

MÁRCIA SILVA DE JESUS

**DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA MADEIRA COMO SUBSÍDIO PARA CURVAS
DE CARBONIZAÇÃO E QUEIMA DE GASES**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientadora: Angélica de Cássia Oliveira
Carneiro

Coorientador: Benedito Rocha Vital

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2020**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

J58d
2020 Jesus, Márcia Silva de, 1990-
Decomposição térmica da madeira como subsídio para curvas de
carbonização e queima de gases / Márcia Silva de Jesus. - Viçosa, MG,
2020.

104 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexo.

Orientador: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Termogravimetria. 2. Diâmetro. 3. Umidade. 4. Energia
potencial. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Engenharia Florestal. Programa de Pós-Graduação em Ciência
Florestal. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.98673

MÁRCIA SILVA DE JESUS

**DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA MADEIRA COMO SUBSÍDIO PARA CURVAS
DE CARBONIZAÇÃO E QUEIMA DE GASES**

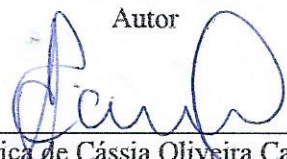
Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 18 de fevereiro de 2020.

Assentimento:


Márcia Silva de Jesus

Márcia Silva de Jesus
Autor


Angélica de Cássia Oliveira Carneiro
Orientadora

À minha família

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Nossa Senhora Aparecida e a Deus, por toda força, paciência e sabedoria concedidos a mim durante essa etapa.

Aos meus pais, Marcionílio e Ivanete, por todas as orações e incentivo. Aos meus irmãos Fernando e Renata pelo carinho. Vocês foram e são essenciais na minha vida.

À minha avó, por todo o cuidado e os mais incríveis conselhos.

À minha orientadora, exemplo de liderança e altruísmo, Cassinha, pela disposição, aprendizado, apoio e todo carinho.

Ao Professor Benedito, pela coorientação e auxílio durante a realização do projeto.

Aos professores da Tecnologia da Madeira pelas contribuições nos projetos e seminários.

A todos os colegas do LAPEM e LPM, pelo auxílio e disposição em ajudar, especialmente Leila, Edna, Fernanda, Wellington, Chico, Lawrence, Bráulio, Osvaldo, Éder, Sálvio, Paulinho e o José Maria.

A todos os amigos que tive o prazer de conhecer e que tornaram meus dias em Viçosa mais especiais.

À empresa Aperam, pela oportunidade de conhecer na prática a realidade de uma unidade de produção de carvão vegetal industrial.

À Universidade Federal de Viçosa, pela excelente qualidade de ensino e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, principalmente aos queridos secretários Alexandre Amorin e Dilson Garcia.

Aos membros da banca que aceitaram prontamente o convite e pelas contribuições.

Ao projeto Siderurgia Sustentável pelo apoio a realização da pesquisa.

A FAPEMIG, CNPQ e a Sociedade de Investigações Florestais (SIF), pela oferta de recursos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

A todos, meu respeito, carinho e agradecimento. Obrigada!

RESUMO GERAL

JESUS, Márcia Silva, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2020. **Decomposição térmica da madeira como subsídio para curvas de carbonização e queima de gases.** Orientadora: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro. Coorientador: Benedito Rocha Vital.

O Brasil destaca-se por possuir a maior produção mundial de carvão vegetal, cerca de 12% do total. Aproximadamente 82% do carvão vegetal produzido no país é consumido pelas indústrias siderúrgicas. O setor siderúrgico brasileiro é o único a utilizar o carvão vegetal em escala industrial na produção de ferro-gusa, ferro liga e aço no mundo. No entanto, existem alguns desafios relacionados a qualidade da madeira, ao controle da carbonização e a otimização da queima dos gases que precisam ser compreendidos. Desta forma, para entender um pouco mais destes assuntos, a tese foi dividida em três capítulos. O capítulo 1 “Aspectos práticos e teóricos da produção de carvão vegetal no Brasil” destaca a importância do carvão vegetal e do processo de carbonização, com enfoque ao novo cenário que está surgindo no Brasil. O capítulo 2 “Efeito do teor de umidade e diâmetro na pirólise da madeira de *Eucalyptus* sp como subsídio das curvas de carbonização”, foi avaliado o efeito de importantes variáveis da madeira (teor de umidade e do diâmetro) na produção de carvão vegetal, com o intuito de compreender os fenômenos de reação e subsidiar o desenvolvimento de curvas de carbonização para aplicação em escala industrial. O capítulo 3 “Balanço de massa e potencial energético dos gases da carbonização da madeira”, foi avaliado o efeito do teor de umidade e do diâmetro da madeira no balanço de massa e energia por fase da carbonização, a fim de subsidiar os projetos de combustão dos gases para melhorar a eficiência das fornalhas. Para que as unidades de produção de carvão vegetal do Brasil consigam atingir alta performance/produtividade são necessárias pesquisas que proponham a responder os gargalos vivenciados no dia-a-dia das empresas. Por isso, a importância de se destacar o efeito das principais variáveis da madeira na carbonização inseridas dentro do contexto prático industrial (Capítulo 1). Durante a carbonização são formadas na madeira gradientes de temperaturas, o que pode ser um importante resultado para o desenvolvimento de modelos matemáticos para utilizar no controle de processo (Capítulo 2). Na fase de secagem (25 a 200 °C) há uma baixa concentração dos compostos gasosos não condensáveis energéticos. A queima dos gases condensáveis e não condensáveis tende a ser mais promissora na faixa de 201 a 400°C (Capítulo 3).

Palavras-chave: Diâmetro. Umidade. Transferência de calor. Termogravimetria. Potencial energético.

ABSTRACT

JESUS, Márcia Silva, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2020. **Wood thermal decomposition as a basis for carbonization and gas burning curves.** Adviser: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro. Co-adviser: Benedito Rocha Vital.

Charcoal is the main product obtained from wood carbonization. Brazil stands out for having the world largest production of charcoal, about 12% of the total. Approximately 82% of the national charcoal production is consumed by the steel industries. The Brazilian steel sector is the only in the world which uses charcoal on an industrial scale for pig-iron production, iron alloy and steel. However, there are some challenges related to wood quality, control of carbonization process and optimization of burning gases that need a further understanding. The thesis was divided into three chapters. In Chapter 1 “Practical and theoretical aspects of charcoal production in Brazil”, is highlighted the charcoal and carbonization processes importance, focusing on the new emergent scenario in Brazil. In Chapter 2 “Effect of moisture content and diameter on the pyrolysis of Eucalyptus sp wood as a basis for carbonization curves”, important wood variables effects (wood moisture content and diameter) on charcoal production were analyzed, in order to understand the reaction phenomena and subsidize carbonization curves development for industrial scale application. In Chapter 3 “Mass balance and energy potential of wood carbonization gases”, wood moisture content and diameter effects on the mass and energy balance by carbonization phases was evaluated, in order to subsidize gas combustion project and improve the furnace efficiency. To provide a high performance/productivity on charcoal production units in Brazil, research is needed to narrow the gaps experienced in daily company’s routine. Hence, the importance of highlighting the main variables of wood carbonization effects within the practical industrial context (Chapter 1). During carbonization, temperature gradients are formed in wood, which can be an important result for the development of mathematical models for use in process control (Chapter 2). In the drying phase (25 to 200°C) there is a low concentration of non-condensable energy compounds. The burning of condensable and non-condensable gases tends to be more promising in the range of 201 to 400°C (Chapter 3).

Keywords: Diameter. Moisture. Thermal transfer. Thermogravimetry. Energetic potential.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| INTRODUÇÃO GERAL | 9 |
| CAPÍTULO 1 - Aspectos práticos e teóricos da produção de carvão vegetal | 11 |
| Resumo | 11 |
| Abstract..... | 11 |
| 1. Introdução..... | 12 |
| 2. Revisão | 13 |
| 2.1 Contexto mundial da produção de carvão vegetal..... | 13 |
| 2.2 Desafios e perspectivas da produção de carvão vegetal no Brasil | 17 |
| 2.3 Pirólise lenta da madeira..... | 21 |
| 2.3.1 Teoria da decomposição térmica da madeira | 22 |
| 2.3.2 Efeito da umidade e diâmetro na pirólise lenta da madeira..... | 25 |
| Considerações finais | 31 |
| Referências bibliográficas | 32 |
| CAPÍTULO 2 - Efeito do teor de umidade e diâmetro na pirólise da madeira de <i>Eucalyptus</i> sp como subsídio das curvas de carbonização | 43 |
| Resumo | 43 |
| Abstract..... | 43 |
| 1. Introdução..... | 44 |
| 1.1 Objetivos..... | 45 |
| 2. Material e Métodos | 46 |
| 2.1 Caracterização da madeira..... | 46 |
| 2.2 Pirólise da madeira em mufla | 47 |
| 2.3 Rendimento gravimétrico e composição química imediata do carvão | 49 |
| 2.4 Delineamento estatístico..... | 49 |
| 3. Resultados e discussão..... | 49 |
| 3.1 Caracterização da madeira..... | 49 |
| 3.2 Perfis e gradientes de temperatura na madeira | 50 |
| 3.3 Tempo total de secagem da madeira durante a pirólise..... | 52 |
| 3.4 Taxa de aquecimento da madeira durante a pirólise..... | 55 |
| 3.5 Macro termogravimetria da madeira | 58 |
| 3.6 Análise calorimétrica diferencial da madeira | 62 |
| Conclusão | 63 |
| Referências bibliográficas | 64 |
| Anexo 1..... | 68 |
| CAPÍTULO 3 - Balanço de massa e potencial energético dos gases da carbonização da madeira | 71 |

| | |
|--|-----|
| Resumo | 71 |
| Abstract..... | 71 |
| 1. Introdução | 72 |
| 1.1 Objetivo | 74 |
| 2. Material e Métodos | 74 |
| 2.1.1 Caracterização da madeira..... | 74 |
| 2.2 Pirólise da madeira em mufla | 75 |
| 2.3 Quantificação dos gases condensáveis | 76 |
| 2.4 Quantificação dos gases não condensáveis | 76 |
| 2.5 Rendimento gravimétrico e composição química imediata do carvão | 78 |
| 2.6 Caracterização energética dos produtos da carbonização..... | 78 |
| 2.7 Delineamento estatístico..... | 78 |
| 3. Resultados e Discussão..... | 79 |
| 3.1 Caracterização da madeira..... | 79 |
| 3.2 Balanço de massa dos produtos da carbonização da madeira | 79 |
| 3.3 Rendimento gravimétrico dos produtos por fase da carbonização da madeira | 82 |
| 3.4 Potencial energético dos subprodutos da carbonização..... | 89 |
| 3.5 Potencial de queima dos subprodutos..... | 93 |
| Conclusões..... | 95 |
| Referências | 97 |
| Anexo 2..... | 102 |
| CONCLUSÕES GERAIS..... | 104 |

INTRODUÇÃO GERAL

O carvão vegetal é uma importante fonte de energia renovável e possui atualmente diversos usos no setor industrial químico (carvão ativado), agrícola (condicionantes de solos), doméstico (estabelecimentos comerciais como pizzarias, churrascarias, residências) e como combustível, pelas indústrias de cimento, cerâmica e especialmente as siderúrgicas (NOBRE et al., 2015; FELICIANO-BRUZUAL, 2014; CASTRO et al., 2013; SUOPAJÄRVI et al., 2013; RODRIGUES; BRAGHINI JUNIOR, 2019).

O setor siderúrgico brasileiro hoje é o único a utilizar o carvão vegetal em escala industrial na produção de ferro-gusa, ferro liga e aço. O modelo de produção de carvão vegetal do Brasil é de grande relevância quando comparado aos demais países produtores, em razão dos projetos industriais vigentes, que ainda é pouco conhecido e difundido ao redor do mundo (BAILIS et al., 2013).

De acordo com PS Market Research (2020), o Brasil deverá liderar o mercado na produção de carvão vegetal e poderá gerar uma receita, de aproximadamente US \$ 2,0 bilhões em 2024, impulsionada sobretudo pelos segmentos industriais. Segundo dados do IBGE, em 2018 o valor da produção florestal alcançou R\$ 20,6 bilhões, incentivado pelo setor de carvão vegetal.

No entanto, apesar das projeções otimistas de mercado para o cenário brasileiro, ainda há diversos desafios na cadeia de produção do carvão vegetal, principalmente os relacionados a qualidade da madeira, ao controle da carbonização e a otimização da queima dos gases.

Desta forma, para entender um pouco mais destes assuntos, a tese foi dividida em três capítulos, cujo objetivo geral foi avaliar o efeito do teor de umidade e do diâmetro da madeira de *Eucalyptus* sp. na produção do carvão vegetal, no balanço de massa e energia por fase da carbonização, visando embasar o desenvolvimento das curvas de carbonização e projetos de combustão dos gases em fornalhas para aplicação em escala industrial.

Ao final do projeto de tese verificou-se que a umidade e o diâmetro da madeira são as principais variáveis de controle direto dentro da Unidade de Produção e que estas variáveis influenciam o ciclo de carbonização, o rendimento e a qualidade do carvão vegetal. Portanto, o ajuste de equações que considerem o efeito da umidade e diâmetro é a melhor alternativa para maximizar a produtividade em carvão vegetal e a queima dos subprodutos é uma técnica promissora para a mitigação dos gases efeito estufa, por isso recomendou-se a faixa de temperatura de 201 a 400°C, a qual é gerado mais compostos gasosos energéticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CASTRO, J. A.; ARAÚJO, G. M.; MOTA, I. D. O.; SASAKI, Y.; YAGI, J. I. Analysis of the combined injection of pulverized coal and charcoal into large blast furnaces. **Journal of Materials Research and Technology**, United States, n. 2, v. 4, p. 308-314, Dec. 2013.

FELICIANO-BRUZUAL, C. Charcoal injection in blast furnaces (Bio-PCI): CO₂ reduction potential and economic prospects. **Journal of Materials Research and Technology**, California, n. 3, v. 3, p. 233-243, Jul. 2014.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, IBGE. **Valor da produção florestal alcançou R\$ 20 bilhões em 2018**. 2020. Disponível em < <https://www.ibge.gov.br/>>. Acesso em 14 de janeiro de 2020.

NOBRE, J. R. C.; PAZ CASTRO, J.; BIANCHI, M. L.; BORGES, W. M.S.; TRUGILHO, P. F.; MOULIN, J.; NAPOLI, A. Caracterização do carvão ativado produzido a partir de serragens de maçaranduba. **Scientia Forestalis**, São Paulo, n. 43, v. 107, p. 693-702, 2015.

PS Market Research. Market Research Reports, Consulting Services: Prescient. Charcoal Market Research Report. 2020. Disponível em < <https://www.psmarketresearch.com/market-analysis/charcoal-market> >. Acesso em 14 de janeiro de 2020.

RODRIGUES, T.; JUNIOR BRAGHINI, A. Charcoal: a discussion on carbonization kilns. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.143, a.qm octdber em 2019.

SUOPAJÄRVI, H.; PONGRÁCZ, E.; FABRITIUS, T. The potential of using biomass-based reducing agents in the blast furnace: A review of thermochemical conversion technologies and assessments related to sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, United Kingdom, v.25, p. 511-528, Sept. 2013.

CAPÍTULO 1 - Aspectos práticos e teóricos da produção de carvão vegetal no Brasil

Resumo

Este referencial teórico tem como objetivo destacar a importância do carvão vegetal e do processo de produção, com enfoque ao novo cenário tecnológico ascendente no Brasil. Para tanto foi realizado um levantamento das principais pesquisas e informações sobre o assunto nos últimos anos. Verificou-se que, a produção de carvão vegetal ainda é considerada um processo de impactos ecológicos e ambientais negativos, quando utilizadas tecnologias primitivas e técnicas de controle subjetivas. No entanto, o modelo brasileiro de produção de carvão vegetal tem se destacado positivamente, devido os projetos industriais vigentes, embora, ainda pouco conhecido e difundido no mundo. A nova realidade que está sendo construída nas grandes unidades de produção de carvão vegetal no Brasil, possui tecnologias tais como fornalhas, secadores, fornos automatizados e sistemas supervisórios, como também mão de obra qualificada. Este novo cenário tem como intuito aumentar a eficiência da carbonização e melhorar a qualidade do carvão vegetal, para atender a demanda de mercados cada vez mais exigentes. A carbonização da madeira é influenciada por diversos fatores sendo que, a umidade e diâmetro podem ser apontadas como principais variáveis de controle de processo, pois influenciam no ciclo de produção, no rendimento e nas propriedades do carvão vegetal. Neste contexto, o principal foco atual é a área de monitoramento e controle da carbonização, concomitante a implementação dos queimadores de gases. Neste contexto, foi identificado que as empresas produtoras de carvão vegetal estão financiando novas pesquisas e investindo em inovação, com o intuito de garantir o desenvolvimento de ferramentas que minimizem a emissão de gases efeito estufa e maximizem a produtividade e qualidade do carvão vegetal em escala industrial.

Palavras chaves: Qualidade da madeira. Carbonização. Biomassa. Gases efeito estufa (GEE).

Abstract

This paper review aims to highlight charcoal production process and its importance, focusing on new technological scenario that has been emerging in Brazil. Thus, a research and collecting data on main subject in recent years was carried out. The charcoal production is still associated with a negative environmental impact, considering a primitive Technologies and subjective technique. However, the Brazilian model of charcoal production has stood out positively, due to the current industrial projects, although it is still little known and widespread. The large charcoal production units in Brazil has created a new reality, with technologies such as furnaces, dryers, automated ovens and supervisory systems and skilled workforce as well. This new scenario aims to increase the carbonization efficiency and improve charcoal quality in order to meet increasingly market demands. Wood carbonization is influenced by several factors such as moisture content and wood diameter and can be pointed out as main variables of process control, considering their influence on production cycle, yield and charcoal properties. Therefore, the main current focuses are on monitoring field and carbonization control, concomitant with gas burning implementation. In this context, producing charcoal companies are financing new research and investing in innovation, in order to ensure the development of tools that minimize greenhouse gases emissions and maximize the productivity and charcoal quality on an industrial scale.

Keywords: Wood quality. Carbonization. Biomass. Greenhouse Gases (GHG)

1. Introdução

Existe um impulso mundial em reduzir a dependência dos combustíveis fósseis, em razão dos efeitos negativos sobre o clima. As emissões de gases efeito estufa (GEE) provenientes de atividades antropogênicas, como a queima de combustíveis fósseis para a geração de energia, tem contribuído significativamente para o aquecimento global. Isto torna ainda mais atrativo e coerente a demanda por combustíveis renováveis e o uso da biomassa nos ciclos de produção industrial.

A biomassa é a principal fonte de energia renovável e estima-se que aproximadamente 13,5% do suprimento de energia no mundo provém deste recurso (IEA, 2019). Segundo o World Energy Balance, o consumo mundial de energia aumentará em pelo menos um terço, entre 2010 a 2035 e uma alternativa será a diversificação da matriz energética com a inserção de novas fontes, principalmente de biomassa (IEA, 2019).

A conversão da biomassa em energia pode ser realizada tanto por rota bioquímica, quanto termoquímica, que é a mais usual (KUMAR et al., 2009). As rotas de conversão termoquímicas convencionais são as de combustão, gaseificação e pirólise. Dentre estas, na última década, a pirólise foi a rota que mais prosperou na geração de energia a partir da biomassa (TRIPATHI et al., 2016).

Na pirólise ocorre a decomposição térmica da biomassa, que pode resultar em bio-óleo, gases e carvão vegetal. O carvão é o principal produto obtido a partir da pirólise lenta, que é uma importante fonte de energia para 90% da população africana e fonte redutora e de calor para 20% das indústrias siderúrgicas brasileiras (IEA, 2016; SINDIFER, 2019). O Brasil destaca-se por possuir a maior produção mundial de carvão vegetal, cerca de 12% do total (FAOSTAT, 2020).

No Brasil há 7,83 milhões de hectares de florestas plantadas as quais 12% são destinados à produção de carvão vegetal (IBÁ, 2019). O modelo brasileiro de produção de carvão vegetal tem se destacado positivamente, quando comparado aos demais países produtores. Os principais motivos são os projetos industriais vigentes, no entanto, ainda pouco conhecido e difundido no mundo (BAILIS et al., 2013). Razão pela qual a pirólise lenta ou carbonização da madeira, ainda é frequentemente vista como processo de efeitos ecológicos e ambientais negativos, principalmente quando se trata de impactos relacionados ao desmatamento e a emissão de gases poluentes.

A nova realidade das grandes unidades de produção de carvão vegetal do Brasil é totalmente oposta aos modelos tradicionais vigentes até 2009. Nos últimos anos as unidades

industriais aderiram a tecnologias (fornalhas, secadores, trocadores de calor, fornos automatizados), sistemas supervisórios e mão de obra qualificada, associados as novas técnicas de melhoramento genético das árvores, com intuito de aumentar a eficiência do processo, melhorar a qualidade do produto e atender a demanda de mercados cada vez mais exigentes.

No entanto, um dos grandes desafios deste sistema de produção é entender o processo de carbonização da madeira em escala industrial, adequando-o a estas novas mudanças tecnológicas, de modo a maximizar o uso da madeira e minimizar os impactos ambientais. Desta forma, este referencial teórico tem como objetivo destacar a importância do carvão vegetal e do processo de carbonização, com enfoque ao novo cenário que está surgindo no Brasil, sendo apresentada uma abordagem prática e teórica.

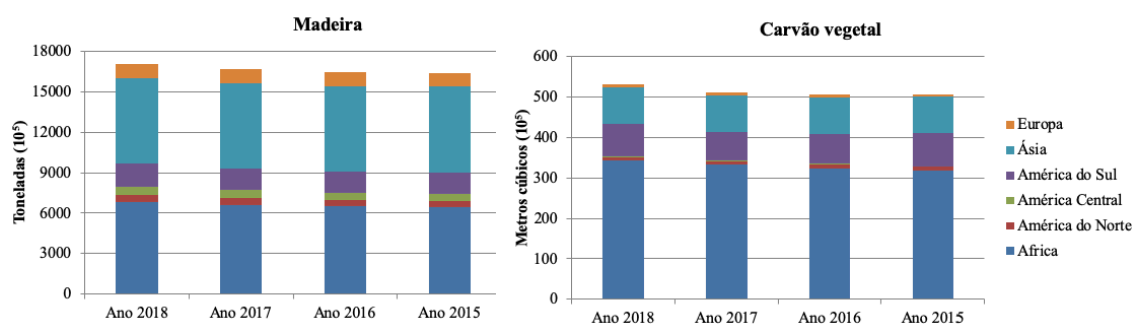
2. Revisão

2.1 Contexto mundial da produção de carvão vegetal

As fontes renováveis são responsáveis por gerar 13,5% da energia primária do mundo. A madeira e o carvão vegetal representam 60,7% do fornecimento global de energia renovável e são as principais fontes utilizadas em diversos países em desenvolvimento, sobretudo para as atividades de subsistência como cocção de alimentos e aquecimento (IEA, 2019).

Estima-se ainda que, 50% da madeira produzida sejam utilizadas na produção de energia pelas indústrias e residências nos países em desenvolvimento (VAN DAM, 2017). As principais regiões produtoras de energia a partir da madeira são Ásia (39%), África (36%), América Latina e Caribe (14%), Europa (8%) e América do Norte (3%) (GLOBAL FOREST PRODUCTS, 2016) (Figura 1).

Figura 1. Produção de madeira e carvão vegetal para combustível no mundo, destacando as principais regiões mundiais produtoras, ano base 2016. (Fonte: FAOSTAT, 2020).

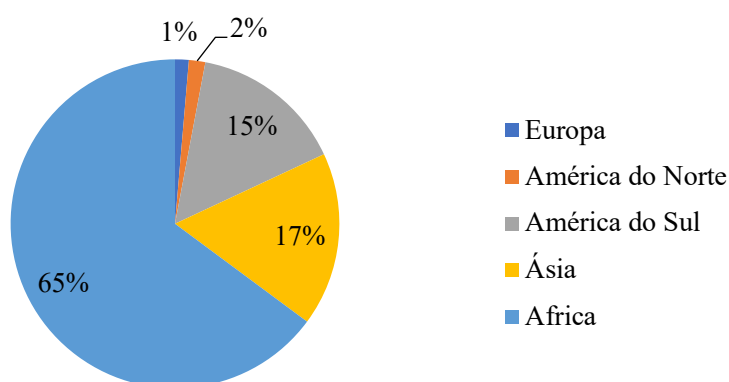


Salienta-se que 2,4 bilhões de pessoas, cerca de um terço da população mundial, ainda utilizam a lenha para cozinhar, com o auxílio de tecnologias até então, ineficientes (FAO, 2014). São utilizadas hoje, aproximadamente 53 milhões de toneladas de madeira para produção de carvão vegetal, por exemplo (FAOSTAT, 2020).

De acordo com a International Energy Agency, até 2030, cerca de 34% da população mundial utilizará o carvão vegetal como fonte de energia (SUTAR et al., 2015; KSHIRSAGAR; KALAMKAR, 2014) e em diversas outras aplicações, tais como: produção de carvão ativado (NOBRE et al., 2015; WERLANG et al., 2013); gaseificação para produção de gás de síntese (BOURAOUI et al., 2015; MÜLLER et al., 2003); condicionantes de solos (COOMES; MILTNER, 2017; GAUNT; LEHMANN, 2008); fonte redutora e de calor do minério de ferro (FELICIANO-BRUZUAL, 2014; CASTRO et al., 2013; SUOPAJÄRVI et al., 2013) e como fonte de carbono para a fabricação de nanotubos (TRAN et al., 2017; GOYAL et al., 2008; LI; YUAN, 2003).

Os principais países produtores e consumidores do carvão vegetal estão situadas na África Subsaariana, no Sudeste Asiático e na América do Sul (Figura 2). Na África Subsaariana, região dependente do uso tradicional da madeira, a demanda por carvão vegetal pode aumentar em 56% até 2030 (GEF, 2013).

Figura 2. Produção carvão vegetal no mundo, destacando as principais regiões produtoras, ano base 2018. (Fonte: FAOSTAT, 2020).

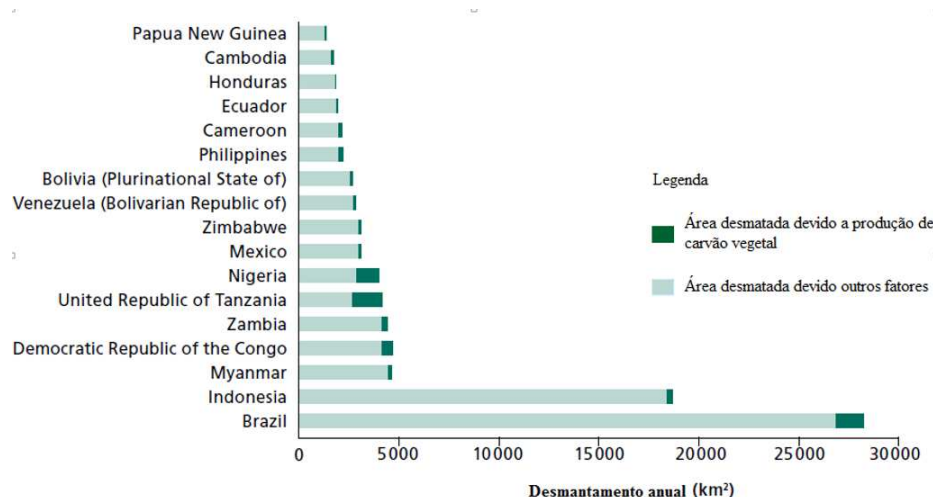


Isto torna ainda mais evidente o crescente consumo de carvão vegetal no mundo. Contudo, as suas aplicações e tipo de mercado diferem conforme a região. Na África por exemplo, 90% da população utiliza o carvão vegetal como fonte de subsistência, principalmente na cocção de alimentos (IEA, 2016). Na América Central, o carvão vegetal é umas das fontes mais usuais de energia para as indústrias alimentícias (CHIDUMAYO; GUMBO, 2013). E na América do Sul, destaca-se o Brasil, que detém 12% da produção mundial e cujo principal

mercado consumidor do carvão vegetal é o setor industrial siderúrgico (BAILIS et al., 2013; FAOSTAT, 2020; ONU Brasil, 2017).

No entanto, a cadeia de produção do carvão vegetal ainda é frequentemente vista como um processo de efeitos ecológicos e ambientais negativos, principalmente quando se trata de impactos relacionados ao desmatamento. Segundo Chidumayo e Gumbo (2013) o carvão vegetal contribui com aproximadamente 7% das práticas relacionadas ao desmatamento no mundo (Figura 3).

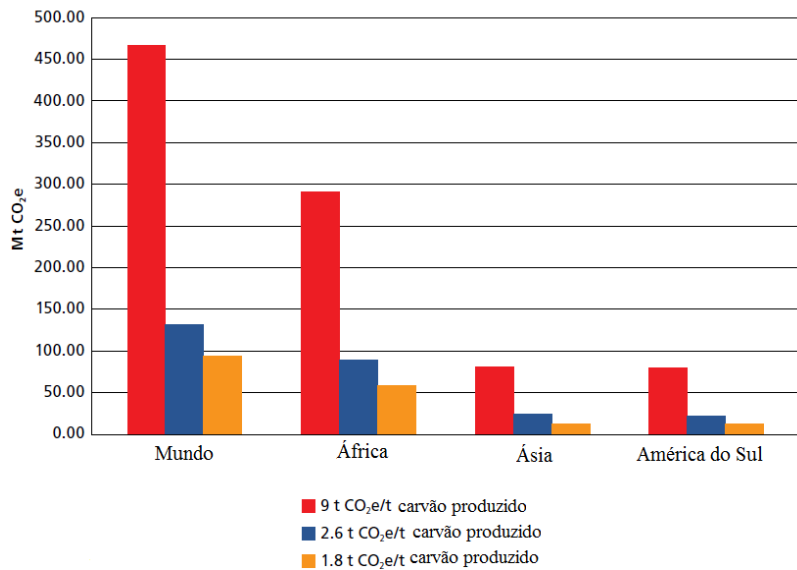
Figura 3. Área desmatada devido a produção de carvão vegetal e outros fatores, em 17 países produtores. (Fonte: CHIDUMAYO; GUMBO, 2013).



Outra questão a ser analisada, é a conversão térmica da madeira em carvão vegetal, que ainda é considerada um processo ineficiente (GEF, 2013). Isso porque, grande parte do carvão vegetal produzido provém de tecnologias simples e de baixa eficiência. Apesar de existirem algumas exceções, grande parte dos produtores empregam fornos tradicionais de baixo rendimento gravimétrico, em que há significativas perdas térmicas, além da emissão de gases para o ambiente (OLIVEIRA et al., 2013; CHIDUMAYO; GUMBO, 2013).

As emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) ao longo da cadeia de produção do carvão vegetal são extremamente significativas, quando utilizam tecnologias rudimentares. Estima-se que durante a carbonização sejam emitidos 1 a 2,4 Gt de dióxido de carbono equivalente (CO_{2e}) por ano. Em operações muito ineficientes a emissão de GEEs, inclusive devido ao desmatamento, pode chegar a 9 kg de CO_{2e} por quilo de carvão vegetal produzido (IIYAMA et al., 2014). Na Figura 4 pode-se observar uma estimativa de emissão de CO_{2e} nas principais regiões produtoras.

Figura 4. Emissões de CO_{2e} emitidos na produção de carvão vegetal nas principais regiões produtoras e no mundo. (Fonte: FAOSTAT, 2016).



Por outro lado, o carvão vegetal obtido a partir de tecnologias e recursos geridos de forma sustentável deve ser considerado um baixo emissor de gases efeito estufa, sendo uma alternativa de mitigação, além de ampliar o acesso à energia e oportunidades para geração de renda (IIYAMA et al., 2014; FAO, 2017; ZORRILLA-MIRAS et al., 2018). De acordo com o Banco Mundial (2010) para alcançar a sustentabilidade na produção de carvão vegetal, os países produtores necessitam desenvolver e implementar diretrizes para toda a cadeia produtiva, desde a condução da floresta até a carbonização da madeira.

Neste contexto, abordagens inovadoras para produzir o carvão vegetal de forma eficiente estão sendo constantemente propostas (GHILARDI et al., 2013) e medidas simples podem ser potencialmente estratégicas a ponto de causar reduções nas emissões dos GEE, como por exemplo, a implementação de fornalhas de queima e equipamentos de monitoramento da temperatura, a partir da pirometria ou sistema supervisorio.

Recomendam-se também, mudanças nas tecnologias dos fornos de carbonização e junção de sistemas para a cogeração de energia, que embora não sejam simples, podem ser eficazes (VAN DAM, 2017). Esta recomendação já vem sendo seguida por grandes empresas produtoras de carvão vegetal no Brasil e atualmente são impulsionadas pela legislação vigente, a fim de incentivar a implantação de fornalhas de queima junto aos fornos de carbonização. A Deliberação Normativa (DN 227/2018) é o mais importante exemplo nos dias atuais da atuação da legislação.

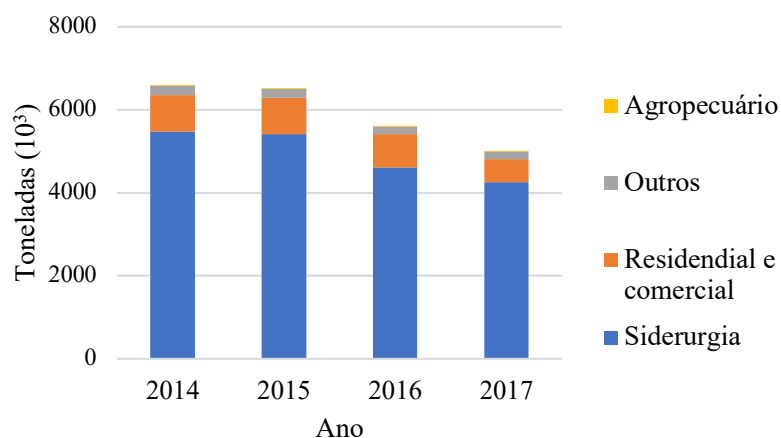
A DN 227 foi determinada em 2018, pelo Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) e estabelece procedimentos para redução das emissões atmosféricas advindas da carbonização da madeira de florestas plantadas. Neste sentido, a realidade tecnológica e eficiência de processo têm se destacado, principalmente em razão da importante posição do Brasil no mercado global, hoje considerado o único país produtor de ferro gusa e aço a partir de um insumo natural renovável, que é o carvão vegetal. No entanto, ainda existem diversos desafios a serem estudados pelo setor, conforme será discutido no item a seguir (2.2).

2.2 Desafios e perspectivas da produção de carvão vegetal no Brasil

O Brasil possui 7,83 milhões de hectares em áreas de florestas plantadas, que totalizam cerca de 80 bilhões de reais e este valor representa 1,16% do produto interno bruto do país (CONSUFOR, 2019). Um dos principais segmentos consumidores destas florestas é o setor industrial siderúrgico, que utiliza 43 milhões de m³ de madeira para produzir carvão vegetal (SNIF, 2016) (Figura 5).

No Brasil há aproximadamente 120 indústrias que empregam o carvão vegetal na cadeia de produção do ferro-gusa, ferro-liga e aço. Em 2018 por exemplo, 20% do ferro gusa foi produzido utilizando o carvão vegetal (SINDIFER, 2019).

Figura 5. Quantidade de carvão vegetal consumido pelas principais áreas, ano base 2017. (Fonte: EPE, 2018).



Aproximadamente, 91% do carvão vegetal são provenientes de florestas plantadas e 9% da extração vegetal (IBÁ, 2019). Estes valores são resultantes da implementação de leis de fiscalização ambiental, principalmente nos estados de Minas Gerais e Maranhão, que juntos representam mais de 91% da produção de carvão no país (IBGE, 2017).

O novo cenário na área de carvão vegetal, desde 2009 até os dias atuais, diminuiu em 90% a pressão sobre as florestas nativas e os impactos ambientais (IBÁ, 2019). De acordo com

Bailis et al. (2013), o setor de carvão vegetal do Brasil tem se destacado mundialmente, devido a diversificação das tecnologias e projetos implementados nesta área. Atualmente destacam-se sete projetos, que incluem desde os pequenos até os grandes produtores de carvão vegetal, conforme pode ser observado na tabela 1.

Tabela 1. Principais projetos tecnológicos de carbonização utilizados no Brasil

| Projeto | Características | |
|---|---|---------------------------------|
| Forno Container Rima (FCR) | Fornos com capacidade de 40 m ³ cavaco de madeira 0,7 t/h de carvão vegetal Ciclo de carbonização de 3h | Vilela et al. (2014) |
| Retorta Contínua ou Processo Carboval | Sistema de carbonização contínua 500 t/dia de madeira 210 t/dia de carvão vegetal Ciclo de carbonização de 40h | Mendes et al. (2016) |
| Forno Dry Pyrolysis Carbonization (DPC) | Sistema de carbonização por batelada Fornos com capacidade de 80 st de madeira 53,3 MDC (Metro de Carvão Vegetal) Ciclo de carbonização de 72h | Pinheiro (2006) |
| Forno de superfície JG | Sistema de carbonização por batelada Fornos com capacidade de 11 st de madeira 5 MDC (Metro de Carvão Vegetal) Ciclo de carbonização de 6 dias | Santos; Hatakeyama (2012) |
| Sistema forno fornalha UFV | Sistema de carbonização por batelada Fornos com capacidade de 12 st ou 9 m ³ de madeira 7 MDC (Metro de Carvão Vegetal) Ciclo de carbonização de 5 dias | Oliveira (2012) |
| Forno retangular RAC 700 | 26 m de comprimento x 8 m de largura x 3,6 m de altura Fornos com capacidade de 700 st 450 m ³ de carvão vegetal Ciclo de carbonização de 17dias | Aperam |
| Forno retangular FAC 2000 | 16 m de largura x 26,5m de comprimento Fornos com capacidade de 2000 st 1200 m ³ de carvão vegetal Ciclo de carbonização de 25 dias | Aperam |

Atualmente, 63% do ferro-gusa provém da indústria não integrada, abastecida principalmente por pequenos e médios produtores de carvão vegetal, que optam por fornos de menor volume, menor custo e material de construção simples e acessível (tijolo e barro). Por isso, o forno circular tipo JG é o mais difundido. O alto custo para a construção, mão de obra,

maquinário e manutenção dos fornos com maiores dimensões são os fatores limitantes para esta classe produtora (OLIVEIRA, 2012).

Os projetos a nível industrial operam com instrumentação e automação, o que permite supervisionar e controlar a carbonização da madeira, a partir de sensores térmicos posicionados nas paredes e nas copas dos fornos. De acordo com Vilela (2015), os fornos industriais possuem fornalhas para queima dos gases e/ou tecnologias de coleta do material condensável, além de um sistema operacional mecanizado de carga e descarga.

No entanto, ressalta-se que estas tecnologias não se limitaram apenas a classe industrial e aos grandes produtores, visto que, o uso das fornalhas e a técnica da pirometria para monitoramento da temperatura dos fornos, destinados aos pequenos e médios produtores, começaram a ser estudados por volta de 2010, a exemplo dos trabalhos de Cardoso et al. (2010) e Oliveira (2012). Os autores verificaram que o uso das fornalhas e a pirometria influenciam positivamente tanto o rendimento em carvão vegetal, como o ambiente de trabalho.

A nova realidade que está sendo construída nas unidades de produção de carvão vegetal no Brasil é totalmente oposta aos antigos modelos tradicionais e empíricos vigentes até 2009. Os designers dos fornos RAC 700 e containers, por exemplo, apresentam vantajosas características em relação aos vetustos fornos rabo-quentes. O principal indicador é a emissão de gases de efeito estufa devido a presença de queimadores de gases acoplados aos fornos (BAILIS et al., 2013).

Os queimadores de gases acoplados aos fornos de carbonização minimizam a emissão do metano e monóxido de carbono, em aproximadamente 90% (CARDOSO et al., 2010). Apesar de haver alguns desafios para a implantação das fornalhas, como os citados por Pereira (2017) tais como, o sincronismo dos fornos, heterogeneidade e baixo poder calorífico dos gases, a eficiência dos queimadores obtida pelas empresas produtoras pode ser considerada satisfatória (OLIVEIRA, 2012).

Cabe salientar também que a energia térmica, por exemplo, resultante da combustão dos gases na fornalha, pode ser ainda utilizada na secagem artificial da madeira, visando reduzir o tempo de carbonização e melhorando a eficiência de conversão em carvão. Este aproveitamento energético é importante visto que, o tempo da secagem natural da madeira destinada à produção de carvão vegetal, normalmente é muito longo e variável de 120 a 210 dias em campo, a depender das condições climáticas de cada região. Neste período, a madeira cortada nos talhões é estocada, para atingir valores de umidades médios em torno de 30 a 35% (CARNEIRO; OLIVEIRA, 2013).

A umidade da madeira é um dos principais parâmetros utilizados para avaliar a qualidade do carvão vegetal e a emissão GEE. Inclusive, a Deliberação Normativa (DN 227), aprovada no ano de 2018, estabelece o teor de umidade máximo que a madeira deve possuir para ser carbonizada. A DN 227 institui que, para reduzir as emissões e melhorar a qualidade do ar, as Unidades de Produção de Carvão Vegetal (UPC) devem manter a umidade da madeira abaixo de 40%, na base seca.

Outra importante vertente em desenvolvimento é a do resfriamento artificial dos fornos, a partir de trocadores de calor. Esta tecnologia é considerada uma técnica para otimizar a produtividade uma vez que, o tempo de resfriamento dos fornos retangulares pode atingir mais de 200 horas. Segundo Santos (2013), o uso de trocadores de calor reduz em até 50% o tempo de resfriamento.

Percebe-se ainda que, a diversificação dos equipamentos e tecnologias, nas UPCs, é condizente com os princípios de uma economia de baixo carbono, além de gerar rentabilidade aos produtores. Por isso, um dos principais pilares para o fortalecimento da cadeia produtiva do carvão vegetal é a geração de políticas públicas favoráveis para o setor.

Neste contexto, tem se observado que o governo brasileiro vem disponibilizando alguns recursos de financiamento direcionados as atividades de plantios florestais para produtores de carvão vegetal, como o Programa Nacional para a Redução da Emissão de Gases de Efeito Estufa na Agricultura, a Agricultura de Baixo Carbono e o Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar (IBÁ, 2019). O grande desafio, no entanto, são as condições de financiamento, que em geral limitam-se ao porte dos empreendimentos.

Uma outra opção seria atrair recursos de instituições e órgãos internacionais. Nos últimos anos, as grandes empresas de carvão vegetal do Brasil conseguiram aprovar importantes projetos com base no Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL). Os projetos apoiados pelo MDL visam reduzir a emissão de gases efeito estufa, em parceria com os centros de financiamento do *Carbon Fund* e o *BioCarbon Fund*, que são apoiados pelo Banco Mundial.

O Projeto Siderurgia Sustentável também trabalha com a vertente de redução das emissões de gases de efeito estufa na siderurgia brasileira, com base na produção mais eficiente do carvão vegetal, a partir do desenvolvimento e da demonstração de tecnologias avançadas e limpas de conversão e da adoção de um arcabouço político efetivo e favorável.

Projeto Siderurgia Sustentável foi implementado pelo Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD), com coordenação técnica do Ministério do Meio Ambiente, sendo executado em conjunto com o Ministério da Economia; Ministério da Ciência, Tecnologia,

Inovações e Comunicações; Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento e o Governo de Minas Gerais. O Projeto conta com recursos do Fundo Global para o Meio Ambiente (GEF).

Diante do exposto e da importância do carvão vegetal no país, constatou-se que as empresas do setor florestal estão em busca de qualidade, produtividade e melhores condições de trabalho, desde a implantação das florestas ao produto final. Por isso, ainda são necessários a realização de estudos e pesquisas, que visem atender todos os desafios da carbonização da madeira, comuns a realidade industrial do Brasil.

2.3 Pirólise lenta da madeira

A pirólise é considerada a forma mais comum e promissora para produção de combustíveis renováveis a partir da biomassa (PECHA; GARCIA-PEREZ, 2015; MCKENDRY, 2002). Há diversas fontes de biomassa - lenhosa, herbácea, agrícola, aquática e residual animal e humana. Sendo que, a madeira é a matéria-prima mais usual, responsável por fornecer 6% da energia primária no mundo (ANCA-COUCÉ, 2016; FAO, 2018; REN21, 2015). Os países que mais produzem madeira para energia encontram-se África, Ásia e América do Sul, que juntos possuem 80% da produção mundial (LAURI et al., 2014),

A madeira é a biomassa predominante na pirólise lenta, para produção de biocombustível sólido, líquido e gasoso (KAN et al., 2016). Inúmeros são os trabalhos que utilizaram esta biomassa para fins energéticos (PEREIRA, 2017; CARNEIRO et al., 2017; SOMERVILLE; JAHANSHAHI, 2015; OLIVEIRA et al., 2013; DI BLASI et al., 2008; GRØNLI et al., 2002; DEMIRBAŞ, 2001; ANTAL et al., 2000). Embora, na literatura também sejam citadas diversas outras fontes agrícolas (MÜSELLIM et al., 2018; LEE et al., 2017; AL ARNI, 2017; KUNG et al., 2015).

Na pirólise lenta ocorre a decomposição térmica da biomassa, em temperaturas finais na faixa de 320 a 400 °C, na ausência ou presença controlada de oxigênio, resultando em um produto sólido rico em carbono (carvão/biochar), gases condensáveis (bio-óleo/bio-crude) e não condensáveis (ROY; DIAS, 2017; ANCA-COUCÉ, 2016; PISUPATI; TCHAPDA, 2015; KUNG et al., 2015; LEE et al., 2013; DEMIRBAS; ARIN, 2002) (Tabela 2). Neste processo de conversação termoquímica, ocorrem reações químicas, transferência de calor e massa, evaporação d'água e liberação de energia na forma de calor (PECHA; GARCIA-PEREZ, 2015).

Tabela 2. Balanço de massa e energia da pirólise da biomassa

| Balanço de massa (%) | | | Balanço de energia (%) | | | Referências |
|----------------------|-------------------|------------------------|------------------------|-------------------|------------------------|------------------------|
| Produtos | | | Produtos | | | |
| Carvão vegetal | Licor pirolenhoso | Gases não condensáveis | Carvão vegetal | Licor pirolenhoso | Gases não condensáveis | |
| 34 | *38-43 | 18-22 | 56 | *14-18 | 22-23 | Fagernäs et al. (2012) |
| 30 | *42 | 27 | 53 | 8 | 38,5 | Jesus et al. (2016) |
| 40 | 17 | 43 | 44 | 20 | 36 | Rosas et al. (2015) |

*Incluindo alcatrão

De acordo com Li et al. (2013), um dos maiores desafios na pirólise lenta da madeira é o desenvolvimento de equipamentos, aos quais a transferência de calor e massa sejam otimizados uma vez que, o principal objetivo é maximizar o rendimento em carvão vegetal (DEMIRBAS; ARIN, 2002; LEE et al., 2013). Por isso, na pirólise lenta utiliza-se as menores taxas de aquecimento e o maior tempo de residência da fase gasosa no sistema, para favorecer a ocorrência das reações secundárias (TRIPATHI et al., 2016; DI BLASI et al., 2001; PRÖLL et al., 2017), a fixação de carbono e o rendimento em carvão vegetal (TRAN et al., 2017; ALONSO et al., 2017).

A temperatura, a pressão e a taxa de aquecimento são outros importantes parâmetros operacionais, além dos fatores relacionados a matéria-prima, que afetam a carbonização, a qualidade e o rendimento em carvão vegetal (Di BLASI et al., 2008).

A qualidade do carvão vegetal depende das propriedades físicas, químicas e anatômicas da madeira que o originou. O rendimento em carvão, por exemplo, pode ser maximizado nos processos que utilizem biomassa com significativo teor de lignina, baixa relação siringil/guaiacil (S/G), celulose com alto índice de cristalinidade e baixo teor de cinzas. Em escala industrial, adiciona-se o efeito do diâmetro, densidade e umidade da madeira (VALE, 2010; PINHEIRO, 2013; JESUS, 2016; DONATO, 2017).

2.3.1 Teoria da decomposição térmica da madeira

Os principais constituintes químicos fundamentais da madeira são a celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos e cinzas (STEFANIDIS et al., 2014).

A celulose, constituinte majoritário da biomassa (40-45%), é um polissacarídeo de cadeia linear, composto por unidades de β -D glucopirranose, interligadas por ligações glicosídicas β (1-4), formando longas cadeias lineares e não ramificadas. Localiza-se predominantemente, nas paredes secundárias das células (MCKENDRY, 2002).

As hemiceluloses são formadas por polissacarídeos como as galactoglucomananas, arabinoglucouranoxilanas, arabinogalactanas, glucoranoxilanas e a glucomananas, com cadeias ramificadas e representam de 15 a 25% da constituição química da madeira (ROWELL, 2004).

A lignina é um polímero natural resultante da ligação oxidativa do 4-hidroxi fenilpropanóide, além de ser considerada um polímero amorfo complexo (RALPH et al., 2004). As folhosas contêm entre 18 a 33% de lignina na sua composição e as coníferas podem apresentar até mais de 35%, em madeiras de reação, na zona de compressão (WAGNER et al., 2015; RALPH et al., 2004; BARNETT; JERONIMIDIS, 2003).

A madeira também contém outros compostos químicos, denominados extrativos e os constituintes inorgânicos, as cinzas (0,2 a 1%). As cinzas não participam da combustão da biomassa e são indesejáveis na produção de carvão vegetal (BARNETT; JERONIMIDIS, 2003).

O carvão vegetal, formado durante a pirólise lenta, está diretamente relacionado com a decomposição térmica da celulose, hemicelulose e lignina, que possuem diferentes faixas de degradação (ANCA-COUCÉ, 2016; CABALLERO et al., 1997). Os produtos obtidos a partir da pirólise individual de cada constituinte da madeira originam os mesmos produtos que seriam obtidos na pirólise da madeira (BYRNE; NAGLE, 1991; KAN et al., 2016). De acordo com Velden et al. (2010), o estudo dos componentes individuais constitui a base das reações primárias e secundárias que ocorrem durante a carbonização.

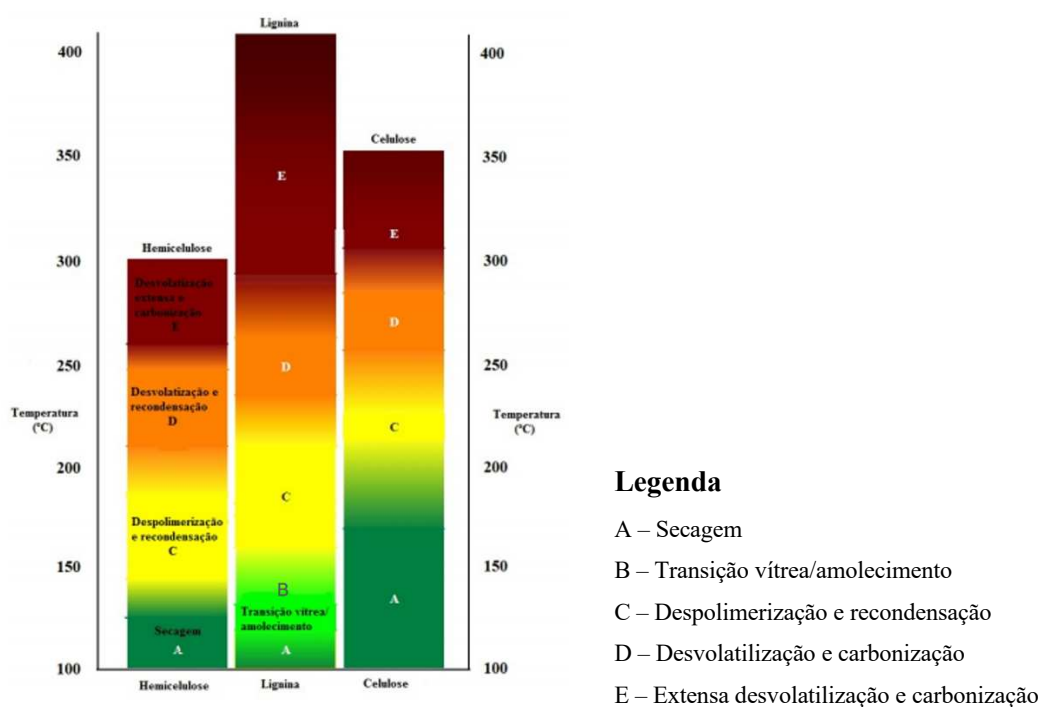
Por outro lado, mediante pesquisas realizadas por Wang et al. (2011), a previsão das características do processo como rendimento dos produtos, com base apenas na degradação térmica dos três componentes individuais torna-se um grande desafio, devido às interações químicas que ocorrem entre eles. Isto é, durante a pirólise da biomassa ocorre simultaneamente e em série diversas reações, incluindo desidratação, despolimerização, isomerização, aromatização, descarboxilação e carbonização (COLLARD; BLIN, 2014; LANGE, 2007).

Por isso, a pirólise pode ser dividida em quatro etapas baseadas na temperatura de decomposição dos componentes químicos estruturais. A primeira etapa caracteriza-se pela secagem da madeira (até 200°C), a segunda degradação das hemiceluloses (200-270°C). Na terceira há a decomposição da celulose e a ocorrência de reações secundárias (270-315°C). Na quarta etapa, ocorre a polimerização do carvão e a fixação do carbono. A faixa de decomposição da lignina, componente de maior estabilidade térmica da madeira, cuja taxa de decomposição é relativamente baixa, embora inicie aos 160 °C, pode perdurar até 900 °C (OYEDUN et al., 2012; WHITE et al., 2011; PEREIRA et al., 2013; ÓRFÃO et al., 1999; HAYKIRI-ACMA et al., 2010).

A elevada resistência da lignina à degradação térmica pode ser atribuída a seus anéis aromáticos (SHARMA et al., 2004). Segundo Cao et al. (2013), a decomposição térmica da lignina pode ser dividida em três faixas de temperatura. A primeira até 200°C, em que ocorre apenas a eliminação de grupos hidroxilas devido à ação do calor. Entre 200 a 500°C, faixa que ocorre a clivagem das cadeias laterais do grupo fenil propano e a formação de compostos voláteis (monóxido de carbono, metano, dióxido de carbono e propanol). Nesta segunda fase há 33% em perda da inicial massa da lignina. Sendo que, na terceira faixa (500 a 900°C) ocorre a maior concentração de carbono.

Por outro lado, as hemiceluloses são os constituintes da madeira mais instáveis termicamente devido à presença de vários sacarídeos (xilose, manose, glucose, galactose) e cadeias ramificadas. Esta estrutura facilita o rompimento das cadeias moleculares, quando exposta a elevadas temperaturas (WILD et al., 2011; YANG et al., 2007). Na Figura 6 são apresentados os intervalos de estabilidade térmica de cada componente estrutural.

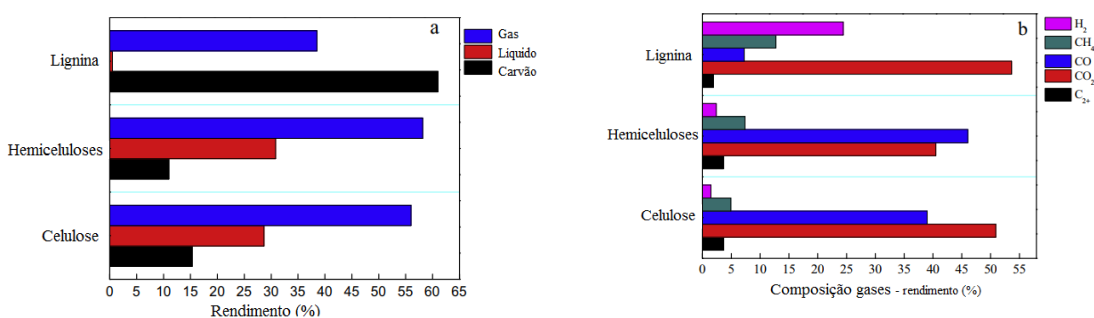
Figura 6. Regime de estabilidade térmica para a hemiceluloses, lignina e celulose. (Fonte: WILD et al., 2011).



A celulose contribui muito pouco com rendimento em massa do carvão vegetal, cerca de 5 a 10% (DI BLASI, 1998), devido sua alta taxa de decomposição, em uma estreita faixa de temperatura (315 a 400°C) (YANG et al., 2007; GAO et al., 2004).

Na Figura 7 estão dispostos os principais produtos gasosos obtidos da decomposição da lignina, celulose e hemiceluloses durante a pirólise. Verifica-se que, durante a pirólise isolada de cada constituinte são produzidos os mesmos compostos gasosos (hidrogênio, metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrocarbonetos leves), em diferentes concentrações.

Figura 7. Distribuição dos principais (a) produtos e (b) a composição em gases não condensáveis obtidos na pirólise individual dos componentes estruturais químicos da biomassa. (Fonte: QUAN et. al., 2016).



2.3.2 Efeito da umidade e diâmetro na pirólise lenta da madeira

O carvão vegetal é uma importante fonte de energia renovável e com expressiva importância industrial como bio-termo-redutor na produção de ferro-gusa, ferro-liga e aço. Por isso, para melhorar a qualidade e maximizar o rendimento do carvão ainda é necessário investir na melhoria contínua dos fornos e no controle do processo de carbonização.

A carbonização da madeira é influenciada por diversas variáveis que afetam diretamente a qualidade e o rendimento em carvão vegetal, tanto de processo, quanto da matéria prima. No que tange as variáveis de controle de processo, as principais são: o tipo de forno, a temperatura e a taxa de aquecimento.

Os fornos utilizados a nível industrial são predominantemente o tipo retangular, a exemplo tem-se o RAC 220, RAC 700 e o FAP 2000, que em geral são acoplados a fornalhas para queima dos gases efeito estufa e monitorados por um sistema supervisorio.

O sistema supervisorio monitora em tempo real a temperatura dos fornos, a partir de sensores térmicos posicionados nas paredes e nas copas. As temperaturas então, são armazenadas em um banco de dados e posteriormente podem ser acessadas, a qualquer momento durante a carbonização, via hardware, a qual é visualizada em forma de gráficos e/ou tabelas.

No entanto, o gargalo para a efetividade e aplicabilidade do sistema supervisorio como ferramenta de controle da carbonização é a ausência de ajustes de modelos estatísticos adequados que considerem a associação das variáveis de processo e da matéria prima.

Há diversas variáveis da matéria prima que afetam a qualidade do carvão vegetal desde propriedades em escala microscópica (anatômica) a escala macro, como por exemplo as propriedades físicas da madeira. Em uma unidade de produção de carvão vegetal as principais variáveis da matéria-prima analisadas são a densidade básica, teor de umidade e diâmetro da madeira, por serem as variáveis de menor complexidade de mensuração.

Elevados teores de umidade na madeira retarda a transferência de calor da superfície para o centro, durante a carbonização. Em sistemas autotérmicos o teor de umidade pode influenciar em até 12% na produtividade dos fornos (RAAD, 2004). Isso ocorre porque, o calor gerado no processo é proveniente da combustão parcial da madeira do próprio sistema. Já o diâmetro é a dimensão que mais afeta a transferência de calor e consequentemente a perda de água da madeira, o que requer maior tempo de carbonização. Portanto, o teor de umidade e diâmetro da madeira também influenciam diretamente o ciclo dos fornos, o rendimento e a qualidade do carvão vegetal. Assim, caso não sejam consideradas durante a carbonização pode onerar os custos e inviabilizar a produção.

Neste contexto, cabe salientar que com o novo cenário das unidades de produção de carvão vegetal no Brasil, a partir da adaptação das fornalhas aos fornos de carbonização torna impraticável o controle empírico e visual. Logo os ajustes de modelos (curvas de carbonização) associados as variáveis da madeira seria uma importante alternativa para auxiliar no monitoramento e controle do processo nas unidades de produção.

2.3.2.1 Teor de umidade da madeira

Um importante aspecto que diminui a eficiência da conversão térmica da madeira como combustível é o seu teor de umidade, que pode ser superior a 100% da massa de madeira seca. A quantidade de água presente na madeira está diretamente envolvida nas reações da pirólise (HASAN et al., 2017).

O efeito do teor de umidade no tempo total de pirólise, em toretes de madeira com 12 cm de diâmetro e 40% de umidade pode ser até 3 vezes maior que na madeira seca (<2% umidade) (JESUS, 2016). Isto ocorre porque a taxa de desvolatilização da madeira seca é maior (DIEGO et al., 2003).

O teor de umidade da madeira também afeta a transferência de calor durante a pirólise, assim como o rendimento dos produtos, já que demanda energia para evaporar a água e

influencia os gradientes de temperatura. Para Hasan et al. (2017), o efeito da umidade nos perfis de temperatura formados na madeira durante a pirólise e no balanço de massa ainda é um importante temática a ser entendida.

De acordo com Urkan e Alkol (1994) o elevado teor de umidade retarda a transferência interna de calor, uma vez que demanda grandes quantidades de energia para a evaporação, enquanto a temperatura permanece constante até a saída da água da madeira. E como consequência, pode vir a diminuir o rendimento em carvão vegetal e aumentar a produção de finos, principalmente em sistemas autotérmicos, quando não há fonte externa de calor (KLITZKE, 1998). Nas empresas produtoras de carvão vegetal, este fato implica em maior tempo de residência da madeira nos fornos, afetando o ciclo e a produtividade dos fornos.

Arruda et al. (2011) observaram que teores de umidades acima de 30%, torna a taxa de aquecimento muito lenta durante a pirólise e a temperatura máxima média passa a ser inconstante, em decorrência do excesso de vapor de água liberado, o que aumenta o tempo total de carbonização. Valente (1986) e Oliveira (2012) constataram ainda que a produção de carvão a partir da madeira com teor de umidade acima de 30%, origina carvão friável e quebradiço, principalmente durante o manuseio e transporte operacional.

Madeiras com elevado teor de umidade são mais susceptíveis a produzir trincas internas no carvão, o que pode ocasionar a maior geração de finos. Isto ocorre em decorrência da pressão que o vapor d'água exerce no interior dos poros ao sair (MENDES et al., 1982). Na pirólise, quanto maior a umidade da madeira, maior será o gasto energético (MISSIO et al., 2014).

Em geral, a presença de água na madeira dificulta o aumento da temperatura e interfere a transferência de calor, em razão do movimento de convecção dos vapores de água (DI BLASI et al., 2001). Segundo Shen et al. (2009a), a rápida liberação de gases e vapor de água, devido a taxa de aquecimento, ocasiona o aumento da pressão e tensão mecânica, responsáveis pela formação das fissuras no carvão. Quanto maior o fluxo de calor, mais propenso o material estará para rachar. De acordo com Shi et al. (2016) a presença de rachaduras na madeira diminui em até 20% o tempo de conversão em carvão, devido ao aumento da área superficial.

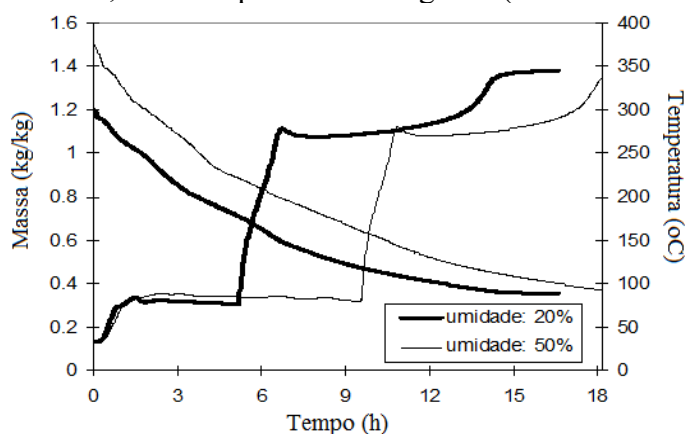
O mecanismo de fissuração do carvão acontece na zona carbonizada, devido a intensificação das reações químicas em direção as camadas mais internas, resultando na contração volumétrica. A redução volumétrica é causada principalmente, pela fragmentação e contração das cadeias poliméricas (hemiceluloses, celulose e lignina). A contração no sentido longitudinal é atribuída às cadeias de celulose devido à perda dos grupos hidroxilas, enquanto nas direções radial e tangencial, em razão da decomposição das hemiceluloses e lignina (SHEN et al., 2009a).

A fissuração é intensificada pela ruptura das paredes entre duas células adjacentes e a ruptura das ligações químicas entre os átomos de carbono. O aumento das fissuras está associado ao rearranjo da estrutura do carvão, principalmente com o aumento da temperatura de carbonização.

De acordo com os dados publicados pela Centro Tecnológico de Minas Gerais (1979), a resistência do carvão à geração de finos depende principalmente do teor de umidade, comprimento e diâmetro da madeira. Durante a pirólise, a porosidade do material também contribui com a fissuração do carvão, por disponibilizar muitos locais de reação aos produtos gasosos, o que também favorece a ocorrência de reações secundárias (KOUFOPANOS et al., 1991; EKSTROM; RENSFELT, 1980).

Raad (2004) destaca ainda que, em processos industriais, o teor de umidade da madeira pode influenciar em até 12% na produtividade dos fornos. O autor avaliou a secagem e carbonização em fornos de alvenaria e para isso realizou simulações, combinando parâmetros como a massa específica, comprimento, teor de umidade e diâmetro da madeira em função do tempo e temperatura. O autor observou que houve um aumento de 41% no tempo do ciclo de carbonização da madeira, com o aumento do teor de umidade (Figura 8).

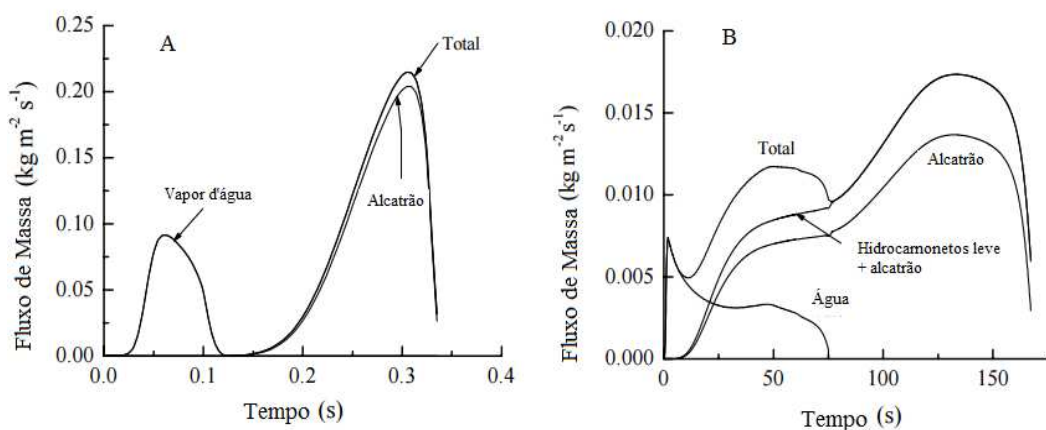
Figura 8. Simulação da secagem e carbonização de peças de madeira com diferentes teores de umidade, diâmetro de 16 cm, massa específica 500 kg.m^{-3} . (Fonte: RAAD, 2004).



Estudos experimentais realizados por Tran e White (1992) e Bryden et al. (2002) demonstraram que a presença de água na madeira ocasiona a formação de patamar térmico transitório aos 100°C . Este fato não foi observado na pirólise de madeira totalmente seca (JESUS, 2016). Segundo Bryden et al. (2002), Thunman e Leckner (2007) a secagem e a pirólise ocorrem de forma não uniforme, mas sequencialmente (Figura 9), em razão da formação de gradientes de temperatura ocasionados pela presença d'água. Porém, após a sua

evaporação a temperatura, principalmente no centro do material, aumenta rapidamente (BRYDEN et al., 2002; JESUS et al., 2018).

Figura 9. Fluxo de massa vs. tempo na pirólise do *Populus* sp. A - Espessura de 50 μ m e 30% de umidade exposta a temperatura de 527 °C em atmosfera de nitrogênio. B - Espessura de 0,5 cm e 20% de umidade exposta a temperatura de 727 °C em atmosfera de nitrogênio. (Fonte: BRYDEN et al., 2002).



Ressalta-se que, o teor de umidade aumenta a condutividade térmica da madeira, no entanto a transferência de calor para a porção central tende a ser maior em madeiras anidras, devido ao alto calor específico da água (BRYDEN et al., 2002).

2.3.2.2 Diâmetro da madeira

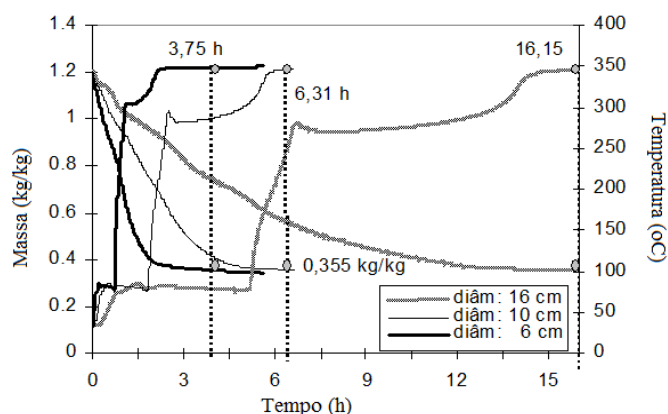
Normalmente, os trabalhos que abordam a cinética, transferência térmica, modelagem numérica, modelagem computacional, reações químicas e simulações do processo de pirólise da biomassa são realizados em laboratório e utilizam amostras que variam em escala nanométrica a escala micrométrica. No entanto, é interessante a realização de trabalhos que considerem características do processo de carbonização a nível industrial e unidades amostrais mais representativas da realidade prática em geral, maior escala: a métrica.

O diâmetro é um importante parâmetro da madeira analisado em todas as etapas da produção do carvão vegetal. Nos inventários florestais por exemplo, é uma das variáveis utilizadas para estimar a produtividade; na determinação do produto final (diâmetro mínimo) e na carbonização é uma importante variável de análise de produção dos fornos e qualidade do carvão. Donato (2017) observou que o enforamento de menores classes diamétricas (7-12 cm) tende a diminuir em até 4,5% da massa total que poderia ser enforada com maiores diâmetros (13 -18 cm).

De acordo com Raad (2004), o diâmetro também influencia o tempo de secagem e a duração da carbonização da madeira. Segundo o autor, isto ocorre porque a permeabilidade

radial da madeira tende a ser aproximadamente 100 vezes menor que à permeabilidade longitudinal, assim quanto maior o diâmetro, maior o tempo de duração da secagem e consequentemente da carbonização (Figura 10). O tempo de carbonização da madeira de diâmetros de 7 a 12 cm tende a ser até 15% menor, que o da classe de 13 a 18 cm (DONATO, 2017).

Figura 10. Simulação da influência do diâmetro no tempo de carbonização da madeira. (Fonte: RAAD, 2004).



Oliveira (2009), empregando um aplicativo computacional, simulou o comportamento térmico da madeira de mesmo comprimento e diâmetro variável (30, 20 e 10 cm), submetidos a uma fonte de calor constante. O pesquisador observou que, as maiores classes diamétricas apresentaram os maiores gradientes de temperaturas e nas menores classes as temperaturas observadas foram mais homogêneas.

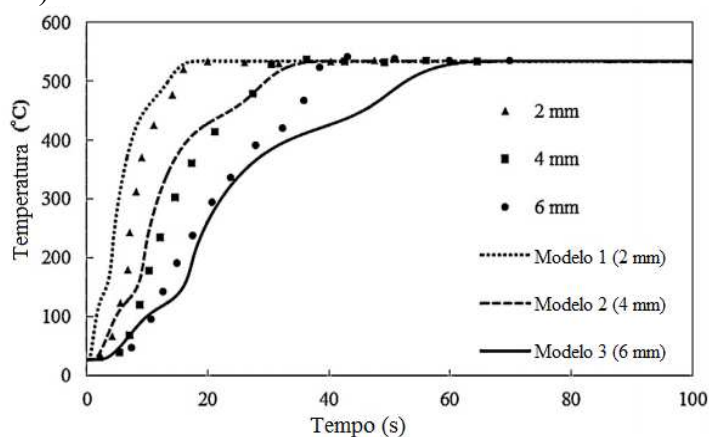
Nas empresas produtoras de carvão vegetal não há um monitoramento térmico individual por tora, devido o custo e tempo. Porém, na impossibilidade deste tipo de controle, algumas unidades de produção utilizam o sistema supervisor, que possibilita o monitoramento em tempo real da temperatura dos fornos durante toda a carbonização. Embora ainda seja necessário a implementação de um procedimento de controle a partir de ajustes de modelos estatísticos adequados a carbonização.

Babu e Chaurasia (2004) também destacam que a resistência à transferência de calor aumenta com o diâmetro e a taxa de decomposição térmica diminui, o que pode contribuir para o rendimento em carvão (Figura 11) (SHARMA et al., 2014). De acordo Shen et al (2009b), o diâmetro da madeira é a variável que mais afeta a transferência de calor no sentido da superfície para o centro da madeira.

Em um outro estudo, realizado agora por Brackmann et al. (2003) sobre o fluxo de gases da carbonização, os autores avaliaram a pirólise de amostras cilíndricas de madeira (diâmetro: 8 mm e altura: 7 mm) e verificaram que o fluxo de saída dos gases ocorre preferencialmente no

sentido das fibras (longitudinal). No sentido perpendicular as fibras o fluxo tende a ser 15 vezes menor.

Figura 11. Valores médios de temperatura observados no centro de partículas de madeira obtidas experimentalmente e a partir dos modelos de Di Blasi e Brancos (2002). (Fonte: SHARMA et al., 2014).



De acordo com Tripathi et al. (2016), durante a pirólise da madeira, aquelas com maiores diâmetros tendem a apresentar maiores gradientes de temperatura, resultantes da diminuição do fluxo de calor e da taxa de aquecimento em direção à porção central da madeira, este efeito pode favorecer o rendimento em carvão vegetal (ENCINAR et al.; 2000).

Considerações finais

O processo de produção de carvão vegetal ainda é visto como um grande vilão do desmatamento e da emissão de gases poluentes, principalmente nos países da África, que mantêm esta atividade como meio de produção de energia para subsistência, a partir de tecnologias ineficientes.

Diferente do cenário brasileiro, que apesar de não possuir políticas públicas definidas que incentivem a área de carvão vegetal, possui um dos maiores setores mundiais no ramo florestal, que atualmente está em pleno crescimento e desenvolvimento. Neste cenário, a produção de carvão vegetal a nível industrial dispõe de tecnologias de monitoramento, supervisão, controle e queima dos gases, a fim de aumentar a produtividade dos fornos, melhorar a eficiência da carbonização e tornar o ambiente de trabalho mais salubre.

Diante disso, para que as unidades de produção de carvão vegetal brasileiras consigam atingir alta performance/produtividade são necessárias pesquisas que propõe a responder os desafios/gargalos vivenciados no dia-a-dia das empresas. Por isso, a importância de se destacar

o efeito das principais variáveis da madeira na carbonização inseridas dentro do contexto prático industrial.

O teor de umidade e o diâmetro da madeira são as principais variáveis de controle da matéria-prima dentro de uma Unidade de Produção do Carvão Vegetal, pois influenciam diretamente o ciclo de carbonização, o rendimento, a qualidade do carvão vegetal e consequentemente os custos. Diante disso, recomendam-se utilizar tecnologias de controle associadas a essas características da madeira.

Estas foram as principais razões pelo qual foi realizada nesta revisão uma abordagem teórica e prática da conversão térmica da madeira, de forma a auxiliar e incentivar o desenvolvimento de novas ferramentas que maximizem a produtividade e qualidade do carvão vegetal em escala industrial.

Referências bibliográficas

AL ARNI, S. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel. **Renewable Energy**, v.124, p. 197-201, Aug. 2017.

ALONSO, M. Z.; TRAN, Q. K., WANG, L.; SKREIBERG, Ø. A kinetic study on simultaneously boosting the mass and fixed-carbon yield of charcoal production via atmospheric carbonization, **Energy Procedia**, v.120, p. 333-340, Aug. 2017.

ANCA-COUCÉ, A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.53, p. 41-79, 2016.

ANTAL, M. J.; ALLEN, S. G., DAI, X.; SHIMIZU, B.; TAM, M. S.; GRØNLI, M. Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, California, v.11, n. 39, p. 4024-4031, Mar. 2000.

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

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

BAILIS, R.; RUJANAVECH, C.; DWIVEDI, P.; VILELA, A.O.; CHANG, H.; MIRANDA, R. C. Innovation in charcoal production: A comparative life-cycle assessment of two kiln technologies in Brazil. **Energy for Sustainable Development**, Oregon, v.17, n.2, p.189-200, Apr. 2013.

BARNETT, J.R., JERONIMIDIS, G. **Wood quality and its biological basis**. Oxford, Blackwell Publishing, p. 226, 2003.

Biocarbo Fund. **Carbon Finance Unit, The World Bank**. 2017. Disponível em <<https://wbcarbonfinance.org/Router.cfm?Page=BioCF&ItemID=9708&FID=%209708>>. Acesso em maio de 2018.

BOURAOUI, Z.; JEGUIRIM, M.; GUIZANI, C.; LIMOUSY, L.; DUPONT, C.; GADIOU, R. Thermogravimetric study on the influence of structural, textural and chemical properties of biomass chars on CO₂ gasification reactivity. **Energy**, London, v.88, p. 703-710, Aug. 2015.

BRACKMANN, C.; ALDÉN, M.; BENGTSSON, P. E.; DAVIDSSON, K. O.; PETTERSSON, J. B. Optical and mass spectrometric study of the pyrolysis gas of wood particles. **Applied Spectroscopy**, v.57, n.2, p.216-222, Jan. 2003.

BRYDEN, K.M.; RAGLAND, K.W.; RUTLAND, C.J. Modeling thermally thick pyrolysis of wood. **Biomass and Bioenergy**, United Kingdom, v.22, p. 41–53, Jan. 2002.

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

CABALLERO, J.A.; CONESA, J.A.; FONT, R.; MARCILLA, A. Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Hungary, n.42, p.159–75, Jul. 1997.

CAO, J.; XIAO, G.; XU, X.; SHEN, D.; JIN, B. Study on carbonization of lignin by TG-FTIR and high-temperature carbonization reactor. **Fuel Processing Technology**, Australia, v. 106, p. 41-47, Feb. 2013.

Carbon Fund. Prototype Carbon Fund, The World Bank. Disponível em <<https://wbcarbonfinance.org/Router.cfm?Page=PCF&ItemID=9707&FID=9707>>. Acesso em maio de 2018.

CARDOSO, M. T.; DAMÁSIO, R. A. P.; CARNEIRO, A. C. O.; JACOVINE, L. A. G.; VITAL, B. R.; BARCELLOS, D. C. Construção de um sistema de queima de gases da carbonização para redução da emissão de poluentes. **Cerne**, Lavras, MG, v. 16, p.115-124, Jan. 2010.

CARNEIRO, A. C. O.; OLIVEIRA, A. C. **Produção Sustentável de Carvão Vegetal**. 1 ed. Viçosa: Sociedade de Investigação Florestal, Viçosa, MG, v.1. 39 p. 2013.

CARNEIRO, A. D. C. O.; VITAL, B. R.; FREDERICO, P. G. U.; FIALHO, L. F.; FIGUEIRÓ, C. G.; DA SILVA, C. M. S. Efeito do material genético e do sítio na qualidade do carvão vegetal de madeira de curta rotação. **Floresta**, Santa Maria, n. 46, v.4, p. 473-480, Jan. 2017.

CASTRO, J. A.; ARAÚJO, G. M.; MOTA, I. D. O.; SASAKI, Y.; YAGI, J. I. Analysis of the combined injection of pulverized coal and charcoal into large blast furnaces. **Journal of Materials Research and Technology**, United States, n. 2, v. 4, p. 308-314, Dec. 2013.

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

CHIDUMAYO, E. N.; GUMBO, D. J. The environmental impacts of charcoal production in tropical ecosystems of the world: a synthesis. **Energy for Sustainable Development**, Oregon, v.17, n.2, p.86-94, Apr. 2013.

COLLARD, F. X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, United Kingdom, n. 38, p.594-608, Octo. 2014.

CONSUFOR. **Performance de investimentos florestais no Brasil**. 2018. Disponível em <<https://consufor.com/performance-de-investimentos-florestais-no-brasil-2/>>. Acesso em dezembro de 2019.

COOMES, O. T.; MILTNER, B. C. Indigenous charcoal and biochar production: potential for soil improvement under shifting cultivation systems. **Land Degradation & Development**, Canada, n. 28, v. 3, p. 811-821, jan. 2017.

DEMIRBAŞ, A. Carbonization ranking of selected biomass for charcoal, liquid and gaseous products. **Energy Conversion and Management**, Qatar, n. 42, v. 10, p. 1229-1238, Jul. 2001.

DEMIRBAS, A.; ARIN, G. An overview of biomass pyrolysis. **Energy sources**, n. 24, v.5, p. 471-482, Nov. 2002.

DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in energy and combustion science**, n. 34, v.1, p. 47-90, 2008.

DI BLASI, C.; BRANCA, C.; SANTORO, A.; HERNANDEZ, E. G. Pyrolytic behavior and products of some wood varieties. **Combustion and Flame**, Los Angeles, 124, v. 1-2, p.165-177, Jan. 2001.

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

DONATO, D.B. **Desenvolvimento e avaliação de fornalha para combustão dos gases da carbonização da madeira**. 2017. Tese de doutorado (Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2017.

EKSTROM, C.; RENSFELT, E. “Flash Pyrolysis of Biomass in Sweden” Proceed. Specialists’ Workshop on Fast Pyrolysis of Biomass in Sweden” Proceed. Specialists’ Workshop on Fast Pyrolysis of Biomass. Copper Mountain, SERI/CP-622-1096, 1980.

Empresa de Pesquisa Energética, EPE. **Balanco Energético Nacional**. In: Energética EdP, Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia - MME. Ano base 2017. 294 p. 2018.

ENCINAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; GONZALEZ, J. Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. Product yields and compositions. **Fuel Processing Technology**, Australia, v.68, n.3, p. 209-222, Dec. 2000.

FAGERNÄS, L.; KUOPPALA, E.; TIILIKKALA, K.; OASMAA, A. Chemical composition of birch wood slow pyrolysis products. **Energy & Fuels**, n. 26, v. 2, p. 1275-1283, Jan. 2012.

FELICIANO-BRUZUAL, C. Charcoal injection in blast furnaces (Bio-PCI): CO₂ reduction potential and economic prospects. **Journal of Materials Research and Technology**, California, n. 3, v. 3, p. 233-243, Jul. 2014.

Food and Agriculture Data, Faostat. Ano base 2018. Disponível em <<http://faostat3.fao.org/faostat-gateway/go/to/browse/F/FO/E>>. Acesso em 28 de janeiro de 2020.

Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO Brasil. **Região da América Latina e Caribe é a segunda maior produtora de carvão do mundo**. 2017. Disponível em <<http://www.fao.org/brasil/noticias/detail-events/en/c/853969/>> Acesso em 29 de maio de 2018.

Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO. **State of the World's Forests – Forests and agriculture: land-use challenges and opportunities**. Rome, 126 p. 2014.

Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO. **Wood Energy**. Disponível em <<http://www.fao.org/forestry/energy/en/>>. Acesso em maio de 2018.

Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, CETEC. **Experiências em escala de laboratório para determinar a influência da idade, umidade e temperatura de carbonização sobre propriedades do carvão**. Relatório de projeto CETEC-SPT-1, Belo Horizonte, 143 p.1979.

GAO, M.; SUN, C.; ZHU, K. Thermal degradation of wood treated with guanidine compounds in air flammability study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 75, n. 5, p. 221–232, 2004.

GAUNT, J. L.; LEHMANN, J. Energy balance and emissions associated with biochar sequestration and pyrolysis bioenergy production. **Environmental science & technology**, n. 42, v. 11, p. 4152-4158, Apr. 2008.

GHILARDI, A.; MWAMPAMBA, T.; DUTT, G. What role will charcoal play in the coming decades? Insights from up-to-date findings and reviews. **Energy for Sustainable Development**, v. 2, n.17, 73-74, 2013.

Global Environment Fund, GEF. **Africa will import - not export - wood**. Chevy Chase, Maryland, USA, 16 p. 2013. Disponível em <<http://www.criterionafrika.com/wp-content/uploads/2017/06/Africa-will-Import-not-Export-Wood.pdf>>. Acesso em 28 de maio 2018.

Global Forest Products. Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO, 2016. Disponível em <<http://www.fao.org/3/I7034EN/i7034en.pdf>>. Acesso em 28 de maio 2018.

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, United Kingdom, n. 12, v. 2, p. 504-517, Feb.2008.

GRØNLI, M. G.; VÁRHEGYI, G.; DI BLASI, C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n. 41, v.17, p. 4201-4208, Jul. 2002.

HASAN, M.; HU, X.; GUNAWAN, R.; LI, C. Pyrolysis of large mallee wood particles: Temperature gradients within a pyrolysing particle and effects of moisture content. **Fuel Processing Technology**, Australia, 158, p. 163–171, Apr. 2017.

HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S.; KUCUKBAYRAK, S. Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, Australia, n. 91, v. 7, p. 759-764, Jul. 2010.

IHYAMA, M.; CHENEVOY, A.; OTIENO, E.; KINYANJUI, T.; NDEGWA, G.; VANDENABEELE, J.; JOHNSON, O. **Achieving sustainable charcoal in Kenya: harnessing the opportunities for crosssectoral integration**. Technical brief. World Agroforestry Centre (ICRAF): Nairobi, Kenya, 2014.

Indústria Brasileira De Árvores, IBÁ. Ano base 2018. **Associação que representa os segmentos de painéis e pisos de madeira, celulose, papel e florestas energéticas**. 80 p. Brasília: IBÁ, 2019.

Instituto Brasileiro De Geografia E Estatística, IBGE. **Produção da extração vegetal e da silvicultura**. 2017. Disponível em <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/economicas/agricultura-e-pecuaria/9105-producao-da-extracao-vegetal-e-da-silvicultura.html?=&t=destaques>>. Acesso em maio de 2018.

International Energy Agency, IEA, Renewables informations: Overview. In: Overview of renewables and waste in the world. 12p. 2019. Disponível em: <https://webstore.iea.org/download/direct/2665?fileName=Renewables_Information_2019_Overview.pdf>

International Energy Agency, IEA. **Energy and Air Pollution: World Energy Outlook Special Report**. 266 p. 2016. Disponível em <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WorldEnergyOutlookSpecialReport2016EnergyandAirPollution.pdf>>. Acesso em 28 de maio 2018.

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

JESUS, M. S.; NAPOLI, A.; TRUGILHO, P. F.; ABREU JÚNIOR, Á. A.; MARTINEZ, C. L. M.; FREITAS, T. P. Energy and mass balance in the pyrolysis process of eucalyptus wood. **Cerne**, Lavras, MG, v.24, n.3, p.288-294, 2018.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, United Kingdom, v. 57, p. 1126-1140, May. 2016.

KLITZKE, R. J. **Avaliação do carvão da bracatinga (*Mimosa scabrella bentham*) em função da idade, do teor de umidade da madeira e da temperatura final de carbonização**. 1998. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1998.

KSHIRSAGAR, M. P.; KALAMKAR, V. R. A comprehensive review on biomass cookstoves and a systematic approach for modern cookstove design. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, United Kingdom, v.30, p. 580-603, Fev.2014.

KUMAR, A.; JONES, D.D.; HANNA, M.A. Thermochemical biomass gasification: A review of the current status of the technology. **Energies**, v. 2, p.556–581, 2009.

KUNG, C. C.; KONG, F.; CHOI, Y. Pyrolysis and biochar potential using crop residues and agricultural wastes in China. **Ecological Indicators**, Coimbra, v.51, p. 139-145, Apr.2015.

LANGE, J. P. Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v.1, n.1, p.39-48, Jul. 2007.

LAURI, P., HAVLÍK, P.; KINDERMANN, G.; FORSELL, N.; BÖTTCHER, H.; OBERSTEINER, M. Woody biomass energy potential in 2050. **Energy Policy**, Washington, v.66, p. 19-31, Marc. 2014.

LEE, J.; YANG, X.; CHO, S. H.; KIM, J. K.; LEE, S. S.; TSANG, D. C.; KWON, E. E. Pyrolysis process of agricultural waste using CO₂ for waste management, energy recovery, and biochar fabrication. **Applied Energy**, Sweden, v.185, p. 214-222, Jan. 2017.

LEE, Y.; PARK, J.; RYU, C.; GANG, K. S.; YANG, W.; PARK, Y. K.; HYUN, S. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 C. **Bioresource Technology**, Lucknow, v.148, p. 196-201, Nov. 2013.

LI, L.; ROWBOTHAM, J. S.; GREENWELL, C. H.; DYER, P. W. An introduction to pyrolysis and catalytic pyrolysis: versatile techniques for biomass conversion. **New and Future Developments in Catalysis**, v.1, p.173-208, 2013.

LI, Q.; YUAN, D. Evaluation of multi-walled carbon nanotubes as gas chromatographic column packing. **Journal of Chromatography A**, United States, n. 1003, v. 1-2, p. 203-209, Jun. 2003.

MENDES, F.; LATORRE, F.L.; SOARES, L.; AZEVEDO, F.; SAMPAIO, R. **A tecnologia carvoal de produção integrada do carvão vegetal siderúrgico**. 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, parte integrante da ABM Week, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2016.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource technology**, Lucknow, n. 83, v. 1, p. 37-46, May. 2002.

MENDES, M. G.; GOMES, P. A.; OLIVEIRA, J. B. **Propriedades e controle da qualidade do carvão vegetal. Produção e utilização de carvão vegetal**. Belo Horizonte, Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC, p. 77- 89, 1982.

MISSIO, A. L.; MATTOS, B. D.; GATTO, D. A.; DE LIMA, E. A. Thermal analysis of charcoal from fast- growing eucalypt wood: influence of raw material moisture content. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, London, v. 34, n. 3, p. 191–201, Dec. 2014.

MÜLLER, R.; ZEDTWITZ, P. V.; WOKAUN, A.; STEINFELD, A. Kinetic investigation on steam gasification of charcoal under direct high-flux irradiation. **Chemical Engineering Science**, Australia, n. 58, v. 22, p. 5111-5119, Nov.2003.

MÜSELLIM, E.; TAHIR, M. H.; AHMAD, M. S.; CEYLAN, S. Thermokinetic and TG/DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis. **Applied Thermal Engineering**, London, v. 137, p. 54-61, Jun. 2018.

NOBRE, J. R. C.; PAZ CASTRO, J.; BIANCHI, M. L.; BORGES, W. M.S.; TRUGILHO, P. F.; MOULIN, J.; NAPOLI, A. Caracterização do carvão ativado produzido a partir de serragens de maçaranduba. **Scientia Forestalis**, São Paulo, n. 43, v. 107, p. 693-702, 2015.

OLIVEIRA, A. C. **Instrumentação e análise térmica do processo de produção de carvão vegetal**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

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

OLIVEIRA, A. C.; CARNEIRO, A. D. C. O.; BARCELLOS, D. C.; RODRIGUEZ, A. V.; AMARAL, B. M. N.; PEREIRA, B. L. C. Artificial cooling in rectangular kilns for charcoal production. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, n. 39, v. 4, p. 769-778, 2015.

OLIVEIRA, A.C.; CARNEIRO, A. D. C. O.; PEREIRA, B. L.C.; VITAL, B. R.; CARVALHO, A. 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, MG. n. 37, v. 3, Jun. 2013.

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

Organizações Das Nações Unidas, ONU Brasil. 2017. **FAO aponta necessidade de tornar produção de carvão vegetal mais sustentável**. Disponível em <<https://nacoesunidas.org/fao-aponta-necessidade-de-tornar-producao-de-carvao-vegetal-mais-sustentavel/>>. Acesso em 29 de maio de 2018.

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

PECHA, B.; GARCIA-PEREZ, M. Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass: Oil, Char, and Gas. **Bioenergy**, p. 413-442, Jun. 2015.

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

PEREIRA, E. G. **Análise energética dos coprodutos da produção de carvão vegetal para a geração de energia elétrica e secagem de madeira**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. Viçosa. 2017.

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

PINHEIRO, P. C. C.; SAMPAIO, R.; REZENDE, M.E.A.; VIANA, E. **A produção de carvão vegetal: teoria e prática**. Belo Horizonte, p. 215-236. 2006.

PISUPATI, S. V.; TCHAPDA, A. H. Thermochemical Processing of Biomass. In **Advances in Bioprocess Technology**, p. 277-314, 2015.

PRÖLL, T.; AL AFIF, R.; SCHAFFER, S.; PFEIFER, C. Reduced local emissions and long-term carbon storage through pyrolysis of agricultural waste and application of pyrolysis char for soil improvement. **Energy Procedia**, v. 114, p. 6057-6066, Jul. 2017.

QUAN, C.; GAO, N.; SONG, Q. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Hungary, v.121, p.84-92, Set. 2016.

RAAD, T. J. **Simulação do processo de secagem e carbonização do *Eucalyptus* spp.** 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG. 2004.

RALPH, J.; LUNDQUIST, K.; BRUNOW, G.; LU, F.; KIM, H.; SCHATZ, P. F.; BOERJAN, W. Lignins: natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenylpropanoids. **Phytochemistry Reviews**, n. 3, v. 1-2, p. 29-60, Jan. 2004.

Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, (REN21). 2015. **Renewables 2015: global status report**. Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (REN21). Disponível em < http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/REN12-GSR2015_Onlinebook_low1.pdf>. Acesso em maio de 2018.

ROSAS, J. G.; GÓMEZ, N.; CARA, J.; UBALDE, J.; SORT, X.; SÁNCHEZ, M. E. Assessment of sustainable biochar production for carbon abatement from vineyard residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Hungary, v.113, p. 239-247, May. 2015.

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

ROY, P.; DIAS, G. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, United Kingdom, v. 77, p. 59-69, Sept. 2017.

SANTOS, I. S. **Resfriamento artificial de carvão vegetal em fornos de alvenaria**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2013.

SANTOS, S.D.F.D.O.; HATAKEYAMA, K. Processo sustentável de produção de carvão vegetal quanto aos aspectos: ambiental, econômico, social e cultural. **Production**, V.22, n. 2, p.309-321, 2012.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; WANG, S.; ZHANG, Z.; YANG, H.; ZHANG, D. A phenomenological model of the mechanisms of lignocellulosic biomass pyrolysis processes. **Computers and Chemical Engineering**, United States, v.60, p.231-241, Jan. 2014.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, United Kingdom, v.50, p. 1081-1096, Octob. 2015.

SHARMA, R. K.; WOOTEN, J. B., BALIGA, V. L.; LIN, X.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. **Fuel**, China, v.83, n.11, p. 1469-1482, Aug. 2004.

SHEN, D.K.R.; GU, S.; LUO, K.H.; BRIDGWATER, A.V. Analysis of Wood Structural Changes under Thermal Radiation. **Energy & Fuels**, 23, p. 1081–1088, Jan. 2009. (a)

SHEN, J.; WANG, X. S.; GARCIA-PEREZ, M.; MOURANT, D.; RHODES, M. J.; LI, C. Z. Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass. **Fuel**, v.88, n.10, p. 1810-1817, Octob. 2009. (b)

SHI, X., RONSSE, F.; PIETERS, J. G. Finite element modeling of intraparticle heterogeneous tar conversion during pyrolysis of woody biomass particles. **Fuel Processing Technology**, Australia, v.148, p.302-316, Jul. 2016.

Sindicato Da Indústria Do Ferro No Estado De Minas Gerais, SINDIFER. **Anuário Estatístico**. Ano base 2018. 26 p. 2019.

Sistema Nacional de Informações Florestais, SNIF. Produção Florestal. 2016. Disponível em < <http://www.florestal.gov.br/documentos/publicacoes/2230-boletim-snif-producao-florestal-2016/file>>. Acessado em Janeiro de 2020.

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

STEFANIDIS, S. D.; KALOGIANNIS, K. G.; ILIOPOULOU, E. F.; MICHAILOF, C. M.; PILAVACHI, P. A.; LAPPAS, A. A. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Hungary, v.105, p. 143-150, Jan.2014.

SUOPAJÄRVI, H.; PONGRÁCZ, E.; FABRITIUS, T. The potential of using biomass-based reducing agents in the blast furnace: A review of thermochemical conversion technologies and assessments related to sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, United Kingdom, v.25, p. 511-528, Sept. 2013.

SUTAR, K. B.; KOHLI, S.; RAVI, M. R.; RAY, A. Biomass cookstoves: A review of technical aspects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, United Kingdom, v.41, p. 1128-1166, Jan. 2015.

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

TRAN, H.C.; WHITE, R.H. Burning rate of solid wood measured in a heat release rate calorimeter. **Fire and Materials**, v.16, p.197– 206, Dec. 1992.

TRAN, K. Q.; ALONSO, M. Z.; WANG, L.; SKREIBERG, Ø. Simultaneously boosting the mass and fixed-carbon yields of charcoal from forest residue via atmospheric carbonization. **Energy Procedia**, v.792, p. 787-792, May. 2017.

TRIPATHI, M.; SAHU, J.N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, United Kingdom, v.55, p. 467-481, Marc. 2016.

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

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

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

VAN DAM, J. **The charcoal transition: greening the charcoal value chain to mitigate climate change and improve local livelihoods**. Food and Agriculture Organization of the United Nations: Rome, Italy, 184 p. 2017.

VARHEGYI, E. G.; JAKAB, M.J.; ANTAL. J. Is the Broido-Shafizadeh model for cellulose pyrolysis is true? **Energy Fuel**, v. 8, p. 1335–1352, Nov.1994.

VELDEN, M. V.; BAEYENS, J.; BREMS, A.; JANSSENS, B.; DEWIL, R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable Energy**, v.35, n.1, p.232-242, Jan. 2010.

VILELA, A.O. **Desenvolvimento e validação técnica, de um forno industrial de carbonização, modelo container 2ª geração**. 2015. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Minas Gerais. 2015.

WAGNER, A.; TOBIMATSU, Y.; PHILLIPS, L.; FLINT, H.; GEDDES, B.; LU, F.; RALPH, J. Syringyl lignin production in conifers: Proof of concept in a Pine tracheary element system. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, n. 112, v. 19, p. 6218-6223, Apr. 2015.

WANG, S.; DAI, G.; YANG, H.; LUO, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, 62, p. 33-86, 2017.

WANG, S.; GUO, X.; WANG, K.; LUO, Z. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, California, v.91, n.1, p.183-189, Sept. 2011.

WERLANG, E. B.; SCHNEIDER, R. D. C.S.; RODRIGUEZ, A. L.; NIEDERSBERG, C. Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. **Revista Jovens Pesquisadores**, Santa Cruz do Sul, n. 3, v. 1, Jan. 2013.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Hungary, n. 91, v. 1, p. 1-33, May. 2011.

WILD, P.; REITH, H.; HEERES, E. Biomass pyrolysis for chemicals. **Biofuels**, n. 2, v. 2, p. 185-208, Apr. 2011.

World Bank. **Enabling reforms: A stakeholder-based analysis of the political economy of Tanzania's charcoal sector and the poverty and social impacts of proposed reforms**. Washington DC: World Bank, 2010.

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

ZORRILLA-MIRAS, P.; MAHAMANE, M.; METZGER, M. J.; BAUMERT, S.; VOLLMER, F.; LUZ, A. C.; RYAN, C. M. (2018). Environmental conservation and social benefits of charcoal production in Mozambique. **Ecological Economics**, Unites States, v.144, p. 100-111, Feb. 2018.

CAPÍTULO 2 - Efeito do teor de umidade e diâmetro na pirólise da madeira de *Eucalyptus* sp como subsídio das curvas de carbonização

Resumo

As principais variáveis analisadas na produção de carvão vegetal em uma unidade de produção são a densidade básica, teor de umidade e diâmetro da madeira, uma vez que são propriedades de menor complexidade de mensuração e custos. Estas variáveis influenciam diretamente no rendimento e na qualidade do carvão vegetal, bem como no ciclo de produção, qualidade e quantidade dos gases emitidos durante a carbonização. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do teor umidade e do diâmetro da madeira de *Eucalyptus* sp. na produção de carvão vegetal, visando subsidiar o desenvolvimento de curvas de carbonização para aplicação em escala industrial. A carbonização foi realizada com toretes de 30 cm de comprimento, em diferentes diâmetros (6, 10 e 14 cm) e teores de umidade (20, 30 e 40%). Para o controle da temperatura foram inseridos 6 termopares no sentido da superfície para o centro da madeira. A perda de massa da madeira foi monitorada durante toda a carbonização, em um Sistema Macro ATG. Verificou-se que, o maior gradiente de temperatura foi de 280 °C, constatado nos toretes de 14 cm diâmetro e 40% de umidade. A taxa de aquecimento da madeira durante a carbonização não seguiu uma tendência linear. As maiores taxas de aquecimento foram registradas na posição central e na menor classe de diâmetro. A secagem é a fase de maior duração, sendo mais evidente nas camadas centrais da madeira. A presença de água na madeira retarda em até 50% o tempo das reações de formação do carvão vegetal e também contribui para a formação de diferentes perfis térmicos na madeira. Assim, o perfil térmico não linear formado na conversão térmica da madeira em carvão pode ser uma importante ferramenta para auxiliar no ajuste de modelos para o controle da carbonização nos sistemas supervisórios das unidades de produção.

Palavras-chave: Carvão vegetal. Carbonização. Qualidade da madeira. Transferência de calor.

Abstract

In a charcoal production unit, the main variables analyzed of raw materials are basic density, moisture content and wood diameter, due to low complexity of measurement. These variables influence directly on yield, charcoal quality, production cycle, quality and the amount of emitted gases during carbonization process. This paper aims to evaluate moisture content and diameter of *Eucalyptus* sp. effects in charcoal production, in order to subsidize the carbonization curves development for industrial scale application. The carbonization was carried out with 30 cm in length logs in different diameters (6, 10 and 14 cm) and moisture content (20, 30 and 40%). To control the temperature, 6 thermocouples were inserted from the surface towards the wood center. The wood mass loss was monitored during the entire carbonization, in an ATG macro system. As a result, it was observed that 280 °C was the best temperature gradient, found in 14 cm diameter logs and 40% of moisture content. During wood carbonization process the heating rate did not follow a linear trend. The highest heating rates were registered in central position and in the smallest class diameter. Drying is the longest carbonization phase, being more evident in central wood layers. Water content in wood slows the charcoal time formation by up to 50% and contributes to different thermal profiled formation in wood. Thus, the non-linear thermal profile formed in thermal wood conversion to charcoal can be an important tool to assist the models adjustment for carbonization control in the supervisory systems of charcoal production units.

Keywords: Charcoal. Carbonization. Wood quality. Thermal transfer.

1. Introdução

A madeira é a principal fonte de biomassa para produção de carvão vegetal sobretudo no Brasil, que produz hoje 12% da produção mundial (FAOSTAT, 2020).

O Brasil possui 7,83 milhões de hectares em áreas de florestas plantadas, a qual 12% são destinadas a produção de carvão vegetal, cujo principal setor consumidor é a indústria siderúrgica. Há aproximadamente 120 indústrias com segmentos na área de ferro-gusa, ferro-liga e aço, que utilizam o carvão como fonte redutora e de calor (SINDIFER, 2019; IBÁ, 2019).

O carvão vegetal é formado a partir da conversão térmica da madeira e este processo é influenciado tanto pelos parâmetros operacionais (temperatura, taxa de aquecimento, pressão), como também pelas variáveis da madeira (diâmetro, umidade, densidade, composição química estrutural, anatomia, dentre outros) os quais estão diretamente relacionados com a otimização e eficiência da conversão. Embora haja diversos trabalhos relatando a influência destas variáveis na qualidade do carvão vegetal, pouco se conhece sobre o perfil térmico da madeira em condições semelhantes às praticadas nas unidades de produção do Brasil.

A maioria dos trabalhos, que tem como objeto de estudo a pirólise, utilizam amostras de pequenas escalas e granulometrias para ensaio e realização dos testes. Uma realidade completamente diferente do que acontece nas unidades de produção de carvão vegetal, onde são carbonizados grandes volumes de madeira, com taxas de aquecimento relativamente baixas e matéria prima com diferentes teores de umidades e classes de diâmetros. Por isso, a maior parte das empresas já operam com instrumentação, o que permite supervisionar e monitorar a carbonização a partir de sensores térmicos posicionados nas paredes e nas copas dos fornos. No entanto, ainda há alguns desafios na área de monitoramento e controle de processo.

O principal desafio hoje é a ausência de modelos estatísticos, conhecidos popularmente como curvas de carbonização da madeira, devidamente associados ao sistema supervisório e adequados as variações dos parâmetros de processo e das propriedades da matéria prima.

As principais variáveis da matéria-prima analisadas dentro da unidade de produção de carvão vegetal, devido a menor complexidade de mensuração e custo são teor de umidade, diâmetro e a densidade básica da madeira.

Dentre estas variáveis, a densidade básica é considerada uma propriedade de simples controle pelas unidades industriais, visto que, não há grande heterogeneidade em um mesmo genótipo para uma mesma condição de sítio e tratos silviculturais. De modo geral, o ciclo de carbonização por forno é realizado com o mesmo material genético, na prática não é comum

carbonizar mais de um genótipo em um mesmo ciclo. Por outro lado, a variação de diâmetro e umidade na árvore tende a ser muito significativa.

A carbonização da madeira com elevado teor de umidade pode retardar o fluxo de calor e as reações de pirólise. Em sistemas autotérmicos o teor de umidade pode influenciar em até 12% na produtividade dos fornos (RAAD, 2004). Isso ocorre porque, o calor gerado é proveniente da combustão parcial da madeira do próprio sistema. Já o diâmetro é a dimensão que mais afeta a transferência de calor e a capacidade de enformamento dos fornos. Segundo Donato (2017), o enformamento da madeira de 7 a 12 cm de diâmetro pode diminuir em até 4,5% da massa total, que poderia ser enformada utilizando diâmetros de 13 a 18 cm.

Portanto, o teor de umidade e diâmetro podem influenciar diretamente o rendimento e a qualidade do carvão vegetal, por isso a importância de se determinar o efeito destas variáveis na taxa de aquecimento, no gradiente de temperatura, tempo total de secagem e na perda de massa da madeira e em escala similar a industrial. O gradiente de temperatura formado na madeira por exemplo, pode ser considerado uma importante ferramenta para auxiliar no desenvolvimento das curvas de carbonização. Cabe salientar também que com a adaptação das fornalhas aos fornos, o controle visual do processo pela coloração da fumaça tornou-se impraticável. Desta forma, o ajuste de curvas de carbonização associados as variáveis da madeira pode ser a melhor alternativa de controle, inseridos no sistema supervisorio.

1.1 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o efeito do teor de umidade e do diâmetro da madeira de *Eucalyptus* sp. na produção de carvão vegetal, visando subsidiar o desenvolvimento de curvas de carbonização para aplicação em escala industrial. Assim, os objetivos específicos foram analisados em função do teor de umidade e do diâmetro da madeira durante a pirólise:

- (i) Obter os perfis de temperatura da madeira durante a degradação térmica.
- (ii) Avaliar o tempo de secagem total da madeira na carbonização.
- (iii) Obter a taxa de aquecimento na madeira no sentido da superfície para o centro da madeira durante a carbonização.
- (iv) Obter a macro termogravimetria (TG) e a derivada (DTG) da madeira, assim como os tempos e temperaturas das reações endotérmicas e exotérmicas.

2. Material e Métodos

2.1 Caracterização da madeira

Foram selecionadas três árvores de *Eucalyptus* spp. com 7 anos de idade, cultivados em espaçamento de 3 x 2 m, localizados na cidade de Viçosa-MG. O município apresenta altitude média de 650 m, o clima, segundo a classificação de Köppen, é do tipo Cwb, mesotérmico, com inverno seco e verão chuvoso. A precipitação média anual é de 1200 mm e a temperatura média anual é de 20,5°C, com mínima de 14,6°C e máxima de 26,3°C (ZUCOLOTO et al., 2011).

As árvores foram seccionadas em toretes de 30 cm de comprimento e divididos em classes de diâmetros de 6, 10 e 14 (± 2) cm. Os toretes foram levados para o Laboratório de Painéis e Energia da Madeira- LAPEM da Universidade Federal de Viçosa - UFV, onde foram subdivididos em três classes de umidade 20, 30 e 40 (± 5) %, em base seca.

De cada árvore retirou-se quatro discos de 2,5 cm de espessura, nas classes de diâmetros correspondentes. Os discos foram seccionados em quatro cunhas opostas e em seguida foram pesadas e levadas à estufa de secagem à temperatura de 103 ± 2 °C, até massa constante, para determinar o teor de umidade inicial.

A densidade básica da madeira foi determinada pelo método de imersão em água, de acordo com a norma NBR 11941 (ABNT, 2003).

A composição química estrutural da madeira foi determinada a partir de amostras de serragem da madeira peneirada em malha de 40 *mesh* e retida na malha de 60 *mesh* (ASTM, 1982).

Os teores de extrativos foram determinados, em duplicatas, de acordo com a norma TAPPI 204 om-88 adaptada, substituindo o etanol/benzeno pelo etanol/tolueno. O teor de lignina insolúvel foi determinado, em duplicata, pelo método Klason modificado, de acordo com o procedimento proposto por Gomide e Demuner (1986). E a lignina solúvel foi determinada conforme procedimento descrito por Goldschimid (1971). O teor de lignina total foi obtido por meio da soma dos valores de lignina solúvel e insolúvel. O teor de holoceluloses foi obtido por diferença, considerando-se o teor de extrativos, lignina total e cinzas, de um total de 100%.

A análise química imediata, para determinar o teor de materiais voláteis, carbono fixo e cinzas da madeira foi realizada de acordo com a norma NBR 8112 (ABNT, 1986) adaptada, substituindo-se o cadinho de platina por cadinho de porcelana e a temperatura de 750°C para 600°C, para determinar o percentual de cinzas.

Para a análise de calorimetria exploratória diferencial - DSC foi utilizado o equipamento

DSC-60^a, *Shimadzu*. As amostras foram transformadas em serragem, sendo utilizada a fração de granulometria que passou pela peneira de malha de 200 *mesh* e que ficou retida na peneira de 270 *mesh*. A análise calorimétrica foi realizada em amostras de madeira com 0, 20, 30 e 40% de umidade. As curvas DSC foram obtidas em atmosfera de nitrogênio com vazão constante de 50 ml.min⁻¹. Foram usadas aproximadamente 2 mg de serragem e procedeu-se a análise na temperatura inicial de 50°C até temperatura máxima de 550 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

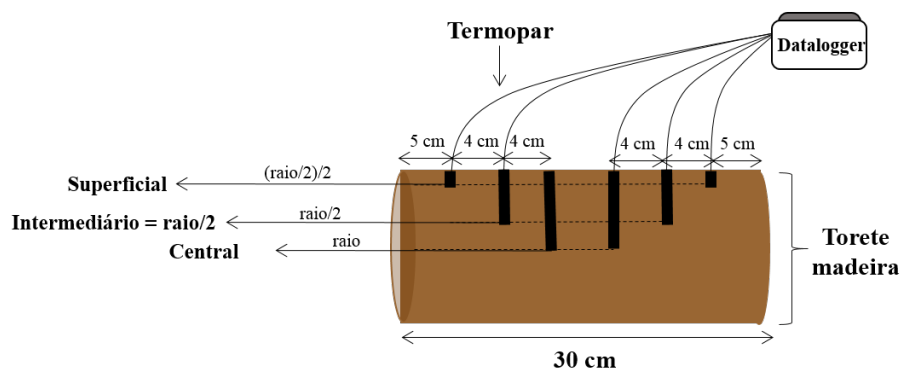
Para finalizar a determinação das propriedades da madeira, foi realizada a análise termogravimétrica com o auxílio do aparelho DTG-60H, *Shimadzu*. A análise termogravimétrica foi realizada em amostras de madeira com 5, 20, 30 e 40% de umidade. As análises foram realizadas sob atmosfera de gás nitrogênio, a uma vazão constante de 50 ml.min⁻¹, utilizando-se aproximadamente 2 mg de serragem de madeira selecionada em peneiras sobrepostas de malha de 200 e 270 *mesh*, sendo a fração utilizada aquela retida nesta última peneira, em cápsula de alumina aberta. As curvas termogravimétricas foram obtidas a partir de 50 °C até temperatura máxima de 500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. E a partir das curvas termogravimétricas, calculou-se a primeira derivada das mesmas a fim de identificar os pontos onde ocorreram os picos das perdas de massa.

2.2 Pirólise da madeira em mufla

As carbonizações foram realizadas em forno elétrico do tipo mufla, modelo *GP Científica-2000*, com controle manual de temperatura, na qual inseriu-se um container metálico com dimensões nominais de 0,430 m x 0,160 m x 0,160 m. Na saída da mufla foi conectado um sistema de tubos para saída dos gases.

Foram usados nas carbonizações, toretes de madeira com 30 cm comprimento. Nos toretes de madeira foram inseridos seis termopares ao longo do comprimento, no sentido radial, para obter o perfil de temperatura formado na madeira durante a carbonização (Figura 1). O termopar utilizado foi o tipo J, com revestimento de fibra em malha trançada, diâmetro de dois milímetros e haste de ferro e *constantan*.

Figura 1. Posição dos termopares inseridos na madeira.



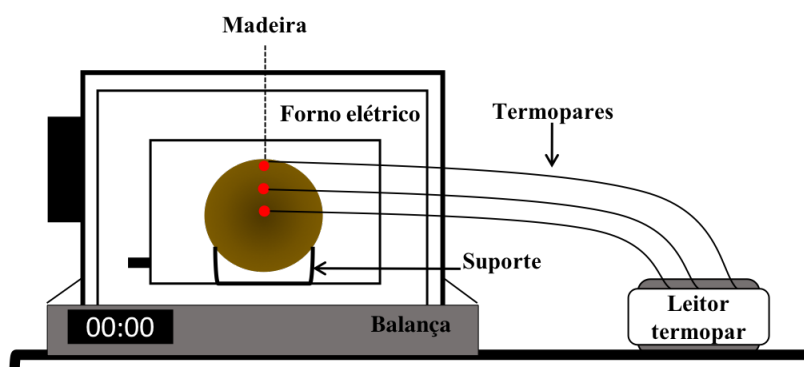
Para inserção dos termopares foram abertos pequenos orifícios com o auxílio da furadeira e a serragem gerada foi utilizada para determinação da umidade da madeira a ser carbonizada. O teor de umidade da serragem retirada dos toretes foi determinado pelo princípio gravimétrico utilizando uma balança determinadora de umidade da marca OHAUS MB35 *Halogen*.

A temperatura final de carbonização foi de 400 °C e a taxa de aquecimento foi controlada manualmente, 50°C a cada 30 minutos até a temperatura final. Foi estabelecido que, a carbonização seria finalizada quando todos os termopares atingissem a temperatura final de 400 °C. O monitoramento e coleta da temperatura foram realizados manualmente, em intervalos de 10 minutos.

Foi realizada a derivada da temperatura em relação ao tempo, para determinar os valores de taxa de aquecimento da madeira para cada posição (superfície, intermediário e centro), conforme procedimento realizado por Hasan et al. (2017). Foi determinado também que, o tempo total de secagem da madeira durante a pirólise seria igual ao tempo de duração do patamar formado no intervalo de 100-105 °C.

Para monitorar a perda de massa da madeira durante a carbonização foi utilizada uma balança de plataforma digital (0,60 m x 0,60 m), modelo *Digitron UL-150*, sob o forno tipo mufla. Assim, foi possível acompanhar a variação de massa dos toretes de madeira durante o processo (Figura 2).

Figura 2. Representação esquemática do sistema para carbonização da madeira.



2.3 Rendimento gravimétrico e composição química imediata do carvão

Ao final de cada carbonização foi calculado o rendimento em carvão com base na massa seca de madeira e em seguida analisado a sua composição química. A composição química imediata do carvão vegetal corresponde aos teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo, em base seca. Para isso, utilizaram-se amostras de carvão moídas, peneiradas e classificadas em peneiras de malha de 40 e 60 *mesh* sobrepostas, sendo a fração utilizada àquela retida nesta última peneira, conforme a norma NBR 8112 (ABNT, 1986).

2.4 Delineamento estatístico

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, disposto em esquema fatorial, para avaliar o efeito dos fatores teor de umidade (20, 30 e 40%) e diâmetro (6, 10 e 14 cm) da madeira em três repetições, totalizando 9 tratamentos e 27 unidades amostrais. Para isso foram ajustados modelos de regressão que expliquem as variáveis: tempo de secagem da madeira durante a pirólise, taxa máxima de aquecimento na madeira e rendimento gravimétrico em carvão vegetal, utilizando-se o software de IBM SPSS *Statistics* versão 23.0 (IBM Corporation). Na escolha das equações de regressão considerou-se o nível de 5% de significância, o erro padrão residual, distribuição dos resíduos e o coeficiente de determinação.

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização da madeira

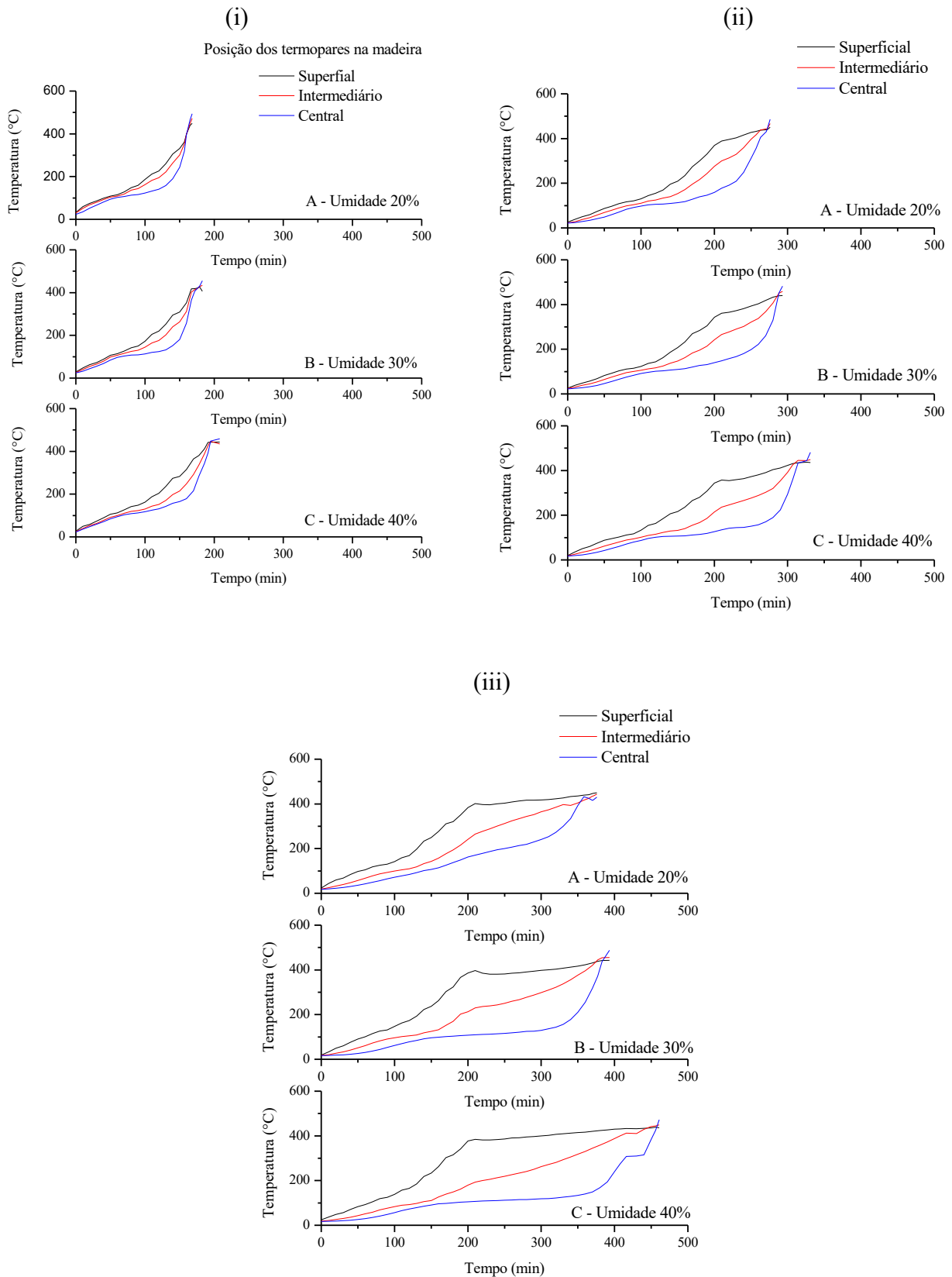
A densidade básica média da madeira de *Eucalyptus* sp. utilizada neste trabalho foi igual a 528 kg·m⁻³ e sua composição química estrutural constituída por 68,3% holocelulose; 28,4% lignina total; 3,3% de extrativos totais e 0,3% cinzas. O teor de carbono fixo e materiais voláteis

foram iguais a 11,8% e 87,9 % respectivamente. As propriedades da madeira obtida neste estudo foram semelhantes às citadas na literatura para este gênero (SANTOS et al., 2011; BUSTAMANTE-GARCÍA et al., 2013).

3.2 Perfis e gradientes de temperatura na madeira

Na Figura 3 são apresentados os perfis das temperaturas médios observadas na madeira durante a pirólise, em função do teor de umidade e do diâmetro.

Figura 3. Perfil de temperatura média da madeira em função do tempo, para cada condição de diâmetro e umidade. (i) Amostras de madeira com 6 cm diâmetro. (ii) Amostras de madeira com 10 cm diâmetro. (iii) Amostras de madeira com 14 cm diâmetro.



À medida que a madeira de *Eucalyptus* sp. foi aquecida formaram-se gradientes de temperatura entre a superfície e o centro durante a pirólise, em todas as condições de umidade e diâmetro.

As temperaturas registradas nos termopares superficiais aumentaram rapidamente, enquanto nas porções centrais houve a formação de um platô ou patamar, caracterizados como intervalos de tempo cuja temperatura mantêm-se constante (Figura 3).

As temperaturas foram maiores na superfície, por ser a região mais exposta as ondas de calor do sistema (alotérmico). Os patamares formados nesta região tenderam a ser transitórios, diferente do que aconteceu nas posições internas da madeira, onde formaram-se longos patamares nas condições próximas ao ponto de ebulição da água, aos 105 °C.

Verificou-se que os gradientes térmicos formados na madeira durante a pirólise são resultantes da variação de temperatura ao longo do tempo no sentido da superfície para o centro. Esta variação de temperatura também ocorre devido as diferentes taxas de aquecimento que foram formadas em cada posição.

Notou-se ainda que, a diferença de temperatura entre a superfície e o centro da madeira tornou-se mais acentuada ao longo do tempo, principalmente nos toretes de maiores diâmetros e maiores teores de umidades.

Na pirólise dos toretes de madeira de 6 cm de diâmetro e 20% de umidade (Fig. 3 (i) A), verificou-se diferença de 115 °C entre o centro e a superfície. Para os toretes de 10 cm de diâmetro e 30% de umidade a diferença foi de 150 °C (Fig. 3 (ii) B). E o maior gradiente de temperatura ocorreu na pirólise dos toretes de 14 cm diâmetro e 40% de umidade, cuja diferença foi de 280 °C (Fig. 3 (iii) C).

A variação de temperatura entre a superfície e o centro indica a ocorrência de taxas de aquecimento não lineares na madeira durante a pirólise. Ressalta-se que, a não uniformidade térmica no sentido superfície-centro é causada pela diminuição do fluxo de calor, que tende a diminuir com o aumento do diâmetro e o do teor de umidade das amostras (BRYDEN et al., 2002; DEMIRBAS et al., 2004).

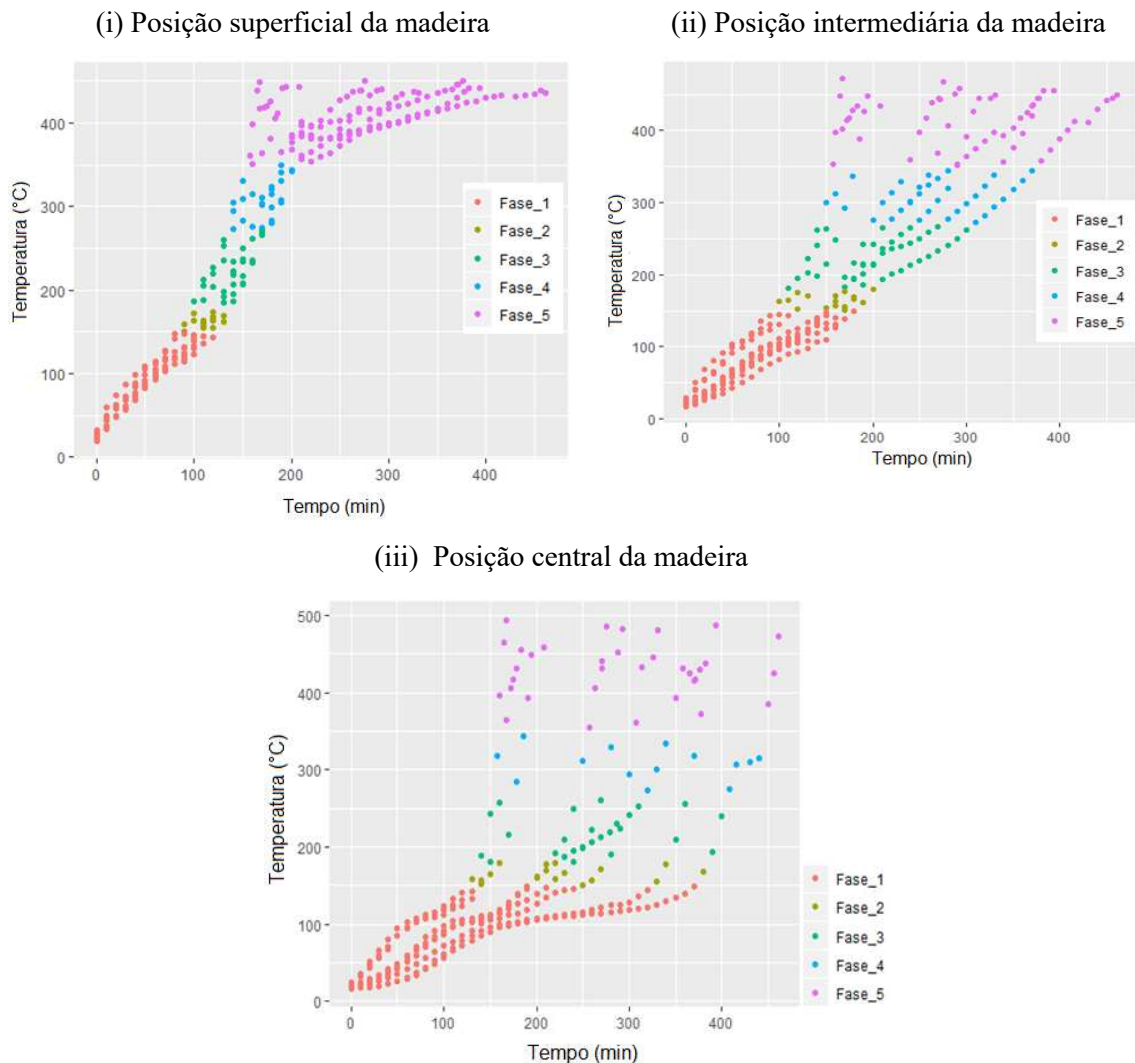
3.3 Tempo total de secagem da madeira durante a pirólise

Na Figura 4 são apresentadas as fases da decomposição térmica da madeira em função da temperatura e os tempos médios de duração dos patamares, em função do teor de umidade e diâmetro da madeira. Os patamares são intervalos de tempo cuja temperatura mantêm-se constante e coincidem com o tempo total de secagem da madeira durante a pirólise. De modo geral, poucos são os trabalhos encontrados na literatura, que destacam o tempo da fase de

secagem no sentido superfície-centro da madeira. Os trabalhos existentes são baseados na decomposição térmica de pequenas amostras, cuja variação de temperatura entre as posições é extremamente pequena e, em curto intervalo de tempo (DI BLASI et al., 2000; ALTUN et al., 2002; JIANG et al., 2017).

Verificou-se que o tempo de secagem da madeira durante a pirólise variou conforme o teor de umidade e diâmetro das amostras. A secagem tende a ser a fase de maior duração da pirólise, sendo mais evidente nas camadas centrais da madeira, conforme pode ser observado na Figura 4. Por isso, neste trabalho considerou-se que o tempo de duração do patamar formado no centro fosse semelhante ao tempo total de secagem da madeira, isto é, o tempo para que toda água livre e de adesão que está adsorvida na parede celular fosse retirada do processo por meio das reações endotérmicas.

Figura 4. Fases da decomposição térmica da madeira em função da temperatura e tempo, nas posições (i) superficial, (ii) intermediária e (iii) central. As fases são: Fase 1: até 105°C. Fase 2: 106 - 200°C. Fase 3: 201 - 300°C. Fase 4: 301 - 400°C. Fase 5: 400 - 500°C.



Observou-se ainda que após a saída da água na forma de vapor a temperatura aumentou rapidamente, independentemente da posição na madeira (Figura 4). Por isso as camadas superficiais da madeira entraram em decomposição térmica muito mais rápido que nas posições centrais. Logo, a fase de secagem deve ser considerada pré - etapa do processo de pirólise e que não ocorre de forma uniforme no sentido da superfície para o centro da madeira, porque são fenômenos de reações distintas, de origem endotérmicas e exotérmicas.

Na Tabela 1 é apresentada a estatística associada ao modelo de regressão de melhor ajuste e que explica o tempo total de secagem da madeira durante a pirólise.

Tabela 1. Estatística associada aos valores de betas da equação de tempo de secagem.

| $\text{Tempo (min)} = \beta_0 + \beta_1 * \text{Diâmetro (cm)} + \varepsilon$ | | | |
|---|-----------|-------|----------|
| β_0 | β_1 | R^2 | S_{yx} |
| -11,02 | 13,47 | 0,99 | 5,34 |

| $\text{Tempo (min)} = \beta_0 + \beta_1 * \text{Umidade (\%)} + \varepsilon$ | | | |
|--|-----------|-------|----------|
| β_0 | β_1 | R^2 | S_{yx} |
| 93,70 | 1,00 | 0,94 | 5,34 |

Verificou-se que, tanto o incremento em diâmetro, quanto em umidade tendem a aumentar o tempo de secagem da madeira, durante a carbonização (Tabela 1).

Verificou-se que o aumento de 6 para 14 cm de diâmetro aumentou em 2,5 vezes o tempo de secagem das amostras, para uma mesma umidade (20%). O acréscimo em 1 cm no diâmetro da madeira, tende a aumentar em até 13 minutos o tempo de secagem (Tabela 1).

O diâmetro tem forte influência na fase de secagem durante a carbonização da madeira, devido à resistência à transferência de calor que aumenta com o incremento em diâmetro (BABU; CHAURASIA; 2004; RAAD, 2004). Os maiores diâmetros tendem a formar maiores áreas superficiais carbonizadas durante a pirólise, que são más condutoras de calor. Por isso, à medida que são formadas as zonas carbonizadas na madeira, o fluxo de calor tende a diminuir em direção as regiões centrais, que apresentam teor de umidade superior a umidade da superfície. Logo, é necessário maior intervalo de tempo para que ocorra a evaporação da água nesta região. De acordo com Shen et al. (2009), o diâmetro é a variável que mais influencia a transferência de calor, quanto maior o diâmetro maior será o tempo para que o fluxo de calor atinja as regiões mais internas na madeira e ocorra a secagem, pirólise e formação do carvão. Estas reações ocorrem sequencialmente e simultaneamente na madeira durante a carbonização.

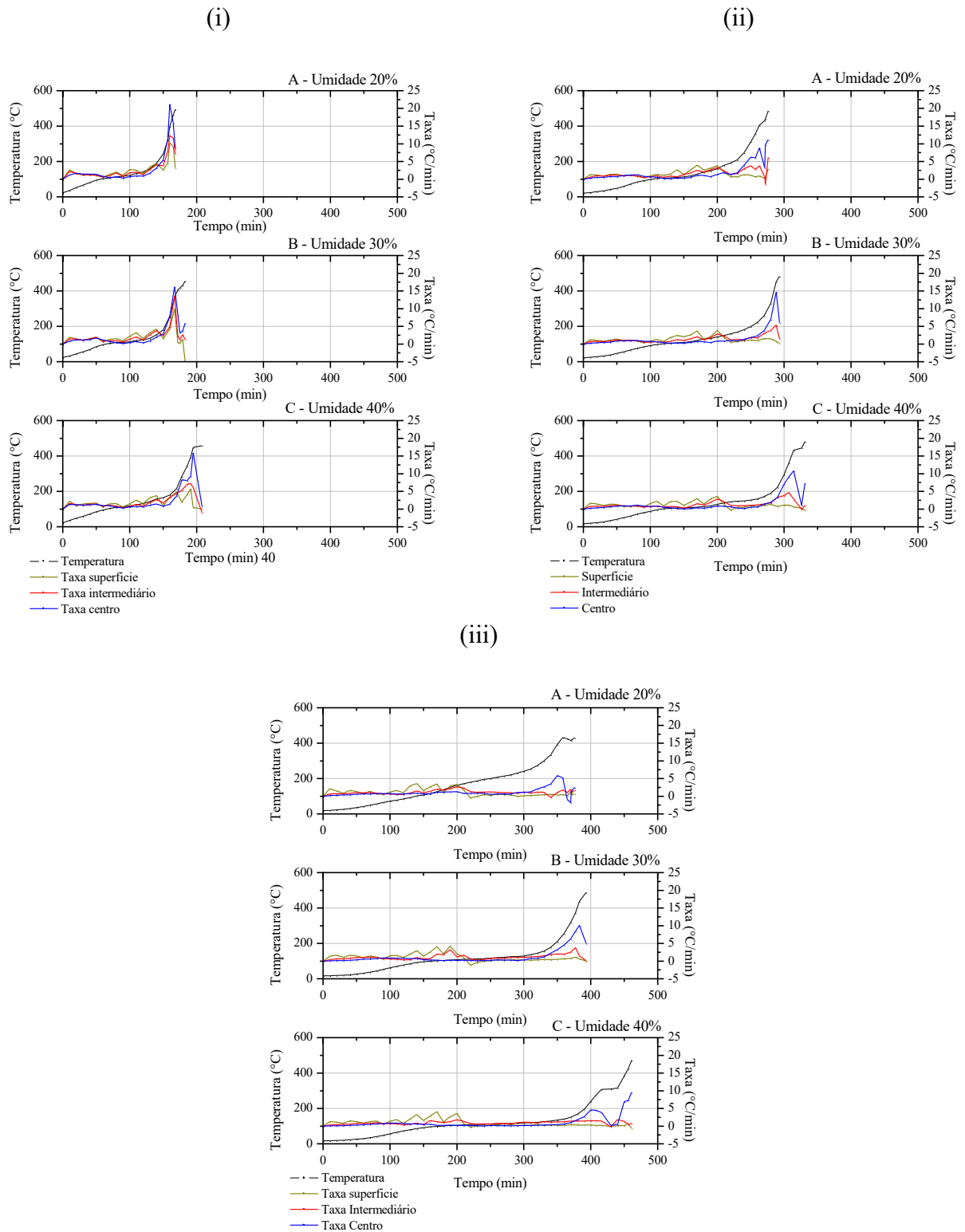
Observou-se também que, o tempo de secagem dos toretes com 40% de umidade foi 18% maior que os toretes com 20%, para uma mesma classe de diâmetro (14cm). O acréscimo em 10% no teor de umidade da madeira tende a aumentar em aproximadamente 10 minutos o tempo de secagem (Tabela 1). Em geral, o elevado teor de umidade na madeira dificulta o aumento da temperatura e interfere na transferência calor, em razão do movimento de convecção dos vapores de água (DI BLASI et al., 2001).

3.4 Taxa de aquecimento da madeira durante a pirólise

Na figura 5 são apresentados perfis de taxas de aquecimento da madeira nas posições superficial, intermediário e central, em função da temperatura e tempo de pirólise, para cada condição de umidade e diâmetro.

As taxas superficiais variaram de 0 a 10,23 °C.min⁻¹, as intermediárias de 1,50 a 13,55 °C.min⁻¹ e as centrais de 1,80 a 21,18 °C.min⁻¹. Sendo que na fase de secagem (25-100 °C) foram registradas taxas médias de 0,6 a 1,3°C.min⁻¹. Na pré-pirólise (101-200°C) 0,8 a 1,3°C.min⁻¹. Na pirólise (201-300°C) 1,6 a 3,6°C.min⁻¹ e na etapa final da pirólise (301 - 400°C) 1,1 a 9,3°C.min⁻¹.

Figura 5. Taxa de aquecimento da madeira ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), em função da temperatura central e tempo de pirólise, para cada condição de umidade e diâmetro. (i) Amostras de madeira com 6 cm diâmetro. (ii) Amostras de madeira com 10 cm diâmetro. (iii) Amostras de madeira com 14 cm diâmetro.



Observou-se que as menores taxas de aquecimento foram identificadas na fase de secagem e as maiores logo após esta fase, isto é, quando o processo de desvolatilização da madeira tornou-se mais acentuado. Verificou-se ainda que, as posições externas (superfície e intermediário) atingiram taxas de aquecimento superiores a $1,3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em menor intervalo de tempo, em relação a posição central. Embora, tenham sido registrados no centro dos toretes os maiores picos de temperatura, independente do teor de umidade e diâmetro.

As maiores taxas de aquecimento foram registradas nas posições centrais da madeira a partir de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, o que pode ser resultante da concentração de calor, devido ao aumento da temperatura causado pelas reações exotérmicas. Park et al. (2010), também identificaram picos de temperatura na posição central da madeira (24,5 mm de diâmetro e 0% de umidade) e segundo os autores, estes picos são consequência da combinação de sucessivas reações endotérmicas e exotérmicas.

As reações exotérmicas, que ocorrem durante a decomposição térmica da celulose e lignina são as principais responsáveis por elevar a temperatura nas posições mais internas da madeira (Di BLASI et al., 2001; BENNADJI et al., 2013). Isto é, há grande resistência das zonas externas já carbonizadas para dissipar o calor devido à sua má condutividade térmica, influenciando a ocorrência de picos de temperatura na posição central.

As taxas máximas de aquecimento verificadas na posição central da madeira, foram obtidas no intervalo entre 200 e $400 \text{ }^\circ\text{C}$, atingindo valores entre $5,85$ e $21,18 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, que são em média 57% maior que as registradas na superfície, conforme pode ser observado na Figura 6.

O efeito do teor de umidade da madeira na taxa máxima de aquecimento registrada na posição central dos toretes não foi significativo. A presença da água reduz a taxa de aquecimento visto que, durante a fase de secagem há grande demanda por energia para evaporação da água, o que caracteriza o princípio das reações endotérmicas. Este efeito contribui para que nesta posição a temperatura mantenha-se constante e a taxa de aquecimento atinja valores iguais à zero (Figura 5).

Apesar da presença da água elevar a condutividade térmica da madeira, o seu alto calor específico impede o aumento da temperatura (BRYDEN et al., 2002; YU et al., 2011). Assim, a demanda por energia para evaporar a água compensa o efeito da condutividade térmica, resultando em reduções na taxa de aquecimento. Para Di Blasi et al. (2000) enquanto houver água na região central da madeira, a pirólise é caracterizada por apresentar um fluxo de calor muito pequeno.

Por outro lado, verificou-se que o efeito do diâmetro foi significativo ($p\text{-valor} = 0,08\%$) na taxa máxima de aquecimento.

À medida que o diâmetro aumenta em 1 cm, a taxa de aquecimento na porção central da madeira tende a diminuir quase $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Por isso, a taxa de aquecimento registradas nos toretes de madeira de 6 cm de diâmetro foi 60% maior que, nas amostras de 14 cm, de acordo com a equação $y = 37,86 - 1,95 * \text{diâmetro}$ ($R^2 = 0,95$). As elevadas taxas de aquecimento no centro podem ser resultantes das reações exotérmicas (PARK et al., 2010; ANCA-COUCÉ; SCHARLER; 2017). Além disso, a resistência à transferência de calor aumenta com o diâmetro, que é a principal variável a coordenar o fluxo de calor na madeira durante a pirólise (SHEN et al., 2009; SHARMA et al., 2004).

Segundo Babu e Chaurasia (2004), a zona carbonizada na superfície da madeira, também são barreiras de resistência a transferência de calor, devido à porosidade e a baixa condutividade térmica.

Por fim, verificou-se também que quando as taxas de aquecimento tendem a atingir valores negativos ($0 > \frac{dT}{dt}$), pode ser um indicativo de que a temperatura da amostra esteja mais homogênea e o gradiente uniforme. Segundo Oyedun et al. (2012), os gradientes térmicos tendem a ficar mais uniforme com o aumento da temperatura, por entrar em equilíbrio térmico com o sistema.

3.5 Macro termogravimetria da madeira

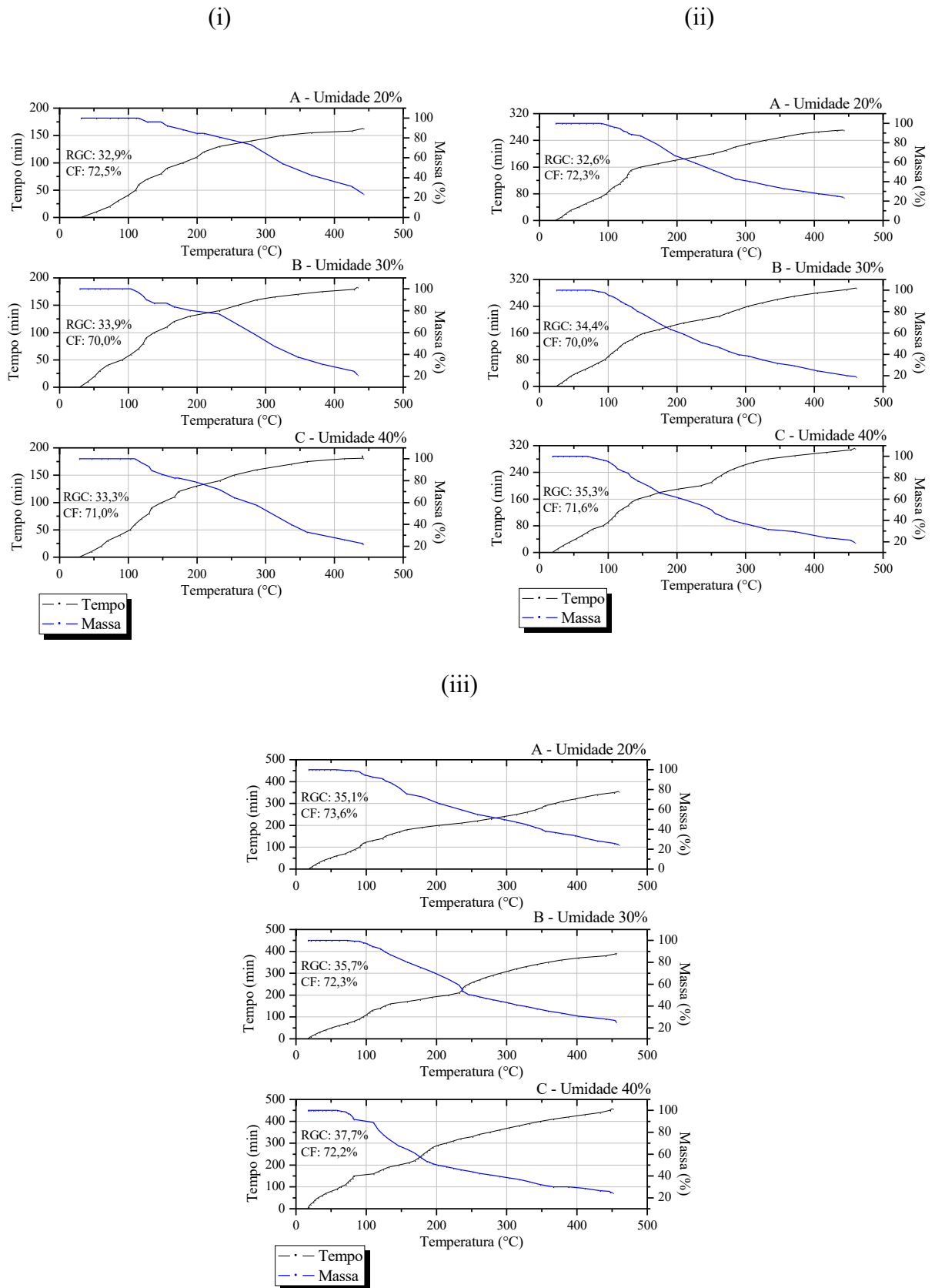
Na Figura 6 são apresentados os perfis termogravimétricos da madeira para cada condição de umidade e diâmetro. As curvas termogravimétricas representam a perda de massa, em porcentagem, em função da temperatura e tempo.

Até a temperatura de $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, verificou-se que a perda em massa de madeira não foi significativa. Esta faixa de temperatura (25 a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$) é caracterizada pela perda em massa de água e ocorrem as reações endotérmicas de secagem. A decomposição térmica da madeira tornou-se mais acentuada entre 200 a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

De acordo com Santos et al. (2012), entre 300 a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, a perda de massa pode atingir até 50% da massa inicial da madeira, já que é a fase da decomposição térmica da celulose. A celulose além de ser o constituinte químico majoritário ($\approx 45\%$), apresenta elevada taxa de decomposição (YANG et al., 2007).

Assim, apesar do tempo de pirólise variar conforme a umidade e diâmetro, na faixa de temperatura de 200 a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorre a maior perda em massa da madeira em todas as condições.

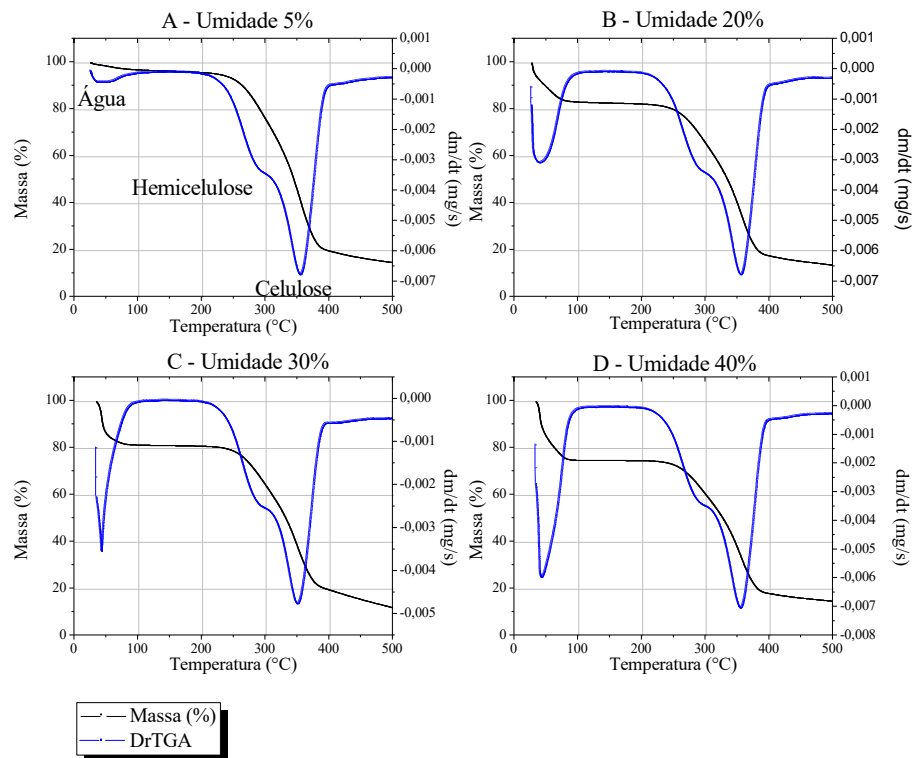
Figura 6. Análise macro termogravimétrica da madeira em função da temperatura e tempo.
 (i) Amostras de madeira com 6 cm diâmetro. (ii) Amostras de madeira com 10 cm diâmetro.
 (iii) Amostras de madeira com 14 cm diâmetro



Na Figura 7 é possível visualizar o perfil termogravimétrico (TG) e suas respectivas curvas de DTG, que correspondem à derivada primeira das curvas de TG. Observou-se que, a faixa de temperatura de decomposição das hemiceluloses (220 - 315 °C) e celulose (315 - 380 °C) são semelhantes em todas as condições de umidade. Embora, o pico de perda de massa referente à lignina esteja ausente, a sua de decomposição térmica ocorre em uma ampla faixa de temperatura (160 - 900 °C), devido sua elevada estabilidade térmica, que é a razão de torná-lo o principal constituinte químico a influenciar positivamente o rendimento em carvão vegetal (PEREIRA et al., 2013; OYEDUN et al., 2012).

Observou-se a partir das curvas da derivada primeira (DTG), que a maior taxa de variação de massa em função da temperatura foi registrada no intervalo entre 25 e 105°C, em que o pico de decomposição aumentou com o teor de umidade das amostras. Nesta faixa, a variação da massa é consequência da perda de água (secagem da madeira) e este evento está relacionado com o tempo de duração da fase de secagem e o consumo de energia necessária para a evaporação da água.

Figura 7. Curva termogravimétrica e derivada primeira da madeira em função da temperatura, para cada condição de umidade



Observou-se também que a perda de massa da madeira durante a pirólise está diretamente relacionada a velocidade de aquecimento da madeira e conseqüentemente com o rendimento em carvão. Assim, na Tabela 2 é apresentada a equação utilizada para estimar o rendimento gravimétrico em carvão vegetal, em função da umidade e diâmetro da madeira.

Tabela 2. Estatística associada aos valores de betas da equação de rendimento gravimétrico do carvão vegetal

| RGC (%) = $\beta_0 + \beta_1 * \text{Diâmetro (cm)} + \varepsilon$ | | | |
|--|-----------|----------------|-----------------|
| β_0 | β_1 | R ² | S _{yx} |
| 31,27 | 0,33 | 0,91 | 0,40 |

| RGC (%) = $\beta_0 + \beta_1 * \text{Umidade (\%)} + \varepsilon$ | | | |
|---|-----------|----------------|-----------------|
| β_0 | β_1 | R ² | S _{yx} |
| 31,68 | 0,097 | 0,99 | 0,40 |

Verificou-se que o aumento de 6 para 14 cm de diâmetro, aumentou em aproximadamente 8% o rendimento em carvão vegetal (Tabela 2). O acréscimo em 1 cm no diâmetro da madeira pode aumentar em aproximadamente 0,33% o rendimento. O que justifica a relação positiva do rendimento com o diâmetro são as taxas de aquecimento da madeira. Isto é, na pirólise das madeiras de 6 cm de diâmetro foram verificadas as maiores taxas de aquecimento (5,85 a 21,18 °C.min⁻¹), que pode ter implicado no rendimento médio em carvão 8% menor que, o rendimento da madeira de 14 cm.

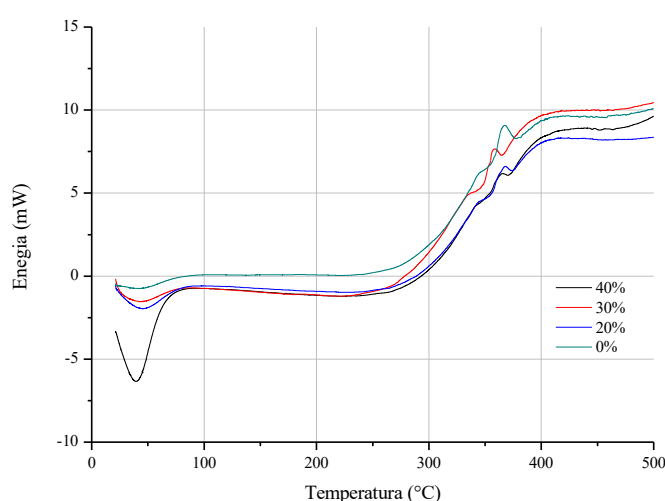
O aumento do diâmetro leva a formação de maiores gradientes de temperatura e menores taxas de aquecimento na madeira. Quanto menor a taxa de aquecimento, menor será perda de massa em função da temperatura (ZENG et al., 2015). A resistência a transferência de calor que aumenta com o diâmetro e contribui com a formação do carvão vegetal, devido as baixas taxas de aquecimento. De acordo com Mani et al. (2010), as menores taxas de aquecimento registradas nos maiores diâmetros favorecem o rendimento em carvão, além de contribuir para a ocorrência de reações secundárias.

Por outro lado, alguns autores destacam que madeira com maiores diâmetros tendem a apresentar maior área cernificada, que é uma região muito impermeável devido à obstrução dos vasos por tilos, por isso, mais propícias a formação de trincas e fissuras durante a carbonização, o que pode ocasionar a formação de um carvão mais friável e impactar negativamente o seu rendimento (COUTINHO; FERRAZ, 1988; GALVÃO; JANKOWSKY, 1985). Ainda, de acordo com Silva e Trugilho (2003), quanto maior o diâmetro mais difícil será a saída dos gases formados no processo.

3.6 Análise calorimétrica diferencial da madeira

A partir da análise exploratória diferencial foi possível caracterizar, durante o aquecimento das amostras, o tipo das reações que ocorrem durante a pirólise da madeira de *Eucalyptus* sp. A partir da técnica do DSC foi possível medir as variações de energia térmica em todas as condições de umidade. Na Figura 8 são apresentadas as curvas de DSC da madeira para cada condição de umidade.

Figura 8. Curvas de DSC da madeira de *Eucalyptus* sp. em diferentes condições de umidade



Verificou-se que os picos endotérmicos tornam-se mais acentuados com o aumento da umidade da madeira. O teor de umidade (20, 30 e 40%) contribui para que, aproximadamente 50% do tempo prevalecessem as reações que absorvem calor do sistema para evaporar a água da madeira e não favorecem a formação do carvão vegetal (Tabela 3). Isso porque as reações de decomposição da lignina são predominantemente exotérmicas, durante a conversão térmica primária da madeira e este é o constituinte que mais contribui para o rendimento em carvão (CHEN et al., 2014; SHI et al., 2016; PARK et al., 2010). Nos sistemas autotérmicos, este evento pode influenciar negativamente o rendimento em carvão, devido ao consumo da madeira do próprio sistema para gerar energia térmica/calor. De acordo com Bilbao et al. (1996) a maioria das reações que ocorrem durante a pirólise são endotérmicas e a presença da água e o teor de hemiceluloses são fatores determinantes.

Tabela 3. Temperatura e tempo das reações endotérmicas e exotérmicas da madeira de *Eucalyptus* sp, em função da umidade, obtidas a partir da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

| Umidade (%) | Energia 1º pico (J/g) | Início fase exotérmica (°C) | Máxima temperatura 2º pico (°C) | Energia 2º pico (J/g) | Máxima temperatura 3º pico (°C) | Energia 3º pico (J/g) | Tempo (%) Endotérmicas | Tempo (%) Exotérmicas |
|-------------|-----------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| 0 | -33,96 | 242,73 | 344,95 | 9,13 | 367,49 | 51,67 | 13,1 | 86,9 |
| 20 | -91,96 | 236,30 | 347,42 | 6,28 | 370,26 | 9,59 | 51,8 | 48,2 |
| 30 | -120,65 | 242,98 | 344,10 | 5,64 | 367,72 | 25,36 | 50,7 | 49,3 |
| 40 | -212,55 | 270,02 | 344,03 | 3,96 | 366,97 | 13,18 | 52,7 | 47,3 |

Observou-se também que durante a pirólise das amostras prevaleceram as reações endotérmicas até aproximadamente 245 °C, em todas as condições de umidade, exceto as de 40%.

Nas amostras de 40% de umidade, as reações endotérmicas prevaleceram até 270 °C. Nesta condição a energia térmica, em módulo, foi aproximadamente 6 vezes maior que a da amostra absolutamente seca. E este é um gasto energético extremamente significativo para a fase de secagem quando comparado as condições de 20 e 30% de umidade, cuja energia térmica requerida foi respectivamente 3 e 4 vezes maior a da a absolutamente seca. Portanto, quanto maior a umidade maior será a demanda de calor.

Verificou-se ainda que até 270 °C além da secagem, ocorre a decomposição térmica das hemiceluloses. Por isso, as menores taxas de aquecimento foram registradas entre 40 a 250 °C (Figura 6).

O início das reações exotérmicas coincide com o final do intervalo de temperatura de decomposição térmica das hemiceluloses (220 - 315 °C) e início da decomposição das celulosas (315 - 380 °C). Segundo Yang et al. (2006), a partir de 315 °C intensifica-se a decomposição térmica da celulose e lignina, que são predominantemente controladas por reações exotérmicas.

Conclusão

A umidade e o diâmetro da madeira influenciam o ciclo de carbonização, o rendimento e a qualidade do carvão vegetal. O diâmetro é uma variável que tem efeito direto na resistência a transferência de calor, taxa de aquecimento e nos gradientes de temperatura da madeira, que em determinadas condições pode favorecer o rendimento em carvão vegetal.

A umidade retarda as reações de pirólise, o tempo de carbonização e a temperatura tende a ser baixa. Por isso que nos sistemas autotérmicos, que é o caso dos fornos utilizados hoje

pelas empresas, o efeito da elevada umidade tende a impactar negativamente no rendimento e na qualidade do carvão vegetal, como também aumentar o ciclo de produção e os custos.

Os gradientes de temperaturas formados no sentido da superfície para o centro da madeira é o principal indicativo que a taxa de aquecimento do processo não segue uma tendência linear.

O perfil térmico não linear formado no processo de conversão da madeira em carvão vegetal é uma importante ferramenta que poderá auxiliar na construção de curvas de carbonização para os sistemas supervisórios das unidades de produção industrial.

Referências bibliográficas

ALTUN, N. E.; HICYILMAZ, C.; KÖK, M. V. Effect of particle size and heating rate on the pyrolysis of Silopi asphaltite. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, Hungary, v.67, n.2, p.369-379, May. 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM. **Standard methods of evaluating properties of wood-base fiber and particles^[1] materials**. Philladelphia: 1982.

ANCA-COUCÉ, A.; SCHARLER, R. Modelling heat of reaction in biomass pyrolysis with detailed reaction schemes. **Fuel**, China, v. 206, p. 572-579, Octo. 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 14929: Madeira: determinação da densidade básica**. Rio de Janeiro, 2003. 6 p.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112: Carvão vegetal: análise imediata**. Rio de Janeiro, 1986. 8 p.

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

BASILE, L.; TUGNOLI, A.; STRAMIGIOLI, C.; COZZANI, V. Thermal effects during biomass pyrolysis. **Thermochimica Acta**, Germany, v.636, p. 63-70, Jul. 2016.

BENNADJI, H.; SMITH, K. S.; SHABANGU, S.; FISHER, E.M. Low-temperature pyrolysis of woody biomass in the thermally thick regime. **Energy & Fuels**, v. 27, 1453–1459, Mar. 2013.

BILBAO, R., MASTRAL, J. F., CEAMANOS, J.; ALDEA, M. E. Modelling of the pyrolysis of wet wood. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Hungary, v. 36, n.1, p. 81-97, Apr. 1996.

BRYDEN, K.M.; RAGLAND, K.W.; RUTLAND, C.J. Modeling thermally thick pyrolysis of wood. **Biomass and Bioenergy**, United Kingdom, v.22, p. 41–53, Jan. 2002.

BUSTAMANTE-GARCÍA, V. V.; CARRILLO-PARRA, 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 sideroxyla* Humb & Bonplin in a Brazilian beehive kiln. **Industrial Crops and Products**, London, v. 42, n. 1, p. 169-174, Jun.2013.

CHEN, Q.; YANG, R.; ZHAO, B.; LI, Y.; WANG, S.; WU, H.; CHEN, C. Investigation of heat of biomass pyrolysis and secondary reactions by simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry. **Fuel**, China, v.134, p. 467-476, Jan. 2014.

COUTINHO, A.R.; FERRAZ, E.S.B. Determinação da friabilidade do carvão vegetal. Em função do diâmetro das árvores e temperatura de carbonização. **IPEF**, Piracicaba, n.38, p.33-37, Jan.1988.

DEMIRBAS, M. F.; BALAT, M.; BALAT, H. Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. **Energy Conversion and Management**, Doha, n. 50, v.7, p. 1746-1760, Jul. 2009.

DI BLASI, C.; BRANCA, C.; SANTORO, A.; HERNANDEZ, E.G. Pyrolytic behavior and products of some wood varieties. **Combustion and Flame**, Italy, v. 124, n. 2, p. 165–177, Jan. 2001.

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

DONATO, D.B. **Desenvolvimento e avaliação de fornalha para combustão dos gases da carbonização da madeira**. 2017. Tese (Doutorado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 2017.

Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO Brasil. **Região da América Latina e Caribe é a segunda maior produtora de carvão do mundo**. 2017. Disponível em <<http://www.fao.org/brasil/noticias/detail-events/en/c/853969/>> Acesso em 29 de maio de 2018.

Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO. **The charcoal transition: greening the charcoal value chain to mitigate climate change and improve local livelihoods**. Food and Agriculture Organization of the United Nations: Rome, Italy, 184 p. 2017.

GALVÃO, A. P. M.; JANKOWSKY, I. P. **Secagem Racional da Madeira**. São Paulo: Nobel, 1985. v. 1.112 p.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O papel**, São Paulo, v. 47, n. 8, p. 36-38, Jan. 1986.

HASAN, M.; HU, X.; GUNAWAN, R.; LI, C. Pyrolysis of large mallee wood particles: Temperature gradients within a pyrolysing particle and effects of moisture content. **Fuel Processing Technology**, Australia, 158, p. 163–171, Apr. 2017.

Indústria Brasileira De Árvores, IBÁ. Ano base 2018. **Associação que representa os segmentos de painéis e pisos de madeira, celulose, papel e florestas energéticas**. 80 p. Brasília: IBÁ, 2019.

International Energy Agency, IEA. 2017. World Energy Outlook 2017. Disponível em < <https://www.iea.org/weo2017>>. Acesso em agosto de 2018

JESUS, M.S. **Balanco de massa e energia na pirólise da madeira de Eucalyptus em escala macro**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira), Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG. 2016.

JIANG, S.; HU, X.; SHAO, X.; SONG, Y.; XIA, D.; LI, C. Z. Effects of thermal pretreatment and ex-situ grinding on the pyrolysis of mallee wood cylinders. **Fuel Processing Technology**, Australia, v.159, p.211-221, May. 2017.

MANI, T.; MURUGAN, P.; ABEDI, J.; MAHINPEY, N. Pyrolysis of wheat straw in a thermogravimetric analyzer: effect of particle size and heating rate on devolatilization and estimation of global kinetics. **Chemical Engineering Research and Design**, United Kingdom, v.88, n.8, p. 952-958, Aug. 2010.

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

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

RAAD, T. J. **Simulação do processo de secagem e carbonização do Eucalyptus spp**. 2004. Tese (Doutorado Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG. 2004.

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

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, Jan. 2011.

SANTOS, R. C.; CARNEIRO, A. C. O.; TRUGILHO, P.F.; MENDES, L.M. Análise termogravimétrica em clones de eucalipto como subsídio para a produção de carvão vegetal. **Revista Cerne**, Lavras, v. 18, n. 1, p. 143-151, out. 2012.

SHARMA, R. K.; WOOTEN, J. B., BALIGA, V. L.; LIN, X.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. **Fuel**, China, v.83, n.11, p. 1469-1482, Jan. 2004.

SHEN, J.; WANG, X. S.; GARCIA-PEREZ, M.; MOURANT, D.; RHODES, M. J.; LI, C. Z. Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass. **Fuel**, China, v.88, n.10, p. 1810-1817, Jan. 2009.

SHI, X., RONSSE, F.; PIETERS, J. G. Finite element modeling of intraparticle heterogeneous tar conversion during pyrolysis of woody biomass particles. *Fuel Processing Technology*, Australia, v.148, p.302-316, Jul. 2016.

SILVA, D. A.; TRUGILHO, P.F. Comportamento dimensional da madeira de cerne e alborno utilizando-se metodologia de análises de imagem submetida a diferentes temperaturas. **Revista Cerne**, Lavras, MG., v. 9, n. 1, p. 56-65, Jan. 2003.

TAPPI T 264 cm-97. **Preparation of wood for chemical analysis**. Atlanta: Tappi Press, 1997.

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

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, United Kingdom, v. 55, p. 467-481, Jan. 2016.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; ZHENG, C.; LEE, D. H.; LIANG, D. T. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. **Energy & Fuels**, China, v. 20, n.1, p.388-393, Jan. 2006.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. **Energy & Fuels**, China, v. 20, n.1, p.388-393, Nov. 2006.

YU, Z. T.; XU, X.; FAN, L. W.; HU, Y. C.; CEN, K. F. Experimental measurements of thermal conductivity of wood species in China: effects of density, temperature, and moisture content. **Forest Products Journal**, v.61, n.2, p.130-135, Jan. 2011.

ZENG, K.; MINH, D. P.; GAUTHIER, D.; WEISS-HORTALA, E.; NZIHO, 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, Jan. 2015.

ZUCOLOTO, M.; COSTA, M. G.; CARVALHO, L. M.; SANTOS, D.; SIQUEIRA, D. L. Estimativa da produção de sementes de porta-enxertos cítricos por meio da massa de frutos. **Revista Ceres**, Viçosa, MG. v. 58, n. 1, p. 126-128, 2011.

Anexo 1

Tabela i. Valores de taxas de aquecimento da madeira na posição superficial, intermediário e central, em diferentes condições de umidade e diâmetro

| Diâmetro | Umidade | Posição | Taxa (°C.min ⁻¹) | |
|----------|---------|---------------|------------------------------|--------------|
| | | | Valor máximo | Valor mínimo |
| 6 | 20 | Superfície | 10,2 | 0,0 |
| 6 | 20 | Intermediário | 12,3 | 0,0 |
| 6 | 20 | Centro | 21,2 | 0,0 |
| 6 | 30 | Superfície | 9,9 | -4,9 |
| 6 | 30 | Intermediário | 13,6 | 0,0 |
| 6 | 30 | Centro | 16,1 | 0,0 |
| 6 | 40 | Superfície | 5,7 | 0,0 |
| 6 | 40 | Intermediário | 7,2 | -1,0 |
| 6 | 40 | Centro | 15,9 | 0,0 |
| 10 | 20 | Superfície | 3,9 | 0,0 |
| 10 | 20 | Intermediário | 6,1 | -1,5 |
| 10 | 20 | Centro | 11,1 | 0,0 |
| 10 | 30 | Superfície | 3,8 | 0,0 |
| 10 | 30 | Intermediário | 5,4 | 0,0 |
| 10 | 30 | Centro | 14,7 | 0,0 |
| 10 | 40 | Superfície | 3,6 | -0,3 |
| 10 | 40 | Intermediário | 4,7 | -0,1 |
| 10 | 40 | Centro | 10,8 | 0,0 |
| 14 | 20 | Superfície | 3,6 | -0,4 |
| 14 | 20 | Intermediário | 2,6 | -0,4 |
| 14 | 20 | Centro | 5,9 | -1,8 |
| 14 | 30 | Superfície | 4,3 | -1,1 |
| 14 | 30 | Intermediário | 3,8 | 0,0 |
| 14 | 30 | Centro | 10,1 | 0,0 |
| 14 | 40 | Superfície | 4,1 | -0,6 |
| 14 | 40 | Intermediário | 1,9 | -0,2 |
| 14 | 40 | Centro | 9,6 | 0,0 |

Tabela ii. Valores de taxas médias de aquecimento da madeira para diferentes intervalos de temperatura, em cada condição de umidade e diâmetro

| Diâmetro | Umidade | Temperatura (°C) | Taxa (°C/min) |
|-----------------|----------------|-------------------------|----------------------|
| 6 | 20 | 25-100 | 1,3 |
| 6 | 20 | 101-200 | 1,3 |
| 6 | 20 | 201-300 | 3,3 |
| 6 | 20 | 301-400 | 9,3 |
| 6 | 30 | 25-100 | 1,1 |
| 6 | 30 | 101-200 | 1,1 |
| 6 | 30 | 201-300 | 3,6 |
| 6 | 30 | 301-400 | 4,2 |
| 6 | 40 | 25-100 | 1,1 |
| 6 | 40 | 101-200 | 1,1 |
| 6 | 40 | 201-300 | 3,4 |
| 6 | 40 | 301-400 | 4,9 |
| 10 | 20 | 25-100 | 0,8 |
| 10 | 20 | 101-200 | 1,0 |
| 10 | 20 | 201-300 | 2,7 |
| 10 | 20 | 301-400 | 3,1 |
| 10 | 30 | 25-100 | 0,7 |
| 10 | 30 | 101-200 | 1,0 |
| 10 | 30 | 201-300 | 2,3 |
| 10 | 30 | 301-400 | 2,9 |
| 10 | 40 | 25-100 | 0,8 |
| 10 | 40 | 101-200 | 0,8 |
| 10 | 40 | 201-300 | 2,2 |
| 14 | 40 | 301-400 | 2,3 |
| 14 | 20 | 25-100 | 0,7 |
| 14 | 20 | 101-200 | 1,1 |
| 14 | 20 | 201-300 | 1,7 |
| 14 | 20 | 301-400 | 1,1 |
| 14 | 30 | 25-100 | 0,7 |
| 14 | 30 | 101-200 | 0,8 |
| 14 | 30 | 201-300 | 1,6 |
| 14 | 30 | 301-400 | 1,7 |
| 14 | 40 | 25-100 | 0,6 |
| 14 | 40 | 101-200 | 0,8 |
| 14 | 40 | 201-300 | 1,6 |
| 14 | 40 | 301-400 | 1,2 |

ANOVAS Taxa de aquecimento

Variável analisada: TAXACENTRO

Opção de transformação: Variável sem transformação (Y)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

| FV | GL | SQ | QM | Fc | Pr>Fc |
|-----------------|------------|------------------------|------------|-------|--------|
| DIAM | 2 | 1162.468119 | 581.234059 | 8.467 | 0.0031 |
| UMID | 2 | 84.109874 | 42.054937 | 0.613 | 0.5542 |
| DIAM*UMID | 4 | 442.926170 | 110.731543 | 1.613 | 0.2194 |
| REP | 2 | 202.726807 | 101.363404 | 1.477 | 0.2579 |
| erro | 16 | 1098.401859 | 68.650116 | | |
| Total corrigido | 26 | 2990.632830 | | | |
| CV (%) = | 45.21 | | | | |
| Média geral: | 18.3262963 | Número de observações: | 27 | | |

Tempo de secagem

Variável analisada: TEMPOFLATQ

Opção de transformação: Variável sem transformação (Y)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

| FV | GL | SQ | QM | Fc | Pr>Fc |
|------------------|-------------|------------------------|--------------|---------|--------|
| DIAMETRO | 2 | 52496.296296 | 26248.148148 | 126.272 | 0.0000 |
| UMIDADE | 2 | 1918.518519 | 959.259259 | 4.615 | 0.0262 |
| DIAMETRO*UMIDADE | 4 | 1814.814815 | 453.703704 | 2.183 | 0.1174 |
| REP | 2 | 274.074074 | 137.037037 | 0.659 | 0.5307 |
| erro | 16 | 3325.925926 | 207.870370 | | |
| Total corrigido | 26 | 59829.629630 | | | |
| CV (%) = | 11.66 | | | | |
| Média geral: | 123.7037037 | Número de observações: | 27 | | |

Rendimento gravimétrico do carvão vegetal

Variável analisada: RGC

Opção de transformação: Variável sem transformação (Y)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

| FV | GL | SQ | QM | Fc | Pr>Fc |
|-----------------|------------|------------------------|-----------|--------|--------|
| DIAM | 2 | 35.066696 | 17.533348 | 12.585 | 0.0005 |
| UMIDADE | 2 | 17.210696 | 8.605348 | 6.177 | 0.0103 |
| DIAM*UMIDADE | 4 | 6.507926 | 1.626981 | 1.168 | 0.3617 |
| REP | 2 | 8.042274 | 4.021137 | 2.886 | 0.0850 |
| erro | 16 | 22.290593 | 1.393162 | | |
| Total corrigido | 26 | 89.118185 | | | |
| CV (%) = | 3.41 | | | | |
| Média geral: | 34.6007407 | Número de observações: | 27 | | |

CAPÍTULO 3 - Balanço de massa e potencial energético dos gases da carbonização da madeira

Resumo

No balanço de massa total da carbonização, em média, 30% da massa inicial da madeira é convertida em carvão vegetal e 70% em subprodutos, que além de não contribuírem com a eficiência do processo, podem elevar os custos de produção, desde que não reaproveitados. A melhor alternativa no cenário atual seria a queima contínua dos subprodutos a partir dos queimadores de gases. No entanto, há um grande desafio na operação e otimização da queima dos gases, principalmente no que tange o sincronismo dos fornos, a fim de melhorar dos queimadores. Assim, a partir deste trabalho foi avaliado o efeito do teor de umidade e do diâmetro da madeira de *Eucalyptus* sp. nos rendimentos dos produtos e no potencial energético dos gases por faixa de temperatura, com intuito de identificar a fase com maior potencial para a queima dos subprodutos. Para isso, a pirólise foi realizada com toretes de madeira com 30 cm de comprimento em diferentes condições de umidade (20, 30 e 40%) e diâmetro (6, 10 e 14 cm). O monitoramento da temperatura foi realizado a partir de 6 termopares inseridos no sentido radial da madeira e pré-estabelecidas 3 fases de pirólise (secagem, pré-pirólise, pirólise, baseadas na decomposição térmica da madeira. Foi possível monitorar por fase, o rendimento em massa de todos os produtos (carvão vegetal, gases condensáveis e não condensáveis). O potencial energético dos subprodutos (gases condensáveis e não condensáveis) foi determinado para subsidiar o intervalo de temperatura com melhor cenário de queima. Verificou-se que o aumento no teor de umidade não favorece o rendimento em carvão vegetal, diferente do efeito do diâmetro. E independente do efeito do teor de umidade e do diâmetro da madeira, a formação dos subprodutos não segue uma tendência clara, possivelmente devido ao efeito do gradiente de temperatura formado no sentido radial da madeira. Na fase de secagem (25 a 200 °C) predominam as reações endotérmicas, é a principal fase de produção dos gases condensáveis, além disso há uma baixa concentração dos compostos gasosos não condensáveis energéticos como o CO, CH₄ e H₂, por isso nessa fase o poder calorífico representa apenas 20% da energia total dos subprodutos. Na faixa de 201 a 400°C ocorreram as principais reações de decomposição térmica da madeira, cuja perda em massa atingiu 62% da massa inicial. Nesta faixa foram formados compostos gasosos energéticos condensáveis e não condensáveis, cujos picos de produção foram relativamente altos, uniformes e constantes. Além disso, 80% da energia dos subprodutos obtidos durante a carbonização da madeira concentram-se nesse intervalo de temperatura. Portanto, a queima dos gases condensáveis e não condensáveis tende a ser mais promissora na faixa de 201 a 400°C.

Palavras-chave: Pirólise, umidade, diâmetro, GEE, queima de gases.

Abstract

On average, 30% of total mass balance of wood carbonization is converted into charcoal and 70% into by-products, which does not contribute to the efficiency process and can increase production costs, unless they are not reused. Indeed, burning the by-products from gas burners provides the best alternative in current scenario. Nonetheless, there is a major challenge in operation and optimization of burning gases, mainly with regard to the timing of the ovens, in order to improve the burners. The effects of moisture content and wood diameter of *Eucalyptus* sp. were evaluated in in product yields and in the energetic potential of gases by temperature range, in order to identify the phase with the greatest potential for burning by-products. For this purpose, pyrolysis was performed with wood logs 30 cm in length in different moisture content conditions (20, 30 and 40%) and wood diameter (6, 10 and 14 cm). Temperature monitoring

was carried out from 6 thermocouples inserted in wood radial direction and during pre-established 3 pyrolysis phases (drying, pre-pyrolysis, pyrolysis), based on the thermal wood decomposition. During each carbonization phase, mass yield of all wood products (charcoal, condensable and non-condensable gases) were monitored. Moreover, the energy potential of each by-products (condensable and non-condensable gases) was determined to subsidize the temperature range with the best burning scenario. As a result, it was observed that any increase in moisture content does not contribute to charcoal yield, unlike the wood diameter effect. Regardless of moisture content and wood diameter behaviour, by-products formation does not follow a clear trend, possibly due to temperature gradient formed effect in radial wood direction. In the drying phase (25 to 200 °C) endothermic reactions predominate, it is the main stage of production of condensable gases, in addition there is a low concentration of energetic non-condensable gaseous compounds such as CO, CH₄ and H₂. calorific power represents only 20% of the total energy of the by-products. In the range of 201 to 400°C, the main thermal decomposition reactions of wood occurred, whose mass loss reached 62% of the initial mass. In this range, condensable and non-condensable energetic gas compounds are formed, whose production peaks were relatively high, uniform and constant. In addition, 80% of the energy of the by-products obtained during the carbonization of the wood was concentrated in this temperature range. Thus, the range of 201 to 400°C can be considered the best temperature range for burning by-products carbonization.

Keywords: Pyrolysis. Moisture content. Diameter. Greenhouse Gases (GHG). Burning gases

1. Introdução

Na carbonização ocorre a decomposição térmica da madeira, em temperaturas finais de 320 a 400 °C, cujo principal produto resultante é o carvão vegetal com rendimento de 30 a 40% (bs). Este rendimento irá depender da eficiência de conversão do sistema de produção e das propriedades da matéria prima utilizada (ROSAS et al., 2015; JESUS et al., 2018).

Além do carvão vegetal também são gerados até 70% em subprodutos, dos quais em média, 40% (bs) são gases condensáveis (bio-óleo/licor pirolenhoso) e 30% (bs) não condensáveis ou gases efeito estufa (CO₂, CH₄, CO, H₂, C_nH_n) (ROY; DIAS, 2017). Em operações muito ineficientes, a emissão de gases efeito estufa (GEE) pode atingir até 9 kg de CO_{2e} por tonelada de carvão vegetal produzida (IIYAMA et al., 2014).

As emissões dos GEE ao longo da cadeia de produção do carvão vegetal são significativas quando se utilizam técnicas rudimentares. Por isso, desde 2010, as empresas produtoras de carvão vegetal do Brasil têm investido em novas tecnologias e técnicas de controle e monitoramento da carbonização.

O Brasil, além de ser o país responsável pela maior produção mundial de carvão vegetal (12%), se destaca pela diversidade de projetos vigentes, que atendem desde o pequeno até o grande produtor (BAILIS et al., 2013). Aproximadamente 82% do carvão vegetal do país é utilizado pelo setor siderúrgico na fabricação de ferro-gusa, ferro-liga e aço (EPE, 2017).

Em 2019 por exemplo, houve o consumo de 4,6 milhões de toneladas de carvão vegetal no Brasil pelas indústrias siderúrgicas (IBÁ, 2019) e paralela a esta produção, foram gerados também, cerca de 10,7 milhões de toneladas em subprodutos líquidos e gasosos. Embora estes subprodutos apresentem alguns compostos químicos com grande potencial de uso, sobretudo na fração líquida como citado na literatura (SCHMITZ et al., 2017; SILVA et al., 2017), ainda existem diversas limitações. As principais limitações são (i) demanda por equipamentos robustos, (ii) elevado nível tecnológico, (iii) mão de obra qualificada e (iv) alto custo de desenvolvimento e implantação. De acordo com dados da FAO, para recuperar, purificar e comercializar o licor pirolenhoso puro, seria necessária uma refinaria, cujo investimento inicial mínimo pode atingir até 10 milhões de dólares.

Mesmo que, as unidades industriais de produção detenham hoje as principais tecnologias de monitoramento e controle, a implantação de uma refinaria é uma alternativa onerosa, mediante o significativo volume de subprodutos gerados no país. Portanto, a alternativa prática para este atual cenário seria melhorar a eficiência da carbonização com o uso dos sistemas já instalados nas Unidades de Produção de Carvão Vegetal (UPC), a partir da queima dos subprodutos.

A queima contínua, utilizando as fornalhas acopladas aos fornos de carbonização, deve ser considerada a técnica mais promissora para a mitigação dos gases resultantes da carbonização da madeira. Estima-se que o uso das fornalhas minimize em até 90% a emissão do metano (CH_4) e monóxido de carbono (CO), cujo potencial de aquecimento global é 25 e 1,9 vezes maior que o CO_2 , respectivamente (IPCC, 2019).

No entanto, como principais desafios para a implantação e uso das fornalhas de combustão é possível citar (i) o sincronismo dos fornos, (ii) a heterogeneidade dos gases, (iii) o teor de umidade inicial da madeira e (iv) as propriedades energéticas dos gases por fase da carbonização, que ainda são desconhecidas (PEREIRA et al., 2017; VILELA et al., 2014; JESUS et al., 2019). Ou seja, ainda há uma grande dificuldade na operação, otimização da queima e consequentemente na eficiência da mitigação dos GEE.

Por isso, este trabalho pretende apresentar o potencial energético dos subprodutos em todas as fases de carbonização da madeira (secagem, decomposição primária e secundária, fixação de carbono), a fim de compreender o desafio que é a manutenção do processo de queima dos gases condensáveis e não condensáveis no interior das fornalhas, como citado nos trabalhos de Pereira et al. (2017) e Vilela et al. (2014), considerando condições de processo e matéria prima semelhantes as encontradas nas UPCs do Brasil.

1.1 Objetivo

O objetivo principal do trabalho foi avaliar o efeito do teor de umidade e do diâmetro da madeira de *Eucalyptus* sp. no balanço de massa e energia por fase da carbonização, a fim de subsidiar os projetos de combustão dos gases em fornalhas.

E os objetivos específicos foram:

- (i) Caracterizar as propriedades madeira.
- (ii) Obter o rendimento gravimétrico em carvão vegetal (CV), dos gases condensáveis (GC) e não condensáveis (GNC).
- (iii) Obter o balanço de massa dos produtos (CV, GC e GNC) por fase da carbonização.
- (iv) Obter o poder calorífico do carvão vegetal, dos gases condensáveis e não condensáveis.
- (v) Obter o balanço de energia dos subprodutos (GC e GNC) por fase da carbonização.

2. Material e Métodos

2.1.1 Caracterização da madeira

Foram selecionadas três árvores de *Eucalyptus* spp. com 7 anos de idade, cultivados em espaçamento de 3 x 2 m, localizados na cidade de Viçosa-MG. O município apresenta altitude média de 650 m, o clima, segundo a classificação de Köppen, é do tipo Cwb, mesotérmico, com inverno seco e verão chuvoso. A precipitação média anual é de 1200 mm e a temperatura média anual é de 20,5°C, com mínima de 13°C e máxima de 29°C (ZUCOLOTO et al., 2011; WEATHER SPARK, 2019).

As árvores foram seccionadas em toretes de 30 cm de comprimento e divididos em classes de diâmetros de 6, 10 e 14 (± 2) cm. Os toretes foram levados para o Laboratório de Painéis e Energia da Madeira - LAPEM da Universidade Federal de Viçosa - UFV, onde foram subdivididos em três classes de umidade 20, 30 e 40 (± 5) %, em base seca.

De cada árvore retirou-se quatro discos de 2,5 cm de espessura, nas classes de diâmetros correspondentes. Os discos foram seccionados em quatro cunhas opostas e em seguida foram pesadas e levadas à estufa de secagem à temperatura de 103 ± 2 °C, até massa constante, para determinar o teor de umidade média inicial.

A densidade básica da madeira foi determinada pelo método de imersão em água, de acordo com a norma NBR 11941 (ABNT, 2003).

A composição química estrutural da madeira foi determinada a partir de amostras de serragem da madeira peneirada em malha de 40 *mesh* e retida na malha de 60 *mesh*. Os teores

de extrativos foram determinados, em duplicatas, de acordo com a norma TAPPI 204 om-88 adaptada, substituindo o etanol/benzeno pelo etanol/tolueno. O teor de lignina insolúvel foi determinado, em duplicata, pelo método Klason modificado, de acordo com o procedimento proposto por Gomide e Demuner (1986). E a lignina solúvel foi determinada conforme procedimento descrito por Goldschimid (1971). O teor de lignina total foi obtido por meio da soma dos valores de lignina solúvel e insolúvel. O teor de holoceluloses foi obtido por diferença, considerando-se o teor de extrativos, lignina total e cinzas, de um total de 100%.

Os teores de materiais voláteis, carbono fixo e cinzas da madeira foram determinados de acordo com a norma NBR 8112 (ABNT, 1986).

2.2 Pirólise da madeira em mufla

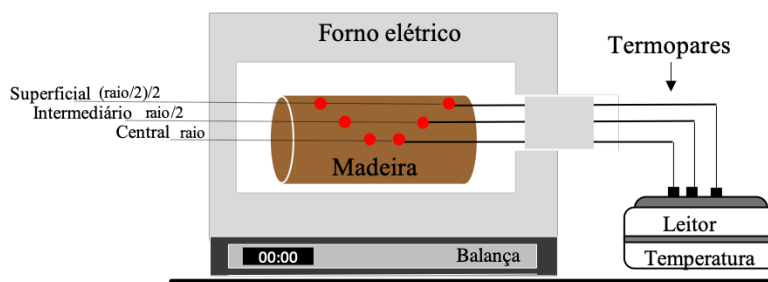
As carbonizações foram realizadas em forno elétrico do tipo mufla, modelo *GP Científica-2000*, com controle manual de temperatura. Utilizaram-se amostras de toras de madeira com 30 cm de comprimento, inseridas em um container metálico com dimensões nominais de 0,430 m x 0,160 m x 0,160 m.

Nos toretes de madeira foram fixados seis termopares ao longo do comprimento, dispostos em três profundidades - superfície, intermediário e centro, no sentido radial da madeira, para monitorar a temperatura durante a carbonização. O termopar utilizado foi o tipo J, com revestimento de fibra em malha trançada, diâmetro de dois milímetros e haste de ferro e *constantan*. Para inserção dos termopares foram abertos pequenos orifícios com o auxílio da furadeira e a serragem gerada foi utilizada para determinação da umidade da madeira a ser carbonizada. O teor de umidade da serragem retirada dos toretes foi determinada pelo princípio gravimétrico utilizando uma balança determinadora de umidade da marca OHAUS MB35 Halogen.

A temperatura final e taxa de aquecimento média da mufla foram respectivamente, 400 °C e 1,66 °C min⁻¹. Estabeleceu-se que a carbonização fosse finalizada uma hora após todos os termopares atingirem a temperatura de 400 °C. O monitoramento e coleta das temperaturas foram realizados manualmente, em intervalos de 10 minutos.

Para acompanhar a perda de massa da madeira durante a carbonização utilizou-se balança de plataforma digital (0,60 m x 0,60 m), modelo *Digitron UL-150*, sob a mufla. Assim, foi possível controlar, por fase, a variação de massa da madeira durante toda a carbonização, conforme a Figura 1.

Figura 1. Layout do sistema de monitoramento da temperatura e da perda de massa da madeira.



Foram pré-estabelecidas 4 fases de pirólise, baseadas na decomposição térmica teórica da madeira a saber:

- (i) Fase 1 (F1): secagem (25-200°C)
- (ii) Fase 2 (F2): pré-pirólise (201-300°C)
- (iii) Fase 3 (F3): pirólise (301-400°C).

2.3 Quantificação dos gases condensáveis

Na saída da mufla foi conectado um sistema de recuperação dos gases condensáveis utilizando um condensador tubular resfriado à água e acoplado a 2 recipientes de coleta (Figura 2). Os gases condensáveis gerados durante a carbonização da madeira foram coletados e quantificados por fase. Cada fase da carbonização foi caracterizada por um intervalo de temperatura, como indicado anteriormente, no item 2.2.

Os intervalos de temperaturas pré-estabelecidos foram monitorados a partir da temperatura média dos termopares inseridos na posição intermediária do torete de madeira (Figura 1). Assim, a coleta dos gases condensáveis foi realizada em cada fase da carbonização e quantificados em balança digital com precisão de 0,01g.

Ao final, obteve-se o rendimento gravimétrico dos gases condensáveis com base na massa inicial da madeira.

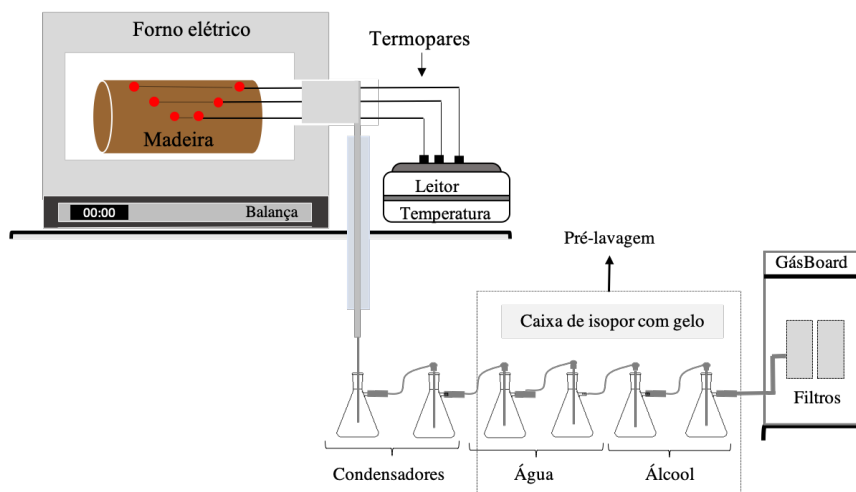
2.4 Quantificação dos gases não condensáveis

Para avaliar a qualidade e a quantidade dos gases não condensáveis emitidos durante a carbonização da madeira, utilizou-se um analisador de gás denominado *Gasboard*.

Os gases foram tratados por um sistema de pré-lavagem, constituído por seis frascos de coleta (*kitassato*) parcialmente submersos em ambiente refrigerado (caixa de isopor com gelo) e dispostos na seguinte forma: os dois primeiros *kitassatos* foram usados como condensadores, o terceiro e o quarto *kitassato* para a limpeza e lavagem dos gases em água deionizada, por fim o quarto e o quinto para lavagem em álcool 80%. Este sistema tem a função de evitar que

possíveis gotículas de gases condensáveis passem pela tubulação do *gasboard*, o que pode saturar o aparelho (Figura 2).

Figura 2. Sistema de lavagem e análise dos gases não condensáveis.



Após a pré-lavagem, os gases não condensáveis foram conduzidos até o sistema de condicionamento do *Gasboard* modelo 9030 *Wuhan CUBIC Optoelectronics Co. Ltda.*, no qual passaram por lavagem em água, resfriamento a 4°C em um desumidificador (*chiller*) e em um cilindro contendo carvão ativado e algodão. Por fim, a última limpeza ocorreu em filtros de precisão, denominados FIT1 e FIT2, os quais retêm impurezas menores que 3 e 1µm, respectivamente. Logo após, os gases foram admitidos pelo sistema online de análise de gás *gasboard 3100 Wuhan CUBIC Optoelectronics Co. Ltda.*, responsável por fornecer as leituras de concentração (v/v base volume) dos compostos metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), gás hidrogênio (H₂) e hidrocarbonetos leves. A vazão média de sucção dos gases pelo equipamento foi de 1 litro por minuto.

A concentração (v/v) dos compostos gasosos foi monitorada manualmente em intervalos de 10 minutos. Posteriormente, foram calculadas as médias da concentração (v/v) dos gases por fase de pirólise. Assim como no item 2.3 do Material e Métodos, foram utilizadas as temperaturas médias dos termopares inseridos na posição intermediária da madeira para monitorar intervalos de temperaturas pré-estabelecidos por fase da carbonização.

Por fim, foi calculado o rendimento total dos gases não condensáveis a partir da diferença entre os rendimentos em massa do carvão e gases condensáveis (base massa inicial da madeira), de um total de 100%.

2.5 Rendimento gravimétrico e composição química imediata do carvão

Ao final de cada carbonização foi calculado o rendimento gravimétrico em carvão com base na massa inicial da madeira. Conforme a equação 1.

$$RGC = \left(\frac{MC}{MMI} \right) * 100 \quad \text{Equação 1}$$

Em que: RGC é o rendimento gravimétrico em carvão vegetal (%). MC é a massa de carvão vegetal (g). MMI é a massa inicial da madeira na umidade experimental (g).

A composição química imediata do carvão vegetal correspondente aos teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo, em base seca, foi determinada de acordo com a norma NBR 8112 (ABNT, 1986).

2.6 Caracterização energética dos produtos da carbonização

O poder calorífico do carvão vegetal foi determinado de acordo com a metodologia descrita pela norma da NBR 8633 (ABNT, 1984), em duplicatas, utilizando-se a bomba calorimétrica adiabática IKA300.

O poder calorífico dos gases condensáveis foi determinado em uma bomba carolímetrica *Parr Instrument Company*, modelo 6300 e em triplicatas. Para cada amostra foi utilizado aproximadamente 0,25g dos gases condensáveis devidamente homogeneizado. Posteriormente, a amostra foi sobreposta em uma pastilha de ácido benzóico e realizada a análise. O poder calorífico dos gases condensáveis foi estimado a partir da diferença entre o poder calorífico total (amostra + ácido benzóico) e o poder calorífico do ácido benzóico (26,45 MJ.kg⁻¹).

O poder calorífico dos gases não condensáveis foi determinado a partir da concentração (v/v) do gás em base seca, conforme a equação (NOGUEIRA; LORA, 2003):

$$PCI = (0,126 * CO) + (0,358 * (CH_4 + C_nH_n)) + (108 * H_2)$$

em que: PCI é o poder calorífico (J.Nm⁻³), em que Nm⁻³ denota “normal m³”, ou seja, definida nas condições normais (temperatura de 0 °C e 1 atm. de pressão). CO é a concentração (v/v) de monóxido de carbono (%). CH₄ é a concentração (v/v) de metano (%). C_nH_n é a concentração (v/v) de hidrocarbonetos de cadeia curta (%). H₂ é a concentração (v/v) do gás hidrogênio (%).

2.7 Delineamento estatístico

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, disposto em esquema fatorial para avaliar o efeito dos fatores teor de umidade (20, 30 e 40%) e diâmetro (6, 10 e 14 cm) da madeira no balanço de massa da carbonização em três repetições, totalizando 9 tratamentos e 27 unidades amostrais. Para isso foram ajustados modelos de

regressão que expliquem as variáveis rendimento gravimétrico total do carvão vegetal, dos gases condensáveis e não condensáveis, utilizando-se o software de IBM SPSS *Statistics* versão 23.0 (IBM Corporation). Na escolha das equações de regressão considerou-se o nível de 5% de significância, o erro padrão residual, distribuição dos resíduos e o coeficiente de determinação.

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização da madeira

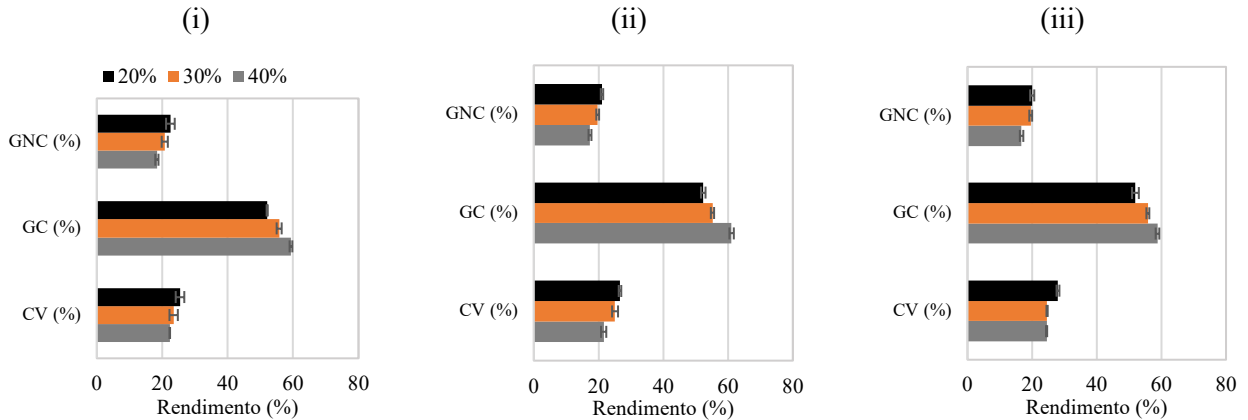
A densidade básica média da madeira de *Eucalyptus* sp. utilizada neste trabalho foi igual a $526 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e sua composição química estrutural foi composta por 70,1% holocelulose; 25,7% de lignina total; 4,2% de extrativos totais e 0,21% de cinzas. O teor de carbono fixo e materiais voláteis foram iguais a 13,7 e 86%, respectivamente. Diversos outros trabalhos citados na literatura para este gênero apresentaram propriedades semelhantes às verificadas neste trabalho (SOARES, 2014; VEIGA et al., 2018; SOUZA et al., 2016).

3.2 Balanço de massa dos produtos da carbonização da madeira

Na Figura 3 são apresentados os rendimentos médios totais em carvão vegetal (CV), gases condensáveis (GC) e gases não condensáveis (GNC) observados durante a pirólise, em função do teor de umidade e diâmetro da madeira.

Os rendimentos em carvão vegetal e o de gases não condensáveis diminuíram com o teor de umidade, em todas as classes de diâmetro da madeira. Diferente do rendimento em gases condensáveis que aumentou com o teor de umidade (Fig. 3). A amostragem foi significativamente consistente, com erro padrão da média inferior a 1,4%.

Figura 3. Rendimento médio total em massa do carvão vegetal (CV), gases condensáveis (GC) e gases não condensáveis (GNC) para cada condição de umidade e diâmetro. (i) Amostras de madeira com 6 cm diâmetro. (ii) Amostras de madeira com 10 cm diâmetro. (iii) Amostras de madeira com 14 cm diâmetro. As barras representam o erro padrão da média (n=3)



Na Tabela 1 é apresentada a estatística associada ao modelo de regressão de melhor ajuste e que explica as variáveis de rendimentos dos produtos da carbonização, em função da umidade e diâmetro da madeira.

Tabela 1. Estatística associada aos valores de betas da melhor equação de ajuste para as variáveis respostas rendimentos gravimétricos do carvão vegetal (CV), gases não condensáveis (GNC) e dos gases condensáveis (GC)

| Equação Rendimento | (%) = $\beta_0 + \beta_1 * \text{Diâmetro (cm)} + \beta_2 * \text{Umidade (\%)} + \varepsilon$ | | | | |
|------------------------|---|-----------|-----------|-------|----------|
| | β_0 | β_1 | β_2 | R^2 | S_{yx} |
| Carvão Vegetal | 28,025 | 0,245 | -0,195 | 0,799 | 0,949 |
| Gases Não Condensáveis | 27,338 | -0,221 | -0,186 | 0,853 | 0,739 |
| Gases Condensáveis | 44,637 | -0,025 | 0,381 | 0,938 | 0,850 |

Verificou-se que a umidade tem efeito negativo no rendimento em carvão. A cada acréscimo de 1% no teor de umidade, há uma perda de aproximadamente 0,2% no rendimento em carvão vegetal (Tabela 1). O aumento de 20% para 40% no teor de umidade da madeira diminuiu de 25,59% para 21,69% o rendimento em carvão vegetal, para uma mesma classe de diâmetro (6 cm). Assim, em um sistema alotérmico, cujo calor é fornecido por uma fonte externa, a presença de água na madeira diminuiu em até 15% o rendimento em carvão vegetal. Por isso, as características químicas do carvão vegetal produzido tendem a ser mais homogêneo (erro padrão inferior a 0,45%) (Anexo 2, Tabela i).

Na prática, com o uso de fornos de operação autotérmicos, que utilizam o calor da combustão parcial da madeira do próprio sistema como fonte de energia, o efeito da umidade no rendimento pode ser muito maior.

De acordo com Raad (2004), em processos industriais, o aumento de 20 para 50% (bs) no teor de umidade da madeira pode influenciar em até 12% na produtividade dos fornos. O elevado teor de umidade retarda a transferência interna de calor, em razão do alto calor específico da água (URKA; ALKOL, 1994; BRYDEN et al., 2002). A água na madeira retarda o tempo da carbonização (RAAD, 2004) e pode ocasionar maior consumo interno da madeira. Segundo Barcellos et al. (2004) ao utilizar madeira com 41% de umidade (bs), as perdas energéticas da carbonização podem atingir 47% da energia total de um sistema.

Enquanto o elevado teor de umidade diminuiu o rendimento em carvão vegetal, o incremento em diâmetro tende a favorecer. Verificou-se que, o aumento de 6 para 14 cm no diâmetro da madeira, aumentou de 25,60% para 27,56% o rendimento em carvão vegetal, para uma mesma classe de umidade (20%) (Tabela 1).

O acréscimo em 1 cm do diâmetro da madeira tende a aumentar cerca de 0,25% no rendimento em carvão, para uma mesma classe de umidade, conforme a equação descrita na Tabela 1. A resistência a transferência de calor nas maiores classes diamétricas pode ser um dos fatores que mais contribuiu para o rendimento em carvão, já que favorecem as menores taxas de aquecimento na madeira durante a carbonização (ENCINAR et al.; 2000; SHARMA et al., 2014; JESUS et al., 2019). Isso ocorre porque, nas maiores classes diamétricas tende a formar os maiores gradientes de temperaturas (Fig. 6). Em geral, os gradientes de temperatura são formados em direção ao centro da madeira, cujas taxas podem ser relativamente baixas, o que favorece a ocorrência de reações secundárias e conseqüentemente contribuiu com o rendimento em carvão vegetal. Portanto, a decomposição térmica tende a ser mais lenta nas maiores classes, com temperaturas finais inferiores as observadas nas menores classes de diâmetro (JESUS et al., 2019). Mesma tendência foi relatada por alguns outros autores (VARMA et al., 2019; JESUS et al., 2019; GUEDES et al., 2018; TRIPATHI et al., 2016; YORGUN; YILDIZ, 2015; AYSU et al., 2014).

Foi observado ainda que, tanto o acréscimo em 1 cm do diâmetro da madeira, quanto o acréscimo em 1% no teor de umidade tendem a diminuir o rendimento em gases não condensáveis em respectivamente 0,22% e 0,19%, conforme a equação $y = 27,338 - (0,221 * d) - (0,186 * u)$ ($R^2 = 0,85$). Ou seja, tanto o incremento no teor de umidade quanto no diâmetro da madeira tende a reduzir o rendimento em gases não condensáveis. Provavelmente este efeito está associado a diminuição das taxas de aquecimento com o incremento em diâmetro (JESUS et al., 2019) e ao efeito da diluição causado pelo vapor d'água liberado durante a secagem (JESUS et al., 2018). Em geral, as menores taxas de aquecimento contribuem para que o tempo de residência da fase gasosa no sistema seja maior, favorecendo a ocorrência das

reações secundárias. As reações secundárias tendem a formar sobretudo carvão vegetal e alcatrão (DI BLASI et al., 2001; PRÖLL et al., 2017; GUO et al., 2019).

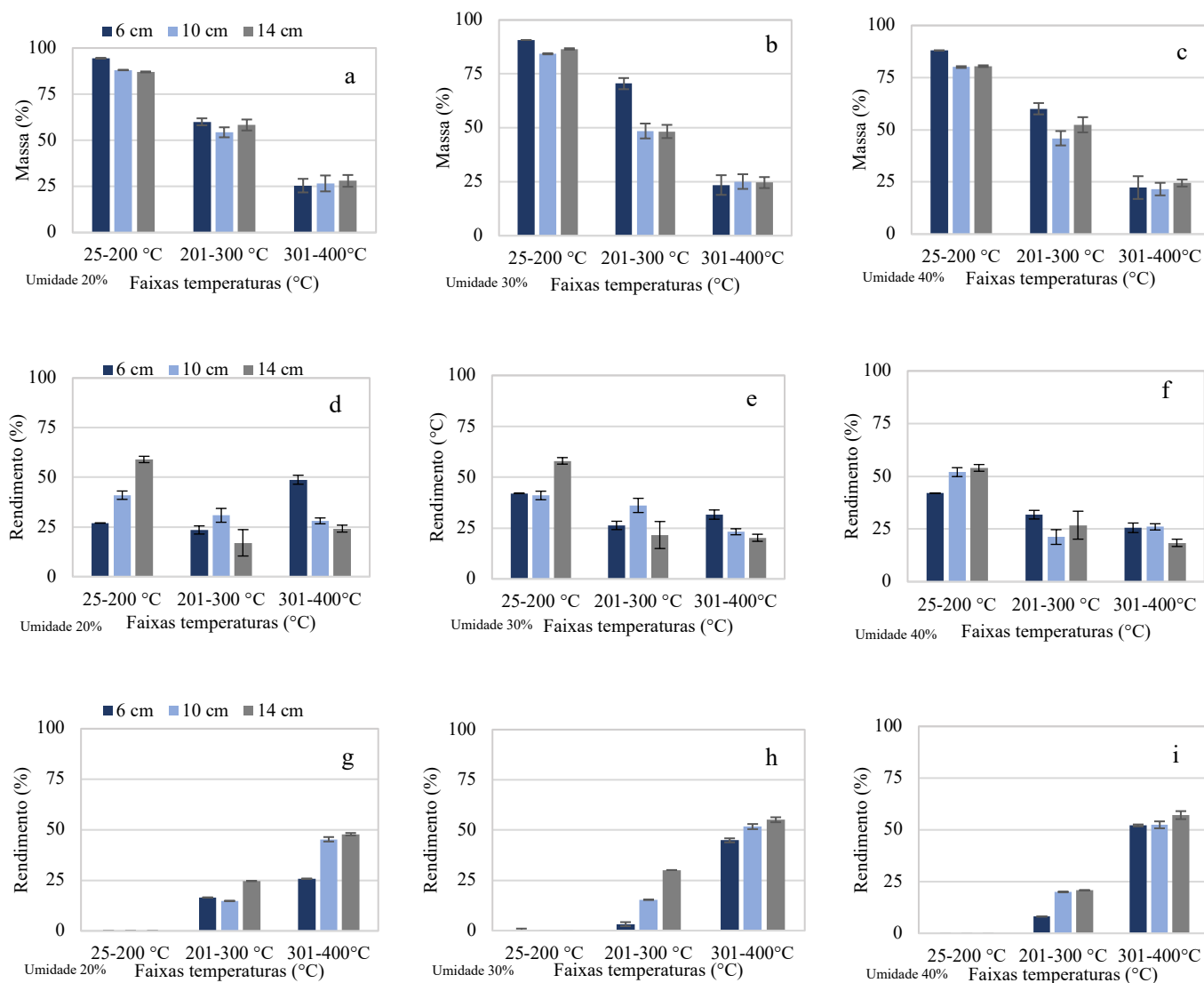
Verificou-se também que, a presença de água na madeira contribuiu com o rendimento em gases condensáveis. O aumento de 20 para 40% no teor de umidade aumentou em aproximadamente 15% o rendimento em condensáveis, para uma mesma classe de diâmetro (6 cm), conforme a equação $y = 44,637 - (0,025 * d) + (0,381 * u)$ ($R^2 = 0,94$). Este era um efeito previsto uma vez que, a água presente na madeira é uma das frações de composição dos gases condensáveis. Por isso, biomassas lenhosas com elevado teor de umidade tendem a produzir frações líquidas em maiores quantidades. Segundo diversos autores, o teor de água presente nos condensáveis pode atingir até 80% da sua constituição (ZANETTI, 2004 et al.; ALMEIDA, 2012; ISAHAK et al., 2012).

Os resultados indicaram que a umidade e diâmetro causaram diferentes efeitos nos rendimentos totais dos produtos da carbonização da madeira. Os ajustes das equações atendem diversas condições (umidade e diâmetro), desde que estejam dentro dos intervalos de valores estudados.

3.3 Rendimento gravimétrico dos produtos por fase da carbonização da madeira

Na Figura 4 são apresentados a perda de massa da madeira e os rendimentos dos gases condensáveis e gases não condensáveis observados por faixa de temperatura, em função do teor de umidade e diâmetro da madeira.

Figura 4. Perda de massa da madeira (a,b,c), rendimento dos gases condensáveis (d,e,f) e rendimento dos gases não condensáveis (g,h,i) por faixa de temperatura da carbonização da madeira, para cada condição de diâmetro e umidade. As barras representam o erro padrão da média (n=3).



Observou-se que com o aumento da temperatura, a perda de massa da madeira tornou-se mais significativa, independente do teor de umidade e diâmetro. Este efeito foi evidente durante a carbonização (Fig. 4 (a, b, c)), o que já era esperado, uma vez que a conversão térmica da madeira se baseia na concentração de carbono e desvolatilização dos demais elementos.

Foi observado ainda que, até 200°C, a perda de massa média foi considerada relativamente baixa (13%), conforme pode ser observada na Tabela 2. Segundo Pereira et al. (2013), até 200°C há grande estabilidade térmica dos constituintes químicos da madeira, por isso a perda em massa é menos expressiva, desde que não expostos por um longo período.

A faixa de temperatura de 25 a 200°C é predominantemente caracterizada pela secagem da madeira. Por isso, pode ser classificada como pré - etapa da carbonização, cujo fenômeno de reação é sobretudo de origem endotérmica.

Tabela 2. Valores médios da perda de massa dos toretes de madeira de *Eucalyptus* em função das faixas de temperatura, para cada condição de umidade e diâmetro

| Teor umidade (%) | Classe diâmetro (cm) | Faixas de temperatura (°C) | | |
|------------------|----------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | | 25-200 Secagem | 201-300 Pré-pirólise | 301-400 Pirólise |
| 20 | 6 | 5,5 | 34,5 | 34,6 |
| | 10 | 11,8 | 33,8 | 27,7 |
| | 14 | 12,4 | 28,8 | 30,3 |
| 30 | 6 | 9,3 | 20,2 | 47,0 |
| | 10 | 15,3 | 35,8 | 23,4 |
| | 14 | 12,8 | 38,3 | 23,7 |
| 40 | 6 | 12,0 | 27,9 | 37,8 |
| | 10 | 19,2 | 34,1 | 24,4 |
| | 14 | 18,6 | 28,1 | 27,9 |
| Média | | 13,0 ($\pm 1,4$)* | 31,3 ($\pm 1,8$) | 30,8 ($\pm 2,6$) |

*Erro padrão da média para n=9

De 201 a 400°C, foi verificada uma perda de massa abrupta de cerca de 62% da massa inicial. Nesta faixa de temperatura predominam-se as reações de origem exotérmica. De acordo com Bryden et al. (2012) após a secagem da madeira, a temperatura aumenta rapidamente e a decomposição térmica se intensifica. Além disso, segundo Elyounssi et al. (2012), entre 201 a 400°C podem ser verificadas taxas de aquecimento significativamente altas, em razão dos picos de decomposição térmica das hemiceluloses (260-270°C) e da celulose (330-360°C). A celulose, além de ser o componente estrutural químico majoritário da madeira, possui elevada taxa de decomposição (GAO et al., 2004). Por isso, pouco contribui com o rendimento em massa final do carvão vegetal (5-10%) (DI BLASI, 1998).

Já em relação aos gases condensáveis, notou-se que até 200°C o rendimento médio foi de 46,5%, na faixa de 201 a 300 °C o rendimento foi de 26,1% e entre 301 a 400°C foi igual a 27,3% (Anexo 2, Tabela ii). Portanto, a faixa de temperatura de 25 a 200°C pode ser considerada a principal faixa de produção dos condensáveis (Fig. 4 (d, e, f)), exceto na carbonização realizada com a madeira de 6 cm de diâmetro e 20% de umidade (Fig. 4 (d)). Este efeito comprova a hipótese de que até 200°C predominam-se as reações endotérmicas que ocorrem sobretudo durante a secagem da madeira. Segundo Minkova et al. (2001), na secagem são registradas as menores temperaturas da carbonização. De acordo com Fonseca et al. (2019),

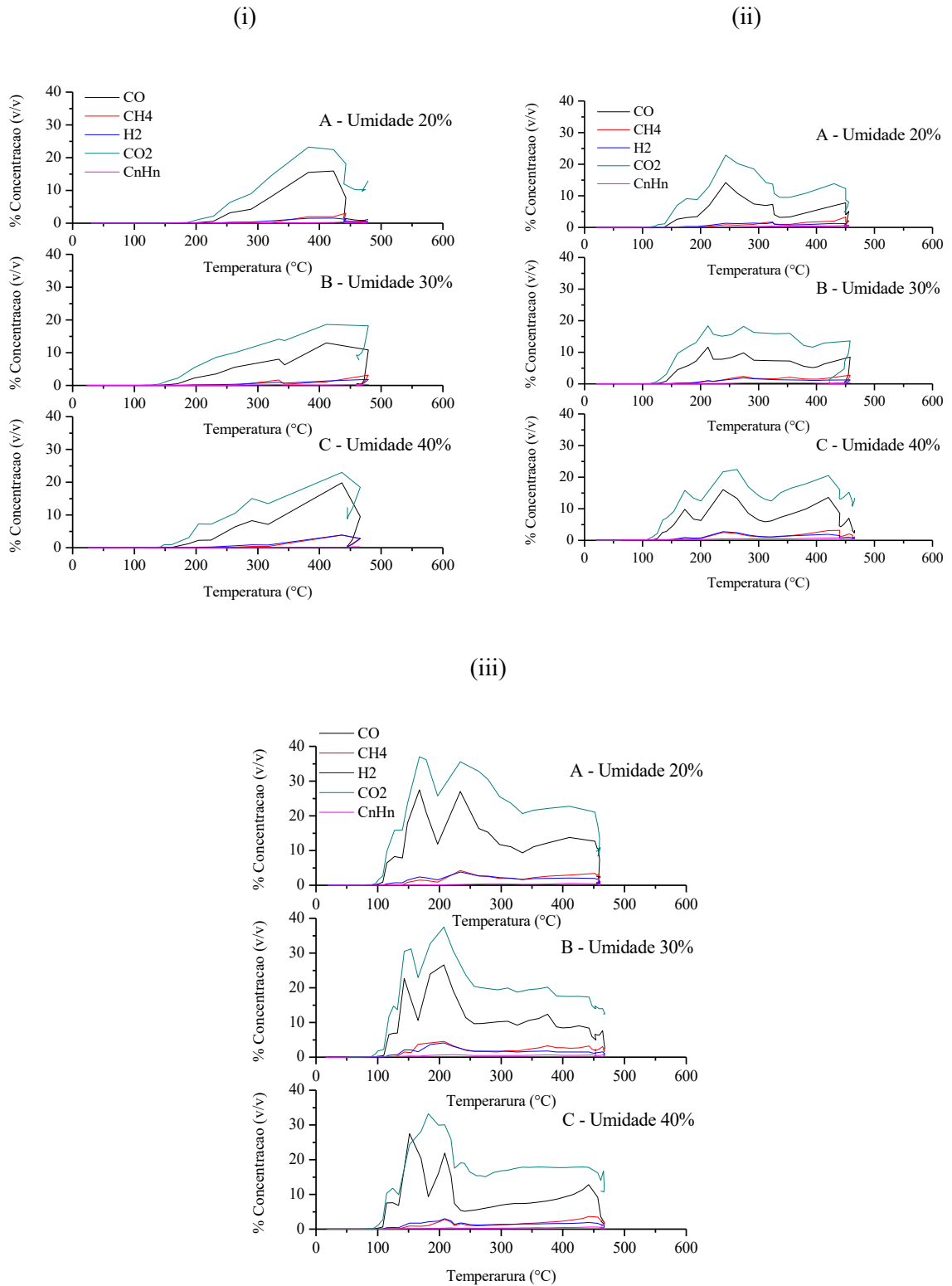
quanto maior a umidade da madeira, maior o tempo de residência do vapor d'água no sistema, o que contribui para que a temperatura do processo se mantenha baixa. Este fenômeno dificulta a formação do carvão vegetal.

Quanto aos gases não condensáveis, foram observados picos de produção não uniformes próximos a temperatura de 200°C (Fig. 5), mais evidentes nas maiores classes diamétricas (Fig. 5 (ii) (iii)). Embora tenham sido verificados altos valores em concentrações (até 38% v/v) (Fig. 5 (iii) A), estes valores foram pontuais e pouco significativos para contribuir com o rendimento em gases, como apresentados na Fig. 4 (g, h, i)). Isso ocorre porque, na fase de secagem (25 a 200°C) a oscilação dos picos de concentração (v/v) dos gases podem ser resultantes dos gradientes de temperatura da madeira. A diferença de temperatura entre a superfície e o centro da madeira pode atingir até 200 °C na fase de secagem. Segundo Fonseca et al. (2019) as reações de desvolatilização da madeira podem ser retardadas pela presença do vapor d'água durante a pirólise.

Os rendimentos em gases não condensáveis foram maiores a partir de 201°C, valores médios observados foram iguais a 17% e 48%, respectivamente na pré-pirólise (201 a 300°C) e pirólise (301 a 400°C) (Anexo 2, Tabela iii). As concentrações (v/v) dos gases não condensáveis atingiram valores de até 49% (v/v) nestas faixas de temperatura. Isso ocorre porque, diferente da fase de secagem (25 a 200°C), os picos de produção dos gases entre 201 a 400°C são razoavelmente altos, uniformes e constantes. Além disso, esta é a mesma faixa de temperatura do pico da decomposição térmica das hemiceluloses e da celulose, que como mencionado anteriormente, houve significativa perda em massa de madeira (62%), que possivelmente contribuiu para a formação dos principais compostos gasosos não condensáveis.

Os principais compostos gasosos gerados durante a carbonização da madeira em ordem decrescente de concentração (v/v) foram: o dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), gás hidrogênio (H_2) e hidrocarbonetos leves (C_nH_n), conforme pode ser observado nos gráficos da Figura 5 e como constatado em diversos outros estudos já realizados (DI BLASI et al., 2001; RAAD, 2004; TIHAY; GILLARD, 2003; QUAN et. al., 2016). No entanto, poucos foram os trabalhos que identificaram os compostos gasosos e suas respectivas concentrações por fase de pirólise. E os que realizaram (AMUTIO et al., 2012; JESUS et al., 2018), utilizaram amostras em condições pouco representativas das utilizadas nas unidades de produção de carvão vegetal a nível industrial.

Figura 5. Perfil da concentração (v/v) dos gases não condensáveis em função da temperatura de carbonização, para cada condição de diâmetro e umidade. (i) Amostras de madeira com 6 cm diâmetro. (ii) Amostras de madeira com 10 cm diâmetro. (iii) Amostras de madeira com 14 cm diâmetro.



Na faixa de temperatura de 25 a 100°C foram identificados CO₂ e CO em concentrações (v/v) médias inferiores a 0,25% e 0,05%, respectivamente. Já entre 101 a 200°C, as maiores concentrações (v/v) médias foram registradas para os compostos CO₂ (0,06 a 19%) e CO (0,01 a 11,33%). O CH₄ e o H₂ atingiram concentrações médias inferiores a 1,3%.

Verificou-se ainda que, na faixa de temperatura de 201 a 400°C as concentrações (v/v) dos compostos gasosos aumentaram, em razão da predominância das reações de descarboxilação (-CO₂) e descarbonilação (-CO), que se tornaram mais significativas com o aumento da temperatura (AMUTIO et al., 2012). Nesta faixa as concentrações médias (v/v) dos compostos gasosos foram mais altas que na fase de secagem (25 a 200°C) (Fig. 5). Nas fases de pré-pirólise (201 a 300°C) e pirólise (301 a 400°C) os principais gases produzidos foram o CO₂ (4,68 a 31%) e o CO (2,07 a 18%), seguido do H₂ (0,15 a 2,85%) e CH₄ (0,03 a 2,85%).

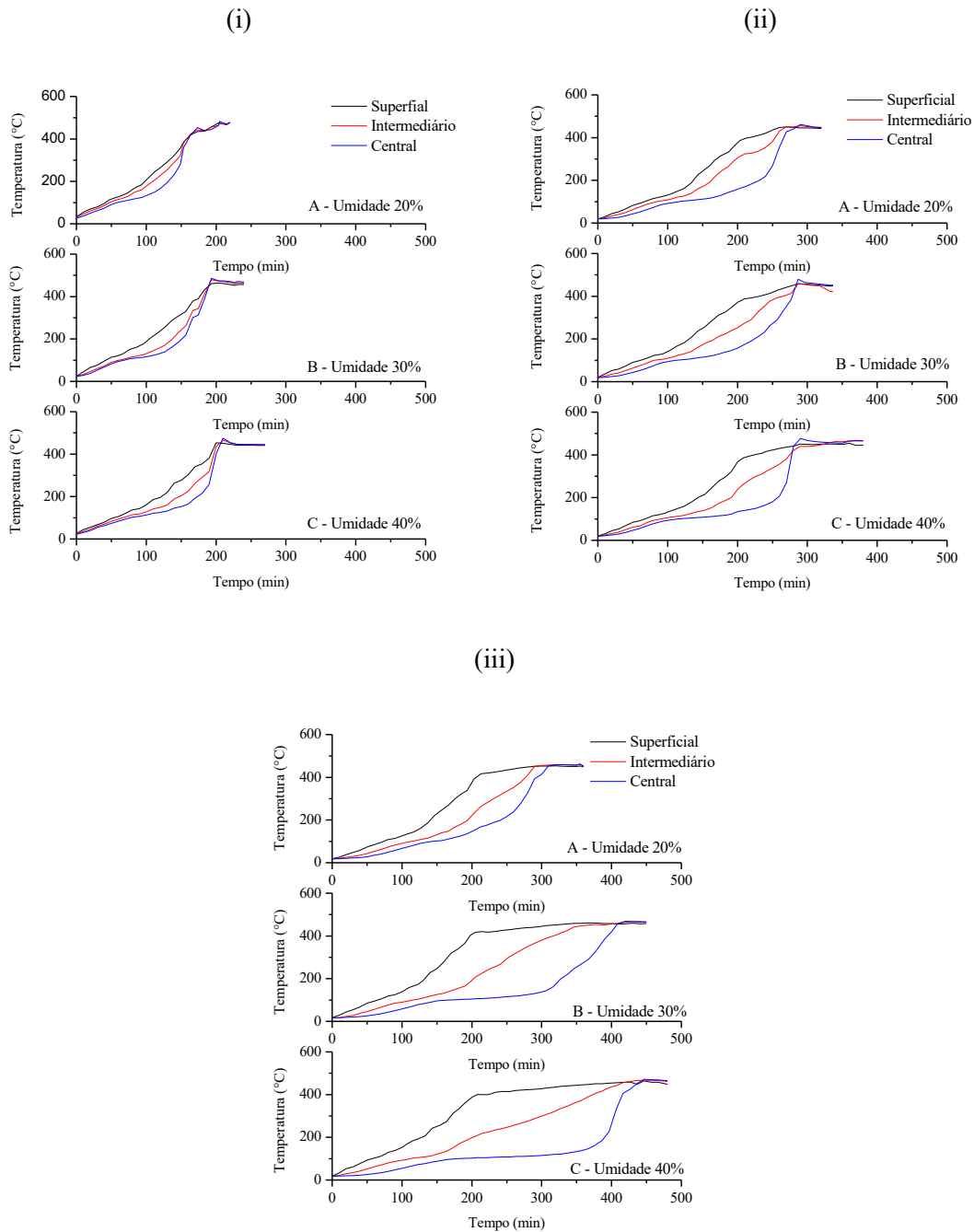
De acordo com Quan et al. (2016), o CO é formado principalmente pela decomposição térmica da holocelulose. Segundo os pesquisadores, dos compostos gasosos produzidos a partir da pirólise individual da celulose, o monóxido de carbono corresponde a 38% do total. O CH₄ e o H₂ são formados sobretudo durante a pirólise da lignina e tendem a apresentar altas concentrações (v/v) em temperaturas acima de 500 °C (AMUTIO et al., 2012; YANG et al., 2007).

Durante a formação dos gases não condensáveis foram observados a presença de picos de concentração (v/v). Estes picos estão associados a temperatura e ao grau de desvolatilização da madeira (Fig. 5). Foram identificados picos de produção a partir de 350°C durante a carbonização da madeira de 6 cm de diâmetro (Fig. 5 (i)), a partir de 230°C na de 10 cm de diâmetro (Fig. 5 (ii)) e a partir de 150°C na de 14 cm de diâmetro (Fig. 5 (iii)). Ou seja, a formação dos gases não condensáveis durante a carbonização não apresentou uma tendência uniforme.

Os gradientes de temperaturas formados entre a superfície e o centro da madeira possivelmente influenciaram diretamente o tempo de formação dos gases não condensáveis. Este fenômeno pode ser explicado da seguinte maneira, como o perfil térmico formado na madeira durante a pirólise não é homogêneo (Fig. 6), o intervalo de tempo e temperatura para a formação dos subprodutos da carbonização também foi variável. Portanto, este é um fenômeno que caracteriza a não uniformidade das reações de pirólise, que são reações simultâneas, sequenciais e totalmente dependentes da temperatura e da taxa de aquecimento. Segundo Hasan et al. (2017) os gradientes de temperatura influenciam diretamente o tempo de formação dos produtos da pirólise. E de acordo com diversos autores (PARK et al., 2010; BABU; CHAURASIA, 2004; BRYDEN et al., 2002) as reações de pirólise são influenciadas

pelos gradientes térmicos e pelas zonas carbonizadas na superfície da madeira, que são barreiras de resistência a transferência de calor. Ainda segundo Arni (2018), a sequência das reações que ocorrem durante a pirólise dependem da temperatura de carbonização, por isso quanto maior a temperatura, maior a produção de compostos gasosos. A decomposição térmica da madeira envolve complexos mecanismos de reações que até hoje há dificuldades em representá-los por meio de fórmulas específicas (ARNI, 2018).

Figura 6. Perfil de temperatura média da madeira em função do tempo, para cada condição de diâmetro e umidade. (i) Amostras de madeira com 6 cm diâmetro. (ii) Amostras de madeira com 10 cm diâmetro. (iii) Amostras de madeira com 14 cm diâmetro.

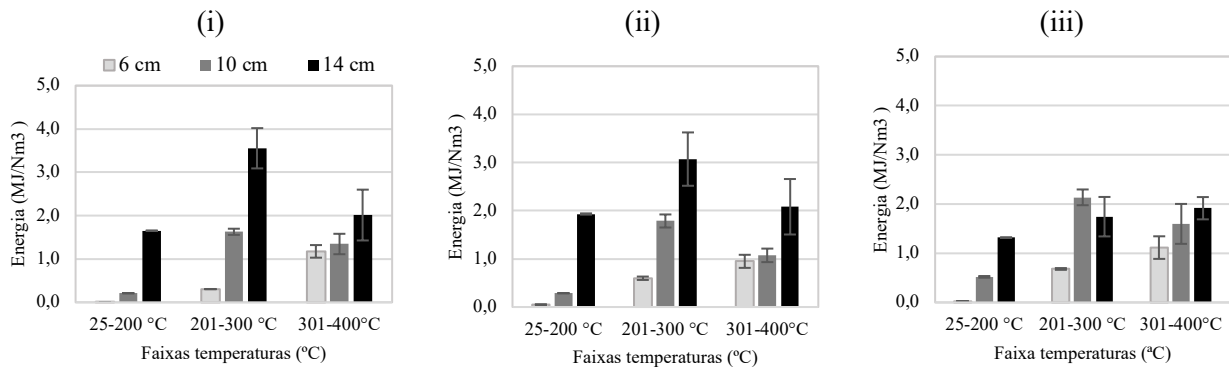


3.4 Potencial energético dos subprodutos da carbonização

Na Figura 7 são apresentados o poder calorífico médio dos gases não condensáveis observados por faixa de temperatura, em função do teor de umidade e diâmetro da madeira. Observou-se que o poder calorífico dos gases tende a aumentar com o diâmetro, em todas as

classes de umidade, exceto da carbonização da madeira de 40% de umidade e nas maiores classes de diâmetro (10 e 14 cm) (Fig. 7).

Figura 7. Poder calorífico dos gases não condensáveis por faixa de temperatura da carbonização da madeira, para cada condição de diâmetro e umidade. (i) Amostras de madeira com 20% de umidade. (ii) Amostras de madeira com 30% de umidade. (iii) Amostras de madeira com 40% de umidade. As barras representam o erro padrão da média (n=3).

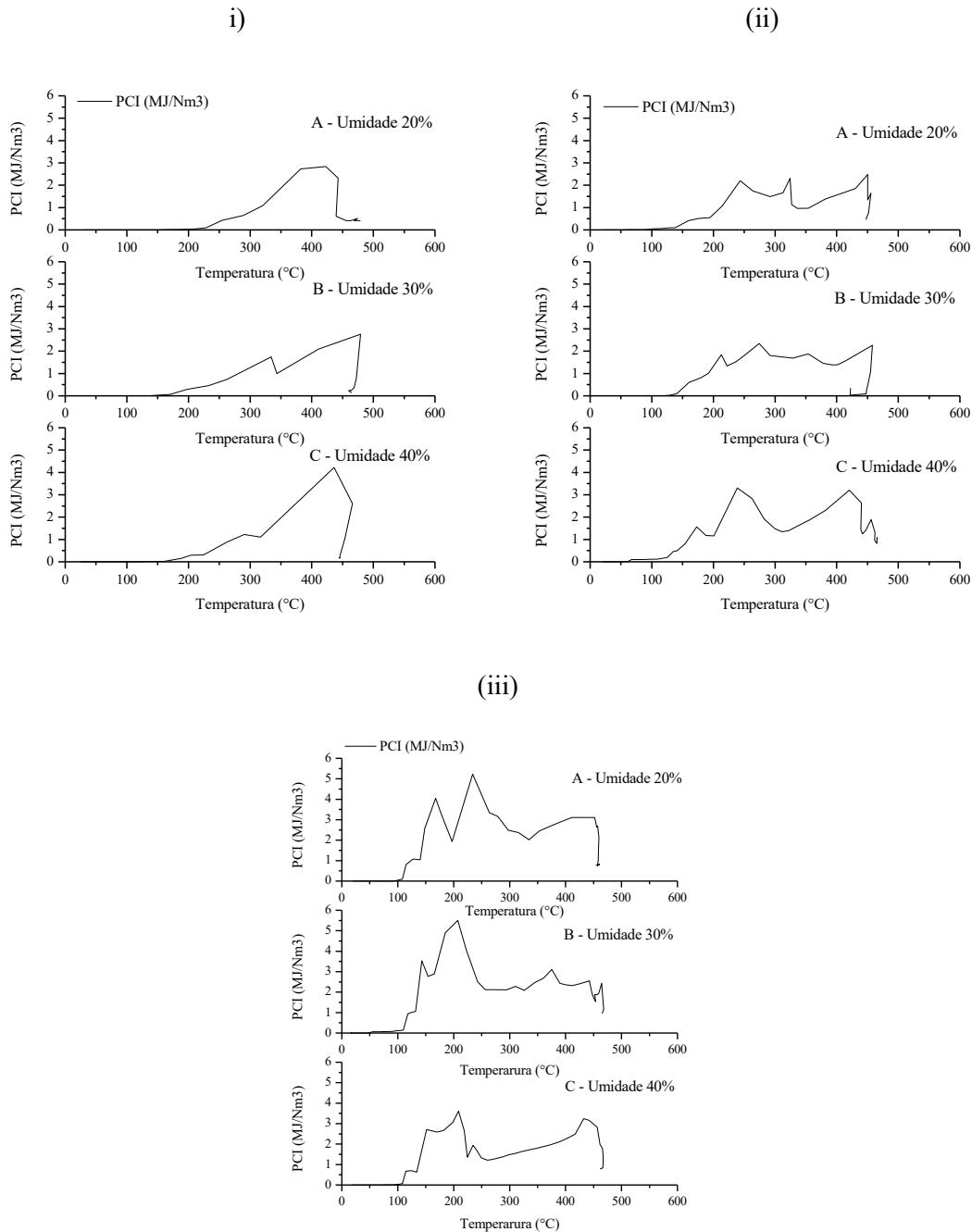


Na fase de secagem (25 a 200°C) foram observadas as menores quantidades de energia por unidade de volume dos gases não condensáveis gerados durante a carbonização da madeira. O poder calorífico nesta fase variou de 0 a 2,3 MJ·Nm⁻³. Isso porque os principais compostos gasosos e energéticos (CO, CH₄ e H₂) foram produzidos em baixas concentrações, inferior a 12% (Fig. 5), logo pouco contribuíram com o poder calorífico da fase. Durante a secagem ocorre principalmente a emissão de vapor d'água, que não contribuem com o poder calorífico dos gases.

Na faixa de 201 a 300°C, o poder calorífico médio variou de 0,3 a 5,5 MJ·Nm⁻³ e na faixa entre 301 a 400°C de 0,95 a 4,6 MJ·Nm⁻³. Verificou-se que o poder calorífico dos gases não condensáveis foi mais elevado na mesma faixa de temperatura (201 a 400 °C) que a decomposição térmica da madeira é mais significativa.

Na Figura 8 é apresentado o potencial energético dos gases não condensáveis, em função da temperatura de carbonização, para cada condição de diâmetro e umidade.

Figura 8. Potencial energético dos gases não condensáveis em função da temperatura de carbonização, para cada condição de diâmetro e umidade. (i) Amostras de madeira com 6 cm diâmetro. (ii) Amostras de madeira com 10 cm diâmetro. (iii) Amostras de madeira com 14 cm diâmetro.



Verificou-se que os maiores valores médios de poder calorífico dos gases não condensáveis da carbonização foram formados em diferentes intervalos de temperaturas, portanto não houve uma tendência clara no perfil energético dos gases não condensáveis (Fig. 8).

Notou-se que na carbonização da madeira de menor classe diamétrica (6 cm), os picos energéticos predominaram-se a partir da temperatura de 350°C (Fig. 8 (i)). Esta foi uma tendência completamente diferente da observada na carbonização das maiores classes (14 cm), cujos picos mais evidentes foram formados em dois intervalos distintos de temperatura, o primeiro entre 150 a 280°C e o segundo a partir de 350°C (Fig. 8 (iii)).

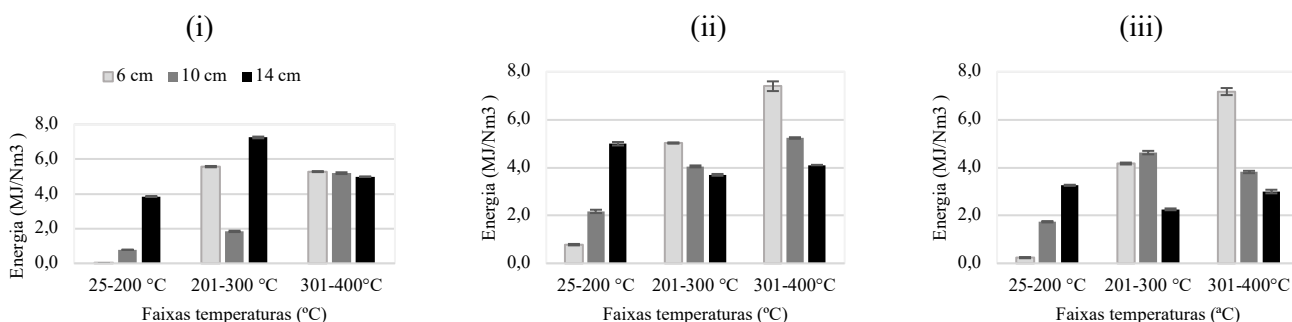
Os picos energéticos observados a partir de 350°C são resultantes das reações exotérmicas que ocorrem durante a decomposição térmica da celulose e da lignina. Os compostos gasosos energéticos gerados pela decomposição térmica da celulose e lignina são, principalmente, o CO, CH₄ e H₂ (Di BLASI et al., 2001; BENNADJI et al., 2013; QUAN et al., 2016).

A ocorrência das reações exotérmicas é evidente durante a carbonização das madeiras, sobretudo, daquelas com os maiores diâmetros (10 e 14 cm) e podem ser explicadas a partir do aumento da temperatura e da taxa de aquecimento da madeira durante o processo (Fig. 6). Ou seja, embora os gradientes de temperatura formados na madeira sejam decorrentes da diminuição do fluxo de calor e da taxa de aquecimento em direção ao centro, nesta posição (centro) foram identificadas as maiores temperaturas, resultantes da concentração de calor proveniente das reações exotérmicas (JESUS et al., 2019). Este efeito pode ter influenciado o tempo das reações e consequentemente o tempo de formação dos compostos energéticos.

Portanto, a diferença de temperatura entre a superfície e o centro da madeira provavelmente explica a antecipação da ocorrência do pico energético formado entre 150 a 280°C, na carbonização da maior classe diamétrica (14 cm).

O poder calorífico médio dos gases condensáveis observados por fase da carbonização, pode ser observado na Figura 9.

Figura 9. Poder calorífico dos gases condensáveis por faixa de temperatura da carbonização da madeira, para cada condição de diâmetro e umidade. (i) Amostras de madeira com 20% de umidade. (ii) Amostras de madeira com 30% de umidade. (iii) Amostras de madeira com 40% de umidade. As barras representam o erro padrão da média (n=3).



Verificou-se que na faixa de temperatura de 25 a 200°C o poder calorífico dos gases condensáveis variou de 0,02 a 5,0 MJ·kg⁻¹. Esta faixa é caracterizada pela ocorrência das reações endotérmicas, em que é produzido sobretudo vapor d'água e pequenas frações de compostos orgânicos energéticos.

Foi verificado também que, os maiores poder caloríficos dos condensáveis foram registrados entre 201 a 400°C. Nesta faixa de temperatura os valores variaram de 1,8 a 7,4 MJ·kg⁻¹. Segundo Guo et al. (2019), o aumento da temperatura de pirólise favorece a produção de hidrocarbonetos energéticos.

A energia dos gases condensáveis produzidos até a temperatura de 200 °C são em média 2,4 vezes menor que, a energia dos condensáveis produzidos nas fases finais de pirólise (201 a 400°C). Provavelmente, nesta última faixa de temperatura houve um aumento no teor de compostos orgânicos energéticos, especialmente o alcatrão. De acordo com Amini et al. (2019), o rendimento do alcatrão tende a aumentar com a temperatura de carbonização.

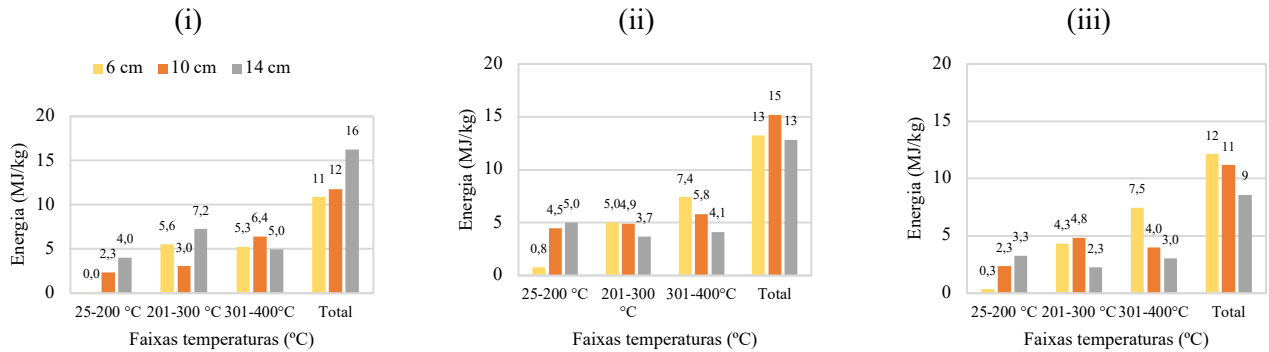
O alcatrão é resultante da decomposição térmica primária da lignina e da celulose, entre 280 a 500 °C, que é a mesma faixa de ocorrência das reações exotérmicas (JESUS et al., 2019; AYSU et al., 2014). Apesar de não ter sido realizada a análise de identificação dos compostos orgânicos condensáveis, há diversos relatos na literatura reafirmando este efeito (CHEN et al., 2016; AMINI et al., 2019).

Além disso, a formação do alcatrão também é favorecida na ocorrência de reações secundárias (GUO et al., 2019). Estas reações são resultantes do maior tempo de residência da fase gasosa no sistema e são diretamente influenciadas pelo gradiente de temperatura e pelas baixas taxas de aquecimento do processo.

3.5 Potencial de queima dos subprodutos

Na figura 10 é apresentado o poder calorífico total dos subprodutos (gases condensáveis e os não condensáveis), em função da temperatura de carbonização, para cada condição de diâmetro e umidade.

Figura 10. Poder calorífico total dos gases condensáveis e não condensáveis por faixa de temperatura da carbonização da madeira, para cada condição de diâmetro e umidade. (i) Amostras de madeira com 20% de umidade. (ii) Amostras de madeira com 30% de umidade. (iii) Amostras de madeira com 40% de umidade.



Observou-se que, independente da umidade e diâmetro da madeira, em todas as faixas de temperaturas foram produzidos subprodutos com potencial energético, sendo que os menores valores foram observados na faixa de 25 a 200°C, em que há significativa formação de vapor d'água resultante da secagem da madeira. Nesta faixa de temperatura (25 a 200°C) foram produzidos compostos energéticos, cujo poder calorífico representa em média apenas 20% da energia total dos subprodutos (Tabela 3). Na prática, isso significa que a eficiência de queima dos subprodutos durante a secagem pode ser comprometida pelas reações endotérmicas. Ou seja, quanto maior o teor de umidade da madeira, maior será a demanda por energia para evaporação da água, esse efeito diminui a eficiência de queima dos subprodutos (JESUS et al., 2019).

De acordo com Vilela et al. (2014), os compostos gasosos e o vapor d'água gerados durante a carbonização da madeira em fornos industriais apresentam um padrão descendente e podem limitar significativamente a transferência de calor durante o processo. Esse efeito, além de impactar negativamente a formação do carvão vegetal, também influencia a geração de compostos gasosos energéticos, que são necessários para a manutenção da queima nas fornalhas.

Tabela 3. Porcentagem do poder calorífico dos subprodutos da carbonização da madeira por faixa de temperatura de processo, para cada condição de diâmetro e umidade.

| Umidade (%) | Diâmetro (cm) | % poder calorífico por faixa de temperatura | | |
|--------------|---------------|---|---------------------------------|---------------------------------|
| | | 25-200 °C | 201-300 °C | 301-400°C |
| 20 | 6 | 0,16 | 51,24 | 48,60 |
| | 10 | 19,69 | 25,84 | 54,47 |
| | 14 | 24,64 | 44,64 | 30,72 |
| 30 | 6 | 5,92 | 38,05 | 56,04 |
| | 10 | 29,49 | 32,30 | 38,21 |
| | 14 | 39,04 | 28,88 | 32,08 |
| 40 | 6 | 2,75 | 35,68 | 61,57 |
| | 10 | 21,03 | 43,34 | 35,63 |
| | 14 | 38,05 | 26,44 | 35,51 |
| Média | | 20,08^{(±4,85)*} | 36,27^{(±2,94)*} | 43,65^{(±3,87)*} |

*Erro padrão da média para n=9

Foi observado ainda que 36% do poder calorífico dos gases condensáveis e não condensáveis concentraram-se na faixa de temperatura entre 201 a 300°C e 44% entre 301 a 400°C (Tabela 3). Ou seja, 80% da energia dos subprodutos obtidos durante a carbonização da madeira foram produzidos a partir de 201°C. A partir desta temperatura (201°C) a decomposição da madeira torna-se mais acentuada, assim como a formação de compostos gasosos energéticos, devido a predominância das reações exotérmicas. Isso significa que, possivelmente nesta faixa de temperatura (201 a 400°C) a queima dos gases condensáveis e não condensáveis tende a ser mais promissora. Segundo Pereira et al. (2017), os fornos devem obedecer a uma sincronização para que as reações de combustão se mantenham estáveis na fornalha, para compensar a baixa qualidade energética dos compostos produzidos na fase inicial de secagem da madeira durante a carbonização.

Conclusões

A umidade e o diâmetro são importantes variáveis de qualidade da madeira no processo de carbonização para a produção de carvão vegetal, embora o efeito da elevada umidade tenha um impacto negativo no rendimento em carvão e na composição energética dos gases condensáveis e não condensáveis. Por isso, a importância de se ajustar equações para atender as mais diversas condições (umidade e diâmetro) e adequar o cenário a fim de maximizar a produção de carvão vegetal.

A formação dos gases (condensáveis e não condensáveis) durante a carbonização não segue uma tendência uniforme, sobretudo em razão do gradiente de temperatura formado na madeira.

A faixa de temperatura de secagem (25 a 200°C) é a principal faixa de produção dos gases condensáveis e pequenas frações dos gases não condensáveis energéticos (CO, CH₄ e H₂). Esta fase apresenta apenas 20% da energia total dos subprodutos e pode ser considerada a de menor eficiência energética.

Na faixa de 201 a 400°C além da madeira perder até 62% da massa inicial, também são formados os principais compostos gasosos energéticos, tanto para os condensáveis quanto os não condensáveis. Os compostos gasosos energéticos, nesta faixa de temperatura, representam 80% da energia total dos subprodutos obtidos durante a carbonização da madeira.

A queima dos gases condensáveis e não condensáveis tende a ser mais promissora na faixa de 201 a 400°C.

Referências

- ALMEIDA, R. S. R. **Potencial do extrato pirolenhoso da madeira de eucalipto como agente conservante de cosméticos e saneantes**. 2012. Tese (Doutorado em Recursos Florestais), Universidade de São Paulo, São Paulo, SP. 2012.
- AMINI, E.; SAFDARI, M. S.; DEYOUNG, J. T.; WEISE, D. R.; FLETCHER, T. H. Characterization of pyrolysis products from slow pyrolysis of live and dead vegetation native to the southern United States. **Fuel**, China, v.235, n.1, p.1475-1491, Jan. 2019.
- AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; ARTETXE, M.; ELORDI, G.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Resources, Conservation and Recycling**, v.59, n.1, p.23-31, 2012.
- ARNI, S.A. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel. **Renewable Energy**, United States, v.124, p.197-201, Feb. 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 11941: Madeira: determinação da densidade básica**. Rio de Janeiro: 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 8112: Carvão vegetal: análise imediata**. Rio de Janeiro: 1986.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 8633: Propriedades energéticas**. Brasília: 1983.
- AYSU, T.; KÜÇÜK, M. M. Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products. **Energy**, v.64, p. 1002-1025, Jan. 2014.
- BABU, B. V.; CHAURASIA, A. S. Heat transfer and kinetics in the pyrolysis of shrinking biomass particle. **Chemical Engineering Science**, Australia, v. 59, n. 10, p. 1999-2012, May. 2004.
- BAILIS, R.; RUJANAVECH, C.; DWIVEDI, P.; VILELA, A.O.; CHANG, H.; MIRANDA, R. C. Innovation in charcoal production: A comparative life-cycle assessment of two kiln technologies in Brazil. **Energy for Sustainable Development**, United States, v.17, n.2, p.189-200. Apr. 2013.
- BARCELLOS, D. C.; VITAL, B. R.; SILVA, J.S.; PIMENTA, A. S.; COUTO, L. C. A fornalha celular como fonte de controle da poluição e geração de energia no processo de carbonização utilizando forno container. **Biomassa & Energia**, São Paulo, v. 1, n. 4, p. 335-342, Jan. 2004.
- BENNADJI, H.; SMITH, K. S.; SHABANGU, S.; FISHER, E.M. Low-temperature pyrolysis of woody biomass in the thermally thick regime, **Energy & Fuels**, v.27, p.1453–1459, Mar. 2013.
- BRYDEN, K.M.; RAGLAND, K.W.; RUTLAND, C.J. Modeling thermally thick pyrolysis of wood. **Biomass and Bioenergy**, London, v.1, n. 22, p. 41–53, Jan. 2002.

CHEN, D.; LI, Y.; CEN, K.; LUO, M.; LI, H.; LU, B. Pyrolysis polygeneration of poplar wood: Effect of heating rate and pyrolysis temperature. **Bioresource technology**, India, v.218, p.780-788, Octo. 2016.

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

DI BLASI, C.; BRANCA, C.; SANTORO, A.; HERNANDEZ, E. G. Pyrolytic behavior and products of some wood varieties. **Combustion and Flame**, California, v.124, p.165-177, Jan. 2001.

ELYOUNSSI, K.; COLLARD, F. X.; MATEKE, J. A. N.; BLIN, J. Improvement of charcoal yield by two-step pyrolysis on eucalyptus wood: a thermogravimetric study. **Fuel**, China, v. 96, p.161–167, Jan. 2012.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, EPE. **Balanco Energético Nacional**. [In: Energética Ed. Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia, MME]. Ano base 2016. 296 p. 2017.

ENCINAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; GONZALEZ, J. Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. Product yields and compositions. **Fuel Processing Technology**, Australia, v.68, n.3, p. 209-222, Jan. 2000.

FONSECA, F. G.; FUNKE, A.; NIEBEL, A.; DIAS, A. P. S.; DAHMEN, N. Moisture content as a design and operational parameter for fast pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Hungary, v.139, p.73-86, Feb. 2019.

Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO. **Recovery of by-products from hardwood carbonization** [Chapter 12]. Disponível em <http://www.fao.org/docrep/X5328E/x5328e0d.htm>. Acessado em 12 junho de 2019.

GAO, M.; SUN, C.; ZHU, K. Thermal degradation of wood treated with guanidine compounds in air flammability study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v.75, n.5, p.221–232, Jan. 2004.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, São Paulo, v. 47, n. 8, p. 36-38, Jan. 1986.

GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Hungary, v.129, p.134-149, Jan. 2018.

GUO, F.; JIA, X.; LIANG, S.; ZHOU, N.; CHEN, P.; RUAN, R. Development of biochar-based nanocatalysts for tar cracking/reforming during biomass pyrolysis and gasification. **Bioresource technology**, Oxford, v.59, p.1-52, Set. 2019.

HASAN, M.; HU, X.; GUNAWAN, R.; LI, C. Pyrolysis of large mallee wood particles: Temperature gradients within a pyrolysing particle and effects of moisture content MD. **Fuel Processing Technology**, Australia, v.158, p. 163–171, Jan. 2017.

IYAMA, M.; CHENEVOY, A.; OTIENO, E.; KINYANJUI, T.; NDEGWA, G.; VANDENABEELE, J.; JOHNSON, O. **Achieving sustainable charcoal in Kenya: harnessing the opportunities for crosssectoral integration.** [Technical brief. World Agroforestry Centre (ICRAF)]: Nairobi, Kenya, 2014.

Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC. **Climate change 2013: the physical science basis, 2019.** Disponível em: <<https://ghgprotocol.org/Third-Party-Databases/IPCC-Emissions-Factor-Database>>. Acesso em 20 de março de 2019.

ISAHAK, W. N. R. W., HISHAM, M. W., YARMO, M. A., & HIN, T. Y. Y. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, United Kingdom, v.16, n.8, p.5910-5923, Feb. 2012.

JESUS, M. S.; CARNEIRO, A. D. C. O.; MARTINEZ, C. L. M.; VITAL, B. R.; CARNEIRO, A. P. S.; ASSIS, M. R. Thermal decomposition fundamentals in large-diameter wooden logs during slow pyrolysis. **Wood Science and Technology**, v.53, n.6, p.1353-1372, Nov. 2019.

JESUS, M. S.; NAPOLI, A.; TRUGILHO, P. F.; ABREU JÚNIOR, Á. A.; MARTINEZ, C. L. M.; FREITAS, T. P. Energy and mass balance in the pyrolysis process of eucalyptus wood. **Cerne**, Lavras, MG, v.24, n.3, p.288-294, 2018.

MINKOVA, V.; RAZVIGOROVA, M.; BJORNBOM, E.; ZANZI, R.; BUDINOVA, T.; PETROV, N. Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass. **Fuel Processing Technology**, Australia, v.70, p.53-61, Jan. 2001.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S. **Dendroenergia: Fundamentos e aplicações.** 2.ed., 199 p., Rio de Janeiro, 2003.

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

PEREIRA, B. L. C.; CARNEIRO, A. D. C. O.; CARVALHO, A. M. M. L.; TRUGILHO, P. F.; MELO, I. C. N. A.; OLIVEIRA, A. C. Estudo da degradação térmica da madeira de Eucalyptus através de termogravimetria e calorimetria. **Revista Árvore**, Viçosa, MG. v.37, n.3, 567-576, Jan. 2013.

PEREIRA, E. G.; MARTINS, M. A.; PECENKA, R.; CARNEIRO, A.C.O. Pyrolysis gases burners: Sustainability for integrated production of charcoal, heat and electricity. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, United Kingdom. v.75, p.592-600, Feb. 2017.

PRÖLL, T.; AL AFIF, R.; SCHAFFER, S.; PFEIFER, C. Reduced local emissions and long-term carbon storage through pyrolysis of agricultural waste and application of pyrolysis char for soil improvement. **Energy Procedia**, v. 114, p. 6057-6066, Jul. 2017.

QUAN, C.; GAO, N.; SONG, Q. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Hungary, v.121, p.84-92, Sep. 2016.

RAAD, T. J. **Simulação do processo de secagem e carbonização do Eucalyptus spp.** 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG. 2004.

ROSAS, J. G.; GÓMEZ, N.; CARA, J.; UBALDE, J.; SORT, X.; SÁNCHEZ, M. E. Assessment of sustainable biochar production for carbon abatement from vineyard residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Hungary, v.1, n. 113, p. 239-247, May. 2015.

ROY, P.; DIAS, G. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, United Kingdom, n.77, p. 59-69, Sept. 2017.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; WANG, S.; ZHANG, Z.; YANG, H.; ZHANG, D. A phenomenological model of the mechanisms of lignocellulosic biomass pyrolysis processes. **Computers and Chemical Engineering**, United States, v.60, p.231-241, Jan. 2014.

SILVA, M.K.A.G.; PIMENTA, A.; SOUZA, E.C.; NÓBREGA, R.C.S.; SILVA, S.I.S.; LOURENÇO, Y.B.C.; CAETANO, V.; MEDEIROS, L.C.D. 2017. **Produção, composição e utilização do extrato pirolenhoso na agricultura.** In. Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da madeira, 2017.

SOARES, V. C.; BIANCHI, M. L.; TRUGILHO, P. F.; PEREIRA, A. J.; HÖFLER, 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, Set. 2014.

SOUZA, N. D.; AMODEI, J. B.; XAVIER, C. N.; DIAS JR, A. F.; CARVALHO, A. M. Estudo de caso de uma planta de carbonização: avaliação de características e qualidade do carvão vegetal visando uso siderúrgico. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, v.23, n.2, p.270-277, Apr. 2016.

TABAKAEV, R.; ASTAFEV, A.; SHANENKOVA, Y.; DUBININ, Y.; YAKOVLEV, V. Thermal effects investigation during biomass slow pyrolysis in a fixed bed reactor. **Biomass and Bioenergy**, United Kingdom, v.126, p.26-33, 2019.

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

TRIPATHI, M.; SAHU, J.N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, United Kingdom, v.55, n.3, p.467-481, 2016.

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

VARMA, A. K.; THAKUR, L. S.; SHANKAR, R.; MONDAL, P. Pyrolysis of wood sawdust: Effects of process parameters on products yield and characterization of products. **Waste Management**, Italy, v.89, p.224-235, Apr. 2019.

VEIGA, T. R. L. A.; LIMA, J. T.; MONTEIRO, T. C.; DESSIMONI, A. L.; ROCHA, M. F. V. Propriedades mecânicas de amostras individualizadas da madeira e do carvão de *Eucalyptus urophylla* e de *Corymbia citriodora*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v.46, n. 117, p. 107-114, Abril. 2018.

VILELA, A.O.; LORA, E. S.; QUINTERO, Q. R.; VICINTIN, R. A.; SOUZA, T. P. D. S. A new technology for the combined production of charcoal and electricity through cogeneration. **Biomass and Bioenergy**, United Kingdom, v.69, p.222-240, Jan. 2014.

WEATHER SPARK. **Condições Meteorológicas Médias de Viçosa**. Disponível em: <<https://pt.weatherspark.com/y/30681/Clima-caracter%C3%ADstico-em-Vi%C3%A7osa-Brasil-durante-o-ano>>. Acesso em 21 setembro, 2019.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, China, v. 86, n. 12-13, p. 1781–1788, Jan. 2007.

YORGUN, S.; YILDIZ, D. Slow pyrolysis of paulownia wood: Effects of pyrolysis parameters on product yields and bio-oil characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Hungary, v.114, p.68-78, Apr. 2015.

ZANETTI, M.; CAZETTA, J.O.; MATTOS JÚNIOR D.; CARVALHO, A.S. Influência do extrato pirolenhoso na calda de pulverização sobre o teor foliar de nutrientes em Limoeiro 'Cravo'. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v.26, p.529-533, Dec. 2004.

ZUCOLOTO, M.; COSTA, M. G.; CARVALHO, L. M.; SANTOS, D.; SIQUEIRA, D. L. Estimativa da produção de sementes de porta-enxertos cítricos por meio da massa de frutos. 2011. **Revista Ceres**, Viçosa, MG. v. 58, n. 1, p. 126-128, Jan. 2011.

Anexo 2

Tabela i. Caracterização química do carvão vegetal para cada condição de umidade e diâmetro

| Diâmetro | Umidade (%) | (%) MV | (%) CZ | (%) CF |
|--------------|-------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| 6 | 20 | 25,78 | 0,95 | 73,27 |
| | 30 | 25,11 | 0,81 | 74,07 |
| | 40 | 26,35 | 0,95 | 72,70 |
| 10 | 20 | 28,62 | 0,44 | 70,95 |
| | 30 | 27,50 | 0,47 | 72,03 |
| | 40 | 25,73 | 0,79 | 73,49 |
| 14 | 20 | 24,73 | 0,85 | 74,43 |
| | 30 | 25,67 | 0,61 | 73,72 |
| | 40 | 25,44 | 0,49 | 74,08 |
| Média | | 26,10^{(±0,41)*} | 0,71^(±0,07) | 73,19^(±0,37) |

*Erro padrão da média para n=9

Tabela ii. Valores médios em rendimento dos gases condensáveis em função das faixas de temperatura, para cada condição de umidade e diâmetro.

| Umidade (%) | Diâmetro (cm) | Faixa de temperatura (°C) | | |
|--------------|---------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | 25-200 Secagem | 201-300 Pré-pirólise | 301-400 Pirólise |
| 20 | 6 | 28 | 26 | 23 |
| | 10 | 41 | 35 | 31 |
| | 14 | 59 | 49 | 17 |
| 30 | 6 | 42 | 38 | 26 |
| | 10 | 41 | 37 | 36 |
| | 14 | 58 | 46 | 22 |
| 40 | 6 | 43 | 36 | 32 |
| | 10 | 53 | 45 | 21 |
| | 14 | 55 | 42 | 27 |
| Média | | 46,5^{(±3,43)*} | 26,1^(±2,01) | 27,3^(±2,98) |

*Erro padrão da média para n=9

Tabela iii. Valores em rendimento dos gases não condensáveis em função das faixas de temperatura, para cada condição de umidade e diâmetro

| Umidade (%) | Diâmetro (cm) | Faixa de temperatura (°C) | | |
|--------------|---------------|---------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| | | 25-200 Secagem | 201-300 Pré-pirólise | 301-400 Pirólise |
| 20 | 6 | 0 | 17 | 26 |
| | 10 | 0 | 15 | 45 |
| | 14 | 0 | 25 | 48 |
| 30 | 6 | 0 | 3 | 45 |
| | 10 | 0 | 15 | 52 |
| | 14 | 0 | 30 | 55 |
| 40 | 6 | 0 | 8 | 52 |
| | 10 | 0 | 20 | 52 |
| | 14 | 0 | 21 | 57 |
| Média | | 0,0 | 17,1^{(±2,72)*} | 48,0^(±3,11) |

*Erro padrão da média para n=9

ANOVAS

Rendimento gravimétrico do carvão vegetal

Variável analisada: RGC____
 Opção de transformação: Variável sem transformação (Y)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

| FV | GL | SQ | QM | Fc | Pr>Fc |
|-------------------|------------|------------------------|-----------|---------|--------|
| DI_METRO | 2 | 17.846607 | 8.923304 | 68.309 | 0.0000 |
| UNIDADE | 2 | 69.200141 | 34.600070 | 264.868 | 0.0000 |
| DI_METRO*DI_METRO | 2 | 17.846607 | 8.923304 | 68.309 | 0.0000 |
| erro | 20 | 2.612630 | 0.130631 | | |
| Total corrigido | 26 | 107.505985 | | | |
| CV (%) = | 1.47 | | | | |
| Média geral: | 24.6207407 | Número de observações: | 27 | | |

Rendimento gravimétrico dos gases não condensáveis

Variável analisada: RGNC____
 Opção de transformação: Variável sem transformação (Y)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

| FV | GL | SQ | QM | Fc | Pr>Fc |
|-------------------|------------|------------------------|-------------------|-----------|--------|
| DI_METRO | 2 | 14.433689 | 7.216844 | 1.0E+0009 | 0.0000 |
| UNIDADE | 2 | 64.804622 | 32.402311 | 1.0E+0009 | 0.0000 |
| DI_METRO*DI_METRO | 2 | 14.433689 | 7.216844 | 1.0E+0009 | 0.0000 |
| erro | 20 | -4.613933333E+0000 | -2.30696667E-0001 | | |
| Total corrigido | 26 | 89.058067 | | | |
| CV (%) = | 0.00 | | | | |
| Média geral: | 19.5655556 | Número de observações: | 27 | | |

Rendimento gravimétricos dos gases condensáveis

Variável analisada: RC____
 Opção de transformação: Variável sem transformação (Y)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

| FV | GL | SQ | QM | Fc | Pr>Fc |
|-------------------|------------|------------------------|------------|---------|--------|
| DI_METRO | 2 | 2.146452 | 1.073226 | 1.721 | 0.2043 |
| UNIDADE | 2 | 261.826896 | 130.913448 | 209.944 | 0.0000 |
| DI_METRO*DI_METRO | 2 | 2.146452 | 1.073226 | 1.721 | 0.2043 |
| erro | 20 | 12.471274 | 0.623564 | | |
| Total corrigido | 26 | 278.591074 | | | |
| CV (%) = | 1.61 | | | | |
| Média geral: | 55.8148148 | Número de observações: | 27 | | |

CONCLUSÕES GERAIS

A produção sustentável de carvão vegetal é uma realidade no Brasil, devido as tecnologias, projetos e diretrizes implementados no país. Embora o setor ainda seja carente de políticas públicas definidas para o pequeno e grande produtor.

Por outro lado, as pesquisas têm-se concentrado em compreender o processo de conversão térmica da madeira, considerando condições semelhantes as encontradas nas unidades de produção de carvão vegetal (UPC), de forma a responder os desafios vivenciados pelas empresas.

Nas UPCs, as principais variáveis de controle direto da madeira são a umidade e o diâmetro. Estas variáveis influenciam o ciclo de carbonização, o rendimento e a qualidade do carvão vegetal. O diâmetro da madeira tem efeito direto na resistência a transferência de calor, taxa de aquecimento e nos gradientes de temperatura, que em determinadas condições pode favorecer o rendimento em carvão vegetal. Por outro lado, a umidade retarda as reações de pirólise, o tempo de carbonização e a temperatura tende a ser baixa e inconstante. Em sistemas autotérmicos, que é o caso dos fornos utilizados hoje pelas empresas, o efeito da elevada umidade impacta negativamente no rendimento e na qualidade do carvão vegetal, além de aumentar o ciclo de produção e os custos.

A alternativa para diminuir o efeito negativo que estas variáveis podem causar na produção de carvão vegetal é realizar o ajuste de equações, com o intuito de atender as mais diversas condições (umidade e diâmetro) e adequar o cenário de melhor eficiência de conversão, a fim de maximizar o rendimento em carvão e minimizar o rendimento em subprodutos.

Os subprodutos da carbonização da madeira, embora sejam responsáveis pela poluição causada nas UPCs, podem ser utilizados como materiais combustíveis nas fornalhas de queima. Recomenda-se que a queima dos gases seja realizada na faixa de temperatura de 201 a 400°C, a qual é gerado mais compostos gasosos energéticos. A queima dos subprodutos é a técnica mais promissora para a mitigação dos gases efeito estufa e deve ser considerada também uma importante estratégia a ser aplicada na secagem artificial da madeira dentro nos fornos.