁS desenvolveu e passou a empregar em sua rotina um sistema semicontínuo de carbonização com cilindros metálicos verticais (Figura 2.22). Cada unidade de produção de carvão vegetal possui oito fornos com três cilindros metálicos (totalizando 24 cilindros), um queimador de fumaça e uma estufa para secagem da madeira. Destaca-se como principais vantagens do sistema: durabilidade do forno, mecanização, resultando em economia de tempo e mão-de-obra, queima dos gases poluentes gerados durante a carbonização, alto rendimento de carvão vegetal e baixa geração de tiços, além do sistema proporcionar a recuperação do alcatrão e licor pirolenhoso mediante sistema de condensação (CEMIN, 2010).



Figura 2.22 – Cilindros metálicos para a carbonização da madeira.  
Fonte: (BRICARBRÁS, 2007).

#### 2.11.4.4.8 Fornos laboratoriais tipo Mufla

Para fins laboratoriais as carbonizações são realizadas normalmente em forno elétrico adaptado, conforme ilustração mostrada na Figura 2.23, dotado de sistema de recuperação de gases resultantes do processo de pirólise. Geralmente, o sistema de carbonização é constituído de um forno elétrico (mufla), uma cápsula metálica cilíndrica, um condensador resfriado à água e um recipiente para coleta do gás condensável.

São sistemas com fonte externa de calor e automatizados, dispendo de controladores de temperatura (capaz de manipular a temperatura e a taxa de aquecimento no interior do forno).

Usualmente, utiliza-se pequena carga de biomassa (< 500g), taxa de aquecimento de  $1,67\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e temperatura final de  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Trugilho et al., 2001; 2005; Botrel et al., 2007; Protásio et al., 2011). Desse modo, em escala laboratorial, é possível obter rendimentos e resultados superiores aos encontrados no campo.



Figura 2.23 – Forno tipo mufla adaptado para carbonização.

Fonte: (A) Vieira, et al., (2014); (B) Vieira et al., (2013); (C) Silva (2013); (D) Silva (2014).

## 2.12 Produtos da carbonização

No processo de carbonização pode-se obter além do carvão vegetal outros produtos, através da condensação dos gases emitidos durante o processo de transformação ocorrido pelas reações termoquímicas da madeira. Os gases condensados, formam o licor pirolenhoso, o qual é formado por uma mistura de vários produtos químicos. Além dos gases condensados o processo apresenta uma parte de gases não condensáveis ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ , etc.), liberados para a atmosfera (Tabela 2.3). Segundo Costa (2012), "as quantidades entre os compostos gerados dependem do método de pirólise empregado, que variam em relação aos parâmetros do processo e das características específicas da biomassa utilizada".

Tabela 2.3 – Produtos da carbonização.

Produtos da carbonização	Rendimento (%) base seca
Carvão vegetal (80% carbono fixo)	33,0
Ácido pirolenhoso	35,5
Ácido acético	5,0
Metanol	2,0
Alcatrão solúvel	5,0
Água e outros	23,5
Alcatrão insolúvel	6,5
Gases não condensáveis (GNC)	25,0
H <sub>2</sub> (0,63%)	0,16
CO (34%)	8,5
CO <sub>2</sub> (62%)	15,5
CH <sub>4</sub> (2,43%)	0,61
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (0,13%)	0,03
Outros (0,81%)	0,20
<b>TOTAL</b>	<b>100,0</b>

Fonte: (GOMES; OLIVEIRA, 1982).

### 2.12.1 Carvão vegetal

O carvão vegetal pode ser retratado como um material sólido de cor negra, com densidade entre 180 a 300 kg.m<sup>-3</sup>, friável, resultante da carbonização da biomassa (TROMPOWSKY, 2006). A carbonização é um processo de degradação térmica em ambiente com atmosfera controlada ou isenta de oxigênio e tem como objetivo aumentar o rendimento em carbono fixo no material, por meio da volatilização e da remoção dos outros componentes da madeira. É um produto de origem renovável e a sua combustão produz menos gases poluentes em comparação com combustíveis fósseis (ANTAL; GRENDI, 2003).

Durante a produção, o carvão sofre influência tanto da matéria-prima (madeira), como dos processos utilizados na carbonização. Em relação à madeira, características como o teor de extrativos, teor de lignina e a densidade básica são algumas das propriedades que afetam sua qualidade e rendimento. Com relação ao processo de produção, a taxa de aquecimento e a temperatura final de carbonização são fatores importantes e que devem ser considerados (TRUGILHO et al., 2005).

Para BRITO e BARRICHELLO (1981), o carvão vegetal pode ser classificado de acordo com sua aplicação. Os principais tipos de carvão são:

a) Carvão para uso doméstico: normalmente de baixa resistência, deve ser facilmente inflamável e durante a queima produzir o mínimo de fumaça. Sua composição química não é tão relevante, e comumente, é obtido entre 350 e 400°C.

b) Carvão para uso na metalurgia: empregado para abastecer os altos-fornos na indústria metalúrgica e na fundição de minérios. Além de alta densidade, deve apresentar boa resistência e baixa friabilidade. É necessário apresentar baixo teor de material volátil, de cinzas e alto teor de carbono fixo (~80%). É obtido a altas temperaturas, acima de 600°C, permanecendo nesta condição durante um longo período.

c) Carvão para gasogênio: usado como força motriz, deve ser pouco friável e sua densidade aparente não deve ultrapassar 0,3g/cm<sup>3</sup>. Sua porcentagem de carbono fixo deve ser, em média, 75%.

d) Carvão ativado: como principal característica, deve ser leve e apresentar elevada porosidade. Pela sua alta capacidade de absorção pode ser empregado na medicina, na purificação de solventes, desinfecção, dentre outras atividades.

e) Carvão para indústria química: as exigências variam segundo o uso do carvão, mas de modo geral, exige-se evidentemente boa pureza ligada a uma boa reatividade química;

f) outros usos: o carvão pode ser utilizado ainda de diversas formas, por exemplo, carvão para a indústria de cimento (produto pulverizado e com boa inflamabilidade).

### **2.12.1.1 Carvão vegetal na Siderurgia**

A fronteira entre o ferro e o aço foi estabelecida na Revolução Industrial, com a utilização de fornos que propiciaram a eliminação de impurezas do ferro e acrescenta características como resistência ao desgaste, ao impacto e à corrosão. Em virtude dessas propriedades, o aço começou a compor 90% da produção de metais no mundo (SAMPAIO, 2010).

O aço é, sobretudo, uma liga de ferro e carbono. O ferro pode ser obtido em toda crosta terrestre, fortemente agregado ao oxigênio e à sílica. O carbono, abundante na natureza, pode ser encontrado no carvão mineral ou no carvão vegetal, a partir da carbonização da madeira. O carvão pode exercer duas funcionalidades na produção do aço, tanto como combustível que possibilita ao processo atingir altas temperaturas necessárias à fusão do minério de ferro e também atuar como agente redutor, associando-se ao oxigênio que desprende do minério. Devido ao teor de enxofre no carvão vegetal ser muito baixo (aproximadamente 0,030%), quando comparado ao carvão mineral (1 a 1,5%), o ferro gusa e o aço gerado são de melhor qualidade, o que os transfiguram produtos mais competitivos no mercado (JESUS, 2016).

No processo produtivo do ferro gusa e do aço no Brasil, a sustentabilidade está diretamente associada à reposição da madeira, proveniente de florestas plantadas, na produção

do carvão vegetal, visto que estas exercem uma função essencial na absorção de gases efeito estufa (UHLIG et al., 2008). Desse modo, torna-se de suma importância o entendimento do processo de conversão da madeira em carvão.

Na atualidade, o Brasil encontra-se entre os 10 maiores produtores de aço no mundo, sendo o maior produtor da América Latina (POSO, 2015), além de apresentar uma produção representativa de aço verde, pelo uso do carvão vegetal em seu processo. Em 2013, a produção de ferro gusa alcançou 31,6 milhões de toneladas e, desse total, 24% equivalem ao ferro gusa produzido a partir de carvão vegetal, conforme exibido na Figura 2.24. Segundo os dados da Indústria Brasileira de Árvores, em 2014, aproximadamente 125 indústrias empregam o carvão vegetal na redução de ferro gusa, ferro liga e aço, sendo o estado de Minas Gerais detentor de 80% dessas indústrias.



Figura 2.24 – Produção nacional de ferro-gusa, em milhões de toneladas.  
Fonte: INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, 2014.

### 2.12.1.2 Propriedades do carvão vegetal

A qualidade do carvão vegetal pode ser influenciada tanto pelas características da madeira, como pelas características do processo de carbonização. Essa qualidade é obtida por meio da análise de suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Visto que tais propriedades devem se adequar ao emprego final do produto.

#### Propriedades químicas do carvão vegetal

Uma vez que o carvão vegetal é composto basicamente por três frações distintas (carbono fixo, materiais voláteis e cinza, sendo a temperatura o principal parâmetro que regula

os teores de materiais voláteis e carbono fixo do carvão), suas propriedades químicas podem ser investigadas por meio da análise imediata que consiste em determinar a porcentagem de cada uma dessas frações, bem como a umidade presente no mesmo (OLIVEIRA, 2012).

O carbono é o principal elemento combustível existente na biomassa, no carvão vegetal a sua medida é proporcionada indiretamente por meio do teor de carbono fixo. O carvão vegetal de uso siderúrgico deve apresentar teores de carbono fixo entre 70 e 80%. O consumo do termo redutor no processo de obtenção do ferro gusa é diretamente influenciado pelo teor de carbono fixo presente no carvão vegetal (FREDERICO, 2009).

O rendimento em carbono fixo expressa uma relação diretamente proporcional aos teores de lignina, extrativos e densidade da madeira e inversamente proporcional ao teor de hemiceluloses. É uma função direta do rendimento gravimétrico e do teor de carbono fixo presente na madeira (OLIVEIRA, 1988).

Os materiais voláteis são constituídos principalmente de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos. Para aplicação siderúrgica é desejável que o carvão vegetal tenha porcentagens inferiores a 25% de materiais voláteis, uma vez que altos teores de voláteis no carvão acarretam na produção de fumaça acima dos limites desejáveis, além de reduzir a eficiência energética do carvão (COSTA, 2016).

As cinzas são os resíduos de óxidos minerais resultantes da combustão completa do carvão vegetal. Altos teores de minerais no carvão vegetal é indesejável quando o carvão é destinado à produção de ferro gusa e ferro ligas. Para Castro et al. (2003) altos teores de cinzas influenciam na formação da escória final do alto forno, o que prejudica o escoamento. Além disso, os elevados teores de minerais podem gerar o problema da segregação, que é o acúmulo de resíduos ou impurezas no interior da peça de metal solidificado, resultando em variações nas propriedades físicas, químicas e mecânicas, o que favorece a quebra e a ocorrência de fissuras no metal solidificado. De acordo com o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE, 2015), o carvão destinado à produção de ferro gusa deve apresentar teor de cinzas inferior a 1%.

O poder calorífico do carvão vegetal é de aproximadamente 7100 kcal/kg, podendo variar para mais ou para menos conforme o teor de carbono fixo, além disso o poder calorífico é fortemente afetado pela temperatura final de carbonização (SANTOS, 2010).

### **Propriedades físicas do carvão vegetal**

A análise das propriedades físicas é essencial para especificar a qualidade do carvão vegetal. Dentre as propriedades físicas analisadas encontram-se a umidade, a densidade e a

porosidade. A umidade de equilíbrio higroscópico do carvão vegetal depende, basicamente, da temperatura de carbonização e da umidade relativa do local ao qual está exposto (SANTOS, 2010). Alto teor de umidade influencia na capacidade energética do carvão vegetal, sendo inversamente proporcionais, ou seja, quanto maior a umidade do carvão menor é o seu poder calorífico.

A densidade do carvão vegetal é um aspecto que merece notoriedade, estando diretamente relacionada com o rendimento e produtividade do alto forno (BRITO, 1993). Uma maior densidade do carvão representa uma carga maior dentro do alto forno, isso representa um maior tempo de residência, o que resulta em uma redução do consumo específico de carvão por tonelada de ferro gusa produzido. De acordo com Barcellos (2007) o carvão vegetal é um material bastante poroso, podendo apresentar de 70 – 80% de porosidade. Matos e Rios (1982) alegam que uma porosidade apropriada favorece o aumento da permeabilidade e melhora a circulação dos gases no interior do alto forno. Desse modo, a velocidade das reações que ocorrem durante o processo de redução do minério de ferro é afetada pela porosidade da partícula (COSTA, 2016).

### **Propriedades mecânicas do carvão vegetal**

A resistência mecânica também se destaca como uma das mais importantes propriedades e pode ser considerada um dos principais entraves encontrados nos processos siderúrgicos em relação ao uso de carvão vegetal. Durante o processo de produção do ferro gusa o carvão vegetal deve apresentar resistência mecânica suficiente para suportar a camada de minério de ferro, sem prejudicar a permeabilidade do leito. Segundo Assis et al. (2016) uma das principais dificuldades da utilização do carvão vegetal como termo redutor do minério de ferro é a sua baixa resistência mecânica, quando comparado com o coque mineral.

Dentro desta característica, o fator de maior destaque é em relação a sua friabilidade e, sendo o carvão vegetal naturalmente um produto bastante friável, essa característica se agrava devido às operações de manuseio e transporte que este material sofre até alcançar o interior do alto-forno (BRITO, 1993). A geração de finos ocorre naturalmente devido essa friabilidade do carvão vegetal, a qual é a propriedade associada à susceptibilidade do produto em se desfazer em finos quando submetido à abrasão, a queda e choques mecânicos. É afetada pela umidade, pelo diâmetro e pelo comprimento da madeira carbonizada (CARNEIRO et al., 2013).

A geração de finos de carvão vegetal corresponde em aproximadamente 25% em peso, abaixo de 9,52 mm de diâmetro, considerando-se desde a sua fabricação até a sua entrada no

alto forno. Essa geração de finos está distribuída em: nas carvoarias (3,7%), carregamento e transporte (5,8%), armazenagem (6,3%), peneiramento (9,4%) (GOMES e OLIVEIRA, 1982).

Finos de carvão vegetal é um problema tanto para o alto-forno quanto para o rendimento total do processo. No alto forno a geração de finos diminui a permeabilidade da carga, reduzindo a produtividade e comprometendo a operação adequada. Uma das possibilidades de reaproveitamento desses finos de carvão corresponde a injeção nas ventaneiras dos altos-fornos siderúrgicos, o uso como condicionante para substrato de mudas e a briquetagem para possibilitar a aplicação como redutor em alto-fornos ou para a geração de energia (SOBRINHO, 2016).

Para se determinar a geração de finos de um carvão vegetal, existe o teste de tamboramento, no qual visa simular o manuseio do carvão e conseqüentemente, sua maior ou menor friabilidade. Por meio deste teste que se pode comparar carvões vegetais de diferentes espécies ou produzidos em diferentes condições de carbonização. Assim, pode-se selecionar espécies e processos de carbonização que originem carvões vegetais menos friáveis. O teste de tamboramento é realizado no tamborímetro, o qual é submetido a uma determinada rotação por um determinado período de tempo. O teste mede a porcentagem de finos abaixo de uma determinada granulometria, como por exemplo 13 mm.

### **2.12.2 Bio-óleo**

Caracterizado por uma complexa mistura de muitos compostos orgânicos, o bio-óleo proveniente da pirólise da biomassa, é um produto altamente oxigenado formado a partir da despolimerização e fragmentação dos principais constituintes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina. Apresenta uma coloração marrom escuro, possui odor característico de fumaça, além de ser um produto viscoso e com características que o tornam imiscível em combustíveis fósseis. O bio-óleo tem sido intensamente estudado e os processos de obtenção aprimorados com o intuito de obter um melhor rendimento e qualidade deste combustível renovável (RIBEIRO, 2016). Como observado na Tabela 2.4, o bio-óleo apresenta um conjunto de propriedades que o distingue de outros combustíveis e requer algumas considerações.

Tabela 2.4 – Comparação das propriedades físicas do bio-óleo proveniente da madeira e combustíveis pesados.

Propriedades	Bio-óleo	Combustível pesado
Teor de umidade (%)	15 – 30	0,1
Densidade Kg/m <sup>3</sup>	1200	-
Oxigênio (%)	35 – 40	1,0
Carbono (%)	54 – 58	85
Hidrogênio (%)	5,5 – 7,0	11
pH	2,5	-
PCS (MJ/kg)	16 – 19	40
Cinzas	0 – 0,2	0,1
Viscosidade cP (50°C)	40 – 100	180

Fonte: (ZHANG et al., 2007).

No que se refere à presença de água, Zhang et al. (2007) revelam que o bio-óleo possui de 15 a 30%, sendo esta procedente da umidade normalmente presente na biomassa ou resultante da secagem durante a reação de pirólise. A água é responsável por reduzir o poder calorífico e a temperatura de chama, no entanto, por outro lado, também é encarregada por diminuir a viscosidade e neste caso, favorecer a fluidez do bio-óleo. Lu et al. (2009) complementam, que a presença de água é dificilmente removida do bio-óleo e que pode causar a separação deste em duas fases: uma fase aquosa e uma fase de compostos orgânicos pesados.

O conteúdo de oxigênio no bio-óleo, normalmente, varia de 35 a 40%. Segundo Zhang et al. (2007), a presença deste elemento em mais de 300 compostos representa uma das principais diferenças entre este óleo e os combustíveis fósseis. Acarreta maior instabilidade, acidez e corrosividade e ainda é responsável por gerar uma menor densidade energética neste óleo, 50% menos denso quando comparado com os combustíveis de hidrocarbonetos.

Outra propriedade a ser analisada para a aplicação deste óleo como combustível é a viscosidade. Segundo Bridgwater (2012), a viscosidade do bio-óleo é dependente de características da biomassa e conteúdo de água no óleo, além de estar vinculado com a estabilidade do óleo, visto que com o passar do tempo verifica-se o processo de envelhecimento, isto é, reações secundárias continuam a ocorrer de forma a aumentar a viscosidade do bio-óleo.

Nesse viés, em relação à estabilidade, uma vez que o produto líquido da pirólise se apresenta fora de seu equilíbrio termodinâmico, ou seja, instável, algumas reações, durante o período de armazenamento ocorrem. Lu et al. (2009) exemplificam algumas transformações como: ácidos reagem com álcoois e formam ésteres e água, olefinas polimerizam formando oligômeros e polímeros, oxigênio promove a oxidação do bio-óleo formando mais ácidos e peróxidos reativos. Entretanto, entre todos, os aldeídos apresentam alta instabilidade de forma a reagir com diversas outras substâncias presentes no óleo.

Entre todas as propriedades do bio-óleo a viscosidade é a que apresenta a variação mais visível, pois seu aumento é facilmente notado quando o bio-óleo é armazenado. O grande número de reações que ocorrem possui uma grande influência sobre a viscosidade, a qual costuma aumentar até um estágio em que se torna inviável a utilização do bio-óleo como combustível. O aumento da viscosidade pode ser o principal fator limitante para a utilização do bio-óleo como combustível e tal fato inviabiliza seu armazenamento por longos períodos de tempo. A viscosidade aumenta a tal taxa que, em muitos casos, o bio-óleo produzido há mais de um ano deixa de fluir, apresentando uma textura pastosa, densa e compacta. Em muitos casos o bio-óleo não flui mesmo com a ação da gravidade e é necessário aquecê-lo para que ganhe fluidez. Porém tal aquecimento pode ser prejudicial pois, dependendo da temperatura, há o risco de serem evaporados compostos importantes para suas propriedades combustíveis. Devido à estas características, a viscosidade é a variável mais sensível com o passar do tempo e é interessante monitorá-la para se ter uma melhor noção de seu comportamento (RIBEIRO,2015).

Muitas das normas de óleo-combustível e de combustíveis obtidos por pirólise são especificadas em viscosidade cinemática. Assim é necessária a transformação da viscosidade determinada diretamente (a dinâmica, a qual a viscosímetro forneceu) em cinemática. Tal transformação é obtida dividindo-se a viscosidade dinâmica do bio-óleo por sua densidade. Já a norma ASTM D7544 especifica uma viscosidade cinemática máxima de 125 cSt à 40°C.

Zhang et al. (2007) relatam que a baixa acidez do bio-óleo, é referente a presença de ácidos carboxílicos em sua composição como: ácidos acéticos e fórmicos. Lu et al. (2009) discorrem a este respeito, afirmando que 7 – 12% da composição do bio-óleo são ácidos e o pH deste líquido varia de 2 a 4. Esta não é uma característica vantajosa e pode ser melhorada com o aumento em temperatura ou conteúdo de água, contudo isto também pode implicar em outras alterações.

Uma das propriedades fundamentais a se considerar em uma aplicação como combustível é o poder calorífico. Lu et al. (2009) esclarecem que o poder calorífico inferior do bio-óleo está no intervalo de 14 – 18 MJ/kg, valor este notavelmente inferior aos combustíveis fósseis (41 – 43 MJ/kg). Isto pode ser justificado pelo alto conteúdo de oxigênio presente no bio-óleo. Em contrapartida, a densidade do bio-óleo é superior em relação aos derivados do petróleo.

O bio-óleo proveniente da degradação térmica da biomassa apresenta uma série de aplicações. Entre as mais interessantes está a possibilidade de uso deste para a produção de energia. A Figura 2.25 reporta as aplicações do bio-óleo.

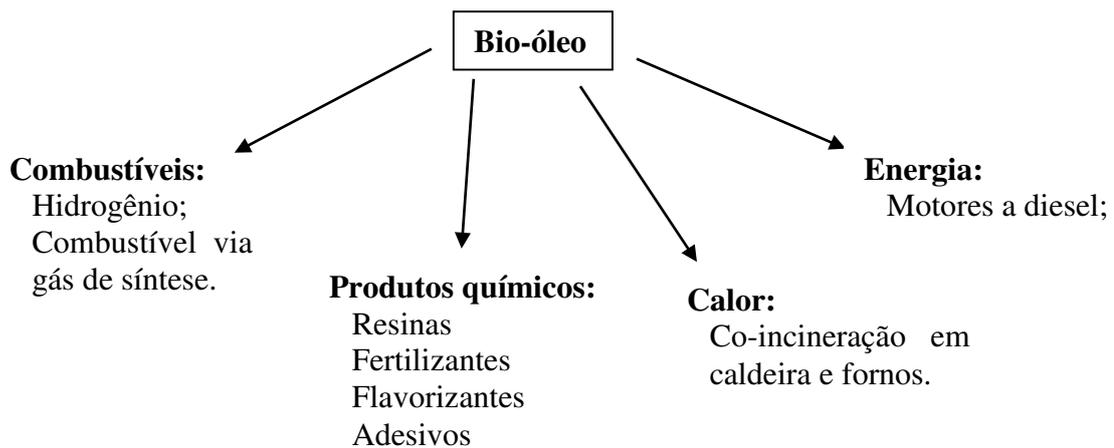


Figura 2.25 – Aplicações do bio-óleo.  
Fonte: (JAHIRUL et al., 2012).

### 2.12.3 Gases da carbonização (GNC)

Os poluentes contidos nos gases da carbonização podem ser classificados em três grupos: pós e partículas em suspensão, gases não condensáveis e compostos orgânicos condensáveis. A fração liberada como gases não condensáveis, é constituída, prioritariamente, por dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e hidrocarbonetos ( $\text{C}_n\text{H}_n$ ) (BECIDAN et al., 2007). As proporções entre os compostos na carbonização dependem do método de carbonização, que variam em relação aos parâmetros do processo e das características específicas da biomassa. De maneira geral, temperatura e taxas de aquecimento elevadas maximizam o rendimento de gases. O rendimento de gases não condensáveis aumenta linearmente com a elevação da temperatura, variando de 18 a 42%, para as temperaturas de 400 a 700°C (SHEN et al., 2010).

González et al. (2003) dividiu em duas faixas distintas a emissão de gases não condensáveis. A primeira ocorre entre 275°C e 425°C e se caracteriza por apresentar maiores picos de emissão de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ . A segunda faixa ocorre a temperaturas acima de 450°C, apresentando baixas concentrações de óxidos de carbono,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$ .

# Material e Métodos

Este capítulo tem o intuito de apresentar o aparato experimental utilizado, assim como o material e a metodologia experimental empregada na produção de um carvão vegetal de qualidade com características para aplicação siderúrgica, além de rendimentos satisfatórios dos produtos.

## 3.1 A MADEIRA

A espécie estudada foi um clone híbrido pelo cruzamento de *E. grandis* x *E. urophylla*, coletadas com idade de sete anos, localizados no município de Presidente Olegário, MG. A Figura 3.1, exibe a biomassa utilizada nos ensaios de carbonização.



Figura 3.1 – Toras de *E. grandis* x *E. urophylla*.

As propriedades da biomassa seguramente constituem a base para a seleção da tecnologia de conversão mais adequada. As características das biomassas são de suma importância para comprovar e habilitar seu uso nos processos de termo-conversão. Portanto, algumas análises foram realizadas para caracterização da madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*.

Para a determinação da densidade básica foram utilizadas duas cunhas opostas passando pela medula (A e B), do fracionamento da madeira que se apresentava em disco (Figura 3.2). As outras cunhas foram trituradas e peneiradas para utilização nas análises químicas e térmica. As análises foram realizadas em triplicata, de acordo com o esquema global apresentado na Figura 3.3.

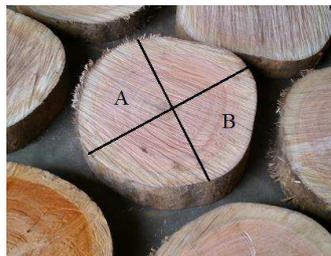


Figura 3.2 – Método de amostragem – retirada das cunhas.

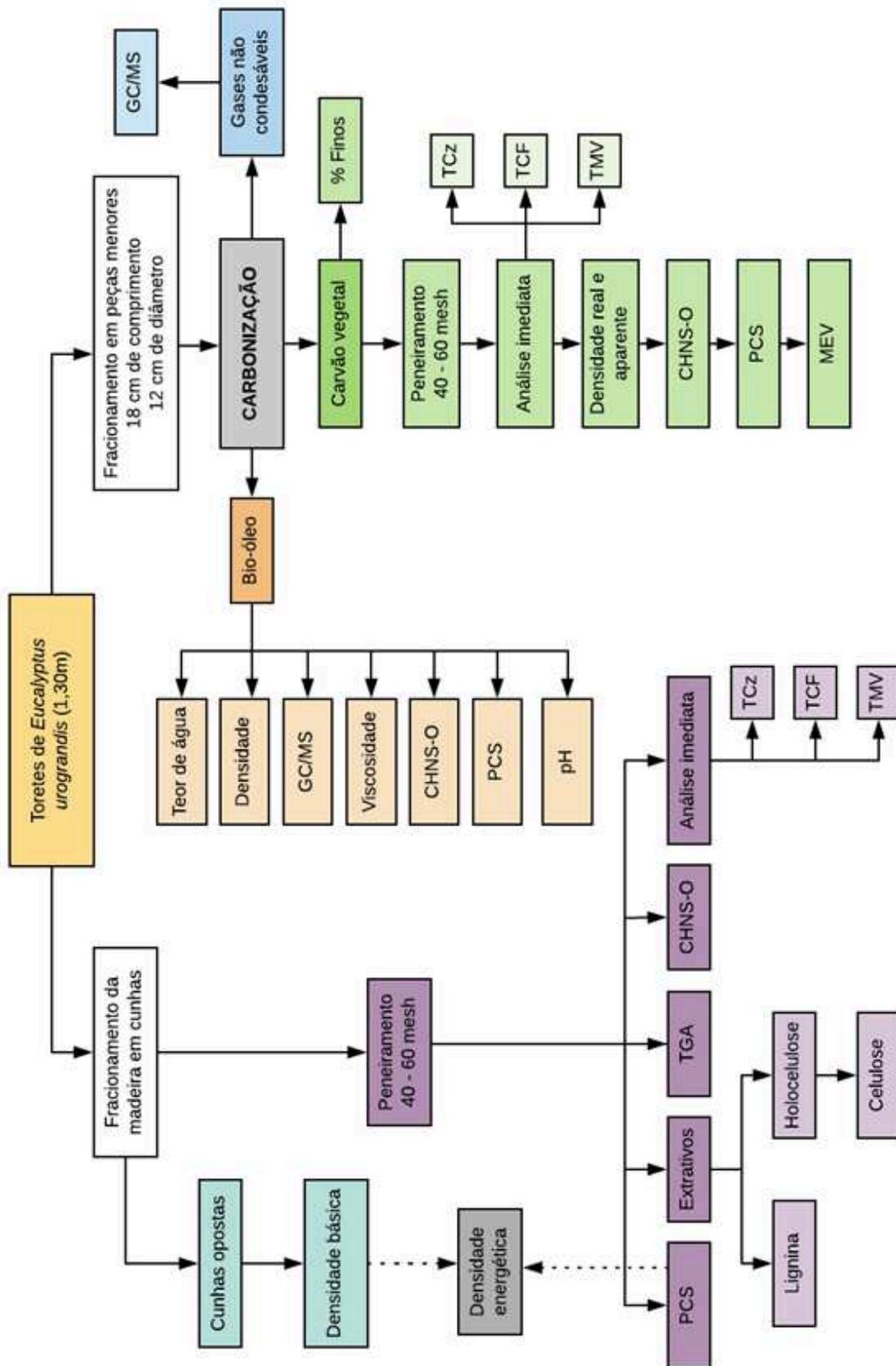


Figura 3.3 – Organograma de análises realizadas.

## 3.2 Caracterização da madeira

### 3.2.1 Densidade básica

A determinação da densidade básica foi feita em conformidade com a norma NBR 11941 (ABNT, 2003). Os corpos de prova foram imersos em água, sob temperatura ambiente, até atingirem a total saturação, sendo o volume determinado pelo método hidrostático (Figura 3.4). Após a obtenção do volume, os corpos de prova foram mantidos em estufa com circulação forçada de ar a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  até massa constante. O cálculo da densidade básica pela norma supracitada leva em consideração a razão entre a massa seca e o volume saturado dos corpos de prova, conforme apresentado na Equação 3.1.

$$D_{\text{básica}} = \frac{m_{\text{seca}}}{V_{\text{saturado}}} \quad (3.1)$$

Sendo:

$D_{\text{básica}}$  = densidade básica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );

$m_{\text{seca}}$  = massa seca (g);

$V_{\text{saturado}}$  = volume saturado ( $\text{cm}^3$ ).



Figura 3.4 – Dispositivo para completa imersão da madeira.

### 3.2.2 Poder calorífico superior e densidade energética da madeira

Inicialmente as toras de madeira foram transformadas em cavacos menores por meio de uma serra circular. Sequencialmente os cavacos foram transformados em serragem utilizando-

se moinho do tipo Willey. A serragem foi classificada em peneiras de 40 e 60 *mesh*, utilizando-se a fração que passou na peneira de 40 "mesh" e ficou retida na de 60 *mesh*. As amostras foram secas em estufa a 105°C, até massa constante, para posterior determinação do poder calorífico superior. O poder calorífico superior da madeira (PCS) foi determinado em duplicata, utilizando o calorímetro digital IKA C-200, conforme a norma NBR 8633 (ABNT, 1984). Para o cálculo da densidade energética da madeira, expressa em MJ.kg<sup>-1</sup>, multiplicou-se a densidade básica da madeira (kg.m<sup>-3</sup>) pelo poder calorífico superior (MJ.kg<sup>-1</sup>) da mesma.

### 3.2.3 Composição química elementar e estrutural

A análise elementar foi realizada utilizando o equipamento fabricado pela Perkin Elmer, Elemental Analyser modelo 2400 CHNS, sendo a temperatura de combustão do material de 925°C, em presença de oxigênio puro. Os gases produzidos durante a combustão foram separados pela coluna e identificados por detector de condutividade térmica. Três amostras foram analisadas, cada uma com aproximadamente 2 mg, sendo o resultado final um valor médio entre elas. Por meio da análise elementar, determinou-se o teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e, por diferença, o teor de oxigênio da amostra.

O teor de extrativos totais foi obtido, conforme a norma TAPPI 204 om-88 (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI, 2000), substituindo o etanol/benzeno por etanol/tolueno. O teor de lignina insolúvel foi determinado pelo método Klason modificado, conforme o procedimento recomendado por Gomide e Demuner (1986). O teor de lignina solúvel foi obtido de acordo com o procedimento proposto por Goldschimid (1971). O teor de lignina total representa a soma do teor de lignina solúvel mais a lignina insolúvel. Substituindo-se o cadinho de platina por cadinho de porcelana com temperatura de 750 °C durante 6 horas. O teor de holocelulose (celulose + hemicelulose) foi obtido por meio da análise somativa dos componentes químicos (Equação 3.2). O teor de cinzas foi obtido pela norma NBR 13999 (ABNT, 2017).

$$\text{Holocelulose} = 100 - (T_{\text{lignina}} + T_{\text{extrativos}} + T_{\text{cinzas}}) \quad (3.2)$$

### 3.2.4 Análise termogravimétrica

Para os ensaios termogravimétricos da biomassa utilizou-se um analisador modelo TGA/DTA DTG-60H da *Shimadzu*, que possui balança analítica de  $10^{-6}$  g e apresenta sensibilidade de  $0,1^{\circ}\text{C}$  para as medidas de temperatura. As medidas foram executadas usando nitrogênio como gás de purga, vazão de 50 mL/min. Utilizou-se  $\pm 10$  mg de serragem selecionada em peneiras sobrepostas n° 16 internacional, com malha de 40 mesh, e n° 24 internacional, com malha de 60 mesh.

Inicialmente, o material foi aquecido a  $100^{\circ}\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , e mantido por 30 minutos para eliminar a umidade. Em seguida, o material foi aquecido a  $900^{\circ}\text{C}$  nas taxas de 5, 10, 15, 20,  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Os testes foram feitos em triplicata e observou-se boa repetibilidade dos resultados. Os dados de massa, temperatura e tempo foram registrados usando o software do equipamento, gerando dados de perda de massa (TG) e termogravimetria derivada (DTG). Não foram considerados os dados nos 30 minutos iniciais devido as variações de massa a perda de água.

### 3.2.5 Análise imediata da madeira

O procedimento adotado para a determinação da análise imediata da madeira foi a NBR 8112 (ABNT, 1986). Segundo a norma foram determinados os teores de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo. Os ensaios foram realizados em triplicata.

#### Determinação do Teor de Umidade

Inicialmente foi obtido o peso úmido através de uma balança analítica de precisão. As amostras foram introduzidas em estufa a  $105^{\circ}\text{C}$  até que a massa ficasse constante, obtendo-se a massa seca. O teor de umidade foi obtido pela diferença entre os pesos da amostra, antes e logo após ser submetida à secagem, através da Equação 3.3:

$$T_U = \left( \frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) 100 \quad (3.3)$$

$T_U$ : Teor de umidade da biomassa, em porcentagem (%);

$m_1$ : massa inicial da biomassa, em gramas (g);

$m_2$ : massa final da biomassa, em gramas (g).

### Determinação do Teor de Materiais Voláteis

Após a obtenção da amostra seca, *in natura*, esta, em cadinho de porcelana com tampa, foi colocada em um forno mufla a 900° C por 7 (sete) minutos. Após este procedimento, a amostra foi colocada em um dessecador para resfriamento e pesagem. O teor de voláteis foi determinado pela Equação 3.4:

$$TMV = \left( \frac{m_2 - m_3}{m_2} \right) 100 \quad (3.4)$$

TMV : Teor de materiais voláteis, em porcentagem (%);

$m_2$  : Massa final do cálculo do teor de umidade, medida em gramas (g);

$m_3$  : massa final proveniente da mufla, medida em gramas (g).

### Determinação do teor de cinza

O material proveniente da etapa anterior, já sem umidade e voláteis foi colocado no forno mufla a uma temperatura de 550°C, por um período de três horas. Ao final, dentro do cadinho restou-se somente cinzas resultantes da combustão dos componentes orgânicos e oxidação dos inorgânicos. O teor de cinzas é calculado pela Equação 3.5:

$$T_{Cz} = \left( \frac{m_3 - m_4}{m_3} \right) 100 \quad (3.5)$$

$T_{Cz}$  : Teor de cinzas, em %;

$m_3$  : Massa da amostra antes do experimento, em g;

$m_4$  : Massa da amostra após o experimento, em g.

### Determinação do teor de carbono fixo

Após a determinação dos teores de umidade, de matéria volátil e de cinzas da amostra, o teor de carbono fixo  $T_{CF}$  foi determinado indiretamente pela diferença entre os valores do teor de voláteis e teor de cinzas, através da Equação 3.6:

$$T_{CF} = [100 - (TMV + T_{Cz})] \quad (3.6)$$

$T_{CF}$ : Teor de carbono fixo, em %;

TMV : Teor de voláteis, em %;

$T_{Cz}$ : Teor de cinzas, em %.

### 3.3 Unidade Experimental de Carbonização

Para a execução dos experimentos foi utilizada uma unidade experimental localizada na Unidade de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química (UPEQ/UFU). A referida unidade experimental corresponde a um forno mufla (Linn Elektro Therm GMBH KK 260 SO 1060 - Alemanha), acoplado a um controlador de temperatura (N1200), como pode ser visualizado, na Figura 3.5. No interior do forno encontra-se uma cápsula hemerticamente fechada que por sua vez é aquecida por resistências elétricas. Os gases provenientes do processo de carbonização percorrem as tubulações de inox nas quais possuem sensores de pressão e temperatura na linha para acompanhamento do processo. Em seguida, esses gases deslocam-se para uma serpentina  $\frac{3}{4}$ " (18 m de comprimento e 0,80 m de largura) que está imersa dentro de uma caixa de água (500 L) para troca térmica e obtenção do condensado, denominado de bio-óleo. Para melhorar a eficiência da troca térmica, acoplou-se uma bomba para recircular a água na caixa d'água com vazão de 1 L/s mantendo a temperatura da água entre 25°C e 35°C e os gases não condensáveis são liberados para a atmosfera ou queimados pelo flare.

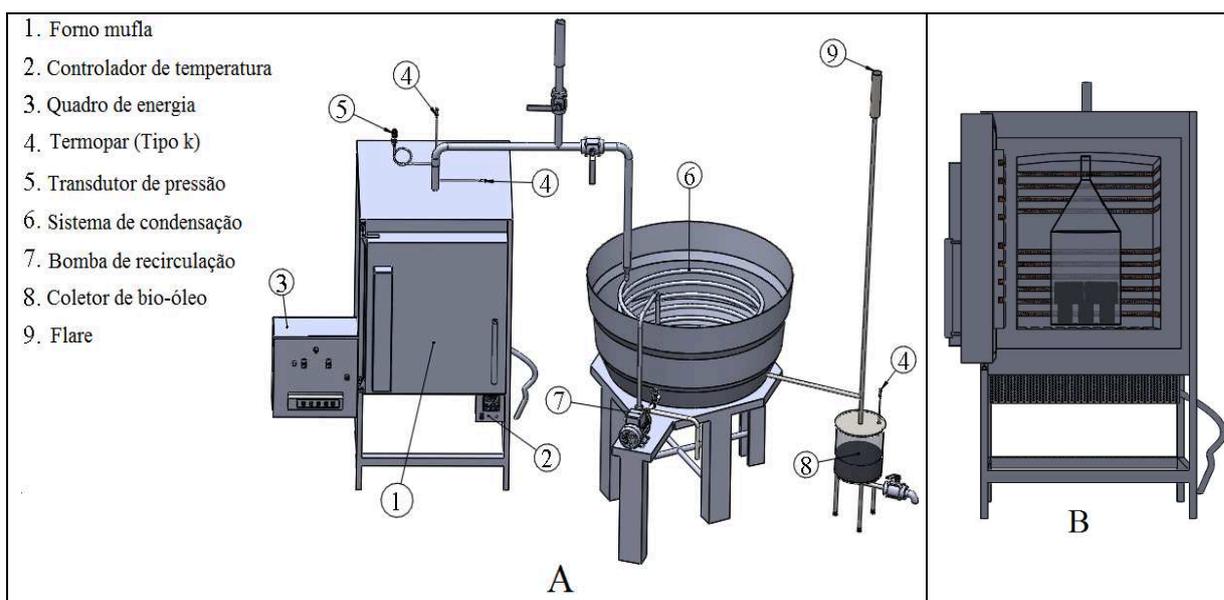


Figura 3.5 – A) Unidade experimental do processo de carbonização. B) Vista da cápsula no interior da mufla.

Para o acompanhamento da temperatura e pressão do processo, foi utilizada uma placa de aquisição de dados, a qual se comunicava através de uma porta USB com o computador que dispunha do software supervisor *LabVIEW* (*National Instruments*<sup>TM</sup>).

Pode-se observar o supervisor da unidade de carbonização na Figura 3.6, pelo qual é possível acompanhar as temperaturas e pressão nas tubulações no decorrer dos testes. O Apêndice B mostra o painel frontal (gráficos) que possui o objetivo de avaliar se os sensores estão enviando sinal para placa de aquisição de dados de temperatura e pressão no forno mufla de carbonização. Assim, caso algum sensor apresente problema é possível identificá-lo. E também é apresentado o diagrama de blocos utilizado no *software LabVIEW*.



Figura 3.6 – Supervisor da unidade de carbonização.

### 3.4 Procedimento Experimental

As madeiras foram seccionadas em toretes de aproximadamente 18 cm de comprimento e com diâmetro de 10 – 12 cm para produção de carvão vegetal. Em seguida, foram secas a 105°C em estufa com circulação forçada de ar até massa constante. A quantidade de biomassa utilizada para os ensaios foi de aproximadamente 7,5 Kg. A umidade da biomassa inserida no processo é de aproximadamente 9,5%. O processo foi realizado em um forno tipo mufla, a madeira foi inserida dentro da cápsula de inox que está acoplada na parte superior na tubulação

para permitir a saída dos gases. Posteriormente, através de um controle de temperatura, selecionaram-se as condições operacionais requeridas. Foram avaliadas três temperaturas de carbonização, de 380°C, 430°C e 480°C e três taxas de aquecimento, sendo elas 0,25, 1,375, e 2,5 °C.min<sup>-1</sup>. Para todas as temperaturas, o tempo de residência na temperatura final de pirólise foi de 30 min. Após esse tempo, foi aguardada a redução da temperatura interna da mufla até 50 °C para realizar a retirada do carvão. A Figura 3.7, ilustra as etapas do procedimento experimental.



Figura 3.7 – Etapas do procedimento experimental.

O bio-óleo recuperado foi recolhido para a determinação da quantidade produzida. Os rendimentos gravimétricos do carvão, líquido pirolenhoso e gases não condensáveis foram calculados em relação à massa seca da madeira. Os gases, voláteis não condensáveis foram estimados por diferença: Gases = massa inicial da madeira – (massa de carvão + massa de bio-óleo). Os gases não condensáveis foram coletados através de bags Tedlar no auge da liberação da fumaça para posterior aferição dos gases presentes por cromatografia gasosa.

#### 3.4.1 Planejamento de experimentos (Fatorial 3<sup>k</sup>)

Através de testes preliminares foi verificada a influência da temperatura final e da taxa de aquecimento nas propriedades do carvão vegetal obtido. O efeito dessas variáveis nas respostas relacionadas ao rendimento gravimétrico, resistência do carvão e carbono fixo foram analisados através de um planejamento fatorial 3<sup>k</sup>. A Tabela 3.1 apresenta a relação dos valores de cada variável independente: Temperatura final ( $X_1$ ) e Taxa de aquecimento ( $X_2$ ), com sua forma codificada e as equações de codificação são mostradas nas Equações 3.7 e 3.8.

Tabela 3.1 – Valores das variáveis independentes e sua forma codificada.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura final (°C)	380	430	480
Taxa de aquecimento (°C/min)	0,25	1,375	2,5

$$X_1 = \frac{T_{\text{final}} - 430}{50} \quad (3.7)$$

$$X_2 = \frac{T_{\text{aquecimento}} - 1,375}{1,125} \quad (3.8)$$

O efeito de cada variável, assim como de suas interações sobre o rendimento gravimétrico em carvão, resistência do carvão e teor de carbono fixo foram avaliados através da técnica de superfície de resposta. O ajuste dos dados, representado pela Equação 3.9, foi realizado através do método dos mínimos quadrados pelo software *Statistica 7*. A análise de variância da regressão foi feita com base no quadrado do coeficiente de correlação múltipla ( $R^2$ ) e o nível de significância dos parâmetros adotado foi de 10%.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i<j=2}^3 \beta_{ij} X_i X_j \quad (3.9)$$

A partir da técnica de superfície de resposta, é possível direcionar a faixa ideal de temperatura final e taxa de aquecimento em função das respostas rendimento gravimétrico, teor de carbono fixo e a resistência do carvão a partir dos resultados experimentais. O rendimento gravimétrico do carvão (RGC) foi obtido a partir da Equação 3.10:

$$RGC = \left( \frac{MCS}{MMS} \right) 100 \quad (3.10)$$

MCS = Massa do Carvão Seco (g);

MMS = Massa da Madeira Seca (g);

O procedimento adotado para a determinação do teor de carbono fixo, foi calculado pela Equação 3.11, a partir da análise imediata do carvão vegetal:

$$T_{CF} = \left[ 100 - (TMV + T_{Cz}) \right] \quad (3.11)$$

em que  $TMV$  e  $T_{Cz}$  são o teor de materiais voláteis e o de cinzas, respectivamente.

Adotou-se o teste de tamboramento do carvão vegetal para classificá-lo quanto à sua friabilidade, ou seja, sua capacidade de geração de finos sob ação de impacto em um tambor rotativo. O equipamento utilizado encontra-se no laboratório multiusuário de biomateriais da Universidade Federal de Lavras (Figura 3.8). Assim, uma amostra de 500 gramas de carvão classificado entre 25 mm e 13 mm foi introduzida em um tambor e submetida a 500 rotações a 35,5 rpm. Após o teste, obteve-se a porcentagem com granulometria inferior a 13 mm, que foi comparada à escala de classificação sugerida pelo Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC), para carvão vegetal, citado por Oliveira et al. (1982) e pela Norma NBR 8740 (ABNT, 1985).

A porcentagem de finos foi obtida pelo teste de tamboramento a partir da Equação 3.12.

$$\% \text{ Finos} = \left( \frac{P_F}{500} \right) \times 100 \quad (3.12)$$

$P_F$  é o peso do carvão que passa pela peneira de 13 mm.



Figura 3.8 – Tambor rotativo (A) e peneiras de classificação do carvão (B).

Para a classificação dos resultados utilizou-se a escala Tabela 3.2, conforme sugerida por Oliveira et al. (1982) para o teste utilizando uma peneira de 13 mm.

Tabela 3.2 – Classificação do carvão vegetal de acordo com sua friabilidade.

Porcentagem de finos (abaixo de 13mm)	
Muito friável	$\geq 30$
Bastante friável	25 – 29
Friabilidade média	15 – 24
Pouco friável	10 – 15
Muito pouco friável	$< 10$

Fonte: OLIVEIRA et al. (1982).

### 3.5 Caracterização do bio-óleo

A fase orgânica foi utilizada na averiguação dos componentes presentes no bio-óleo pela análise no GC/MS, teor de água, pH e poder calorífico.

#### 3.5.1 GC/MS

A identificação dos principais compostos do bio-óleo foi realizada por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (GC/MS QP 2010 Plus da Shimadzu). Primeiramente, o bio-óleo foi diluído em metanol e em seguida injetado no cromatógrafo com auxílio de um auto-injetor. O *split* utilizado foi de 30:1. A velocidade linear programada foi de 25,6 cm.s<sup>-1</sup> e Hélio (pureza 99,999) foi o gás empregado nas análises. Utilizou-se uma coluna Rtx –1701 com 60m de comprimento, 0,25mm de diâmetro e 0,25µm de espessura do filme foi utilizada para separação dos componentes presentes nos vapores. Esta coluna apresenta uma melhor separação dos compostos identificados, possibilitando uma melhor identificação dos produtos obtidos na carbonização. Apenas os compostos com índice de similaridade maior que 80% foram registrados. A área do pico cromatográfico de um composto é considerada linear com a sua quantidade e a porcentagem da área do pico linear com o seu conteúdo (LU et al., 2011). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

#### 3.5.2 Teor de água

Para determinar o teor de água presente no bio-óleo utilizou o equipamento Karl-Fischer KF – 1000 (Analyser) (Figura 3.9), que possui sistema de bombas para enchimento e descarte dos reagentes, diminuindo assim a quantidade de umidade interna no vaso de titulação. O

procedimento empregado tem como referência as normas ASTM E203 (ASTM, 2016). As análises foram realizadas em triplicata, sendo o resultado final a média dos resultados parciais.



Figura 3.9 – Titulador Karl Fischer.

### 3.5.3 pH

O valor do pH foi mensurado em pHmetro digital, da marca Thermo scientific Orion Star A211, de acordo com o método de teste padrão ASTM E 70 (ASTM, 2015). Antes da análise, o medidor de pH foi calibrado com soluções tampão de pH 4, 7 e 10. Aproximadamente 10 ml de amostra de bio-óleo de cada ensaio experimental foram analisados.

### 3.5.4 Poder calorífico

O poder calorífico superior foi determinado por uma bomba calorimétrica Parr Instrument Company, modelo 6400, conforme a metodologia descrita em ASTM D 4809 (ASTM, 2018). As análises foram realizadas em triplicata.

### 3.5.5 Viscosidade

A viscosidade do bio-óleo foi determinada mostrando-se um comportamento newtoniano e para tal utilizou-se um reômetro (R/S Plus, Brookfield) tipo spindle CC40, com taxa de cisalhamento de 50 – 700 s<sup>-1</sup>, tensão de cisalhamento de 0 – 13000 mPa, em um tempo de 210 segundos e temperatura de 40°C.

### 3.5.6 Densidade do bio-óleo

A densidade do bio-óleo proveniente da pirólise da biomassa foi determinada com a utilização de picnômetros de 25ml e 50ml. A fim de calibrar o instrumento, foi efetuado o teste com água destilada, uma vez que para uma determinada temperatura, a densidade da água é conhecida, o que permite calcular o volume. Conhecido o volume dos picnômetros, estes foram pesados vazios e com as amostras a serem analisadas. O procedimento foi realizado em triplicata sendo o resultado final a média dos resultados.

### 3.5.7 Composição química elementar

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio do bio-óleo obtido na carbonização foi analisado usando um aparelho Elemental Analyzer 2400 CHN Perkin-Elmer Series II, conforme a ASTM D 5291 (ASTM, 2016). O teor de oxigênio foi calculado por diferença, não considerando outros elementos que possam estar presentes em menores quantidades.

### 3.6 Identificação dos componentes do biogás

Os gases não condensados foram analisados em um cromatógrafo modelo GC – 2010, da Shimadzu corp., equipado com detectores sequenciais de condutividade térmica (TCD – *Thermal conductivity detector*) e ionização de chama, com uma coluna cromatográfica empacotada Hayesepe DB 100/120 mesh (30 m de comprimento x 1,8 cm de diâmetro interno), nas seguintes condições: permanência a 35°C por 5 minutos, aquecimento até 40°C com taxa de 1°C.min<sup>-1</sup> e 1 minuto de permanência, aquecimento até 120°C com taxa de 5°C.min<sup>-1</sup> e 1 minuto de permanência e aquecimento até 220°C com taxa de 10°C.min<sup>-1</sup> e 22 minutos de permanência, o gás de *makeup* argônio para o TCD e Hélio para o FID. A análise para a determinação das concentrações dos gases foi realizada segundo a norma ASTM D 1945 (ASTM, 2014).

### 3.7 Caracterização química e física do carvão vegetal

#### 3.7.1 Análise imediata

A análise química imediata, com o objetivo de determinar os teores de umidade, materiais voláteis (TMV), cinza ( $T_{Cz}$ ) e, por diferença, o teor de carbono fixo ( $T_{CF}$ ), foi realizada de acordo com a norma NBR 8112 (ABNT, 1986), conforme mencionado anteriormente.

#### 3.7.2 Poder calorífico

A principal propriedade a ser determinada para um combustível é o seu poder calorífico, pois indica a energia disponível no material. O carvão vegetal foi moído e peneirado e o material analisado foi o passante pela peneira de 40 mesh e retido na abertura de 60 mesh. Em seguida, o material foi seco em estufa, à temperatura de 105°C. As análises de poder calorífico superior foram realizadas em triplicata, em um calorímetro da marca IKA, modelo C-200 (Figura 3.10), conforme a NBR 8633 (ABNT, 1984).



Figura 3.10 – Calorímetro digital, modelo IKA C-200.

#### 3.7.3 Composição química elementar

A análise elementar do carvão foi realizada utilizando o equipamento fabricado pela Perkin Elmer, Elemental Analyser modelo 2400 CHNS de acordo com a norma ASTM D 3176 (ASTM, 2015).

### 3.7.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o intuito de obter imagens do carvão vegetal produzido, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV), equipamento que faz a análise das características micro e nanoestruturais de amostras sólidas. O carvão vegetal foi submetido à análise em um equipamento da Marca Carl Zeiss, Modelo: EVO MA 10. Por se tratar de uma avaliação qualitativa e como não há grandes diferenças na estrutura anatômica do clone estudado, será apresentada a MEV somente do carvão obtido a 0,25°C/min e 380°C.

### 3.7.5 Densidade

A densidade real é a medida da densidade da substância que compõe o carvão vegetal, isso é, a densidade aparente, descontando-se o volume da porosidade interna. Quando se relaciona a densidade real com a aparente, tem-se a medida da porosidade do carvão. A porosidade é a medida de espaço vazio e é uma característica singular do carvão vegetal que pode influenciar a sua higroscopicidade, reatividade e desempenho na combustão.

A determinação da densidade aparente do carvão vegetal foi realizada através da técnica de picnometria líquida. Assim, utilizou-se como líquido o éter de petróleo (densidade 0,645g/cm<sup>3</sup>).

Para determinação da densidade real o carvão foi previamente seco em uma estufa a 105°C por 24h. Em seguida, a amostra foi inserida no equipamento onde foram realizados cinco testes e os resultados finais são as médias desses valores. As análises foram realizadas em um picnômetro a gás da marca Micromeritics, modelo Accupyc 1331 com sensibilidade de 10<sup>-4</sup> g/cm<sup>3</sup>, utilizando o gás hélio como inerte.

O picnômetro determina o volume da amostra pela mudança de pressão observada no gás hélio, que se expande de uma câmara contendo a amostra para outra sem amostra. A densidade determinada pelo picnômetro é a densidade real calculada pela razão entre a massa da amostra (conhecida previamente) e o volume que ela ocupa (SANTANA JÚNIOR, 2013).

De posse da densidade aparente e da densidade real, determinou-se a porosidade do carvão vegetal conforme a norma ABNT 9165/85.

### 3.8 Pirólise analítica

As análises foram realizadas em um micropirolisador CDS *Analytical Pyroprobe-5200*, conectado a um cromatógrafo a gás, acoplado a um espectrômetro de massa Shimadzu GC-MS QP 2010 Plus. Um esquema do micropirolisador utilizado é exibido na Figura 3.11. Uma quantidade de cada amostra, cerca de 200 µg foi inserida em um capilar de quartzo, com diâmetro de 2 mm, juntamente com lã de quartzo (inerte) em ambos os lados. A lã de quartzo foi utilizada para garantir que a amostra permaneça no centro do capilar. Em seguida, o conjunto foi posicionado próximo a uma resistência de platina e inserido no micropirolisador. O gás inerte empregado na micropirólise foi nitrogênio.

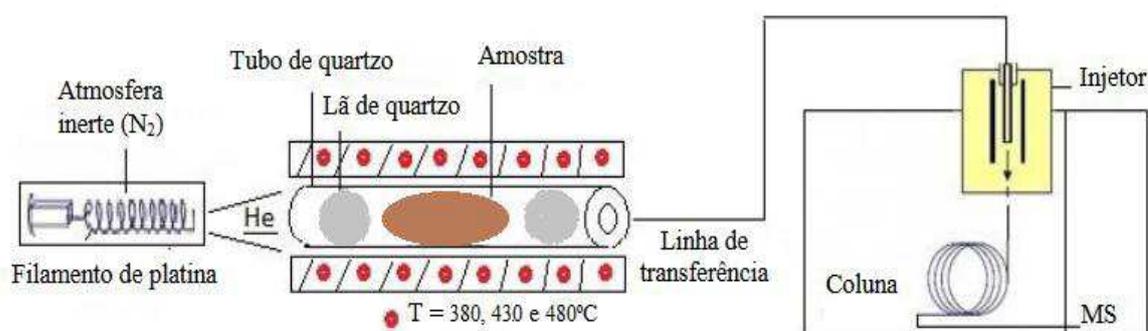


Figura 3.11 – Esquema do sistema do micropirolisador CDS.

Fonte: Adaptado FRÉTY et al., (2014).

A taxa de aquecimento utilizada nas análises foi de 20°C/ms. As temperaturas de reação foram de 380, 430 e 480°C. As condições de pirólise adotadas, sobretudo a temperatura foi escolhida conforme as temperaturas adotadas na carbonização da madeira. A fim de minimizar os efeitos de transferência de calor e gradiente de temperatura nas amostras, o material utilizado (*Eucalyptus urograndis*) para pirólise foi o referente ao material passante pela peneira de 100 mesh.

Para separação dos produtos foi utilizada uma coluna capilar RTX-1701 (60m x 0.25mm x 0.25µm). Nitrogênio foi utilizado como gás de arraste com fluxo na coluna de 1 mL/min. Durante as análises, a temperatura do injetor foi mantida a 250°C, a temperatura da interface a 270°C e da fonte de ionização permaneceu em 275°C. A programação de temperatura utilizada no forno do cromatógrafo foi a seguinte: temperatura inicial de 45°C foi mantida por 4 min e em seguida aquecida até 280°C a uma taxa de 3°C/min. Ao final de cada micropirólise os resíduos eram retirados do tubo de quartzo e realizada a limpeza utilizando a função clean do

pirolisador (1000°C durante 5s). Após três análises de micropirólise, era realizada uma análise em branco (sem biomassa no pirolisador) para promover a limpeza da interface do pirolisador, da linha de transferência e da coluna de separação. Para o processamento de dados utilizou-se um banco de dados do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST), bem como comparando os resultados com dados da literatura. Apenas os compostos com índice de similaridade (IS) maior que 80% foram registrados (SANTANA JÚNIOR, 2018).

As análises foram realizadas no Laboratório de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

### 3.9 Pirólise Rápida em leito fluidizado

#### 3.9.1 Biomassa

A madeira de *Eucalyptus urograndis* foi transformada em pequenos cavacos, em seguida, foi triturada em um moinho de facas. A serragem obtida foi peneirada e classificada, tendo sido empregada aquela com granulometria de 40 - 60 *mesh*. A Figura 3.12, mostra o material utilizado na pirólise rápida.



Figura 3.12 – Biomassa utilizada na pirólise rápida.

#### 3.9.2 Unidade experimental

A unidade experimental de pirólise em reator de leito fluidizado utilizada neste trabalho foi desenvolvida na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia por Oliveira (2015). O esquema da unidade é apresentado na Figura 3.13.

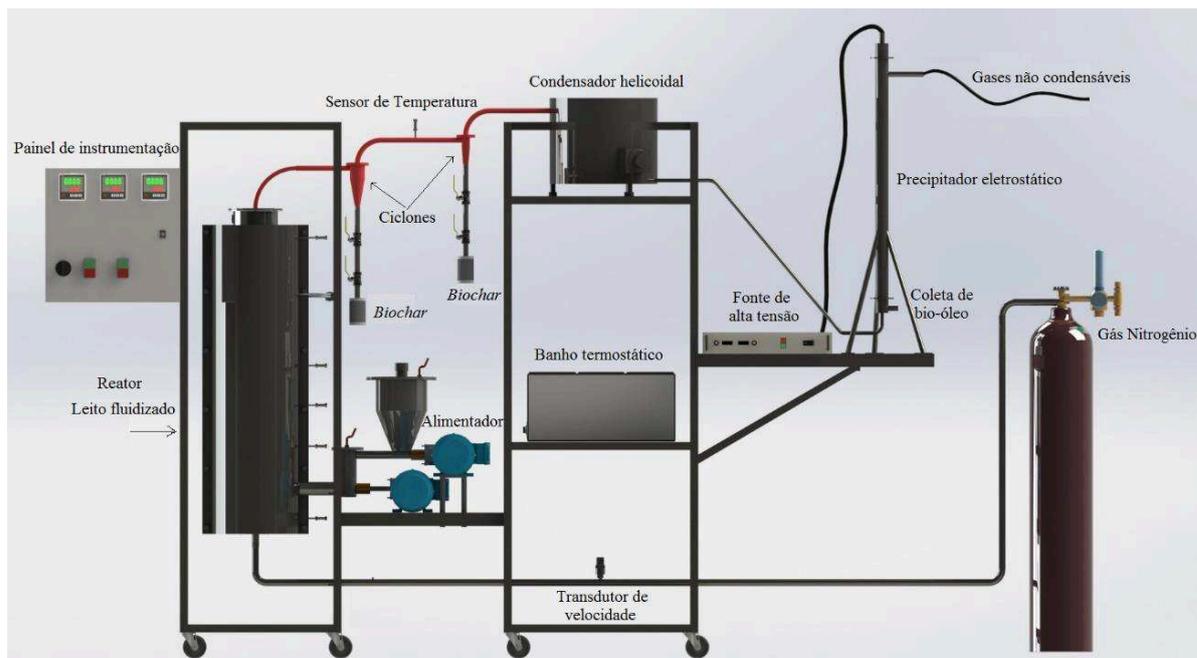


Figura 3.13 – Esquema da unidade de pirólise em leito fluidizado.

A velocidade do gás de fluidização ( $N_2$ ) na entrada do leito foi medida utilizando-se um transdutor de velocidade com sinal de saída de voltagem de 1 – 5 V. Manteve-se essa velocidade em aproximadamente 0,22 m/s. O sistema de alimentação é composto por dois alimentadores helicoidais em série. O primeiro estágio é formado por uma rosca sem fim de 40 cm de comprimento, com diâmetro interno de 1,8 cm, conectada ao silo de armazenamento da biomassa. A rosca sem fim foi acoplada a um motor de indução trifásico de ½ CV, 1700 rpm e 220 V, para o controle da taxa de alimentação. O segundo estágio, que recebe a biomassa oriunda do primeiro estágio, é formado por uma rosca sem fim com as mesmas características da anterior e tem como função promover a entrada de biomassa no interior do reator. A segunda rosca sem fim foi acoplada a um motor de indução trifásico de 1 CV, 3470 rpm e 220 V. O segundo estágio opera com rotações maiores, visando superar o gradiente de pressão existente no interior do reator causado pelo gás de fluidização (OLIVEIRA, 2015)

A biomassa foi armazenada em um silo de aço inoxidável com 30 cm de altura e 15 cm de diâmetro interno conectada ao primeiro estágio.

Para o aquecimento do reator foram utilizadas seis resistências elétricas tipo coleira, que contornam a parede externa do reator operando a uma temperatura de 550°C, com potência individual de 1900 W e 220 V. O painel de instrumentação é composto por três controladores de temperatura (Novus – N3000). Foram definidas três regiões de aquecimento, com o objetivo de minimizar o gradiente de temperatura ao longo do reator. Cada região foi mantida na mesma

temperatura de reação, sendo cada temperatura controlada de forma independente. Foi utilizado uma placa de aquisição de dados da *National Instruments*, modelo USB 6251 Series DAQ 16 *analog inputs*. Os sinais foram processados e analisados em um computador com o auxílio do *software LabVIEW* (OLIVEIRA, 2015).

O sistema de separação gás sólido, conectado à saída do reator, é composto por dois ciclones *Stairmand* de diferentes tamanhos em série. O primeiro, de maior dimensão característica ( $d_{C1} = 50$  mm), teve como finalidade a remoção dos sólidos maiores presentes nos vapores gerados pelo processo de pirólise. Estes sólidos maiores foram coletados no *underflow* do primeiro estágio e os vapores, juntamente com os sólidos mais finos não coletados que saem do *overflow* desse estágio, foram direcionados a um segundo ciclone. Esse segundo ciclone, com dimensão característica menor ( $d_{C2} = 25$  mm), tem como objetivo a remoção dos sólidos mais finos presentes nos vapores. Conectados ao *underflow* de cada ciclone, tem-se duas válvulas de esfera que permitem a retirada dos sólidos, sem alterar a pressão de operação do leito fluidizado, ligadas a um filtro coletor de char (OLIVEIRA, 2015).

O sistema de condensação é composto primeiramente por um condensador helicoidal formado por um tanque de aço inox com capacidade de 30 litros e uma serpentina com 9 espirais de 1/4" de diâmetro interno. O resfriamento do tanque foi realizado com a utilização de gelo (OLIVEIRA, 2015). Após o condensador helicoidal tem-se um precipitador eletrostático (ESP); que é responsável pela coleta da maior parte do óleo de pirólise produzido durante o experimento. Este sistema de pirólise dispõe de um precipitador alimentado por uma fonte de 50 KV (Modelo SL50-1200 da Spellman – High Voltage Electronics Corporation), no entanto, utilizou-se nos ensaios uma tensão de 20KV.

### 3.9.3 Procedimento experimental da unidade em leito fluidizado

Primeiramente o reator foi carregado com 1,2 kg de areia n.50 do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), quantidade considerada ideal para o projeto do reator, a qual foi aquecida para o início da pirólise da biomassa. Adotou-se uma temperatura de 550°C para os testes, temperatura esta usualmente utilizada na pirólise rápida. A velocidade de mínima fluidização adotada nos testes foi de 0,22 m/s. A biomassa retida na peneira de 40 mesh, passou por processo prévio de secagem, a uma temperatura de 105°C, por um período de 24 h. A biomassa foi alimentada ao reator a uma taxa de 0,3 kg.h<sup>-1</sup>. Ao final, calculou-se os rendimentos em (*char*, bio-óleo e gases não condensáveis).

### 3.9.3.1 Caracterização dos produtos da pirólise rápida em leito fluidizado

As análises dos produtos da pirólise rápida em leito fluidizado foram realizadas em triplicata, de acordo com o esquema global apresentado na Figura 3.14.

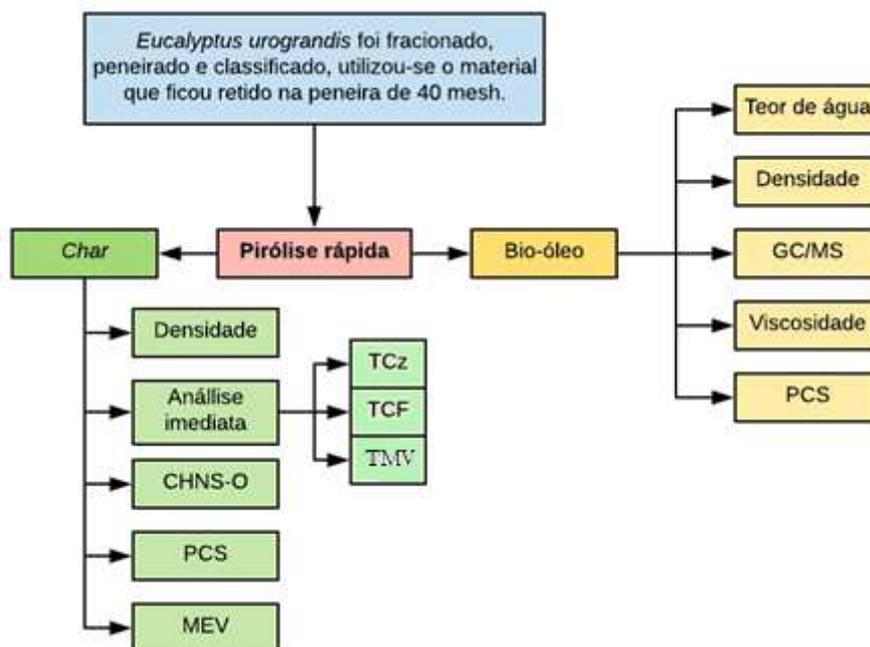


Figura 3.14 – Fluxograma das análises dos produtos da pirólise rápida.

#### 3.9.3.1.1 Bio-óleo

O bio-óleo obtido do processo de pirólise proveniente do condensador helicoidal e precipitador eletrostático foi quantificado e realizou-se a análise dos componentes presentes em sua constituição, sobretudo pela análise no GC/MS, e em seguida, avaliou-se o teor de água, poder calorífico superior, densidade e viscosidade. O método para estas análises foi semelhante ao das amostras de bio-óleo, como descrito anteriormente na seção 3.4

#### 3.9.3.1.2 Char

O *char* obtido no processo de pirólise rápida em leito fluidizado foi quantificado e caracterizado. Dentre as análises realizadas encontram-se: análise química imediata, poder calorífico superior e densidade aparente e real como descrito anteriormente na seção 3.6.

Para avaliar a morfologia da superfície do *char*, análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) foram obtidas através de microscópio digital EVO MA10 (Carl Zeiss) equipado com analisador de energia dispersiva que fornece a imagem de MEV e o espectro de EDS utilizando a mesma amostra. Desta forma, foi possível identificar a porcentagem elementar do *char* analisado.

### 3.10 Carbonização de outras biomassas

No intuito de averiguar a potencialidade de outras biomassas na produção de carvão vegetal, realizou-se a carbonização de endocarpo de babaçu e macaúba, seguindo as normas descritas anteriormente.

O endocarpo da macaúba e do babaçu (Figura 3.15) foram extraídos de palmeiras nativas do município de Patos de Minas-MG. Os frutos das palmáceas procedeu-se a quebra e retirada de todos os demais componentes, visando-se à utilização apenas do endocarpo. Na produção de carvão vegetal, utilizou-se 5 Kg de material seco em estufa. A temperatura final do processo de carbonização foi de 380°C e taxa de aquecimento de 0,75°C.min<sup>-1</sup>. Presume-se obter resultados satisfatórios com estes parâmetros, haja vista que são valores médios das carbonizações encontradas na literatura. Os rendimentos gravimétricos do carvão, bio-óleo e gases não condensáveis foram calculados em relação à massa seca da biomassa.

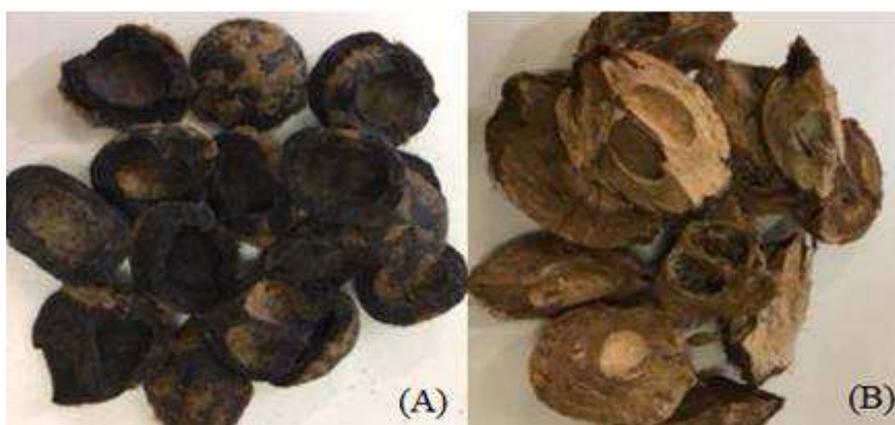


Figura 3.15 – Biomassas utilizadas na carbonização. (A) endocarpo de macaúba, (B) endocarpo de babaçu.

# Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos na caracterização da madeira de *Eucalyptus urograndis* e dos produtos da sua carbonização, da pirólise rápida em leito fluidizado, bem como para a pirólise analítica.

## 4.1 Caracterização física, química e energética da madeira

Os resultados da caracterização da madeira *Eucalyptus urograndis* utilizada para os ensaios de carbonização estão descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Densidade básica (DB), poder calorífico superior (PCS), densidade energética (DE), análise química elementar e imediata de *Eucalyptus urograndis*.

DB (kg/m <sup>3</sup> )	PCS (MJ/kg)	DE (MJ/m <sup>3</sup> )	Análise elementar (%)				Análise imediata (%)		
			H	C	O	N	TMV*	T <sub>Cz</sub> *	T <sub>CF</sub> *
518,50 (±8,45)	20,25 (±0,17)	10499,63 (±159,26)	5,90	46,13	47,83	0,14	83,24 (±2,15)	0,22 (±0,02)	16,54 (±1,72)

\*TMV = Teor de materiais voláteis; TCz = Teor de cinzas; TCF = Teor de carbono fixo.

No estudo de Trugilho et al. (2001), os autores destacaram a densidade básica da madeira como a propriedade que mais influenciou a qualidade do carvão vegetal.

A densidade básica da madeira está intimamente relacionada com a produção de energia, isto é, quanto maior a densidade, maior a parcela energética estocada por metro cúbico (KUMAR et al., 2011). Abordando a questão com uma maior amplitude, Wilkins e Horne (1991) atestaram que, no gênero *Eucalyptus*, a densidade pode variar com a localidade onde crescem, com a idade, com o vigor da espécie, com o tipo de manejo adotado, com a taxa de crescimento e, na mesma árvore pode haver variação no sentido base-topo e na distância medula-casca.

Protásio et al. (2014) e Carneiro et al. (2014), encontraram valores de densidade básica média para clones de *Eucalyptus* semelhante ao observado neste trabalho. Esse resultado é um indicativo do potencial de uso dessa espécie para a produção de carvão vegetal. Desta maneira, essa característica é extremamente importante na seleção de espécies para carbonização, visto que a densidade da madeira mais elevada provoca por consequência maiores densidades e resistência do carvão.

Jesus (2016) obteve valores médios de densidade 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>. 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 a 529 kg m<sup>-3</sup>. Os valores de densidade desse trabalho encontram-se dentro da variação verificada pelos autores anteriormente citados.

Em estudos com o híbrido de *Eucalyptus urograndis* foram observados valores de 17,58 a 20,1 MJ.kg<sup>-1</sup> de poder calorífico superior (Soares, 2011). Os valores médios observados no presente trabalho apresentam semelhança à faixa analisada por Contiero e Magossi (2016), com valor de 20,25 MJ.kg<sup>-1</sup>, embora se tenha reconhecido um valor razoavelmente superior nesta pesquisa, tornando o material apto para uso energético (MÜZEL et al., 2014).

A quantidade de calor desprendida da madeira é de suma importância para compreender a capacidade energética de uma determinada espécie. Alguns fatores afetam essa capacidade energética, como a composição química, principalmente, o teor de extrativos, teor de cinzas e o teor de lignina, sendo a lignina o constituinte mais energético da madeira em decorrência do alto nível de aromaticidade, tamanho, arranjo de sua estrutura e elevado teor de carbono, logo, espera-se que uma madeira com maior teor de lignina tenha, também, maior poder calorífico (SANTOS, 2010).

O poder calorífico é influenciado negativamente pela umidade, devido à perda de calor nos gases de combustão em forma de vapor de água, já que a umidade da madeira evapora e absorve energia em combustão, isto é, precisa de energia para evaporá-la. Por estar relacionado à liberação de energia da madeira, ao longo da queima, o poder calorífico é fundamental, na seleção de espécies com melhores características, para fins energéticos. A quantidade de calor desprendida da madeira é essencial no conhecimento da capacidade energética das espécies (LOUREIRO, 2016).

A densidade energética relaciona-se diretamente com a energia contida em um determinado volume de madeira. O valor observado encontra-se superior aos valores relatados por Lima et al. (2011), para árvores de seis anos de idade (9303,51 MJ.m<sup>-3</sup>) e Brito et al. (1983) para o *Eucalyptus grandis* (8708,96 MJ.m<sup>-3</sup>) e ao *Eucalyptus globulus* (9378,88 MJ.m<sup>-3</sup>).

A composição elementar é uma propriedade importante quando a biomassa é usada para a produção de energia e na análise do processo de combustão. A composição elementar das madeiras é constituída, em geral, de aproximadamente 50% de carbono, 6% de hidrogênio e 44% de oxigênio podendo estes números sofrer pequenas variações, dependendo da espécie, idade e tipo de solo (Oliveira, et al., 1982). Neste estudo a espécie estudada se encontra de acordo com dados obtidos por Soares et al. (2014).

Ampliando essa discussão, Loureiro (2016) afirma que as madeiras com maiores teores de carbono e hidrogênio possuem maior capacidade térmica em virtude da maior liberação de energia na reação de combustão. O carbono na queima direta é totalmente consumido, enquanto na produção de carvão vegetal, o carbono é convertido em carbono fixo e é o principal responsável pela energia estocada no carvão. O hidrogênio libera, durante a queima, mais energia do que o carbono e, apesar de estar na madeira em pequenas quantidades, apresenta grande importância na geração de energia.

Por outro lado, durante a produção de carvão vegetal, à medida que se degrada a madeira, ocorre uma concentração de carbono e um decréscimo nos teores de nitrogênio e hidrogênio. Ao contrário do carbono e do hidrogênio, o oxigênio contribui, negativamente, para o poder calorífico, sendo assim, compostos com maiores teores de oxigênio implicam menor energia armazenada (DEMIRBAS; DEMIRBAS, 2004 e PROTÁSIO et al., 2011).

A análise imediata da madeira fornece a percentagem de material volátil, carbono fixo e cinza. Em outras palavras ela fornece a percentagem do material que se queima no estado gasoso (material volátil) e no estado sólido (carbono fixo), bem como dá uma indicação do material residual (cinzas). A madeira apresentou teores de material volátil, carbono fixo e cinzas de 83,24 %, 16,54% e 0,22%, respectivamente.

Resultados semelhantes foram observados por Chaves et al. (2013) que, avaliando três clones de *Eucalyptus* aos sete anos, obtiveram valores de materiais voláteis entre 83 e 85%, carbono fixo entre 15,72 e 16,08%. Silva et al. (2015) obtiveram valores médios obtidos na madeira de carbono fixo, materiais voláteis e teores de cinzas, respectivamente, 15,78%, 84,18% e 0,24%. Pelo conhecimento do índice percentual de materiais voláteis pode-se estimar o grau de combustão de um combustível, ou seja, combustíveis com altos índices de carbono fixo (baixo índice de voláteis) queimarão mais lentamente.

Na Tabela 4.2 encontram-se os valores médios da composição química estrutural da madeira. Esse tipo de caracterização é essencial na avaliação do potencial energético da biomassa.

Tabela 4.2 – Composição química da madeira *Eucalyptus urograndis*.

Composição química da madeira			
Lignina (%)	Holocelulose (%)	Extrativos (%)	Cinzas
29,03 (±0,34)	68,32 (±0,71)	2,43 (±0,08)	0,22 (±0,02)

O valor obtido para lignina é considerado satisfatório, conforme apontaram estudos com o gênero *Eucalyptus*, nos quais se verificaram teores de lignina de 27,93 até 32,75% (Trugilho et al., 2001); 27,5 até 31,7% (Gomide et al., 2005). Ressalta-se que a lignina é um dos componentes mais importantes na conversão da madeira em carvão, madeiras com alto teor de lignina proporciona mais estabilidade térmica e, conseqüentemente, origina um carvão de qualidade.

A existência de holocelulose em grandes quantidades é indesejável quando se objetiva a produção de carvão vegetal, devido sua maior instabilidade térmica. Além disso, o teor de holocelulose e lignina são inversamente proporcionais entre si, ou seja, um aumento do teor de holocelulose tende a provocar redução do rendimento gravimétrico (Vital et al., 1986). O resultado obtido para holocelulose foi de 68,32%, comparativamente, esse teor enquadra-se dentro dos resultados obtidos por Medeiros et al. (2016) (66,12%); Simetti (2016) (67,02% a 72,55%), Santos (2008a) (67,69% a 74,84%), Loureiro (2016) (64,21%) e Silva (2014) (58,68% a 70,55 %).

O teor médio de cinzas foi de 0,22%, o baixo teor de cinzas encontrado na madeira é desejável, pois os minerais não participam das reações de carbonização da biomassa, além de reduzir o poder calorífico e a transferência de calor na madeira (BUSTAMANTE-GARCÍA et al., 2013). Resultados similares aos valores encontrados no trabalho também foram verificados por Brito e Barrichelo (1979) e Tsoumis (1991).

Comparativamente, os teores de extrativos encontrados por Simetti (2016) em cinco espécies diferentes de *Eucalyptus* variaram entre 1,20% a 3,69%; Loureiro (2016) avaliou híbridos de *Corymbia citriodora* com *C. torelliana* obtendo o valor médio de 8,79%; e Silva (2014), em estudo em espécies tropicais, encontrou teores de extrativos variando entre 3,55% a 7,68 %. Altos teores de lignina e extrativos, bem como baixo teor de cinzas, aliados ao crescimento rápido desta espécie são características desejadas no uso desta madeira como combustível, uma vez que esses parâmetros determinam uma grande disponibilidade desta biomassa e uma maior quantidade de energia liberada em reações de combustão.

#### 4.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A termogravimetria da biomassa propicia o registro constante da perda de massa de uma amostra submetida a um programa de temperatura, com variação de tempo ou temperatura, pois, como resultado do incremento de temperaturas crescentes ao material, há, normalmente, a redução da massa da amostra. Com fundamento nessa técnica, é possível explicar como é o

comportamento da madeira no decorrer da sua decomposição térmica, além de proporcionar esclarecimentos sobre em quais faixas de temperatura a decomposição é mais expressada (SANTOS et al., 2012). O material exposto a altas temperaturas decompõe seus componentes químicos sofrendo um processo de carbonização, sob atmosfera inerte, e/ou combustão, sob atmosfera oxidante.

Alguns estudos mostram que a carbonização da madeira é composta por quatro faixas de degradação: período da secagem, degradação da celulose, hemiceluloses e lignina. No entanto, cada componente se degrada de forma distinta em faixas de temperatura diferentes. O pico da perda de massa da celulose é logo após a degradação das hemiceluloses, pois a despolimerização da cadeia de celulose carece de maior energia, o que lhe confere maior estabilidade térmica, dificultando a quebra de seus monômeros. A lignina é o componente que apresenta a maior estabilidade térmica em virtude das ligações carbono-carbono entre as unidades monoméricas de fenilpropano e, conseqüentemente, concede estabilidade em sua matriz aromática, além de exibir elevada massa molecular (LOUREIRO, 2016).

A Figura 4.1 mostra a curva de perda de massa e a derivada de perda de massa em diferentes taxas de aquecimento para a espécie *Eucalyptus urograndis*. Pode-se notar o efeito da taxa de aquecimento na decomposição da biomassa. A taxa de aquecimento modifica as posições da curva TG e DTG, além disso, ocorreu um aumento na amplitude do pico DTG, indicando um aumento da taxa de degradação máxima. A degradação térmica teve início em torno de 250 °C, e a maior perda de massa ocorreu na faixa de 280 – 400 °C: 70%.

Poletto et al. (2012) relatam que, na segunda etapa de decomposição térmica (aproximadamente de 210°C a 320°C), ocorre, em sua maioria, a degradação das hemiceluloses e início da decomposição da celulose. As taxas máximas de perda de massa foram alcançadas em temperaturas entre 300°C e 350°C, em sua maioria, nessa faixa de temperatura, ocorre a degradação da celulose e de parte da lignina.

Comparando as diferentes taxas de aquecimento, nota-se que o material foi degradado em temperatura superior quando submetido a uma maior taxa de aquecimento. Menor quantidade de resíduo oriundo da análise foi obtido quando utilizou baixa taxa de aquecimento (5°C/min), já nas demais taxas de aquecimento essa massa foi superior. A temperatura de pico para a madeira de *Eucalyptus urograndis* encontrada foi de 364,49°C, valor este semelhante a Vidaurre et al. (2012) com o pico obtido por *Eucalyptus grandis*.

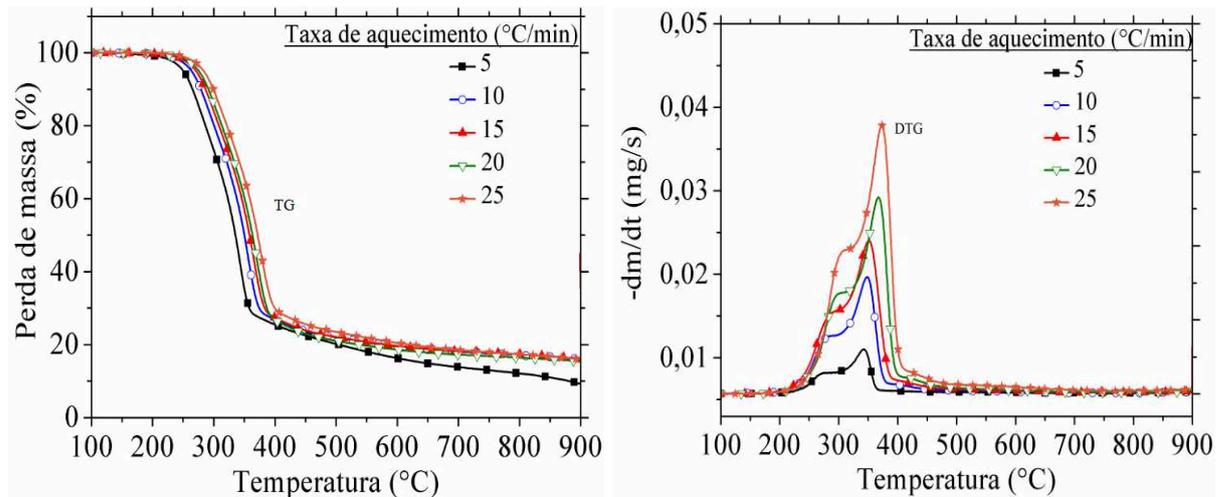


Figura 4.1 – Curvas TG (termogravimétrica) e DTG (termogravimétrica derivativa) para a madeira *Eucalyptus urograndis*.

### 4.3 Planejamento de experimentos

Na Tabela 4.3 é mostrada a matriz de planejamento completo  $3^2$  e as respostas obtidas para cada ensaio.

Tabela 4.3 – Matriz do planejamento experimental fatorial  $3^2$ , com fatores e níveis estudados e suas respectivas respostas.

Teste	Variáveis independentes		Variáveis dependentes ou respostas			Rendimento dos produtos	
	Temperatura Final (°C) ( $X_1$ )	Taxa de aquecimento (°C/min) ( $X_2$ )	RGC* (%)	TCF* (%)	(%) Finos	Bio-óleo (%)	GNC* (%)
1	380 (-1)	0,25 (-1)	35,53	76,58	11,49	42,64	21,83
2	480 (+1)	0,25 (-1)	33,95	85,04	12,21	37,00	29,95
3	380 (-1)	2,5 (+1)	32,21	76,03	11,38	40,44	27,35
4	480(+1)	2,5 (+1)	30,22	82,46	15,42	39,51	30,27
5	430 (0)	0,25 (-1)	34,00	78,06	14,87	38,88	27,13
6	430 (0)	2,5 (+1)	32,11	76,27	15,36	38,31	29,58
7	380 (-1)	1,375 (0)	32,81	77,02	12,96	40,44	26,75
8	480 (+1)	1,375 (0)	31,10	79,81	15,15	40,47	28,43
9	430 (0)	1,375 (0)	31,62	77,26	16,30	40,04	28,86
10	430 (0)	1,375 (0)	32,74	80,29	16,22	45,30	21,96
11	430 (0)	1,375 (0)	32,96	78,13	15,67	37,92	29,12

\*GNC = Gases não condensáveis; TCF = Teor de carbono fixo; RGC = Rendimento gravimétrico em carvão.

Como pode ser observado na Tabela 4.3, na produção de carvão vegetal o rendimento gravimétrico variou de 30,22 a 35,53%. O rendimento obtido pela condensação da fumaça foi satisfatório, uma vez que promove a redução do impacto ambiental proveniente da liberação de gases do processo. Dentre os ensaios realizados, a fração de bio-óleo variou de 37,00 a 45,30%. Por diferença obteve-se a porcentagem de gases não condensáveis (GNC). Não houve efeito significativo dos parâmetros (temperatura final e taxa de aquecimento) no rendimento dos produtos carvão vegetal, bio-óleo e GNC.

Dentre os ensaios realizados, deve-se evidenciar o Teste 2 nas condições 0,25°C/min e 480°C, que por sua vez, apresentou os melhores resultados avaliando simultaneamente as principais variáveis, rendimento gravimétrico (33,95%), teor de carbono fixo (85,04%) e percentual de finos (12,21%).

Os valores são similares aos obtidos por Assis et al. (2012) para rendimento em carvão vegetal, bio-óleo e gases não condensáveis de 31,59%, 39,52% e 28,89%, respectivamente. Neves et al. (2011), avaliando clones comerciais de *Eucalyptus* em diferentes locais de plantio encontraram rendimento médio em líquido pirolenhoso e em gases não condensáveis de aproximadamente 44% e 25%, respectivamente. Os mesmos autores encontraram rendimento gravimétrico médio em carvão vegetal de 32%, assemelhando a média observada nesse trabalho. Frederico (2009), utilizando *Eucalyptus grandis* e híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* aos 3 anos, encontrou rendimentos gravimétricos em carvão de 28,36% a 31,60%.

Através do planejamento 3<sup>k</sup> representado na Tabela 4.3, foram propostos três modelos para avaliação das condições ótimas de rendimento gravimétrico em carvão RGC (%), teor de carbono fixo T<sub>CF</sub> (%) e resistência do carvão ou (%) Finos .

O modelo obtido para o rendimento gravimétrico pode ser observado na Equação 4.1 e seus coeficientes com os respectivos desvios e significâncias, encontram-se na Tabela 4.4.

$$\text{RGC} = 32,244 - 0,878X_1 - 1,488X_2 + 0,758X_2^2 \quad (4.1)$$

Tabela 4.4 – Cálculos dos efeitos e seus respectivos índices estatísticos em relação à resposta rendimento gravimétrico do carvão vegetal.

	Coefficientes	Desvio padrão	p – nível
$\beta_0$ (Média)	32,244	0,253	0,00000
$\beta_1$ ( $X_1 - L$ )	-0,878	0,231	0,00673
$\beta_2$ ( $X_2 - L$ )	-1,488	0,231	0,00035
$\beta_{22}$ ( $X_2 - Q$ )	+0,758	0,343	0,06280

O modelo polinomial de segunda ordem foi obtido para estimar o rendimento gravimétrico do carvão vegetal como uma função dos parâmetros estatisticamente significativos ( $p < 0,10$ ). Este modelo está na forma codificada, onde ( $X_1$ ) e ( $X_2$ ) correspondem, respectivamente, a temperatura final da carbonização e taxa de aquecimento do processo. O valor do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) determinado foi de 0,8966.

De acordo com Oliveira et al. (2010) as maiores taxas de aquecimento e temperaturas elevadas acarretam em uma diminuição no rendimento em carvão.

Nota-se na Equação 4.1 que o aumento tanto da temperatura final ( $X_1$ ) quanto da taxa de aquecimento ( $X_2$ ) contribuem para a redução do RGC, sendo a taxa de aquecimento a variável que possui efeito mais significativo. Por fim, como o interesse é maximizar o rendimento gravimétrico em carvão, deve-se operar o sistema em baixas taxas de aquecimento e temperatura final como observado na Figura 4.2.

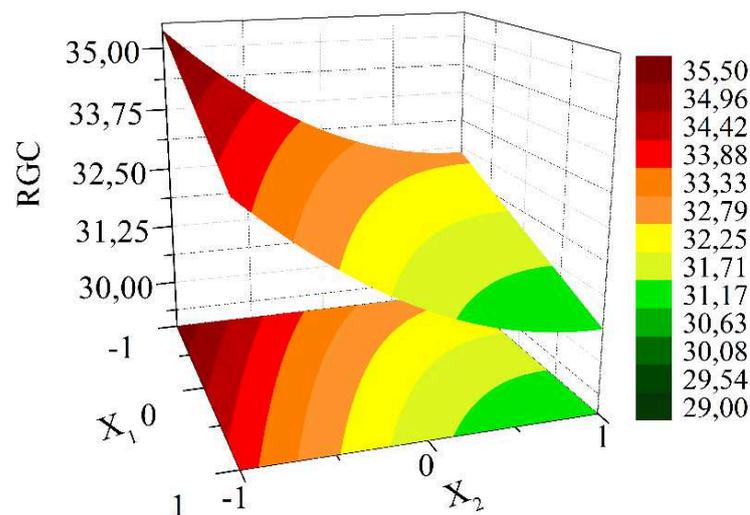


Figura 4.2 – Superfície de resposta relativo ao rendimento gravimétrico em carvão vegetal.

Foi possível identificar o comportamento descrito na Tabela 4.3, em que o Teste 1 com taxa de aquecimento de 0,25°C/min e temperatura final de 380°C proporcionou um rendimento gravimétrico em carvão vegetal de 35,53%. Em contrapartida, no Teste 4 (2,5°C/min e 480°C) obteve-se menor porcentagem de rendimento gravimétrico 30,22%.

A avaliação dos rendimentos no processo de carbonização é extremamente importante, altos valores de rendimento gravimétrico em carvão são sempre desejáveis, pois significa maior massa de carvão, ou seja, maior produtividade. Neves et al. (2011) encontraram rendimento gravimétrico de carvão em torno de 30,3 e 32,5%, o que é similar aos valores médios observados

neste estudo (32,58%  $\pm$ 1,42). Botrel et al. (2007) encontrou RGC médio entre 33,2 e 37,0% para clones híbridos de *Eucalyptus spp.*, com 6,5 anos. Trugilho et al. (2001), estudando clones de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna* aos 7 anos de idade encontraram valores médios de rendimento gravimétrico em carvão variando de 33,3% a 39,1%.

Foram também encontrados na literatura estudos com rendimento em carvão maior que 30% (ARANTES et al., 2013; SOARES et al., 2014). Esse fato pode ser justificado pela utilização de temperaturas finais inferiores (400 – 450°C). Dessa forma, em conformidade com o entendimento de Oliveira et al. (2010), o rendimento gravimétrico em carvão vegetal sofre influência da temperatura e do tempo de carbonização, sendo que maiores temperaturas implicam em menores rendimentos e maior teor de carbono fixo.

O modelo obtido para variável resistência do carvão vegetal, ou seja, porcentagem de geração de finos, pode ser observado na Equação 4.2 e seus coeficientes com os respectivos desvios e significâncias encontram-se na Tabela 4.5.

$$\% \text{ Finos} = 16,165 + 1,158X_1 - 2,262X_1^2 + 0,598X_2 - 1,202X_2^2 + 0,830X_1X_2 \quad (4.2)$$

Tabela 4.5 – Cálculos dos efeitos e seus respectivos índices estatísticos em relação à resposta resistência do carvão vegetal.

	Coeficientes	Desvio padrão	p – nível
$\beta_0$ (Média)	16,165	0,201	0,00000
$\beta_1$ ( $X_1 - L$ )	1,158	0,160	0,00079
$\beta_{11}$ ( $X_1 - Q$ )	-2,262	0,160	0,01345
$\beta_2$ ( $X_2 - L$ )	0,598	0,246	0,00026
$\beta_{22}$ ( $X_2 - Q$ )	-1,202	0,246	0,00455
$\beta_{12}$ ( $X_1 \cdot X_2 - L$ )	0,830	0,196	0,00821

O modelo polinomial de segunda ordem foi obtido para estimar a resistência do carvão vegetal como uma função dos parâmetros estatisticamente significativos ( $p < 0,10$ ). A resistência do carvão está associada com a porcentagem de geração de finos, ou seja, quanto menor a geração de finos mais resistente o carvão. Este modelo está na forma codificada, no qual ( $X_1$ ) e ( $X_2$ ) correspondem, respectivamente, temperatura final da carbonização e a taxa de aquecimento do processo. O valor do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) determinado foi de 0,9784.

A Figura 4.3 ilustra a superfície de resposta para a resposta % finos de carvão em função da temperatura final e taxa de aquecimento.

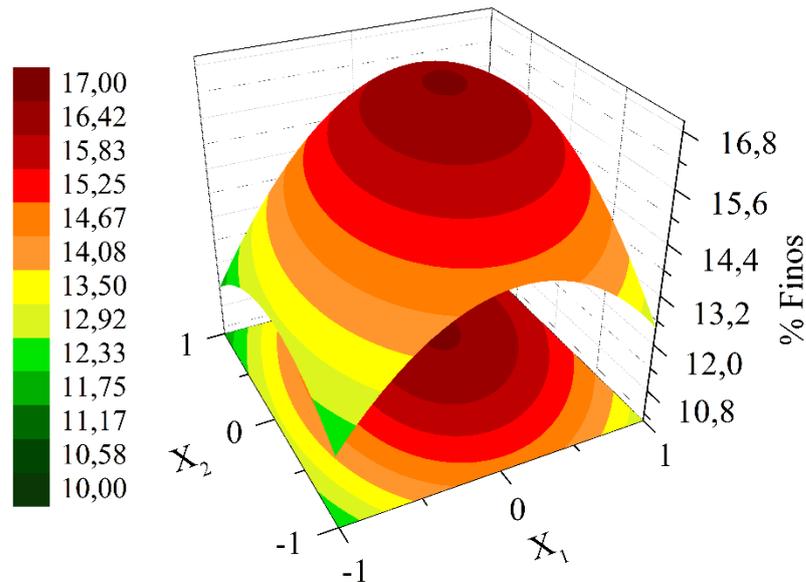


Figura 4.3 – Superfície de resposta relativo a % Finos de carvão vegetal.

Os valores positivos de  $X_1$  e  $X_2$  na equação 4.2 indicam que maiores temperaturas (até 480°C) e maiores taxas de aquecimento contribuem para o aumento da porcentagem de finos de carvão.

O interesse é minimizar a porcentagem de finos do carvão vegetal. Evidencia-se pelo gráfico da superfície de resposta (Figura 4.3) que os níveis inferiores para temperatura e taxa de aquecimento da faixa estudada e o nível inferior da temperatura e superior da taxa de aquecimento são as regiões onde a porcentagem de finos de carvão são menores. O Teste 1 e 3 do planejamento exemplificam a sentença anterior, em que as condições dos níveis inferiores (380°C e 0,25°C/min) e os níveis inferior e superior para as variáveis estudadas (380°C e 2,5°C/min) apresentaram menores resultados para finos de carvão do planejamento, 11,49% e 11,38% de finos, respectivamente.

Observa-se através da Tabela 4.3, que os experimentos do ponto central (Testes 9, 10 e 11) nas condições de 430°C e 1,375°C/min, foram os que apresentaram maiores percentuais de finos de carvão do planejamento entre 15,67 – 16,30%. Isso pode ser comprovado a partir da Figura 4.3, em que os maiores percentuais de finos encontram-se nos pontos centrais de temperatura e taxa de aquecimento.

Um problema associado à característica física do carvão vegetal é a sua friabilidade, isto é, sua propensão em se fragmentar em pequenos pedaços com seu manuseio. De acordo com a classificação do Centro tecnológico de Minas Gerais (CETEC), citado por Oliveira et al. (1982), o carvão vegetal é classificado como pouco friável (resistente), quando a porcentagem de finos gerados se encontra entre 10 – 15%. O presente trabalho obteve resultados dentro da faixa de

11,38 – 16,30% com erro de aproximadamente 1,3% em relação a faixa citada por Oliveira et al. (1982), para a classificação de carvão pouco friável.

Além disso, este trabalho apresentou valores inferiores aos consultados na literatura. Isso indica que o carvão obtido apresenta uma boa resistência mecânica, fazendo com que haja menor geração de finos e conseqüentemente baixa perda de material.

Coutinho e Ferraz (1988) atestam que maior índice de friabilidade ocorre para carvões originados de árvores de maior diâmetro e carbonizados a maior temperatura. Comprovando mais uma vez que, os resultados obtidos nesta tese resultaram em maior porcentagem de finos de carvão ou maior índice de friabilidade, quando trabalhou com temperaturas altas.

É inevitável a geração de finos, em contrapartida existem práticas que visam sua recuperação, também denominados de resíduos de carvão vegetal. Desta forma é essencial redirecionar o material para determinado uso e evitar o descarte no meio ambiente. A briquetagem é uma técnica promissora em que a matéria prima é compactada, e é possível a recuperação de finos, ou seja, o reuso dos finos na forma de combustível sólido, com características e propriedades físico-químicas conhecidas para serem aplicados, principalmente, na geração de energia térmica ou elétrica transformando-os em um produto com maior valor agregado (GOLDEMBERG, 2009).

O modelo obtido para variável teor de carbono fixo pode ser observado na Equação 4.3 e seus coeficientes com os respectivos desvios e significâncias, encontram-se na Tabela 4.6.

$$T_{CF} = 78,814 + 2,947X_1 \quad (4.3)$$

Tabela 4.6 – Cálculos dos efeitos e seus respectivos índices estatísticos em relação à resposta teor de carbono fixo.

	Coeficientes	Desvio padrão	p – nível
$\beta_0$ (Média)	78,814	0,5414	0,00000
$B_1$ ( $X_1 - L$ )	2,947	0,7330	0,00302

Foi obtido o modelo para estimar o teor de carbono fixo do carvão vegetal como uma função dos parâmetros estatisticamente significativos ( $p < 0,10$ ). Este modelo está na forma codificada, em que apenas  $X_1$ , correspondente a temperatura final de carbonização, possui efeito significativo. O valor do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) determinado foi de 0,6423.

Os parâmetros não significativos que puderam ser desprezados para o nível de significância adotado foram a variável taxa de aquecimento e as interações entre as variáveis

temperatura e taxa de aquecimento, em que a variável taxa de aquecimento não exerceu influência significativa com a temperatura para a resposta teor de carbono fixo.

A Figura 4.4 ilustra a superfície de resposta para a resposta teor de carbono fixo em função da temperatura final e taxa de aquecimento.

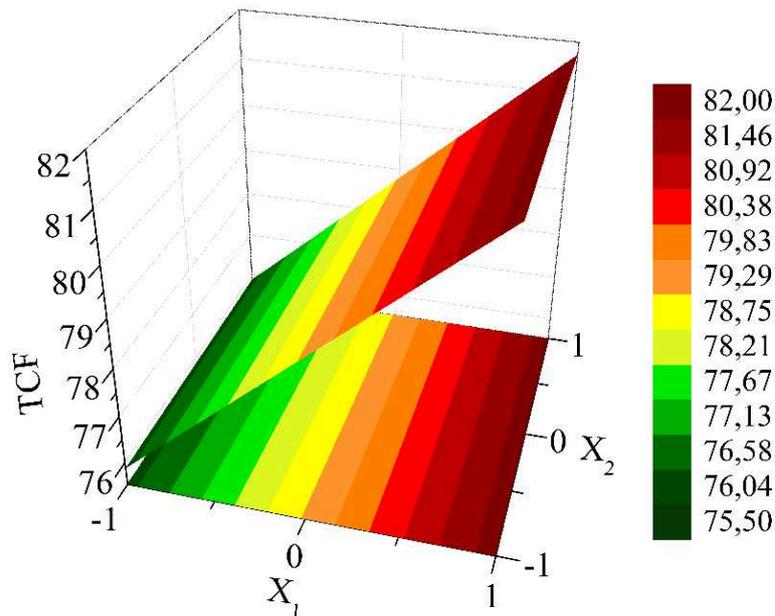


Figura 4.4 – Superfície de resposta relativo ao teor de carbono fixo do carvão vegetal.

Pela análise da superfície de resposta (Figura 4.4), conclui-se que para maximizarmos a resposta teor de carbono fixo, a faixa ideal para taxa de aquecimento ( $X_2$ ) encontra-se dentro de toda a faixa estudada e a temperatura ( $X_1$ ) deve ser alta (nível superior – 480°C), para garantir altos percentuais de carbono fixo.

Através dos Testes 2, 4 e 8 em que os foram realizados na temperatura de 480°C (nível superior), foram os que obtiveram maiores teores de carbono fixo de todo o planejamento, 85,04, 82,46 e 79,81%, respectivamente.

Pereira et al. 2012 obtiveram teores de carbono fixo entre 72,93% a 75,13%, resultados inferiores aos obtidos neste estudo. Santos (2008b) relatou que o conteúdo de carbono fixo do carvão vegetal deve ser entre 75 e 80%, pois níveis mais altos de carbono fixo contribuem para o aumento da produtividade de altos-fornos para o mesmo consumo de carvão. Portanto, dentre as variáveis respostas analisadas o controle da composição química, principalmente do carbono fixo, é importante, porque seu efeito reflete na utilização do forno por unidade de volume.

Os valores médios encontrados por Chaves et al. (2013) para o teor de carbono fixo ficaram entre 74,65 e 79,77%. Valores similares foram encontrados por Brito et al. (1983), que também trabalharam com carvão da madeira de espécies de eucalipto. Trugilho et al. (2005)

obtiveram teores de carbono fixo variando de 67,97 a 70,70%. Oliveira et al. (2010) encontraram, para carvões de *E. pellita* carbonizados durante sete horas e temperatura máxima de 500°C, teor de carbono fixo de 88,86%.

Para validar o modelo obtido através do ajuste dos dados (Equações 4.1, 4.2 e 4.3) dentro da região experimental estudada, foi conduzido um novo ensaio em uma condição diferente das apresentadas no planejamento. A Tabela 4.7 apresenta a relação entre o valor das variáveis independentes utilizadas neste ensaio e sua forma codificada, bem como o valor predito pelo modelo matemático e o observado de cada variável resposta, ou seja, rendimento gravimétrico, teor de carbono fixo e % Finos.

Tabela 4.7 – Validação do modelo matemático.

	Nível codificado	Valor Real	
Temperatura ( $X_1$ )	-0,40	410 °C	
Taxa de aquecimento ( $X_2$ )	-0,56	0,75°C/min	
Rendimento gravimétrico (Y)	Modelo 33,47%	Experimental 34,8%	Desvio 3,97%
Teor de carbono fixo (Y)	77,56%	76,41%	1,48%
% Finos (Y)	15,23%	14,61%	4,07%

O ensaio que visou a validação do modelo matemático permite afirmar que o ajuste dos dados representa bem o processo nas condições estudadas. O desvio entre o valor predito pelo modelo matemático e o obtido no experimento é pequeno e compatível com o erro experimental observado ao se analisar a reprodutibilidade das réplicas presentes no planejamento de experimentos (Tabela 4.3, ensaios 10 e 11).

#### 4.4 Caracterização dos produtos da carbonização

##### 4.4.1 Caracterização do Carvão vegetal

Para caracterização do carvão vegetal produzido realizaram-se análises físicas, densidade aparente e real, porosidade, poder calorífico superior (Tabela 4.8), bem como, análise química imediata e elementar, descritos na Tabela 4.9. Com o intuito ilustrativo, a Figura 4.5 exhibe o carvão vegetal obtido na carbonização do Teste 1 do planejamento experimental.



Figura 4.5 – Carvão vegetal da carbonização de *Eucalyptus urograndis*.

Tabela 4.8 – Características físicas dos carvões produzidos.

	Densidade aparente (kg/m <sup>3</sup> )	Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	Densidade real (kg/m <sup>3</sup> )	Porosidade (%)
Média	363	30,895	1316	73,40
Desvio	38	0,243	29	1,818

A porosidade é a medida de espaço vazio, ou seja, os “poros” em um material, é uma característica singular do carvão vegetal influenciando na densidade, higroscopicidade e reatividade (ASSIS, 2008). Quando se relaciona a densidade aparente com a real, tem-se a medida da porosidade do carvão. O valor médio obtido da porosidade do carvão vegetal foi de 73,40 %, o resultado é semelhante ao de Oliveira et al. (2010), em que diferentes marchas de carbonização foram utilizadas e obteve-se valores entre 74,04 – 77,91% para *Eucalyptus pellita* F. Muell.

A densidade real é a medida da densidade da substância que compreende o carvão vegetal, isto é, a densidade aparente, descontando-se o volume interno dos poros. Para fins siderúrgicos, um carvão vegetal de maior densidade é requerido, pois essa propriedade acarreta maior capacidade calorífica por unidade de volume. Os valores médios obtidos da densidade aparente e real foram 363 g/cm<sup>3</sup> e 1316 kg/m<sup>3</sup>, respectivamente. Na literatura são relatados valores de densidade relativa aparente variando entre 266 a 491 g/cm<sup>3</sup> para o carvão vegetal de vários clones e espécies de *Eucalyptus* (VELLA et al., 1989; TRUGILHO et al., 2001; 2005; BOTREL et al., 2007; FREDERICO, 2009; OLIVEIRA et al., 2010; Neves et al., 2011; SANTOS et al., 2011), corroborando ao observado nesse estudo e demonstrando o potencial do clone estudado.

Já em relação ao poder calorífico superior do carvão vegetal, o resultado médio encontrado foi de aproximadamente 30,89 (± 0,243) MJ.Kg<sup>-1</sup>. Pereira et al. (2012), ao

estudarem as propriedades da madeira e do carvão a partir de diferentes clones de *Eucalyptus spp*, encontraram valores entre 29,60 e 31,89 MJ.kg<sup>-1</sup>. Castro (2011) ao estudar clones de eucalipto aos 7 anos de idade encontrou valores médios para o poder calorífico superior do carvão entre 30,49 a 30,91 MJ.kg<sup>-1</sup>. Carvão vegetal com maior poder calorífico promove para o uso siderúrgico menor consumo de insumo redutor considerando uma mesma produtividade (SANTOS, 2010).

Tabela 4.9 – Análises química imediata e elementar do carvão vegetal.

	Análise elementar (%)				Análise química imediata (%)			
	H*	C*	O*	N*	T <sub>U</sub> *	TMV *	T <sub>Cz</sub> *	T <sub>CF</sub> *
Experimental	3,54	77,64	17,94	0,88	1,70 (±0,56)	20,25 (±1,95)	0,97 (±0,16)	78,75 (±3,85)
Antal e Mok (1990)	3,60	83,40	9,40	–	2,20	23,30	1,30	74,40
Pereira et al. (2012)	3,45	77,08	18,42	1,05	–	25,55	0,41	74,04

\* H = (%) de Hidrogênio; C = (%) Carbono; O = (%) Oxigênio; N = (%) Nitrogênio; T<sub>U</sub> = (%) Teor de umidade; TMV = (%) Teor de materiais voláteis; TCz = (%) Teor de cinzas; TCF = (%) Teor de Carbono fixo.

A Tabela 4.9 traz o resultado da análise da composição elementar dos carvões com valores para carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. Percebe-se que os valores médios encontrados, estão em conformidade com os autores supracitados. A composição elementar do carvão vegetal e suas propriedades dependem da temperatura final de carbonização pois, com o aumento da temperatura, o teor de carbono fixo aumenta significativamente e ocorre diminuição no rendimento e teor de hidrogênio e oxigênio.

No quesito umidade, é amplamente conhecido que o seu teor no carvão vegetal deve ser o mais reduzido possível para o uso siderúrgico (< 8%). A geração de finos tem relação positiva com a umidade do carvão vegetal. *Eucalyptus grandis* com diferentes teores de umidade foram carbonizadas nas mesmas condições, proporcionaram maior geração de finos em umidades mais elevadas (CETEC, 1982). Além disso, a umidade em um combustível diminui seu poder calorífico superior (DEMIRBAS, 2002).

Tratando-se de composição química, lida-se talvez com uma das características mais valorizadas a nível de qualidade de carvão vegetal. Segundo Santos (2008a), o carvão vegetal deve apresentar conteúdos de matéria volátil de 23 – 25% para o emprego na produção de aço, uma vez que, uma maior concentração de matéria volátil proporciona níveis mais baixos de carbono fixo, que reduzem a eficiência do carvão no alto-forno. No entanto, esta característica determina a estabilidade da chama e da velocidade de combustão. Os materiais voláteis

promovem o aumento da permeabilidade da carga do alto-forno e uma diminuição da reatividade do carvão vegetal. Já o teor de cinzas encontra-se dentro do limite, pois, deve ter valor inferior a 2%. Neste âmbito, além de reduzir o poder calorífico, sua alta concentração causa desgaste no alto-forno e afeta a qualidade do aço, resultando em trincas e fissuras nas ligas metálicas (VITAL et al., 2013).

Carvão vegetal com teores elevados de carbono fixo são preferíveis para uso siderúrgico, devido à estabilidade térmica e elevado poder energético. O teor de carbono fixo médio foi de 78,75%, acima dos resultados obtidos pelos autores supracitados (Tabela 4.9), valor considerado ideal para o setor siderúrgico que exige valores acima de 70% de carbono fixo.

#### 4.4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

Um resultado típico de MEV para o carvão produzido pode ser visto na Figura 4.6. Na análise de microscopia eletrônica de varredura analisa-se a superfície porosa que pode ter sido formada pela intensa eliminação de voláteis nas reações secundárias da estrutura da madeira. De uma forma geral apresentou relativa uniformidade na superfície apresentando estruturas bem definidas. O carvão vegetal mostra-se com muitos espaços vazios, ou seja, bem poroso, contribuindo assim para uma maior área de superfície e também uma tendência de aumento do poder de adsorção. Não foram encontradas diferenças significativas na morfologia física da superfície do carvão com a temperatura final de carbonização e a taxa de aquecimento. Assim, apenas imagens do Teste 1 foram apresentadas para ilustrar e mostrar a regularidade da estrutura porosa, homogeneidade e uniformidade da superfície do carvão produzido.

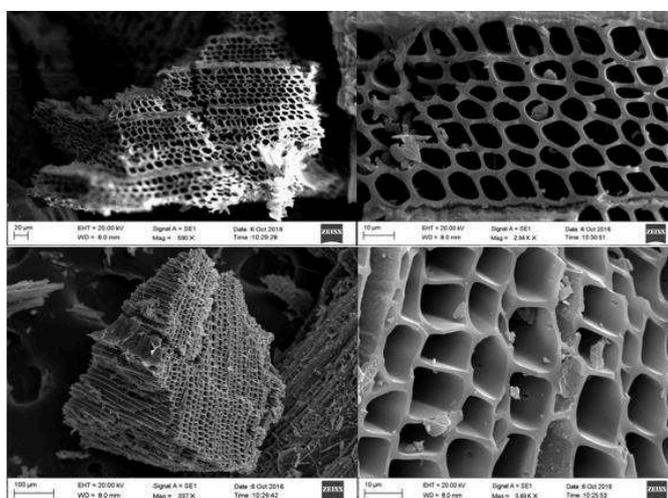


Figura 4.6 – Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura do carvão produzido (MEV).

#### 4.4.2 Caracterização do bio-óleo

A Figura 4.7 mostra o momento da coleta do bio-óleo no decorrer dos testes realizados.



Figura 4.7 – Coleta de bio-óleo proveniente da carbonização de *Eucalyptus urograndis*.

Na Tabela 4.10 é possível observar os resultados obtidos ao analisar a densidade, pH, poder calorífico, análise química elementar, teor de água e viscosidade do bio-óleo obtido a partir da carbonização *Eucalyptus urograndis*.

Tabela 4.10 – Caracterização do bio-óleo (fase orgânica) obtido no processo de carbonização.

Método analítico	Bio-óleo experimental	Outros autores	
		Oasmaa e Czernik (1999)	Bridgwater (2012)
Densidade (g/mL)	1,128 ± 0,007	1,2	1,2
pH (-)	2,312 ± 0,064	2,5	2,5
Viscosidade a 40°C (cP)	15,903 ± 2,751	40 – 100	40 – 100
Poder calorífico (MJ/Kg)	17,55 ± 1,508	16 – 19	17
Teor de água (%)	20,89 ± 5,630	15 – 30	25
Carbono (%)	56,74 ± 6,612	54 – 58	56
Hidrogênio (%)	6,48 ± 1,507	5,5 – 7,0	6
Oxigênio (%)	36,03 ± 3,304	35 – 40	38
Nitrogênio (%)	0,75 ± 0,425	0 – 0,2	0 – 0,1

Como observado na Tabela 4.10, o bio-óleo apresenta um conjunto de propriedades que o difere de outros combustíveis e merece algumas considerações. Observa-se que a densidade se encontra em conformidade, bem similar aos resultados dos autores citados. Geralmente encontra-se entre 1,1 – 1,3 kg/m<sup>3</sup>, dependendo da matéria prima e das condições de pirólise. A densidade do bio-óleo é maior que a da gasolina e do diesel devido à presença de um grande

número de macromoléculas, como celulose, hemiceluloses, compostos fenólicos oligoméricos e água (OASMAA e CZERNIK, 1999).

O valor médio do pH obtido no bio-óleo oriundo da carbonização da madeira *Eucalyptus urograndis* foi de  $(2,31 \pm 0,06)$ . O bio-óleo proveniente da carbonização tem geralmente caráter ácido devido conter em sua composição ácidos orgânicos, principalmente ácido acético, fórmico e butanoico, que normalmente resultam em pH baixo. Lu et al. (2009) complementam que de 7-12% da composição do bio-óleo são ácidos e o pH deste líquido varia de 2 a 4. Acidez torna o bio-óleo muito corrosivo, principalmente para alguns materiais como aço carbono e alumínio e extremamente severo a temperaturas elevadas, que impõe maior dificuldade em sua aplicação como combustível. Além disso, a forte acidez dos bio-óleos os torna extremamente instáveis (ZHANG et al, 2007).

Outra propriedade importante a ser considerada é a viscosidade. De acordo com Bridgwater (2012), a viscosidade do bio-óleo depende de características da biomassa e conteúdo de água no óleo, além de estar relacionado com a estabilidade do óleo, pois no processo de envelhecimento reações secundárias ocorrem continuamente de forma a aumentar a viscosidade do bio-óleo. O valor médio obtido experimentalmente foi de 15,903 cP a 40 °C. A viscosidade cinemática dada pela relação da viscosidade dinâmica pela densidade obtida no bio-óleo foi de 14,1 cSt.

O poder calorífico do bio-óleo foi de 17,55 MJ.kg<sup>-1</sup>, valor este consideravelmente inferior em comparação com os combustíveis fósseis (41 – 43 MJ.kg<sup>-1</sup>). Isso pode ser justificado pelo alto conteúdo de oxigênio e água presente no bio-óleo. A fim de proporcionar aplicabilidade do bio-óleo, tem-se que aumentar o valor do poder calorífico, para isso é necessário um processo de *upgrading* do bio-óleo.

Em relação ao teor de água, o bio-óleo apresenta um valor relativamente alto 15-30 (% em peso) dependendo da matéria-prima e das condições do processo. Sendo esta procedente da umidade normalmente presente na biomassa. A presença de água possui um efeito negativo sobre poder calorífico, reduz sua capacidade calorífica e o elevado teor de água pode causar a separação de fases. Contudo, tem um efeito positivo na redução da viscosidade do bio-óleo. Também o teor de água do bio-óleo aumenta a fluidez e a combustão (bombeamento e atomização) em motores (LU, et al., 2009; CZERNIK e BRIDGWATER, 2004; OASMAA e CZERNIK, 1999). Nos testes realizados determinou-se o teor de água nas amostras de bio-óleo, e por sua vez foi obtido uma média 20,89% da fase orgânica e de 79,10% da emulsão das fases (aquosa e orgânica).

Quanto a análise elementar do bio-óleo, a presença de oxigênio torna-se o principal problema para as diferenças entre os bio-óleos e os combustíveis de hidrocarbonetos. O valor obtido foi de 36,03%, semelhante aos autores na Tabela 4.10. O bio-óleo é constituído por mais de 300 compostos dependendo da biomassa utilizada e a severidade do processo (temperatura e taxa de aquecimento). O alto teor de oxigênio leva à menor densidade de energia do que o combustível convencional em 50% e a imiscibilidade com combustíveis de hidrocarbonetos também, além de acarretar maior acidez, instabilidade e corrosividade (ZHANG et al., 2007).

Os bio-óleos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC/MS) de forma a avaliar as características gerais destes produtos com foco nos compostos majoritários (área acima de 2%). Na Tabela 4.11 são mostrados a média e o desvio de todos os ensaios com seus respectivos componentes.

Tabela 4.11 – Compostos majoritários (área cromatográfica percentual relativa > 2%) identificados por GC/MS para os bio-óleos da carbonização de *Eucalyptus urograndis*.

Componentes	Média	Desvio padrão
Ácido acético	20,708	7,259
Fenol, 2,6-dimetoxi-	15,428	2,251
Furfural	8,360	0,896
1,2,3-Trimetoxibenzeno	8,221	1,353
Benzeno, 1,2,3-trimetoxi-5-metil-	5,388	2,036
Fenol, 2-metoxi-	4,308	0,646
Fenol, 2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-	3,021	1,128
2-Propanona, 1-hidroxi-	2,790	0,985
Fenol, 2-metoxi-4-metil-	2,740	0,503
Fenol, 2,6-dimetil-4-nitro-	2,603	0,589
1,2-Ciclopentanediona, 3-metil-	2,588	0,464
Ácido butanoico, 2-propenil ester	2,316	0,930

O bio-óleo de *Eucalyptus* mostrou-se uma mistura complexa constituída por uma grande variedade de compostos orgânicos. Os principais compostos presentes no bio-óleo, com elevadas porcentagens de picos cromatográficos incluem, na fase orgânica, compostos fenólicos (Fenol, 2,6-dimetoxi-, Fenol, 2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-, Fenol, 2-metoxi-, Fenol, 2-metoxi-4-metil-, Fenol, 2,6-dimetil-4-nitro-), aldeídos (furfural), cetonas (2-Propanona, 1-hidroxi-, 1,2-Ciclopentanediona, 3-metil-), ácidos orgânicos (Ácido butanoico, 2-propenil ester e Ácido acético), Alquil fenil eter (Benzeno, 1,2,3-trimetoxi-5-metil-, 1,2,3-Trimetoxibenzeno).

Os bio-óleos são uma mistura complexa, altamente oxigenada com uma grande quantidade de moléculas de grande porte, que envolvem quase todas as espécies orgânicas

oxigenadas, tais como ésteres, éteres, aldeídos, cetonas, fenóis, ácidos carboxílicos e álcoois (PENG e WU, 2000). Em conformidade com Wei et al. (2010), a maior parte dos compostos identificados foram fenóis e ácidos orgânicos, representando 28,10% e 23,02%, respectivamente. O primeiro proveniente da lignina e o segundo das hemiceluloses, confirmando a possibilidade de uso deste extrato como agente antioxidante dentre outras aplicações, sendo necessário seu melhoramento.

Segundo Kimura (2009), o bio-óleo proveniente de uma amostra de madeira de *Pterocarpus indicus* é composto principalmente por levoglucosan, furfural, fenóis (com grupo metil, metoxi e propenil), aldeídos (incluído benzaldeído com metil e/ou hidroxil) e vanilina.

#### 4.4.3 Caracterização do biogás

Para coleta dos gases da carbonização utilizou-se sacos de estocagem do tipo *bags Tedlar* (Figura 4.8) no momento em que mais havia liberação de fumaça. Logo em seguida realizou-se análise cromatográfica no intuito de averiguar qualitativamente e quantitativamente os constituintes do biogás. A Tabela 4.12 exibe os resultados da composição dos gases.



Figura 4.8 – Coleta do gás em bag proveniente do processo de carbonização.

Tabela 4.12 – Composição do gás produzido pela carbonização do híbrido *Eucalyptus urograndis*.

Componente	Quantidade (% volume)
Monóxido de carbono (CO)	29,65
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	48,76
Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	0,39
Metano (CH <sub>4</sub> )	6,07
Outros	15,13

Becidan et al. (2007) observaram comportamento similar de liberação dos mesmos gases e atribuem a maior participação de CO<sub>2</sub> e CO na composição dos gases não condensáveis da carbonização e sua tendência de decréscimo ou estabilização a temperaturas elevadas ao fato de serem os principais produtos da degradação da celulose e das hemiceluloses, componentes relevantes da biomassa que se decompõe quase totalmente em temperaturas inferiores a 400°C.

A baixa concentração de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> justifica-se pela temperatura final do processo não ultrapassar 480°C, pois incrementos na temperatura do processo proporciona a formação de H<sub>2</sub> pelo craqueamento do alcatrão e o CH<sub>4</sub> pela quebra de grupos metoxila (-O-CH<sub>3</sub>) e metileno (-CH<sub>2</sub>), além da promoção da ruptura dos anéis aromáticos da lignina (FU et al., 2009).

As emissões dos gases CH<sub>4</sub>, CO e H<sub>2</sub> no processo de carbonização da madeira promovem impacto negativo ao meio ambiente, uma vez que eles possuem potenciais de aquecimento global respectivos a 25, 1,9 e 5,8 vezes maiores que o dióxido de carbono, considerado como gás de efeito estufa referencial. Diante disso, deseja-se uma maximização na produção do gás CO<sub>2</sub>, já que ele pode ser reabsorvido pelas florestas, não interferindo na intensificação do efeito estufa (FORSTER; RAMASWAMY, 2007).

#### 4.5 Pirólise analítica

Neste procedimento foram avaliados os efeitos da temperatura (380, 430 e 480°C) no comportamento da micropirólise de *Eucalyptus urograndis* com o objetivo de avaliar os principais produtos obtidos. É notável que parâmetros do processo, tais como a temperatura, influenciam na formação de diferentes produtos.

A técnica Py-GC/MS não pode fornecer a análise quantitativa direta dos compostos, devido aos produtos pirolíticos serem muito complexos, e à falta dos padrões comercialmente disponíveis. No entanto, a área do pico cromatográfico de um composto é considerada linear com a sua quantidade, e a porcentagem da área do pico é linear com o seu conteúdo (LU et al., 2011). As porcentagens da área de pico dos compostos podem ser utilizadas como um indicador de alterações relativas na composição dos vapores de pirólise. Desta forma, o foco principal é a análise qualitativa com o objetivo de indicar a seletividade de alguns componentes.

Considerando os cromatogramas gerados (tréplicas), os compostos foram agrupados em fenóis, ésteres, cetonas, aldeídos, éteres, álcoois, ácidos e outros e calculados as suas médias e desvios padrões. O resultado referente à micropirólise da amostra de *Eucalyptus urograndis* à 380, 430 e 480°C apresenta-se na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Principais componentes identificados na micropirólise de *Eucalyptus urograndis*.

	% Área		
	380°C	430°C	480°C
Fenóis	15,74 ± 1,54	21,40 ± 0,46	22,75 ± 0,14
Ésteres	4,74 ± 1,64	2,77 ± 0,23	2,68 ± 0,16
Cetonas	6,09 ± 1,19	12,71 ± 0,13	19,08 ± 0,84
Aldeídos	27,91 ± 2,12	16,72 ± 0,22	19,02 ± 0,87
Éteres	-	1,37 ± 0,17	5,00 ± 0,27
Álcoois	3,03 ± 1,76	5,51 ± 0,21	5,76 ± 0,09
Ácidos	25,93 ± 5,15	31,78 ± 1,13	22,12 ± 0,11
Outros	16,56 ± 5,05	7,74 ± 0,02	3,59 ± 0,54

De acordo com a Tabela 4.13, com o incremento da temperatura houve um aumento na formação de fenóis (de 15,74% para 22,75%), cetonas (6,09% para 19,08%), éteres (0% para 5%), álcoois (3,03% para 5,76%) e uma redução de ésteres de (4,74% para 2,68%), aldeídos (27,91% para 19,02%) e outros compostos de (16,56% para 3,59%). Os ácidos não tiveram uma tendência, mas, foram os compostos majoritários encontrados no bio-óleo. Os fenóis são compostos oxigenados aromáticos que têm um efeito negativo sobre o bio-óleo para fins de combustíveis devido às reações de oxidação, tornando-o instável (CHAGAS et al., 2016). Os compostos fenólicos geralmente são separados do bio-óleo por destilação ou extração.

Os principais compostos detectados nos cromatogramas da pirólise analítica foram: ácido acético, furfural, oxazolidine, 2,2-dietil-3-metil-, Fenol, 2-metoxi-4-(1-propenil), 3,5-Dimethoxi-4-hidroxicinnamaldeido, fenol, 2,6-dimetoxi-4-(2-propenil).

No que se diz respeito às possíveis aplicações dos bio-óleos de *Eucalyptus urograndis* pode-se referir o emprego de compostos como o ácido acético, pois é um valioso produto químico industrial, cujo uso maior é como matéria-prima para fabricação do manômero acetato de vinila, precursor do ácido tereftálico empregado na fabricação do polietileno, o qual possui uma série de aplicações (fibras, garrafas, etc.), embora seja um composto indesejável na pirólise por promover o aumento da acidez do bio-óleo. A maior produção de ácido acético ocorre pela desacetilação das hemiceluloses e, em menor proporção, pela cisão dos anéis da celulose e posterior rearranjo. Além disso, o ácido acético pode decorrer do craqueamento das cadeias laterais da lignina (MOHAN et al., 2006).

O furfural é um produto químico valioso amplamente empregado como solvente ou reagente orgânico para a produção de resinas, medicamentos, aditivos alimentares, aditivos para combustíveis dentre outros produtos químicos. Atualmente, o furfural é produzido industrialmente a partir de resíduos agrícolas ricos em pentosano. Assim, o pentosano é primeiramente hidrolisado por meio de uma catálise ácida aquosa para pentose, que em seguida, desidratado, forma-se o furfural (LU et al., 2011).

O composto (oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-) trata-se de um dos principais compostos na formulação de fungicidas, assume-se que o mecanismo de ação deste grupo é a inibição da síntese de proteínas em fungos, interferindo com a síntese de RNA ribossômico (HUTSON e MIYAMOTO, 1998). Os fungicidas previnem o desenvolvimento de doenças com atuação protetora proporcionando mais resistência a diferentes culturas.

O fenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) ou simplesmente, eugenol, e fenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) ou methoxyeugenol são usados nas perfumarias, e na medicina, como anticéptico e anestésico local. São usados para a produção do isoeugenol, para a síntese da vanilina (PINHEIRO, et al., 2017).

Dos componentes extraíveis da madeira de carvalho os fenóis são destacados pelas propriedades intrínsecas relacionadas no aprimoramento sensorial de bebidas destiladas (MOSEDALE e PUECH, 1998). Entre os fenóis simples destacam-se os derivados da lignina (vanilina, siringaldeído, coniferaldeído, sinapaldeído e p-hidroxibenzaldeído) (CONNER et al., 1993). O 3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde, ou sinapaldeído, é caracterizado por exercerem um importante papel na estruturação do aroma de destilados.

As modificações catalíticas na pirólise são indicadas para a eliminação e substituição das funcionalidades contendo oxigênio, além de aumentar a relação hidrogênio-carbono dos produtos finais. A presença de catalisadores no processo de pirólise pode melhorar o rendimento e a qualidade dos produtos formados (SANTANA JÚNIOR, 2018).

#### **4.6 Pirólise rápida em leito fluidizado**

As análises de rendimento dos produtos gerados no reator de leito fluidizado de pirólise rápida foram realizadas. As quantidades de bio-óleo, *char* e gases não condensáveis foram quantificados. A quantidade de gases não condensáveis foi obtida pela diferença dos produtos. O rendimento em bio-óleo é contabilizado em relação ao que foi coletado no condensador helicoidal e no precipitador eletrostático.

O rendimento de *char* obtido é contabilizado pelo o que é coletado nos ciclones mais o formado no interior do reator, que não foi arrastado pelo gás de fluidização. O *char* residual, no interior do reator, foi calculado pela diferença entre a massa inicial de areia e a massa total no interior do reator (areia + *char*) após o teste de pirólise.

Os rendimentos médios dos produtos da pirólise foram: 25,2% de bio-óleo, 15,5% de *char* e 59,3% de gases não condensáveis. Os valores obtidos de bio-óleo são inferiores ao que a literatura relata, desta forma, sugere-se possíveis melhorias no processo de condensação para se obter resultados similares aos alcançados por Brigwater (2012) que afirma que reatores de leito fluidizado alcançam rendimentos entre 70% e 75% em bio-óleo. Heo et al. (2010) trabalharam com a conversão de serragem em reator de leito fluidizado, que atingiu rendimento máximo de 58,7% em bio-óleo. Zheng e Kong (2010) também processaram serragem em reator de leito fluidizado, no qual obtiveram rendimentos em bio-óleo entre 54% e 61%, de acordo com a temperatura de reação entre 420°C e 480°C.

## 4.7 Caracterização dos produtos da pirólise rápida

### 4.7.1 Bio-óleo

O bio-óleo obtido a partir da pirólise rápida de *Eucalyptus urograndis* coletado no precipitador eletrostático foi analisado e sua composição foi determinada por espectrometria gasosa acoplada à um detector de massas. A presença de diversos compostos é uma evidência da enorme complexidade e heterogeneidade do bio-óleo. Esta análise não deve ser considerada completa e definitiva, visto que eram esperados mais compostos do que os que foram detectados. No entanto, tal análise fornece um panorama interessante sobre componentes que podem predominar.

O bio-óleo mostrou-se uma mistura complexa constituída por uma grande variedade de compostos orgânicos (identificados mais de 40 compostos no bio-óleo). Os principais compostos presentes no bio-óleo, com elevadas porcentagens de picos cromatográficos incluem, compostos fenólicos (fenol, 3-metil; fenol, 2-metil e fenol, 2,5-dimetil-), cetonas (2-propanona, 1-hidroxi e 2-Ciclopenten-1-ona, 2-hidroxi-3-metil) e aldeídos (D-Allose e furfural), levoglucosan e 1,3-Di-O-acetil-alpha-beta,-d-ribopiranosose. A menor porcentagem de área detectada foi em relação a presença de ácidos, identificou-se somente o composto ácido benzoico, 2,6-dimetil.

De acordo com Lu et al. (2011), à medida que a temperatura de reação da pirólise é aumentada, o levoglucosan é craqueado de forma mais intensa. No entanto, este composto foi identificado no bio-óleo. Espera-se que numa operação com uma temperatura superior a 550°C o levoglucosan pode ser convertido em piranos e ácido acético.

Os compostos presentes no bio-óleo foram separados conforme seus grupos funcionais Tabela 4.14, havendo a presença de grande quantidade aldeídos e fenóis no bio-óleo de pirólise de *Eucalyptus urograndis*.

Tabela 4.14 – Porcentagem em área de acordo com os grupos funcionais dos compostos presentes no bio-óleo.

Grupos	(%) Área
Fenóis	15,65
Ésteres	7,43
Cetonas	8,47
Aldeídos	42,13
Álcoois	1,57
Ácidos	0,93
Éteres	1,61
Outros	22,21

Segundo Chang et al. (2013), a presença de compostos carbonílicos como cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos, provocam o aumento da instabilidade do bio-óleo por serem moléculas altamente reativas pela presença de heteroátomos. Estes mesmo autores investigaram um pré-tratamento para a serragem de eucalipto a fim de aumentar a estabilidade do bio-óleo obtido por pirólise rápida em leito fluidizado. Eles evidenciaram que a partir do tratamento hidrotérmico da biomassa houve um aumento do rendimento de bio-óleo, assim como nas concentrações de cetonas e aldeídos. Este fato ocorreu, provavelmente porque o pré-tratamento utiliza vapor saturado sob pressão, em temperaturas na faixa de 150°C a 260°C, condição na qual as hemiceluloses são praticamente solubilizadas por completo, a lignina sofre algumas quebras, enquanto a celulose permanece intacta. Assim, o tratamento hidrotérmico da biomassa anteriormente à pirólise causa o aumento da estabilidade do bio-óleo, devido à redução da formação de água, cetonas, aldeídos e outras moléculas altamente reativas.

Torri (2013) ao analisar o bio-óleo de serragem de *Eucalyptus sp.* por pirólise em leito fluidizado (altas taxas de aquecimento) encontraram predominância de cetonas com porcentagem de área cromatográfica relativa de 58%, sendo a 5-metil-2(5H)-furanona (29%) o composto majoritário.

Comparando as composições do bio-óleo proveniente da pirólise rápida em reator de leito fluidizado e o da carbonização de *Eucalyptus urograndis*, nota-se uma diferenciação entre os compostos identificados. A variedade da composição do bio-óleo é resultante de reações de despolimerização e fragmentação dos compostos principais da biomassa, celulose, hemiceluloses e lignina. Os compostos fenólicos, guaiacóis e siringóis são formados a partir da lignina. Já os açúcares e furanos são resultantes da degradação da celulose e hemicelulose. A decomposição de todos estes produtos é o que resulta na formação de ésteres, ácidos, álcoois, cetonas e aldeídos (JACOBSON et al., 2013).

Na carbonização a maior porcentagem de área cromatográfica identificada foram fenóis e ácidos orgânicos, representando 28,10% e 23,02%, respectivamente. Já na pirólise rápida as maiores porcentagens de área ocorreram para aldeídos e fenóis, evidenciando, 42,13% e 15,65%, respectivamente. Assim, destaca-se na constituição de ambos os bio-óleos compostos fenólicos.

Confrontando os resultados do bio-óleo oriundo da pirólise rápida com a análise realizada com os vapores gerados na micropirólise, percebe-se que existe uma similaridade dentre os compostos (aldeídos e fenóis), no entanto, existe uma diferença dentre os compostos ácidos e cetônicos, estes provenientes da pirólise rápida apresentam pouca porcentagem de área cromatográfica identificada.

As composições dos bio-óleos provenientes das pirólises realizadas possuem alguns grupos funcionais equivalentes em proporção em área, porém no geral não apresentaram uma tendência. Sabe-se que o bio-óleo é uma mistura complexa de diversos compostos e, desta forma, a identificação dos componentes depende do solvente utilizado e das condições de análise, assim como a coluna de cromatografia gasosa. As diferenças entre a composição dos vapores de micro pirólise e o bio-óleo podem ser concedidas, principalmente, às diferentes taxas de aquecimento que ocorrem na unidade de pirólise rápida e no micropirolisador. As condições de reações na pirólise rápida possuem fatores de difícil controle, tendo como consequência a ocorrência de reações secundárias no interior do reator e diferentes tempos de residência. Outra possível razão para as diferenças observadas pode ser designada na efetiva condensação dos vapores, que ocorre na planta de pirolise rápida.

Diante desse contexto, cabe a ressalva de que o bio-óleo possui grande potencial para substituir óleos de origem fóssil para geração de eletricidade em máquinas estacionárias, ou pode ser utilizado para produção de variados produtos na indústria química, como por exemplo, na fabricação de resinas, espumas poliuretanas, adesivos, borrachas, materiais isolantes, e ainda como substituto de fenol petroquímico na formulação de resinas fenol-formaldeído (GÓMEZ

et al., 2008, MEIER et al., 2013). Outra vantagem do bio-óleo é a facilidade no seu transporte e armazenagem (BRIDGWATER et al., 1999).

#### 4.7.1.1 Poder calorífico do bio-óleo

O bio-óleo apresentou um poder calorífico superior de 23,76 ( $\pm 0,148$ ) MJ.kg<sup>-1</sup>, valor este dentro do esperado para bio-óleos provenientes de biomassa de madeira, como demonstrado no trabalho de Undri et al. (2015) que encontraram um poder calorífico superior de 25 MJ.kg<sup>-1</sup> para a fase orgânica do bio-óleo, e Ribeiro (2016), que encontrou um poder calorífico de 22,63 MJ.kg<sup>-1</sup>.

Devido ao considerável valor obtido de poder calorífico do bio-óleo de eucalipto em reator em leito fluidizado pode-se cogitar a possibilidade de seu uso como combustível. No entanto, a predominância de compostos altamente oxigenados faz com que os bio-óleos tenham características bem distintas do petróleo e seus derivados, sendo necessários processos de melhoramento como o pré-tratamento da biomassa ou o uso de catalisadores. O uso de catalisadores como as zeólitas tem por objetivo reduzir o teor de oxigênio, tornando o bio-óleo mais estável e compatível com os combustíveis fósseis. Além disso, a pirólise catalítica apresenta algumas vantagens, como por exemplo, a obtenção de um produto predominante em um único processo, pode ser aplicada a uma gama de materiais lignocelulósicos, além de ser realizada em reatores de leito fluidizado (TORRI, 2013).

#### 4.7.1.2 Teor de água

O teor de água apresentado no bio-óleo da pirólise rápida de *Eucalyptus urograndis* foi de 5,25% ( $\pm 2,22$ ). Confrontando o resultado com o teor de água apresentado na carbonização (20,89%  $\pm 5,63$ ), percebe-se que a qualidade do bio-óleo da pirólise rápida é superior ao da carbonização. Quanto menor a quantidade de água no bio-óleo maior será seu poder calorífico e assim, maior será a possibilidade de aplicação como combustível. Um bio-óleo que possui características similares ao deste estudo, é o de Ribeiro, (2015) que obteve o valor de 9,1% de teor de água a partir do “bio-óleo pesado” por pirólise rápida da serragem de eucalipto. Martins et al. (2007) realizaram a caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise rápida de serragem de eucalipto e constataram um teor de água no bio-óleo de 15%.

#### 4.7.1.3 Densidade do bio-óleo

A densidade do bio-óleo se encontra ligeiramente superior aos valores encontrados em outros trabalhos de pesquisa sobre óleos pirolíticos de biomassa Brigwater (2012), Xiu e Shahbazi (2012) e Thamburaj (2000), em aproximadamente  $1,2508 (\pm 0,0012) \text{ g/cm}^3$ . Como ressaltado por Oasmaa et al. (1997), o teor de umidade influencia na densidade do bio-óleo, neste estudo, o bio-óleo da pirólise rápida possui baixo teor de água e por consequência, apresenta-se um maior valor de densidade.

#### 4.7.1.4 Viscosidade do bio-óleo

O valor obtido da viscosidade dinâmica do bio-óleo da pirólise rápida de *Eucalyptus urograndis* foi de 78080 cP à 40°C. Segundo Czernik e Bridgwater (2004) a viscosidade do bio-óleo pode ser tão alta quanto 1000 cP à 40°C, dependendo da biomassa utilizada e das condições do processo de pirólise. Transformando a viscosidade dinâmica em cinemática, ou seja, dividindo a viscosidade dinâmica pela densidade obteve-se um valor de 62,4 cSt. A norma ASTM D7544 especifica uma viscosidade cinemática máxima de 125 cSt à 40°C. Assim, o valor de viscosidade cinemática para o bio-óleo à 40°C se encontra dentro do esperado. A Figura 4.9 ilustra o bio-óleo da pirólise rápida.



Figura 4.9 – Bio-óleo da pirólise rápida de *Eucalyptus urograndis*.

#### 4.7.2 Caracterização do *char*

Para caracterização do *char* produzido realizaram-se análises físicas (densidade aparente e real, porosidade) bem como seu poder calorífico superior. Pode-se observar os resultados na Tabela 4.15. Já as análises químicas imediata e elementar estão na Tabela 4.16.

Tabela 4.15 – Características físicas do *char* produzido.

	Densidade Aparente (kg/m <sup>3</sup> )	Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	Densidade Real (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade (%)
Média	1556	17,53	1845	15,66
Desvio	265	0,543	15	1,57

Os valores médios obtidos da densidade aparente e real foram 1556 kg/m<sup>3</sup> e 1845 kg/m<sup>3</sup>, respectivamente. Desta forma, o valor médio obtido da porosidade do carvão vegetal foi de 15,66%. Observa-se que os valores superiores de densidade aparente e real foram encontrados devido à presença de areia junto ao *char*. Isso pode ser justificado pela velocidade de fluidização, que no decorrer dos testes carregou a areia para os coletores de *char*. Duas possíveis maneiras de evitar que esse problema ocorra, primeiramente, seria aumentar a granulometria da areia, pois a areia utilizada é bem fina e leve. E posteriormente, operar em baixa velocidade de fluidização.

Em relação ao poder calorífico superior do *char*, o resultado médio encontrado foi de aproximadamente 17,53 (±0,543) MJ.Kg<sup>-1</sup>. Segundo Raveendran e Ganesh (1996), o valor médio do poder calorífico do *char* da pirólise rápida foi de 24,1 MJ kg<sup>-1</sup>, no entanto, o resultado obtido foi inferior aos encontrados na literatura, por exemplo, Ferreira (2013) encontrou um poder calorífico de 32,8 MJ.kg<sup>-1</sup> para *char* de MDF. A presença de areia no *char* influencia negativamente seu poder calorífico, o baixo resultado encontrado foi proveniente da quantidade de areia presente na amostra.

Tabela 4.16 – Análises química imediata e elementar do *char*.

	Análise elementar (%)				Análise química imediata (%)			
	H*	C*	O*	N*	T <sub>U</sub> *	TMV *	T <sub>Cz</sub> *	T <sub>CF</sub> *
Experimental	–	70,65	20,85	4,2	3,56 (±0,12)	23,15 (±0,97)	25,61 (±0,56)	51,24 (±0,70)

\* H = (%) de Hidrogênio; C = (%) Carbono; O = (%) Oxigênio; N = (%) Nitrogênio; T<sub>U</sub> = (%) Teor de Umidade; TMV = (%) Teor de materiais voláteis; TCz = (%) Teor de cinzas; TCF = (%) Teor de Carbono fixo.

A análise elementar foi obtida por um microscópio eletrônico de varredura com um espectrômetro de energia dispersiva (MEV- EDS) acoplado que permite verificar a composição elementar (Tabela 4.16). Como esperado a composição é distribuída majoritariamente por carbono e oxigênio. Altos teores de carbono comprovam o uso do *char* como material combustível para fins energéticos.

Foram registrados traços de alguns minerais como magnésio, silício, potássio, fósforo típico de carvões oriundos de material vegetal. A presença de nitrogênio, potássio e fósforo também propiciam o uso das cinzas do *char* na agricultura, sendo nutrientes para solos e promovendo sua fertilização. Segundo Guedes et al. (2010), o *char* vem sendo muito estudado como condicionador de solos. Alguns elementos de baixa massa molecular como o hidrogênio não puderam ser identificados devido à limitação do equipamento (espectrômetro de energia dispersiva - EDS).

Os teores de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo da pirólise de *Eucalyptus urograndis* estão apresentados na Tabela 4.16. Quanto a umidade sabe-se que o seu teor no *char* deve ser o mais reduzido possível, uma vez que a umidade em um combustível diminui seu poder calorífico superior (DEMIRBAS, 2002).

Os valores de matéria volátil e carbono fixo foram de 23,15% e 51,24%, respectivamente. O alto valor apresentado de teor de cinzas (25,61%) contribuiu para o baixo valor de carbono fixo. Pode-se explicar tal fato, pela grande presença de areia que foi transportada e foi coletada junto ao *char*. Esse elevado teor de cinzas não é desejável para nenhuma aplicação. É desejável elevados teores de carbono fixo no *char* para diversas aplicações.

A Figura 4.10-A ilustra o *char* antes da análise imediata e a Figura 4.10-B exibe o cadinho com areia após a realização da análise imediata, que por sua vez, era previsto somente cinzas da degradação do *char*.



Figura 4.10 – (A) *Char* antes da análise imediata e (B) após a análise imediata.

#### 4.7.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

Um resultado representativo da análise de microscopia eletrônica de varredura para o *char* produzido pode ser visto na Figura 4.11. Na amostra avaliada observa-se a presença de uma morfologia heterogênea, partículas irregulares, não apresentando uniformidade na superfície, possuindo estruturas mal definidas, além de regiões de baixa porosidade (compacta) (Figura 4.11 – B) e outras de texturas fibrosas alongadas (Figura 4.11 C – D).

Na Figura 4.11 – A observa-se a presença de micro cristais na superfície do *char*, inferindo-se possivelmente a existência de compostos inorgânicos. Deduz-se que essas impurezas pode ser areia que havia junto com o *char* analisado. Assim, para certificação do que foi apontado, averiguou-se a composição elementar pela técnica do espectrômetro de energia dispersiva – EDS, e constatou-se a presença de sílica na amostra de 3,7%.

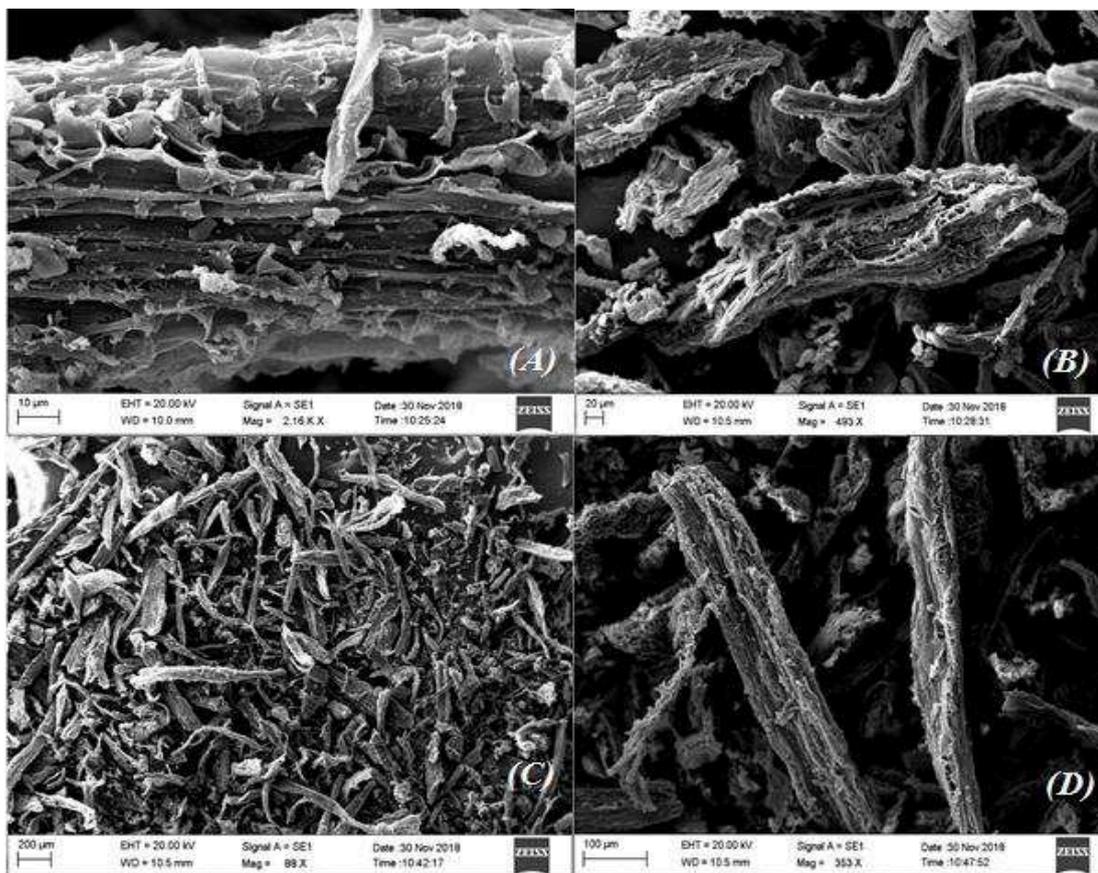


Figura 4.11 – Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura do *char* (MEV).

#### 4.8 Carbonização de outras biomassas

Os valores médios da densidade básica, poder calorífico superior, lignina e holocelulose são apresentados na Tabela 4.17. Destacam-se os altos teores de lignina e os valores elevados de densidade básica para os endocarpos das palmáceas. Essas características têm forte influência sobre a produção e qualidade do carvão vegetal.

Tabela 4.17 – Caracterização das biomassas.

	Babaçu	Macaúba
Lignina (%)	34,801	37,458
Holocelulose (%)	65,199	62,542
Poder calorífico superior (MJ/kg)	21,36	21,75
Densidade básica (g/cm <sup>3</sup> )	1,132	1,109

A lignina de folhosas apresenta maior quantidade da unidade precursora siringil do que guaiacil em proporção variável. Já a lignina de angiospermas monocotiledôneas, como o babaçu e a macaúba, é composta pelas unidades siringil, guaiacil e cumaril, sendo que a unidade siringil se apresenta em menores quantidades. Logo, pode-se esperar maior condensação da lignina dos endocarpos das palmáceas e, conseqüentemente, favorecer o rendimento em carvão vegetal (PROTÁSIO, 2014).

Observa-se que os endocarpos de macaúba e babaçu possuem alta densidade, porcentagem de lignina e poder calorífico superior, quando comparado com o eucalipto. De modo geral, quanto maior a densidade do material, maior será a densidade do carvão que é uma variável importante, uma vez que quanto maior a densidade, menor será o espaço ocupado pelo redutor dentro do alto forno, maximizando a produtividade (VILAS BOAS et al. 2010). Os valores elevados de densidade para o endocarpo da macaúba estão de acordo com os observados por Silva et al. (1986) ao avaliarem endocarpos de babaçu e de macaúba para a produção de carvão vegetal. O poder calorífico superior do endocarpo, provavelmente, foi maior devido a maior concentração de material rico em carbono, presente no mesmo, conforme citado por Tenório (1982), onde afirma que o endocarpo é um tecido lignificado. A presença de óleo no endocarpo pode, também, ter contribuído para o maior poder calorífico.

A partir dos resultados obtidos na Tabela 4.18 verificou-se que os endocarpos de palmáceas, provavelmente em função de sua composição química (maior teor de lignina)

apresentaram maiores rendimentos em carvão. Os rendimentos foram superiores em relação aos encontrados por (SILVA; BARRICHELLO; BRITO, 1986).

Tabela 4.18 – Rendimento gravimétrico (%) dos produtos da carbonização.

	Carvão	Bio-óleo	GNC
Babaçu	41,75	30,77	27,48
Macaúba	39,01	37,62	23,37

O processo de carbonização do eucalipto e do endocarpo de macaúba resultaram numa maior produção de bio-óleo em relação ao endocarpo de babaçu. A produção deste tipo de produto resulta num aproveitamento financeiro maior do processo da produção do carvão vegetal, pois o bio-óleo pode ser aplicado em indústrias alimentícias, farmacêutica, indústria química. A maior parte dos compostos presentes no bio-óleo são fenóis e ácidos orgânicos. O primeiro proveniente da lignina e o segundo das hemiceluloses. Confirmando a possibilidade de uso deste extrato como agente antioxidante, dentre outras aplicações sendo necessário seu melhoramento. Importante ressaltar os rendimentos obtidos pelo endocarpo da macaúba, onde 76% da massa inicial são convertidos em carvão e bio-óleo.

Na Tabela 4.19 estão os resultados da análise química imediata, densidade relativa, porosidade e poder calorífico de cada tipo de carvão produzido.

Tabela 4.19 – Propriedade físicas e químicas do carvão produzido de cada biomassa.

	Densidade relativa (g/cm <sup>3</sup> )			Análise imediata (%)			PCS (MJ/kg)
	Aparente	Verdadeira	Porosidade (%)	TMV	TCz	TCF	
Babaçu	1,040	1,383	24,801	23,21	6,05	70,74	31,03
Macaúba	0,862	1,409	38,839	21,84	2,13	75,73	32,59

Como era de se esperar a densidade aparente dos carvões produzidos apresentaram correlação positiva com as densidades das matérias-primas. A natureza do material que caracteriza os endocarpos das palmáceas é indicativa de sua baixa permeabilidade, pela presença dos poros muito pequenos e fechados, dificultando a difusão dos gases.

A baixa porosidade para os endocarpos de babaçu e macaúba indica menor quantidade de espaços vazios no interior do material, portanto maior densidade aparente. Isso está em

concordância com os resultados encontrados por SILVA; BARRICHELLO e BRITO (1986), quando carbonizaram coco de babaçu e de macaúba a 500°C em laboratório: densidade aparente, densidade verdadeira e porosidade, respectivamente, de 0,901 g/cm<sup>3</sup>, 1,5 g/cm<sup>3</sup> e 39,96% para o babaçu, e de 0,887 g/cm<sup>3</sup>, 1,37 g/cm<sup>3</sup> e 35,36% para a macaúba.

Observa-se que o endocarpo de macaúba e o eucalipto apresentaram maior teor de carbono fixo. Segundo Santos (2008) a faixa desejada de carbono fixo no carvão para uso siderúrgico está compreendida entre 75 e 80%, no entanto, maiores teores de carbono fixo contribuem para o aumento na produtividade dos altos-fornos para o mesmo consumo de redutor.

Ainda segundo o mesmo autor, o carvão vegetal deve apresentar conteúdos de matéria volátil de 20 – 25% para o emprego na produção de aço, uma vez que uma maior concentração de matéria volátil proporciona níveis mais baixos de carbono fixo que reduzem a eficiência do carvão no alto-forno. No entanto, esta característica determina a estabilidade da chama e da taxa de combustão. Os materiais voláteis promovem o aumento da permeabilidade da carga do alto-forno e uma diminuição da reatividade do carvão vegetal. Já para o teor de cinzas, somente o eucalipto encontra-se dentro do limite, seguido pelo endocarpo de macaúba, pois, o valor deve ser inferior a 1%. O endocarpo de babaçu possui alto percentual de cinzas (6,05%), valor semelhante ao alcançado por SILVA; BARRICHELLO e BRITO, (1986). As cinzas, além de reduzirem o poder calorífico, em alta concentração causam desgaste no alto-forno e afetam a qualidade do aço, resultando em trincas e fissuras nas ligas metálicas (VITAL; CARNEIRO; PEREIRA, 2013).

O poder calorífico de ambos os endocarpos é superior ao do eucalipto. Verifica-se que o carvão de macaúba apresentou, notadamente, o maior poder calorífico superior. Provavelmente, o valor mais elevado deve-se à maior concentração de carbono fixo e teores de lignina mais elevado.

Os resultados mostram que dentre os materiais analisados o que apresentou um carvão vegetal de melhor qualidade nas características analisadas foi o carvão originário das palmáceas. No que se refere ao aspecto físico, os carvões obtidos do endocarpo de macaúba e babaçu mostraram-se bastante rígidos, densos e baixa porosidade o que denotam uma menor friabilidade, ou seja, pouca geração de finos. Em contrapartida, o carvão de Eucalipto apresentou-se menos enrijecido e bem poroso.

Do ponto de vista químico o endocarpo de macaúba e babaçu apresentaram características superiores ao eucalipto quanto à perspectiva energética e porcentual de lignina. Por consequência, seus rendimentos gravimétricos em carvão vegetal também foram

superiores. Destaca-se ainda os elevados valores do poder calorífico, carbono fixo e bio-óleo condensado, bem como, o baixo percentual de cinzas para o endocarpo de macaúba. Positivamente, o *Eucalyptus urograndis*, indicou potencial em porcentagem de carbono fixo e rendimento em bio-óleo coletado.

De todo o exposto pode-se finalmente considerar que o carvão de endocarpo das palmáceas é superior ao carvão de madeira de eucalipto para usos, tais como: operações metalúrgicas e siderúrgicas e uso doméstico.

A caracterização do bio-óleo do endocarpo de babaçu e macaúba apresenta-se na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 – Caracterização do bio-óleo do processo de carbonização do endocarpo de babaçu e macaúba.

Método analítico	<i>Bio-óleo Babaçu</i>	<i>Bio-óleo Macaúba</i>
Densidade (g/mL)	1,088 ± 0,009	1,032 ± 0,005
pH (-)	2,900 ± 0,064	3,000 ± 0,064
Viscosidade a 40°C (cP)	22,803 ± 2,751	26,151 ± 3,250
Poder calorífico (MJ/Kg)	13,742 ± 1,508	17,965 ± 1,890
Teor de água (%)	33,379 ± 6,740	21,379 ± 6,550

Como observado na Tabela 4.20, o bio-óleo das biomassas foram caracterizados e possuem várias propriedades, que o difere de outros combustíveis e merece algumas considerações. Nota-se que as densidades se encontram entre 1,0 – 1,1 g/mL. O valor médio do pH obtido no bio-óleo oriundo da carbonização dos endocarpos de macaúba e babaçu foi de (2,95 ± 0,05). O bio-óleo proveniente da carbonização tem geralmente caráter ácido devido conter em sua composição ácidos orgânicos, que normalmente resultam em pH baixo. Outra propriedade importante a ser considerada é a viscosidade. De acordo com Bridgwater (2012), a viscosidade do bio-óleo depende de características da biomassa e conteúdo de água no óleo, além de estar relacionado com a estabilidade do óleo, pois no processo de envelhecimento, reações secundárias ocorrem continuamente de forma a aumentar a viscosidade do bio-óleo. O valor médio obtido experimentalmente foi de 22,803 cP (20,96 cSt) e 26,151 cP (25,34 cSt) a 40 °C para o endocarpo de babaçu e macaúba, respectivamente.

Em relação ao teor de água, o bio-óleo apresenta um valor relativamente alto 15-30 (% em peso) dependendo da matéria-prima e das condições do processo. Sendo esta procedente da umidade normalmente presente na biomassa. A presença de água possui um efeito negativo sobre poder calorífico, reduz sua capacidade calorífica e o elevado teor de água pode causar a

separação de fases. O poder calorífico do bio-óleo de babaçu foi inferior ao de macaúba, justifica-se pela maior presença de água em sua composição. Nos testes realizados determinou-se o teor de água nas amostras de bio-óleo, onde por sua vez, foi obtido uma média 33,379 % para o endocarpo de babaçu e 21,379 % para o endocarpo de macaúba.

Os bio-óleos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC/MS) de forma a avaliar as características gerais destes produtos com foco nos compostos majoritários. Assim, nota-se que o bio-óleo para o endocarpo de babaçu mostrou-se uma mistura complexa constituída por uma grande variedade de compostos orgânicos. Diferenciando-os por seus grupos funcionais, com maior área percentual relativa apresenta-se os compostos fenólicos (39%), seguido de ácidos (22,32%), ésteres (10,79%), cetonas (9,71%) e aldeídos (2,01%).

O bio-óleo obtido na pirólise do endocarpo de macaúba é uma mistura complexa de diferentes funções orgânicas. Obteve-se uma predominância de compostos aromáticos como fenol, siringol e outros (45%), devido ao maior teor de lignina nos endocarpos de macaúba. É inegável a grande presença de compostos oxigenados, que não são muito adequados para uso como combustível. Destacam-se também os ácidos (14,4%), cetonas (8,5%) e álcoois (7,3%), além dos ésteres (12,8%).

Os endocarpos de palmáceas apresentaram em média maiores rendimentos em carvão e menores rendimentos em gás não-condensável, quando comparados com a madeira de eucalipto. O rendimento em líquido condensado, por sua vez, apresentou os maiores valores para a madeira de eucalipto, seguindo-se o endocarpo de macaúba, e finalmente, o endocarpo de babaçu. No entanto, a qualidade do bio-óleo de eucalipto foi superior no quesito teor de água, poder calorífico comparados com os endocarpos de palmáceas.

Por fim, o carvão do endocarpo de macaúba e babaçu possuem características adequadas para sua utilização como fonte de energia e como redutor na produção de ferro-gusa. O eucalipto, obviamente, é ainda a maior fonte para produção de carvão vegetal, no entanto, outras biomassas como as palmáceas estão ganhando mercado devido suas excelentes propriedades podendo ser uma boa alternativa para o futuro.

## Conclusões e Sugestões

Com base nos experimentos realizados em diferentes pirólises, sendo elas: lenta ou carbonização, rápida em leito fluidizado e analítica da espécie *Eucalyptus urograndis*, foi possível quantificar e caracterizar todos os produtos.

Para os experimentos realizados em:

1 – Pirólise lenta ou carbonização pode-se concluir que:

- ❖ A partir do planejamento fatorial ( $3^k$ ), numa análise conjunta de (RGC, TCF e % finos), as variáveis temperatura final e taxa de aquecimento indicaram melhores resultados para temperatura igual 480°C e taxa de aquecimento de 0,25°C/min.
- ❖ Para maximizar as respostas RGC e TCF, a temperatura que satisfaz tanto do ponto de vista quantitativo (rendimento gravimétrico), quanto do ponto de vista qualitativo (teor de carbono fixo) é o ponto central (430°C) do planejamento fatorial. Tratando-se da taxa de aquecimento, a faixa de 0,25 a 0,75°C/min gerará maior rendimento em carvão.
- ❖ Para minimizar a resposta porcentagem de carvão, a temperatura ideal é o valor da variável do nível inferior (380°C) estudada no planejamento. Essa temperatura combinada com a taxa de aquecimento do nível inferior (0,25°C/min) e nível superior (2,5°C/min) obteve-se menor geração de finos. Valores do ponto central do planejamento geraram altos valores de porcentagem de finos.
- ❖ O modelo que melhor propiciou a maximização das respostas rendimento gravimétrico em carvão e teor de carbono fixo e minimizou a porcentagem de finos de carvão indicou valores de RGC 33,47%,  $T_{CF}$  de 77,56% e % Finos de 15,23%, utilizando a temperatura de 410°C e taxa de aquecimento de 0,75°C/min.
- ❖ O experimento de validação realizado na temperatura de 410°C e taxa de aquecimento de 0,75°C/min resultou em um rendimento gravimétrico em carvão de 34,80%, e teor de carbono fixo de 76,41% e porcentagem de finos de carvão de 14,61%, com erro de 3,97, 1,48 e 4,07%, respectivamente.

- ❖ A coleta do bio-óleo ou fumaça condensada favorece o meio ambiente, pois de acordo com a análise dos resultados do experimento fatorial realizado na faixa de temperatura de 380 a 480°C e taxa de aquecimento de 0,25 a 2,5°C/min a porcentagem de bio-óleo coletado está na faixa de 37 – 45,30% evitando que essa porcentagem de fumaça seja emitida na atmosfera.
- ❖ Os principais grupos funcionais identificados na análise do bio-óleo coletado foram fenóis e ácidos orgânicos, representando 28,10% e 23,02%, respectivamente.

## 2 – Pirólise analítica pode-se concluir que:

- ❖ Os vapores gerados na micropirólise da madeira *Eucalyptus urograndis* foram estudados empregando a técnica de pirólise analítica, em diferentes temperaturas de reação (380°C, 430°C e 480°C). Os vapores pirolíticos apresentaram conteúdo mais expressivos de ácidos, aldeídos e fenóis. Com o incremento da temperatura houve um aumento na formação de fenóis (de 15,74% para 22,75%), cetonas (6,09% para 19,08%), éteres (0% para 5%), álcoois (3,03% para 5,76%) e uma redução de ésteres de (4,74% para 2,68%), aldeídos (27,91% para 19,02%) e outros compostos de (16,56% para 3,59%). Os ácidos não tiveram uma tendência, no entanto, foram os compostos majoritários encontrados no bio-óleo, em média de (26,61%).
- ❖ Observaram-se diferenças entre os grupos funcionais analisados, cetonas e ácidos, no bio-óleo produzido na unidade com reator de leito fluidizado e nos vapores gerados na micropirólise de *Eucalyptus urograndis*. Tais diferenças podem ser atribuídas às diferentes taxas de aquecimento que ocorrem na unidade de pirólise rápida e no micropirólizador, à solubilidade dos compostos no solvente (metanol) utilizado nas análises de cromatografia gasosa, ocorrência de reações secundárias no interior do reator de leito fluidizado e a efetiva condensação dos vapores, que ocorre na planta de pirólise rápida.

## 3 – Pirólise rápida em leito fluidizado pode-se concluir que:

- ❖ O reator de pirólise se mostrou capaz de obter os produtos desejados, no entanto ainda são necessários ajustes no sistema de condensação e velocidade de fluidização para um melhor controle sobre a operação do processo, e conseqüentemente, obtenção de maior rendimento dos produtos. Os rendimentos médios dos produtos da pirólise rápida foram: 25,2% de bio-óleo, 15,5% de *char* e 59,3% de gases não condensáveis.
- ❖ O bio-óleo mostrou-se uma mistura complexa constituída por uma grande variedade de compostos orgânicos. Os principais grupos funcionais presentes no bio-óleo são fenólicos, cetonas e aldeídos. O grupo funcional em menor porcentagem detectada foi ácidos.
- ❖ O poder calorífico superior, a viscosidade cinemática e teor de água do bio-óleo da pirólise rápida foram superiores ao bio-óleo obtido da pirólise lenta ou carbonização.

#### 4 – Endocarpos de babaçu e macaúba pode-se concluir que:

- ❖ A termo-conversão do endocarpo de palmáceas (babaçu e macaúba) apresentou-se promissora, confirmando-se que o carvão do endocarpo de macaúba e babaçu possuem características adequadas para sua utilização como fonte de energia. O eucalipto, obviamente, é ainda a maior fonte para produção de carvão, no entanto, outras biomassas como as palmáceas estão ganhando mercado devido suas excelentes características, podendo ser uma boa alternativa para o futuro.
- ❖ Por fim, a partir das considerações arroladas, é importante destacar que os resultados apresentados foram satisfatórios, e que a pirólise, seja lenta ou carbonização, rápida em leito fluidizado ou analítica, são processos de suma importância e possuem a finalidade de obter altos rendimentos em produtos e com características apropriadas para diversas aplicações industriais, haja visto que foram realizadas todas as análises pertinentes aos assuntos tratados nesta tese para afirmar tal sentença.

## TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas algumas sugestões para a continuidade do estudo na unidade de carbonização e na unidade de pirólise rápida em leito fluidizado:

- ❖ Promover a pirólise rápida de *Eucalyptus urograndis* na unidade de leito fluidizado com adição de catalisadores (zeólitas, nióbio) à biomassa na intenção de melhorar a qualidade do bio-óleo.
- ❖ Efetuar a carbonização de *Eucalyptus urograndis* no forno-mufla com adição de catalisadores à biomassa com a finalidade de melhorar a qualidade e as características do bio-óleo;
- ❖ Realizar carbonização hidrotérmica com *Eucalyptus urograndis* e também com outras biomassas;
- ❖ Utilizar precipitador eletrostático na unidade de carbonização, no intuito de aumentar o rendimento em bio-óleo;
- ❖ Investigar outras biomassas (bambu, endocarpo de frutos originados de palmáceas);

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM D3176 – 15. Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke. 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM E70 – 07. Standard Test Method for pH of Aqueous Solutions With the Glass Electrode. 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D1945 – 03. Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography. 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D4809 – 06 - Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (Precision Method). 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D5291–16, Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E203. Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration, 2016.

ANGIN, D. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresour. Technol.* v.128, p.593–597, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.150>

ANTAL JÚNIOR, M. J.; CROISSET, E.; DAI, X.; DE ALMEIDA, C.; MOK, W.S.L.; NORBERG, N. High-yield biomass charcoal. *Energy e Fuels*, Orleans, v. 10, n. 3, p. 652-658, 1996. <https://doi.org/10.1021/ef9501859>

ANTAL JÚNIOR, M. J.; MOK, W. S. L. Review of methods for improving the yield of charcoal from biomass. *Energy e Fuels*, Budapest, v.4, n.3, p.221-225, 1990. <https://doi.org/10.1021/ef00021a001>

ANTAL, M. J.; GRENDI, M. The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial e Engineering Chemistry Research*, Washington, v. 42, n. 8, p. 1619-1640, 2003. <https://doi.org/10.1021/ie0207919>

ANTAL, M. J.; GRØNLI, M. The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial e Engineering Chemistry Research*, Washington, v. 42, n. 8, p. 1619-1640, 2003. <https://doi.org/10.1021/ie0207919>

ARANTES, M. D. C.; TRUGILHO, P.F.; SILVA, J.R.M.; ANDRADE, C.R. Características do carvão de um clone de *Eucalyptus grandis* W. Hill Maiden x *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake. *Revista Cerne*, Lavras, v. 19, n. 3, p. 423-431, 2013.

ASSIS, C. F. C. Caracterização de carvão vegetal para sua injeção em altos-fornos a carvão vegetal de pequeno porte. 113F. dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto-MG. 2008.

ASSIS, C.O. Sistema alternativo para carbonização da madeira. 2007. 49p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da madeira). Universidade Federal de Lavras, 2007.

ASSIS, M. R.; PROTÁSIO, T. P.; ASSIS, C. O.; TRUGILHO, P. F.; SANTANA, W. M. S. Qualidade e rendimentos do carvão vegetal de um clone híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. Pesquisa Florestal Brasileira, Colombo, v. 32, n. 71, p. 291-302, 2012. <https://doi.org/10.4336/2012.pfb.32.71.291>

ASSIS, M.R.; BRANCHERIAU, L.; NAPOLI, A.; TRUGILHO, P.F. Factors affecting the mechanics of carbonized wood: literature review. Wood Science and Technology, New York, v. 1, n. 3, p. 1-18, 2016. <https://doi.org/10.1007/s00226-016-0812-6>

ASSIS, T.F. Melhoramento genético do eucalipto. Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v. 18, n. 185, p. 32-51, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 8112: carvão vegetal - Análise Imediata. Rio de Janeiro; 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 8633: carvão vegetal- determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro; 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 9165. Carvão vegetal - Determinação da densidade relativa aparente, relativa verdadeira e porosidade, 1985.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR11941: madeira: determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS- ABNT NBR 8740. Carvão vegetal – Determinação do índice de quebra e abrasão. Rio de Janeiro; 1985.

AZEVEDO, C.H.S.; SANTOS, F.G.; ANDRADE, L.V.O.; Silva, A.G.; Santos, F.E.V. Influence of final temperature carbonization and of the rate of heating on income gravimetric and ash content of coal *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*. Encyclopedia Biosphere - Center for Scientific Knowledge; 9(16): 1279 – 87, 2013.

BALAT, M.; BALAT, M.; KRTAY, E.; BALAT, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems. Energy Conversion and Management, v. 50, n. 12, p. 3158-3168, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.013>

BARCELLOS, D. C. Caracterização do carvão vegetal através do uso de espectroscopia no infravermelho próximo. Tese (Doutorado) apresentada a Universidade Federal de Viçosa. Viçosa – MG. 2007.

BARMAN, N. S.; GHOSH, S. DE. Gasification of biomass in a fixed bed downdraft gasifier – A realistic model including tar. Bioresource Technology, v. 107, n. 0, p. 505-511, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.12.124>

BASU, P. Biomass gasification, pyrolysis, and torrefaction: practical design and theory. 2. ed. [S.l.]: Elsevier Inc., 2013.

BECIDAN, M.; SKREIBERG, O.; HUSTAD, J. Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Amsterdam, v. 78, p. 207 – 213, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.07.002>

BERGE, N. D.; RO, K. S.; MAO, J.; FLORA, J. R. V.; CHAPPELL, M. a; BAE, S. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. *Environmental science e technology*, v. 45, n. 13, p. 5696–5703, 2011. <https://doi.org/10.1021/es2004528>

BERGMAN, P.C.A.; KIEL, J.H.A. Torrefaction for biomass upgrading, em: European Biomass Conference e Exhibition, 17-21 October, Paris, 2005.

BLACKADDER, W.; RENFELT, 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. p. 747-759, 1985. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-4932-4\\_39](https://doi.org/10.1007/978-94-009-4932-4_39)

BOATENG, A.A.; DAUGAARD, D.E.; GOLDBERG, N. M.; HICKS, K.B. Bench-Scale Fluidized-Bed Pyrolysis of Switchgrass for Bio-oil Production. *Industrial e Engineering Chemistry Research*, v.46, p.1891-1897, 2007. <https://doi.org/10.1021/ie0614529>

BOTREL, M. C. G.; TRUGILHO, P. F.; ROSADO, S. C. S.; SILVA, J. R. M. Melhoria genética das propriedades do carvão vegetal de *Eucalyptus*. *Revista Árvore*, v.31, p.391-398, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-67622007000300004>

BRAND, M. A. Energia de Biomassa Florestal. Rio de Janeiro: Interciência, 131p, 2010.

BRASIL, M. A. A.; FERREIRA, M. Variação da densidade básica da madeira de *Eucalyptus alba Reinw*, *E. Saligna Smith* e *E. Grandis*, Hill ex-Maiden aos cinco anos de idade, função do local e do espaçamento. *Boletim do Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais*, Piracicaba, n. 2/3, p. 129 – 149, 1971.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional - BEN. Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisa Energética, 2017. Disponível em: <[https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4117042/mod\\_resource/content/1/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2017.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4117042/mod_resource/content/1/Relatorio_Final_BEN_2017.pdf)>

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Balanço energético nacional – BEN. Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisa Energética, 2016.

BRICARBRÁS, 2007. Disponível em: <http://cienciahoje.org.br/carvao-vegetal-ecologicamente-correto/>.

BRIDGWATER, A. V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, v. 51, n. 1, p. 3-22, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00005-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00005-4)

BRIDGWATER A.V.; MANIATIS, K. The production of Biofuels by the Thermochemical Processing of Biomass. Archer MD, Barber J. *Molecular to Global Photosynthesis*. IC Press, p.521-612, 2004. [https://doi.org/10.1142/9781860945496\\_0010](https://doi.org/10.1142/9781860945496_0010)

BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and products upgrading. *Biomass and Bioenergy*, v.38, p.68-94, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>

BRIDGWATER, A.V. Towards the ‘bio-refinery’ fast pyrolysis of biomass. *Renewable Energy World*, v. 4, no .1, p. 66-83, 2001.

BRITO, J. O. Desafios e perspectivas da produção e comercialização do carvão vegetal. II Fórum Nacional sobre Carvão Vegetal. Sete Lagoas – MG. 2010.

BRITO J.O. Temperature, heating rate and wood density and theirs influences upon the solid residue from pyrolysis of *Eucalyptus maculate* and *Eucalyptus citriodora*. 1992, 88p. University of Sao Paulo. Piracicaba, 1992.

BRITO, J. O. O uso energético da madeira. *Estudos Avançados*, n. 21, v. 59, p. 185-193, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0103-40142007000100015>

BRITO, J. O. Princípios de produção e utilização de carvão vegetal de madeira. *Documentos florestais*, v. 9. p. 1-19, mai. 1990.

BRITO, J. O. Reflexões sobre a qualidade do carvão vegetal para uso siderúrgico. Piracicaba: IPEF, 1993. 6 p. (Circular Técnica, 181).

BRITO, J. O.; BARRICHELO L.E.G. Considerações sobre a produção de carvão vegetal com madeiras da Amazônia. Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais. Departamento de Silvicultura da E.SA.L.Q. USP. Piracicaba, v. 2, n. 5, p. 1-25, 1981.

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.; BARRICHELO, L.E.G.; SEIXAS, F. Análise da produção energética e de carvão vegetal de espécies de eucalipto. IPEF, Piracicaba, n.23, p.53- 56, 1983.

BROWN, R. C. Introduction to thermochemical processing of biomass into fuels, chemicals, and power. In: Brown, R. C. *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power*. First Edition. United Kingdom: John Wiley e Sons, Ltd. Cap 1, p. 1-12, 2011. <https://doi.org/10.1002/9781119990840>

BUSTAMANTE-GARCÍA, V.; PARRA-CARRILLO, A.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, H.; RAMÍREZ-LOZANO, R.G.; CORRAL-RIVAS, J.J.; GARZA-OCAÑAS, F. Evaluation of a charcoal production process from forest residues of *Quercus sideroxylla* Humb e Bonplin a Brazilian beehive kiln. *Industrial Crops and Products*, London, v. 42, n. 1, p. 169-174, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.034>

CAGNON, B.; XAVIER, P.; GUILLOT, A.; STOECKLI, F.; CHAMBAT, G. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous proprieties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. *Bioresource Technology* v.100, p.292-298, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.009>

CARDOSO, A.L. Pirólise lenta de secagem de eucalipto para obtenção de bio-óleo e carvão. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria – Santa Maria – RS, 2004.

CARDOSO, C.R. Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco. Tese (Doutorado em Engenharia Química). 2012, 216p. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG. 2012.

CARNEIRO, A. C. O.; BARCELLOS, D. C.; SANTOS, R. C. 2011, 129p. Treinamento carvão vegetal: apostila teórica e prática. Viçosa-MG, 2011.

CARNEIRO, A. C. O.; CASTRO, A.F.N.M.; CASTRO, R.V.O.; SANTOS, R.C.; FERREIRA, L.P.; DAMÁSIO, R.A.P.; VITAL, B.R. Potencial energético da madeira de *Eucalyptus* sp. Em função da idade e de diferentes materiais genéticos. Revista *Árvore*, Viçosa, MG, v. 38, n. 2, p. 375-381, 2014.

CARNEIRO, A.C.O.; LANA, A.Q.; OLIVEIRA, A.C.; PEREIRA, B.L.C.; SALLES, T.T. Estudo da viabilidade técnica e econômica da produção de carvão vegetal em fornos circulares com baixa emissão de poluentes. Centro de Pesquisas em Economia Aplicada – CEPEA/ESALQ, Viçosa-MG, 2012.

CARNEIRO, A.C.O.; SANTOS, R.C.; OLIVEIRA, A.C.; PEREIRA, B.L.C. Conversão direta da madeira em calor e energia. In: "Bioenergia e Biorrefinaria - Cana-de-açúcar e Espécies Florestais". Editores: SANTOS, F.; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J.H. Viçosa, MG. p.355 – 378, 2013.

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

CASTRO, L. F. A.; TAVARES, R. P.; ASSIS, P. A. Aspectos termodinâmicos e cinéticos da injeção de carvão e outros materiais pulverizados no alto forno. Belo Horizonte: [s.n.], 44 p. 2003.

CEMIN, D.S. Desenvolvimento de um forno para carbonização de resíduos agroflorestais em pequena escala. 2010. 82p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2010.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDO ESTRATÉGICO - CGEE. 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, 2014.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS – CGEE. 150 p. Modernização da produção de carvão vegetal no Brasil: subsídios para revisão do Plano Siderurgia. Brasília, 2015.

CHAGAS, B. M. E.; DORADO, C.; SERAPIGLIA, M.J.; MULLEN, C.A.; BOATENG, A.A.; MELO, M.A.F.; ATAÍDE, C.H. Catalytic pyrolysis-GC/MS of *Spirulina*: Evaluation of a highly proteinaceous biomass source for production of fuels and chemicals. *Fuel*, v. 179, p. 124–134, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.076>

CHANG, S.; ZHAO, Z.; ZHENG, A.; LI, X.; WANG, X.; HUANG, Z.; HE, F.; LI, H. Effect of hydrothermal pretreatment on properties of bio-oil produced from fast pyrolysis of eucalyptus wood in a fluidized bed reactor. *Bioresour. Technol.*v. 138, p.321-8, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.170>

CHAVES, A.M.B.; VALE, A.T.; MELIDO, R.C.N.; ZOCH, V.P. Características energéticas da madeira e do carvão vegetal de clones de *Eucalyptus* spp. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer – Goiânia, v. 9, n. 17, p. 533 – 542, 2013.

CHEN, D.Y., ZHENG, Y., ZHU, X.F. Determination of effective moisture diffusivity and drying kinetics for poplar sawdust by thermogravimetric analysis under isothermal condition. *Bioresour. Technol.* v.107, p.451–455, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.12.032>

CHOI, H.S.; CHOI, Y.S.; PARK, H.C. Fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass with varying reaction conditions. *International Symposium on Low Carbon and Renewable Energy Technology*, v.42, p.131-135, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.08.049>

COLOMBO, S. DE F. DE O.; PIMENTA, A. S.; SOUZA K. Produção de carvão vegetal em fornos cilíndricos verticais: um modelo sustentável. SIMPEP. Anais. In: XIII SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. Bauru-SP: UNESP, 2006.

CONESA, J. A. Analysis of different kinetic models in the dynamic pyrolysis of cellulose. *Thermochimica Acta*, Amsterdam, v. 254, n. 8, p. 175-192, 1995. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02102-T](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)02102-T)

CONTIERO, M. I., MAGOSSO, D. C. Comparison of the calorific value of *Eucalyptus dunnii* Maiden (Myrtaceae) and hybrid *Eucalyptus urograndis* (Myrtaceae). *Revista da União Latino-americana de Tecnologia*, Jaguariaíva, n.4, p. 34-48, 2016.

CONNER, J.M.; PATERSON, A.; PIGGOTT, J.R. Changes in wood extractives from oak cask staves through maturation of scotch malt whisky. *J. Sci. Food Agric.*, v.62, p.169-174, 1993. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740620210>

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. Biomassa para energia. Editora Unicamp, p. 1 – 29, 2008.

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. Dissertação (Mestrado) - Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2012.

COSTA, J.E.B. Zeólitas HZSM-5 sintetizadas a partir de fontes alternativas de sílica e alumínio para desoxigenação de produtos da pirólise catalítica. 105p. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.

COSTA, L.J. Caracterização mecânica do carvão vegetal de clones de *Corymbia*. 2016. 90p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Lavras. Programa de PósGraduação em Ciência e Tecnologia da Madeira. Lavras, MG. 2016.

COUTINHO, A. R. Qualidade do carvão vegetal correlacionada às características da madeira de *E. saligna* e temperatura de carbonização. Piracicaba, Tese de Mestrado, ESALQ/USP, 76 p., 1984.

COUTINHO, A. R.; FERRAZ, E. S. B. Determination of friability of charcoal according to tree diameter and carbonization temperature. *IPEF*, n.38, p.33-37, 1988.

COUTO, A.M.; TRUGILHO, P.F.; NAPOLI, A.; LIMA, J.T.; SILVA, J.R.M.; PROTÁSIO, T. P. Quality of charcoal from *Corymbia and Eucalyptus* produced at different final carbonization temperatures. *Sci. For.*, Piracicaba, v. 43, n. 108, p. 817-831, 2015.

CZERNIK, S. e BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy e Fuels*, Vol.18, No.2, p. 590-598, 2004. <https://doi.org/10.1021/ef034067u>

DEMIRBAS A. Relationships between heating value and lignin, moisture, ash and extractive contents of biomass fuels. *Energy Explor. Exploit.* v. 20, p.105–111, 2002. <https://doi.org/10.1260/014459802760170420>

DEMIRBAS, A. Relationships between lignina contentes and heating values of biomass. *Energy Conversion and Management*, Oxford, v. 42, n. 2, p. 183 – 188, Apr. 2001. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00050-9)

DEMIRBAS, A.; ARIN, G. An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources*, v. 24, p. 471-482, 2002. <https://doi.org/10.1080/00908310252889979>

DEMIRBAS, A.; DEMIRBAS, H. A. Estimating the calorific values of lignocellulosic fuels. *Energy, Exploration e Exploitation*, Hebei, v. 20, n. 1, p. 105 – 111, 2004. <https://doi.org/10.1260/014459802760170420>

DI BLASI, C.; HERNANDEZ, E. G.; SANTORO, A. Radiative pyrolysis of single moist wood particles. *Industrial e Engineering Chemistry Research*, Italy, v. 39, n. 4, p. 873-882, Feb. 2000. <https://doi.org/10.1021/ie990720i>

DIAS JÚNIOR, A. F.; ANDRADE, C. R.; BRITO, J. O.; MILAN, M. Desdobramento da função qualidade (QFD) na avaliação da qualidade do carvão vegetal utilizado para cocção de alimentos. *Floresta e Ambiente*, Piracicaba, v. 22, n.2, p. 262-270, 2015. <https://doi.org/10.1590/2179-8087.105314>

DIEGO, L. F. GARCÍA-LIBIANO, F.; ABAD, A.; GAYÁN, P.; ADÁNEZ, J. Effect of Moisture Content on devolatilization times of pine wood particles in a fluidized bed. *Energy e Fuels*, Zaragoza, v. 17, n. 2, p. 285-290, 2003. <https://doi.org/10.1021/ef0201477>

ECKERT, C.T.; FRIGO, E.P.; MARI, A.G.; FERREIRA, P.J.; GRZESIUCK, A.E.; SANTOS, K.G.; ALBRECHT, L.P.; ALBRECHT, A.J.P.; EGEWARTH, V.A. Producao do bio-oleo a partir distintas materias-primas no Brasil. *Revista de Ciencia y Tecnología / Ano 18 / Supl. Nº 1 / 2016*.

EVARISTO, A. B.; MARTINO, D.C.; FERRAREZ, A.H.; DONATO, D.B.; CARNEIRO, A.C.O.; GROSSI, J.A.S. Potencial energético dos resíduos do fruto da Macaúba e sua utilização na produção de carvão vegetal. *Ciência Florestal*, v.26, n. 2, 2016. <https://doi.org/10.5902/1980509822757>

FALEIRO, R.M.R.; SAMPAIO, R.S.; VELLOSO, C.M.; AZEVEDO, F.R.S.; LATORRE, F.L. Carbonização contínua: simulação do consumo de carvão vegetal no alto-forno 1 da Vallourec tubos do brasil. 46º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 17º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 4º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.

FANG, Z.; SMITH, R.; QI, X. Production of Biofuels and Chemicals with microwave. Vol. 3. Springer. 280p, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-9612-5>

FELFLI, F. E. F.; LUENGO, C. A.; SOLER, P. B. Torrefação de biomassa: Características, aplicações e perspectivas. In: SCIELO BRASIL. Proceedings of the 3. Encontro de Energia no Meio Rural. [S.l.], 2000.

FERNANDES, J. O. Estudos de melhorias do processo de aproveitamento de resíduos do tratamento de esgotos sanitários para geração de biocombustíveis. 51f. Monografia (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

FERNANDEZ, M. E.; LEDESMA, B.; ROMÁN, S.; BONELLI, P. R.; CUKIERMAN, A. L. Development and characterization of activated hydrochar from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants. *Bioresource Technology*, v. 183, p. 221–228, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.035>

FERREIRA, N. DE L. Pirólise de biomassa lignocelulósica utilizando diferentes catalisadores para produção de bio-óleo. 2014. 121p. Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

FERREIRA, S.D. Estudo da viabilidade da conversão térmica de resíduos de fibra de média densidade (MDF). 110p. Dissertação (Mestrado), Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2013.

FORSTER, P. V.; RAMASWAMY, P. Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge: Cambridge University Press, v. 1, p. 129-234, 2007.

FREderICO, P. G. U. Efeito da região e da madeira de eucalipto nas propriedades do carvão vegetal. 2009. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

FRÉTY, R.; SANTOS, M. R.; SALES, R. F.; SILVA, A. O. S.; BARBOSA, C. B. M.; PACHECO, J. G. A. Flash Pyrolysis of Oleic Acid as a Model Compound Adsorbed on Supported Nickel Catalysts for Biofuel Production. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 0, p. 1-11, 2014.

GAO, N.; LI, A.; QUAN, C.; GAO, F. Hydrogen-rich gas production from biomass steam gasification in an updraft fixed-bed gasifier combined with a porous ceramic reformer. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 20, p. 5430-5438, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.033>

GOLDEMBERG, J. Biomass and Energy. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n.3, p. 582-587, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300004>

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C.H. *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*. 915p. New York: John Wiley e Sons, 1971.

GOMES, P.A.; OLIVEIRA, J. B. Teoria da carbonização da madeira. Uso da madeira para fins energéticos. Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais/CETEC, 1982.

GÓMEZ, E. O.; PÉREZ, J. M. M.; PÉREZ, L. E. B. Pirólise Rápida de Materiais Lignocelulósicos para a Obtenção de Bio-óleo. Capítulo 11. In: Biomassa para Energia. CORTES, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GOMEZ, E. O. Ed. Unicamp, Campinas, SP, 84 p., 2008.

GÓMEZ, E.O.; SEYE, O.; CORTEZ, L.A.B. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: AGRENER-3º Encontro de Energia no Meio Rural, 2000, Campinas, SP. AGRENER-3º Encontro de Energia no Meio Rural. Campinas, SP: BICCA Produções, 2000.

GÓMEZ-BAREA, A.; LECKNER, B. Modeling of biomass gasification in fluidized bed. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 36, n. 4, p. 444-509, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.12.002>

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, C.M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de Eucalyptus no Brasil. *Revista Arvore*, Viçosa, v.29, n.1, p. 129-137, 2005.

GOMIDE, J.L.; DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. *O Papel*, n. 47 p. 36-38, 1986.

GONZÁLEZ, J. F.; ENCINAR, J. M.; CANITO, J. L.; SABIO, E.; CHACÓN, M. Pyrolysis of cherry stes: energy uses of the diferente fractions and kinetic study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Amsterdam, v.67, p. 165 – 190, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(02\)00060-8](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00060-8)

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 12, p. 504-517, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.07.014>

GREGORUT, C.; TACCINI, M. M. CARVÃO VEGETAL Aspectos Técnicos, Sociais, Ambientais e Econômicos. 48p. Centro nacional de referência em biomassa – CENBIO. Instituto de Eletrotécnica e energia da Universidade de São Paulo – IEE/USP. São Paulo – SP, 2008.

GRØNLI, M. G. A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass. Tese (Doutorado) — Norwegian University of Science and Technology, 1996.

GUEDES, C. L. B.; ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; DI MAURO, E.; PERÉZ, J. M. M.; ROCHA, J. D. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. *Química Nova*, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000400003>

HEITZ, M. Liquéfaction par fractionnement de la biomasse. Tese (Doutorado), Université de Nancy, França, 1993.

HEO, H. S.; PARK, H. J.; PARK, Y. K.; RYU, C.; SUH D. J.; SUH, Y. W.; YIM, J. H.; KIM, S. S. Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed. *Bioresource Technology*, v.101. p. 91-96, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.003>

HUANG, H.J.; YUAN, X.Z. Recent progress in the direct liquefaction of typical biomass. *Progress in Energy and Combustion Science*, Elsevier, v. 49, p. 59–80, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.01.003>

HUTSON, D.; MIYAMOTO, J. *Fungicidal activity – chemical and biological approaches to plant protection*. 254p. West Sussex, UK: John Wiley e Sons, 1998.

IBÁ - INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. Relatório anual 2017 - ano-base 2016. [s.l.] Indústria Brasileira de Árvores - IBÁ, 2017.

IBGE. Produção da extração vegetal e da silvicultura: ano-base 2016. Rio de Janeiro: IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2017. Disponível em: <[https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs\\_2016\\_v31.pdf](https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs_2016_v31.pdf)>.

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 AÇO BRASIL. 50 Anos de instituto aço Brasil. 2014. Disponível em: <[http://www.acobrasil.org.br/siderurgiaemfoco/Aco\\_Brasil\\_Informa\\_Set13\\_Novo.pdf](http://www.acobrasil.org.br/siderurgiaemfoco/Aco_Brasil_Informa_Set13_Novo.pdf)>.

IRWIN, W.J. *Analytical Pyrolysis: A Comprehensive Guide*, 1. ed.: Dekker. Vol.22, p.578. 1982.

ISBAEX, C. Influência da densidade do carvão vegetal na produção de silício metálico. 2014, 58p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG. 2014.

JACOBSON, K.; MAHERIA, K. C.; DALAI, A. K. Bio-oil valorization: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 23, p. 91-106, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.036>

JAHIRUL, M.I.; RASUL, M.G.; CHOWDHURY. A.A.; ASHWATH, N. Biofuels Production through Biomass Pyrolysis – A Technological Review. *Energies*, 5, p. 4952-5001, 2012. <https://doi.org/10.3390/en5124952>

JESUS, M.S. Balanço de massa e energia na pirólise da madeira de *Eucalyptus* em escala macro. 2016. 89p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG. 2016.

JUNG, S.H.; KANG, B.S.; KIM, J.S. Production of bio-oil from rice straw and bamboo sawdust under various reaction conditions in a fast pyrolysis plant equipped with a fluidized bed and a char separation system. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v.82, p.240-247, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.04.001>

KANURY, A. M.; BLACKSHEAR JR, P. L. Some considerations pertaining to the problem of wood-burning. *Combustion Science and Technology*, v. 1, n. 5, p. 339-356, 1970. <https://doi.org/10.1080/00102206908952214>

KIMURA, L. M. Uma contribuição à pirólise de biomassa: avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa. 105p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, 2009.

KLITZKE, R. J. Avaliação do carvão da bracatinga (*Mimosa scabrella* Benth) em função da idade, do teor de umidade da madeira e da temperatura final de carbonização. Dissertação de

Mestrado, Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná. 1998.

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*; 3(6): 411–7, 1992.

KUMAR, R.; PANDEY, K. K.; CHANDRASHEKAR, N.; MOHAN, S. Study of age and height wise variability on calorific value and other fuel properties of *eucalyptus hybrid*, *Acacia auriculaeformis* and *Casuarina equisetifolia*. *Biomass e Bioenergy*, Oxford, v. 35, n. 3, p. 1339-1344. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.031>

KUNG, H.C. A mathematical model of wood pyrolysis. *Combustion and Flame*, v. 18, n. 2, p. 185-195, 1972. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(72\)80134-2](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(72)80134-2)

KUNG, H.-C.; KALELKAR, A. S. On the heat of reaction in wood pyrolysis. *Combustion and flame*, v. 20, n. 1, p. 91-103, 1973. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(73\)81260-X](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(73)81260-X)

LAIRD, D. A.; BROWN, R. C.; AMONETTE, J. E.; LEHMANN, J. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, v. 3, p. 547-562, 2009. <https://doi.org/10.1002/bbb.169>

LATORRE, F. L. Qualidade do carvão siderúrgico. III Fórum Nacional sobre Carvão Vegetal. Sociedade de Investigações Florestais-SIF/ Universidade Federal de Lavras-UFLA: Belo Horizonte - MG, 2014.

LEE, K. H., KANG, B. S., PARK, Y. K., KIM, J. S., Influence of reaction temperature, pretreatment, and a char removal system on the production of bio-oil from rice straw by fast pyrolysis, using a fluidized bed, *Energy e Fuels*, v. 19, p. 2179–2184, 2005. <https://doi.org/10.1021/ef050015o>

LELLES, J. G.; SILVA, J. C. Problemas e soluções sobre rachaduras de topo de madeiras de *Eucalyptus sp.* nas fases de desdobro e de secagem. *Informe Agropecuário*, Belo Horizonte, v. 18, n. 186, p. 62-69, 1997.

LIMA, E.A.; SILVA, H.D.; LAVORANTI, O.J. Caracterização dendroenergética de árvores de *Eucalyptus benthamii*. *Pesq. flor. bras.*, Colombo, v. 31, n. 65, p. 09-17, 2011.

LISBOA, F. C. Carbonização e gaseificação de resíduos da macaúba, tucumã e cupuaçu para geração de eletricidade. 130p. Tese (Doutorado), Universidade de Brasília, Brasília- DF, 2016.

LORA, E. E. da S. Perspectivas da utilização da biomassa com fins energéticos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 26. Campina Grande. Anais... Campina Grande: UFPB, p. 176, 1997.

LORENZI, H. Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. Nova Odessa: Plantarum, 1992. 352p.

LOUREIRO, B. A. Análise energética da madeira e do carvão de híbridos entre *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill e L.A.S. Johnson e *Corymbia torelliana* (F. Muell.) K.D. Hill e L.A.S. Johnson. 2016. 88p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG. 2016.

- LU, Q.; LI, W.Z.; ZHU, X. F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Conversion and Management*, v. 50, p.1376-1383, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.01.001>
- LU, Q.; YANG, X.C.; DONG, C.Q.; ZHANG, Z.F.; ZHANG, X.M.; ZHU, X.F. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 92, n. 2, p. 430–438, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.08.006>
- LU, S.; LI, L.; YI, X.; JOSHI, C. P.; CHIANG, V. L. Differential expression of three eucalyptus secondary cell wall-related cellulose synthase genes in response to tension stress. *Journal of Experimental Botany*, v. 59, n. 3, p. 681-695, 2008. <https://doi.org/10.1093/jxb/erm350>
- LÚCIO, A. DPC: uma tecnologia inovadora e altamente competitiva em constante evolução. Seminário: Prática, logística, gerenciamento e estratégias para o sucesso da conversão da matéria lenhosa em carvão vegetal para o uso em metalurgia e indústria. Belo Horizonte, MG, 2006.
- LUENGO, C. A.; FELFLI, F. E. F.; BEZZON, G. Capítulo X - pirólise e torrefação de biomassa. *Biomassa para Energia*, 2006
- LUENGO, C.A.; FELFFI, F.E.F.; BEZZON, G. Pirólise e Torrefação de Biomassa. *Biomassa para Energia*. Organização: Luis Augusto Barbosa Cortez – Campinas/SP: ed. UNICAMP, 2008.
- MAIOLI, C.G. Conversão termoquímica em leito fixo: características, modelagem e implementação do solver biomass gasification foam. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Mecânica, Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória – Espírito Santo, 2016.
- MARTINS, A.F.; DINIZ, J.; STAHL, J.A.; CARDOSO, A.L. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. *Quím. Nova*, v.30 no.4, São Paulo. 2007.
- MARTINS, H. Madeira como fonte de energia. In: PENEDO, W. R. (Ed.). *Uso da madeira para fins energéticos*. Belo Horizonte: CETEC, v. 1, p. 9-26, 1980.
- MATOS, M.; RIOS, C. A. Reatividade do carvão vegetal. In: FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS. *Produção e utilização de carvão vegetal*. Belo Horizonte: CETEC, 1982. p. 91-112.
- MAY, Peter Herman. *Palmeiras em chamas; Transformações Agrárias e Justiça Social na Zona do Babaçu*. São Luis, EMAPA/FINEP/Fundação FORD, 1990.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology* 83:47–54, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00119-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00119-5)
- MEDEIROS, B. L. M. A.; GUIMARÃES JUNIOR, J. B.; RIBEIRO, M. X.; LISBOA, F. J. N.; GUIMARÃES, I. L.; PROTÁSIO, T. P. Evaluation of physical and chemical properties *corymbia citriodora* and *Eucalyptus urograndis* wood, cultured in piauí, Brazil. *Agricultural and Environmental Research, Nativa, Sinop*, v.4, n.6, p.403-407, 2016.

MEIER, D.; BELD, B. V. de; BRIDGWATER, A.; ELLIOTT, D. C.; OASMAA, A.; PRETO, F. State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 20, p. 619-641, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.061>

MEIER, D.; FAIX, O. Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry. In: *Methods in Lignin Chemistry*. Springer Series in Wood Science. [s.l.] Springer, Berlin, Heidelberg. p. 177-199, 1992. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-74065-7\\_13](https://doi.org/10.1007/978-3-642-74065-7_13)

MELO, C. A.; JUNIOR, F. H. S.; BISINOTI, M. C.; MOREIRA, A. B.; FERREIRA, O. P. Transforming Sugarcane Bagasse and Vinasse Waste into Hydrochar in the Presence of Phosphoric Acid: An Evaluation of Nutrient Contents and Structural Properties. *Waste and Biomass Valorization*, v. 8, n. 4, p. 1-13, 2017. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9664-4>

MENDES, M. G.; GOMES, P. A.; OLIVEIRA, J.P. Propriedades e Controle de Qualidade de Carvão Vegetal. In: *Produção e Utilização de Carvão Vegetal*. 1982. Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. – CETEC; p. 75-89. 1982.

MENDOZA, M. A. Projeto e avaliação computacional do desempenho de um gaseificador de leito fluidizado circulante para obtenção de gás de síntese a partir de bagaço de cana de açúcar. (Mestrado). Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2009.

MEZERETTE, C.; VERGNET, L.F. La voie thermochimique, In: *Guide Biomasse Energie*, 1ª edição, I'IEPF, Canadá, p. 144-200, 1994.

MIRANDA, M.R.S. Investigação da pirólise de biomassas do cerrado para aplicação à sistemas de gaseificação estagiada. 188P. Tese (Doutorado) – Universidade de Brasília, Brasília, DF. 2017.

MME. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Anuário estatístico do setor metalúrgico (preliminar). Brasília-DF: Ministério de Minas e Energia, 2017.

MOHAN, D.; PITTMAN, C.U.; STEELE, P.H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review *Energy Fuels*, v.20, p.848-889, 2006. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>

MOHANTY, P.; NANDA, S.; PANT, K.K.; NAIK, S.; KOZINSKI, J.A.; DALAI, A.K. Evaluation of the physiochemical development of biochars obtained from pyrolysis of wheat straw, timothy grass and pinewood: effects of heating rate. *J. Anal. Appl. Pyrol.* v.104, p. 485-493, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.05.022>

MOK, W. S. L.; ANTAL JR, M.J.; SZABO, P.; VARHEGYI, G.; ZELEI, B. Formation of charcoal from biomass in a sealed reactor. *Industrial e Engineering Chemistry Research*, Hungary, v. 31, n. 4, p. 1162-1166, 1992. <https://doi.org/10.1021/ie00004a027>

MOREIRA, R. Estudo da pirólise lenta da casca da castanha de caju. Dissertação de Mestrado. Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo – SP. 66p, 2015.

MOSCA, Y. Avaliação da qualidade da madeira de três clones de *Eucalyptus*, aos cinco anos de idade. 2010. 39p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2010.

MOSEDALE, J.R.; PUECH, J-L. Wood maturation of distilled beverages. *Food Science e Technology*, n.9, p.95-101, 1998.

MOTTA, P.E.F.; CURI, N.; OLIVEIRA-FILHO, A.; GOMES, J.B.V. Occurrence of macaúba in Minas Gerais, Brazil: relationship with climatic, pedological and vegetation attributes. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.37, n.7, p.1023-1031, 2002. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2002000700017>

MÜZEL, S.D.; De OLIVEIRA, K. A.; HANSTED, F.A.S.; PRATES, G.A.; GOVEIA, D. Poder calorífico da madeira de *Eucalyptus grandis* e da *Hevea brasiliensis*. *Brazilian Journal of Biosystems Engineering*, v.8 (2): 166 - 172, 2014.

NEVES, T. A. Qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de *Eucalyptus* cultivados no sul de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira Lavras: UFLA, 94p, 2012.

NEVES, T. A., PROTASIO, T. P. COUTO, A. M. TRUGILHO, P. F. SILVA, V. O.; VIEIRA, C. M. M. “Evaluation of *Eucalyptus* clones in different places seeking to the production of vegetal charcoal,” *Brazilian Journal of Forestry Research*, vol. 31, no. 68, pp. 319– 330, 2011.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S. *Dendroenergia: Fundamentos e Aplicações*. 2. ed. Rio de Janeiro, 199 p, 2003.

OASMAA, A.; LEPPAMAKI, E.; KOPONEN, P.; LEVANDER, J.; TAPOLA, E. Physical Characterization of Biomass-based Pyrolysis Liquids – Application of Standard Fuel Analysis. Technical Research Centre of Finland, VTT. Publication 306. 1997. 87 p.

OASMAA, A. e CZERNIK, S. Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils State of the Art for the End Users. *Energy e Fuels*, Vol.13, n°4, p. 914-921, 1999. <https://doi.org/10.1021/ef980272b>

OBSERVATÓRIO DO CLIMA. Map Biomas: projeto de mapeamento anual da cobertura e uso do solo no Brasil; [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.observatorioeco.com.br/index.php/2017/04/mapeamento-inedito-trazperfil-do-uso-e-ocupacao-do-solo-brasileiro/>>.

OLIVEIRA, A. C.; CARNEIRO, A. de C. O.; PEREIRA, B. L. C.; VITAL, B. R.; CARVALHO, A. M. M. L.; TRUGILHO, P. F.; DAMÁSIO, R. A. P. Otimização da produção do carvão vegetal por meio do controle de temperaturas de carbonização. *Revista Árvore*, Viçosa, v.37, n.3, p.557- 566, 2013.

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

OLIVEIRA, A.C. Sistema forno-fornalha para produção de carvão vegetal. 2012. 74p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

OLIVEIRA, E. Correlação Entre Parâmetros de Qualidade da Madeira e do Carvão de *Eucalyptus grandis*. Viçosa Minas Gerais, UFV, 47 p. Tese Mestrado. 1988.

OLIVEIRA, E.; VITAL, B. R.; VALENTE, O. F.; GOMIDE, J. L. Efeito da qualidade da madeira sobre o rendimento e qualidade do carvão de *Eucalyptus grandis*. Revista *Árvore*, Viçosa, MG, v. 13, n. 1, p. 85–97, 1989.

OLIVEIRA, J. B. de; MENDES, M. G.; GOMES, P. A. Carbonização da madeira, modelo físico e influência das variáveis de processo. *Boletim da Associação Brasileira de Metais*, São Paulo, v. 40, n. 319, p. 315-319, jun. 1984.

OLIVEIRA, J. B.; GOMES, P. A.; ALMEIDA, M. R. Carvão vegetal: destilação, carvoejamento, propriedades, controle de qualidade. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC, Belo Horizonte, p.62-102. 1982.

OLIVEIRA, R.G. - Situação atual e perspectiva do Projeto Babaçu. Rio de Janeiro, IBS, 1977. 31p.

OLIVEIRA, R.L.M. Instrumentação e análise térmica do processo de produção de carvão vegetal. 2009. 129p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia-MG, 2009.

OLIVEIRA, T.J.P. Pirólise rápida de casca de soja: desenvolvimento do reator de leito fluidizado, análise do bio-óleo produzido e do vapor obtido da pirólise analítica. Tese (Doutorado em Engenharia Química). 2015, 212p. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG. 2015.

PACHÊCO, C.A.T. Análise técnica e econômica do uso do óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia Aculeata*) como coletor na flotação. 2016. 120p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão. 2016.

PANG, C.H.; GADDIPATTI, S.; TUCKER, G.; LESTER, E.; WU, T. Relationship between thermal behaviour of lignocellulosic components and properties of biomass. *Bioresource Technology* 172, p.312-320, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.042>

PANSHIN, A.J.; ZEEUW, C. Textbook of technology. 3. ed., New York, McGraw Hill. 722p, 1980.

PATTIYA, A.; SUTTIBAK, S. Production of bio-oil via fast pyrolysis of agricultural residues from cassava plantations in a fluidised-bed reactor with a hot vapour filtration unit. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v.95, p.227-235, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.02.010>

PEIXOTO, A.R. Plantas oleaginosas arbóreas. São Paulo, Livraria Nobel, 1973. 248p.

PENG W.M., WU, Q.Y. Production of fuels from biomass by pyrolysis. *New Energy Sour.* 22(11):39–44, 2000.

- PEREIRA, B. C. S. P.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; CARVALHO, A. M. L.; ANDRADE, B. G.; CESAR, B. P. Effects of spacing in the proprieties of the wood and charcoal of eucalyptus clones from energetic forests. In: Congresso mundial florestal, 1., 2009, Buenos Aires. Anais... Buenos Aires: Forests in Development a Vital Balance, p. 126-135, 2009.
- PEREIRA, B.L.C.; OLIVEIRA, A.C.; CARVALHO, A.M.M.L.; CARNEIRO, A.C.O.; SANTOS, L.C.; VITAL, B.R. Quality of Wood and Charcoal from Eucalyptus Clones for Ironmaster Use. *International Journal of Forestry Research*, 8p. 2012.
- PEREIRA, J. C. D.; STURION, J.A.; HIGA, A.R.; HIGA, R.C.V.; SHIMIZU, J.Y. Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil. Colombo: EMBRAPA Florestas, 113p. (EMBRAPA Florestas. Documentos, 38, 2000.
- PINHEIRO, L.S.; SOUSA, J.P.; BARRETO, N.A.; DANTAS, T.B.; MENEZES, C.P.; LIMA, A.L.A.; SILVA, A.C.L.; SANTOS, J.M.C.G.; OLIVEIRA FILHO, A.A.; LIMA, E.O. Eugenol and isoeugenol in association with antifungal against *Cryptococcus neoformans*. *International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research*; v. 9(4); p.596-599, 2017.
- PINHEIRO, P.C.C.; SAMPAIO, R.S.; REZENDE, M.E.A.; VIANA, E.A. Produção de carvão vegetal: Teoria e Prática. Belo Horizonte, 1ª Ed. 120p. 2006.
- 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 e Energia*, Viçosa, v. 2, n. 2, p. 159-168, 2005.
- PINHEIRO, P. C. C.; SAMPAIO, R. S.; BASTOS FILHO, J. G. Organização da produção do carvão vegetal em fornos de alvenaria. *Biomassa e Energia*, v. 2, n. 3, p. 253-258, 2005.
- PINHEIRO, P.C.C.; FIGUEIREDO, F.J.; SEYE, O. Influence of temperature and carbonization heating rate on the properties of *Eucalyptus* charcoal. *Biomass e Energy*; 2(2): 159 – 68, 2005.
- POERSCHMANN, J.; BASKYR, I.; WEINER, B.; KOEHLER, R.; WEDWITSCHKA, H.; KOPINKE, F. D. Hydrothermal carbonization of olive mill wastewater. *Bioresource Technology*, v. 133, p. 581–588, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.154>
- POLETTO, M.; ZATERRA, A.J.; FORTE, M.M.C.; SANTANA, R.M.C. Thermal decomposition of wood: influence of wood components and cellulose crystallite size. *Bioresource Technology*, Essex, v. 109, p. 148-153, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.122>
- POSO, A.T. A siderurgia brasileira e mundial: o desenvolvimento desigual recente. 311p. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- PROTÁSIO, T. P.; SANTANA, J. D. P.; GUIMARÃES NETO, R. M.; GUIMARÃES JÚNIOR, J. B.; TRUGILHO, P. F.; RIBEIRO, I. B. Avaliação da qualidade do carvão vegetal de *Qualea parviflora*. *Pesquisa Florestal Brasileira*, v.31, p.295-307, 2011. <https://doi.org/10.4336/2011.pfb.31.68.295>

- PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P.F.; NAPOLI, A.; SILVA, M.G.; COUTO, A.M. Mass and energy balance of the carbonization of babassu nutshell as affected by temperature. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 49, n. 3, p. 189–196, 2014. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2014000300005>
- RAAD, T. J. Drying process simulation and *Eucalyptus* ssp. carbonization. 114 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.
- RAAD, T. J.; MELO, V. F.; OLIVERIA, A. C. Fornos metálicos para produção de carvão vegetal. In: III Fórum Nacional sobre carvão vegetal. Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil: 22 out. 2014.
- RAAD, T. J.; PINHEIRO, P. C. da C.; YOSHIDA, M. I. Equação geral de mecanismos cinéticos da carbonização do *Eucalyptus spp.* *Cerne*, Lavras, v. 12, n. 2, p. 93-106, 2006.
- RAVEENDRAN, K.; GANESH, A. Heating value of biomass and biomass pyrolysis products. *Fuel* Vol. 75, No. 15, pp. 1715-1720, 1996. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(96\)00158-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(96)00158-5)
- REZA, M. T.; BECKER, W.; SACHSENHEIMER, K.; MUMME, J. Hydrothermal carbonization (HTC): Near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage. *Bioresource Technology*, v. 161, p. 91–101, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.008>
- REZENDE, R.N.; LIMA, J.T.; PAULA, R.E.L.; FARIA, A.L.R. Secagem ao ar livre de toras de toras de *Eucalyptus grandis* em Lavras, MG. *Cerne*. 16(1): 41-47, 2010.
- RIBEIRO, K.L.S. Caracterização do bio-óleo da pirólise de *Eucalyptus* sp. por micro-ondas em diferentes condições operacionais e seu potencial para uso energético. 112p, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, 2016.
- RIBEIRO, L.A.B. Melhoramento do líquido obtido por pirólise rápida de serragem de eucalipto por meio de misturas para utilização como combustível. 2015, 189p. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.
- RODRIGUES, T. O.; ROUSSET, P.; VALE, A. T. do; BROUST, F. Bio-óleo: Uma Alternativa para Valorização Energética da Biomassa. *Revista Brasileira de Energia*, Vol. 17, N°2, p. 39-56, 2011.
- ROUSSET, P. Modifications des constituants du bois sous l’effet de la chaleur et consequences sur ses proprietes, In: Formation a la valorisation energetique de la biomasse lignocellulosique, IDEFOR, Anguédédou, Côte d’ivoire, p.171-192, 1993.
- ROUSSET, P.; FIGUEIREDO, C.; DE SOUZA M, QUIRINO, W. Pressure effect on the quality of *eucalyptus* wood charcoal for the steel industry: A statistical analysis approach. *Fuel Process Technol* 92: 1890–97, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.05.005>

ROWELL, R. M. Handbook of wood chemistry and wood composites. Boca Raton: CRC, p.487, 2005.

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

ROWELL, R.M.; PETTERSEN, R.; HAN, J.S.; ROWELL, J.S.; TSHABALALA, M.A. Cell wall chemistry, In: *Handbook of wood chemistry and wood composites*, Ed, CRC Press, p. 35-79, 2005.

SAMPAIO, J.S. A estruturação do setor minero-siderúrgico no brasil e os marcos ambientais regulatórios: estudo de caso: Vallourec e Sumitomo tubos do Brasil. Dissertação (Mestrado), 159p. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto- MG, 2010.

SANTANA JÚNIOR, J.A. Efeito catalítico de zeólita zsm-5 e ácido nióbio hy-340 na pirólise e hidropirólise de ligninas kraft industriais. 2018, 142p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG. 2018.

SANTOS, I. D. Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica, contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado. Distrito Federal, 57 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília. Brasília. DF. 2008a.

SANTOS, M. A. S. “Quality parameters of charcoal for use in blast furnaces, ” in Proceedings of the National Forum on Charcoal, vol. 1, UFMG, Belo Horizonte, Brazil, 2008b.

SANTOS, L.C.; CARVALHO, A.M.M.L.; PEREIRA, B.L.C.; OLIVEIRA, A.C.; CARNEIRO, A.C.O.; TRUGILHO, P.F. Propriedades da madeira e estimativas de massa, carbono e energia de clones de *Eucalyptus* plantados em diferentes locais. Rev. *Árvore*, v.36 n.5. Viçosa-MG, 2012.

SANTOS, R. C. Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto. 159p. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Lavras: UFLA, 2010.

SANTOS, R. C.; CARNEIRO, A.C.O.; CASTRO, A.F.M.; CASTRO, R.V.O.; BIANCHE, J.J.; SOUZA, M.M.; CARDOSO, M.T. 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, 2011.

SANTOS, S.F.O.M. Produção de carvão vegetal em cilindros metálicos verticais: alguns aspectos referentes à sustentabilidade. 98p. Dissertação (Mestrado). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa-PR. 2007.

SANTOS, S.F.O.M.; HATAKEYAMA, K. Processo sustentável de produção de carvão vegetal quanto aos aspectos: ambiental, econômico, social e cultural. *Produção*, v. 22, n. 2, p. 309-321, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0103-65132012005000010>

SBS – Sociedade Brasileira de Silvicultura, Fatos e números do Brasil florestal: São Paulo, 2008, 93p. Capítulo 7: Setor Florestal Brasileiro, Disponível em: <<http://www.sbs.org.br/FatoseNumerosdoBrasilFlorestal.pdf>>.

SENSOZ, S. Slow pyrolysis of wood barks from *Pinus brutia* Ten. and product compositions. *Bioresource Technology*, Oxford, v. 89, n. 13, p. 307–311, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00059-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00059-2)

SHEN, R.; GU, S.; BRIDGWATER, A. V. The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers*, v.82, p. 39 – 45, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.018>

SIEBENEICHLER E.A.; COSTA, L.M.; FIGUEREDO, N.A.; TRONTO, J.; ROCHA, P.A. Influence of temperature and heating rates on mechanical resistance, density and yield of the wood charcoal of *Eucalyptus cloeziana*. *Braz J Wood Sci*; 8(2): 82 – 94, 2017.

SILVA, D.A. Produção de energia através da biomassa: processos e panorama nacional e mundial. 1º Seminário paranaense de energia de biomassa residual agrícola. Universidade Federal do Paraná. 2013.

SILVA, D.A.; MULLER, B.V.; KUIASKI, E.C.; ELOY, E.; BEHLING, A.; COLAÇO, C.M. Propriedades da madeira de *Eucalyptus benthamii* para produção de energia. *Pesq. flor. bras.*, Colombo, v. 35, n. 84, p. 481-485, 2015.

SILVA, J. C. Caracterização da madeira de *Eucalyptus grandis* HILL ex. MAIDEN, de diferentes idades, visando a sua utilização na indústria moveleira. 160 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

SILVA, J. C.; BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. Endocarpos de babaçu e macaúba comparados à madeira de *Eucalyptus grandis* para produção de carvão vegetal. *Revista do IPEF*, v. 34, p.31- 34, 1986.

SILVA, J.C. Endocarpos de babaçu e de macaúba comparados à madeira de *Eucalyptus grandis* para a produção de carvão vegetal. Piracicaba, Dissertação de Mestrado, 112p., 1986.

SILVA, J.G.B. Propriedade do carvão da madeira e da casca de *Eucalyptus sp.* plantado na região do recôncavo da Bahia. 2014. 23p. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Cruz das Almas – BA. 2014.

SILVA, R.C.J. Identificação de compostos orgânicos não voláteis no carvão hidrotérmico e na água de processo obtidos da carbonização hidrotérmica de subprodutos da indústria sucroenergética. 2018. 131p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. São José do Rio Preto – SP. 2018.

SILVÉRIO, F. O; BARBOSA, L.C.A; PILÓ-VELOSO, D. A Pirólise como técnica analítica. *Química Nova*, v. 31, n.6, p.4-9, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000600045>

SIMETTI, R. Biomassa de cinco espécies de *Eucalyptus* para uso como biocombustível. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

SINDIFER. Anuário estatístico 2016. Minas Gerais: Sindicato da Indústria do Ferro no Estado de Minas Gerais, 2016. Disponível em: <<http://www.sindifer.com.br/institucional/anuario/anuario.php>>.

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

SMETS, K.; SCHREURS, S.; CARLEER, R.; YPERMAN, J. Valorization of raspberry seed cake by flash and slow pyrolysis: Product yield and characterization of the liquid and solid fraction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 107, p. 289–297, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.03.014>

SOARES, V. C. Comportamento térmico, químico e físico da madeira e do carvão de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* em diferentes idades. 108p. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

SOARES, V.C.; BIANCHI, M.L.; TRUGILHO, P.F.; PEREIRA, A.J.; HOFER, J. Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. *Revista Árvore*, Viçosa-MG, v.38, n.3, p.543-549, 2014.

SOBRINHO, M.B.G. Correlação entre as propriedades físicas do carvão vegetal de *Eucalyptus sp.*, na produção de ferro silício. 2016. 38p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina – MG. 2016.

SOUZA, N. Produção de carvão vegetal a partir da madeira de *Eucalyptus saligna* clone SI70 com três anos e meio de idade. 2013, 74p. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Itapeva - SP 2013.

SYRED, C.; GRIFFITHS, A.J.; SYRED, N.; BEEDIE, D.; JAMES, D. A clean, efficient system for producing charcoal, heat and power (CHaP). *Fuel*, v.85, p.1566-1578, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.10.026>

TAPPI (2000). Solvent extractives of wood and pulp - T204 om-88. In: Technical Association of Pulp and Paper Industry. Tappi Standard Method. Atlanta: TAPPI, 2000.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). TAPPI Test methods T 204 om-88: solvent extractives of wood and pulp. Atlanta: Tappi Technology Park, v.1. 1992.

TENÓRIO, E.C. - O babaçu e coqueiros assemelhados em Minas Gerais. Belo Horizonte, 216p. 1982.

THAMBURAJ, R. Fast Pyrolysis of Biomass for Green Power Generation. In: First World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry. Sevilla, Spain, 2000.

TORRI, I.D.V. Caracterização de bio-óleos por pirólise da serragem de *Eucalyptus sp.* (hardwood) e *Picea abies* (softwood) utilizando as técnicas de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. 2013, 139p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

- TROMPOWSKY, P. M. Síntese e caracterização de substâncias semelhantes aos ácidos húmicos de carvão vegetal de eucalipto, e sua interação com diclorofenol, cálcio, manganês e alumínio. 2006. 107 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2006.
- 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, 2009.
- TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MORI, F. A.; LINO, A. L. Avaliação de clones de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal. Cerne, v.7, p.104-114, 2001.
- TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. A. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Himenea courbaril L.*). Scientia Agraria, Curitiba, v. 2, n. ½, p.45 – 53, 2001.
- TRUGILHO, P. F.; SILVA, J. R. M.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M.; MENDES, L. F. B. Rendimentos e características do carvão vegetal em função da posição radial da amostragem em clones de *Eucalyptus*. Cerne, Lavras, v. 11, n. 2, p. 178-186, 2005.
- TSOUMIS, G. Science and technology of wood: structure, properties, utilization. New York: Van Nostrand Reinold, 494 p, 1991.
- 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, 2008.
- UNDRI, A.; ABOUD-ZAID, M.; BRIENS, C.; BERRUTI, F.; ROSI, L.; BARTOLI, M.; FREDIANI, M.; FREDIANI, P. Bio-oil from pyrolysis of wood pellets using a microwave multimode oven and different microwave absorbers. Fuel, 153, p. 464-482, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.081>
- VALE, A. T.; DIAS, I. S.; SANTANA, M. A. E. Relações entre propriedades químicas, físicas e energéticas da madeira de cinco espécies de cerrado. Ciência Florestal, Santa Maria, v.20, n.1, p. 137 – 145, 2010. <https://doi.org/10.5902/198050981767>
- VALE, A. T.; NOGUEIRA, M. V. P.; SILVA, M. A. Rendimento da carbonização qualidade do carvão vegetal de madeiras do cerrado em comparação ao *Eucalyptus grandis*. Revista Árvore, Viçosa, MG, v. 20, n. 1, p. 93-99, 1996.
- VELLA, M.M. do C.F. Influência da velocidade de carbonização nos rendimentos e nas propriedades do carvão produzido. 1989, 53p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 1989.
- VIDAURRE, G. B.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; SANTOS, R. C.; VALLE, M. L. A. Energy properties of the wood and coal of paricá (*Schizolobium amazonicum*) tree. Rev. Árvore vol.36 no.2 Viçosa, 2012.
- VIEIRA, G.E.G.; PEDROZA, M.M.; SOUSA, J.F.; PEDROZA, C.M. O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 12, n. 17, p. 01-106, 2011.

VIEIRA, R.P.; MOKOCHINSKI, J.B.; PALMA, L.C.; LIDOINO, V.G.; HALASZ, M.R.T. Caracterização química do extrato pirolenhoso oriundo da carbonização. p. 14894-14901. In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, 2014.

VIEIRA, R.S.; LIMA, J.T.; MONTEIRO, T.C.; SELVATTI, T.S.; BARAÚNA, E.E.P.; NAPOLI, A. Influência da temperatura no rendimento dos produtos da carbonização de *Eucalyptus microcorys*. CERNE, v.19 n.1, Lavras, 2013.

VILAS BOAS, M.A.; CARNEIRO, A.C.O.; VITAL, B.R.; CARVALHO, A.M.M.L.; MARTINS, M.A. Efeito da temperatura de carbonização e dos resíduos de macaúba na produção de carvão vegetal. Scientia Forestalis, Piracicaba, v. 38, n. 87. p. 481-490, 2010.

VITAL, B. R.; JESUS, R. M. e VALENTE, O. F. Efeito da constituição química e da densidade da madeira de *Eucalyptus grandis* na produção de carvão vegetal. Revista Árvore, v.10, n.2, p.151-160, 1986.

VITAL, M. H. F.; PINTO, M. A. C. Condições para a sustentabilidade da produção de carvão vegetal para fabricação de ferro-gusa no Brasil. BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, set. 2009. Disponível em: <<https://web.bndes.net/bib/jspui/handle/1408/1661>>.

WANG, L.; TRNINIC, M.; SKREIBERG, Ø.; GRONLI, M.; CONSIDINE, R.; ANTAL JR, M.J. 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, 2011. <https://doi.org/10.1021/ef200450h>

WANG, L.; SKREIBERG, Ø.; GRONLI, M.; SPECHT, G.P.; ANTAL JR, M.J. 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, 2013. <https://doi.org/10.1021/ef400041h>

WEI, Q.; MA, X.; DONG, J. Preparation, chemical constituents and antimicrobial activity of pyrolygneous acids from walnut tree branches. J. Anal. Appl. Pyrolysis 87, 24–28. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.09.006>

WIEDNER, K.; NAISSE, C.; RUMPEL, C.; POZZI, A.; WIECZOREK, P.; GLASER, B. Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization – What makes the difference, temperature or feedstock? Organic Geochemistry, v. 54, p. 91-100, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.10.006>

WILKINS A. P.; HORNE, R. Wood-density variation of young plantation-grown *Eucalyptus grandis* in response to silvicultural treatments. Forest Ecology Management, v.40, p.39-50, 1991. [https://doi.org/10.1016/0378-1127\(91\)90090-I](https://doi.org/10.1016/0378-1127(91)90090-I)

WILLIAMS, P.T.; BESLER, S. The Influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renew Energ*; 7(3): 233 – 50, 1996. [https://doi.org/10.1016/0960-1481\(96\)00006-7](https://doi.org/10.1016/0960-1481(96)00006-7)

XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16. p. 4406-4414, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.028>

---

ZENG, K.; MINH, D.P.; GAUTHIER, D.; WEISS-HORTALA, E.; NZIHOU, A.; FLAMANT, G. 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, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.112>

ZHANG, Q.; CHANG, J.; WANG, T.; XU, Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management*, 48, p. 87-92, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.010>

ZHENG, J. L.; KONG, Y. P. Spray combustion properties of fast pyrolysis bio-oil produced from rice husk. *Energy Conversion and Management*, v. 51, p. 182 – 188, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.09.010>

# Apêndice A

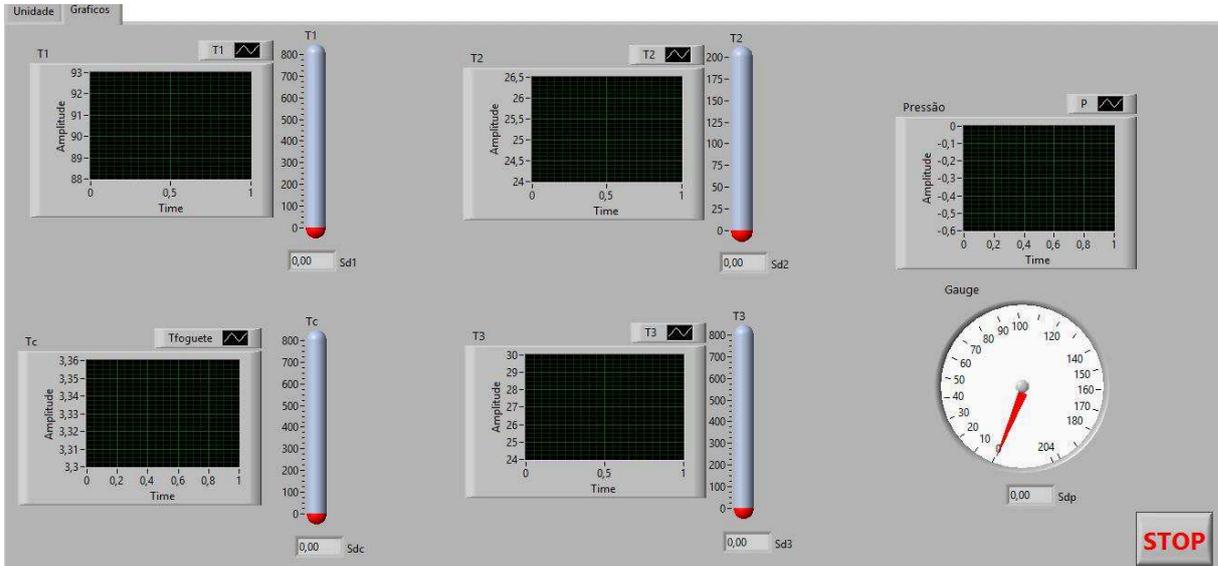


Figura A.1 – Painel frontal do *software LabVIEW* para aquisição de dados de temperatura e pressão.

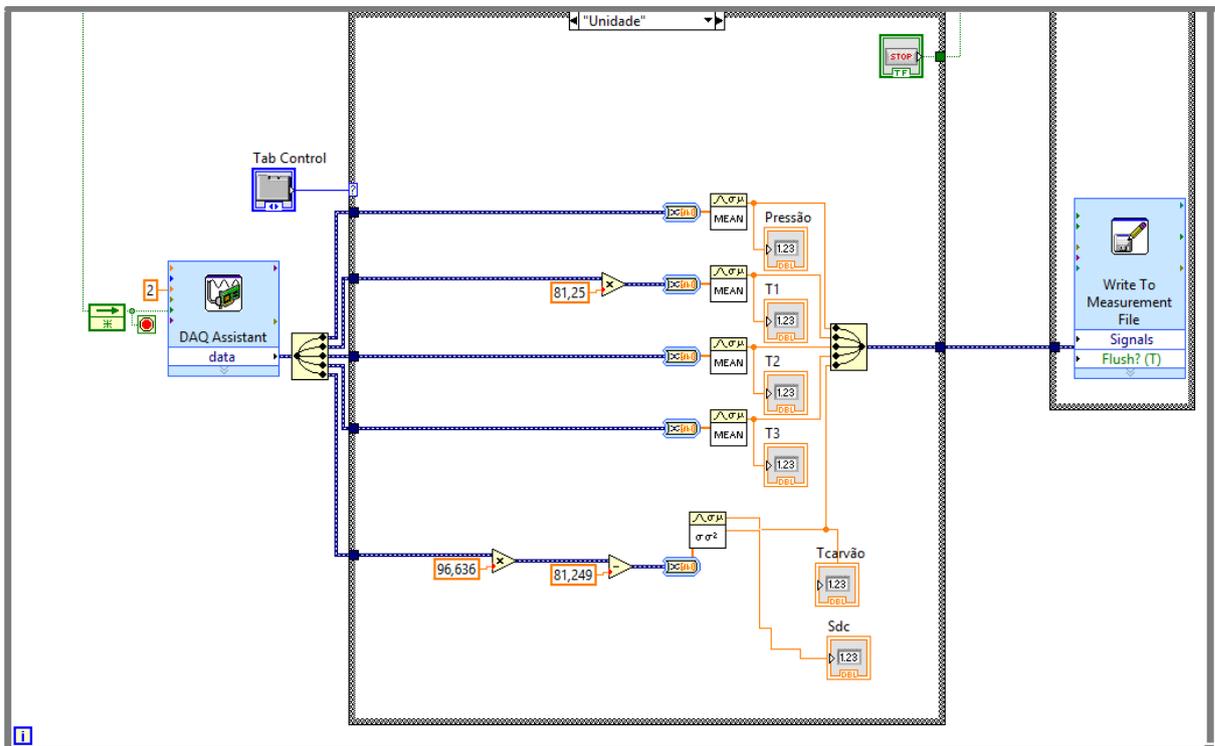


Figura A.2 – Diagramas de blocos do *software LabVIEW* para aquisição de dados de temperatura e pressão.