

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

**EFEITO DA UMIDADE E DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA MADEIRA NA
EMISSÃO DE GASES DE EFEITO ESTUFA NO PROCESSO DE
CARBONIZAÇÃO**

Wagner Davel Canal
Engenheiro Florestal

VIÇOSA – MINAS GERAIS

2014

WAGNER DAVEL CANAL

**EFEITO DA UMIDADE E DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA MADEIRA NA
EMISSÃO DE GASES DE EFEITO ESTUFA NO PROCESSO DE
CARBONIZAÇÃO**

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do curso de graduação em Engenharia Florestal.

VIÇOSA – MINAS GERAIS

2014

WAGNER DAVEL CANAL

**EFEITO DA UMIDADE E DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA MADEIRA NA
EMISSÃO DE GASES DE EFEITO ESTUFA NO PROCESSO DE
CARBONIZAÇÃO**

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do curso de graduação em Engenharia Florestal.

Angélica de Cássia Oliveira Carneiro
(Coorientadora)

Aylson Costa Oliveira
(Coorientador)

Bárbara Luísa Corradi Pereira
(Coorientadora)

Danilo Barros Donato

Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho
(Orientadora)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por proporcionar tantas alegrias em minha vida.

Aos meus pais, Gerson e Julia, pelo apoio em todos os momentos em minha vida; à minha irmã, Fabiana, pelos ensinamentos e trocas de experiências – sem você o meu curso não seria o mesmo; à minha sobrinha, Maya, pela alegria da vida.

À minha namorada, Júlia Gravina, por compartilhar com seu lindo sorriso e com muita paciência os momentos mais incríveis da minha vida.

Aos meus amigos, Diogo C., Diogo B., Mateus Magalhães, Monique Sabione, Julyana Viana, Luizim, Vicente, Guilherme Silvério e tantos outros amigos e funcionários que fazem parte do DEF que de um jeito ou de outro me incentivaram e auxiliaram em meu trabalho, proporcionando agradáveis companhias e incríveis momentos vividos em Viçosa.

À Empresa Júnior e as grandes amizades vividas durante minha passagem por lá.

À Universidade Federal de Viçosa pela oportunidade em almejar novos horizontes.

Ao LAPEM e ao professor Benedito Rocha Vital pelo apoio na escrita deste trabalho.

À FAPEMIG, pelo financiamento do projeto e concessão da minha bolsa de Iniciação Científica.

À Embrapa Florestas pelo apoio dado para realização desse trabalho.

À SECTES pelo financiamento do projeto.

À Isabel Cristina Nogueira Alves e ao Paulo Fernando Trugilho da Universidade Federal de Lavras, pela realização das análises térmicas da madeira.

À minha orientadora, Ana Márcia pela enorme confiança e apoio nessa pesquisa.

Aos meus coorientadores, Angélica de Cássia, Bárbara e Aylson, pelos ensinamentos passados durante nossa convivência.

Ao Danilo pelas correções finais deste trabalho.

À Júlia Melo, que mesmo distante me inspirou em continuar seu projeto de pesquisa. Isso também é um pouco seu!

À Fazenda Guaxupé, pela disponibilização do material e pela cordial recepção.

OBRIGADO!

BIOGRAFIA

WAGNER DAVEL CANAL, filho de Gerson José Canal e Julia Davel Canal, nasceu em 13 de julho de 1990 na cidade de Castelo, Espírito Santo, onde concluiu o Ensino Fundamental e Médio.

Em 2009 ingressou no curso superior de Engenharia Florestal, na Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa - MG.

Em junho de 2011 foi admitido na Empresa Júnior de Engenharia Florestal, participando como *Trainee*, Gerente, Diretor e Presidente até o ano de 2013.

Em janeiro de 2012 ingressou na pesquisa, trabalhando nos Laboratórios de Painéis e Energia da Madeira e de Propriedades da Madeira, onde ficou até abril de 2014 como bolsista de Iniciação Científica.

Entre abril e outubro de 2014 estagiou na empresa Suzano Papel e Celulose SA, realizando projetos, pesquisas, análises financeiras e orçamentárias de implantação de florestas e viabilidade da eucaliptocultura no setor de Fomento em sua Unidade Florestal, em Teixeira de Freitas - BA.

Atualmente, é graduando em Engenharia Florestal pela Universidade Federal de Viçosa e bolsista pela SIF, atuando nos Laboratórios de Painéis e Energia da Madeira e de Propriedades da Madeira.

Possui relação intrínseca com as Ciências Agrárias, atuando na área de recursos florestais e Engenharia Florestal, nas especialidades de silvicultura, energia da biomassa, sequestro de carbono, tecnologia e anatomia da madeira.

SUMÁRIO

EXTRATO	viii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Carbonização da madeira	5
3.2 Subprodutos da carbonização.....	9
3.3 Emissões de gases de efeito estufa e Mecanismos de Desenvolvimento Limpo	15
3.4 Aspectos ambientais na produção de carvão vegetal	17
4 MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1 Material biológico	19
4.2 Densidade básica da madeira	20
4.3 Poder calorífico superior da madeira (PCS).....	20
4.4 Composição química estrutural	20
4.5 Composição química elementar	21

4.6	Análise termogravimétrica (TG/DTG)	21
4.7	Carbonização da madeira	22
4.7.1	Sistema de coleta de gases não condensáveis	23
4.7.2	Sistema de coleta de gases condensáveis	25
4.8	Rendimentos e propriedades do carvão vegetal	26
4.9	Análise estatística	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1.	Propriedades da madeira	28
5.2.	Degradação térmica da madeira	29
5.3.	Emissão percentual de gases condensáveis	30
5.4.	Propriedades do carvão vegetal	31
5.5.	Efeito da umidade nos rendimentos gravimétricos	32
5.6.	Efeito da umidade nas emissões percentuais dos gases não condensáveis	34
5.7.	Efeito da umidade na emissão de gases não condensáveis	37
6.	CONCLUSÕES	40
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

EXTRATO

CANAL, Wagner Davel. Monografia de graduação, Universidade Federal de Viçosa, Dezembro de 2014. **Efeito da umidade e da degradação térmica da madeira na emissão de gases de efeito estufa no processo de carbonização.** Orientadora: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho. Coorientadores: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro; Aylson Oliveira Costa; Bárbara Luísa Corradi Pereira.

Com a busca por um desenvolvimento energético cada vez mais sustentável, torna-se clara a importância de estudos e métodos de carbonização que proporcionem ganhos em rendimentos e diminuam os efeitos insalubres, principalmente no que tange a emissão de poluentes gasosos. Desse modo, o presente estudo objetivou avaliar o efeito da umidade da madeira na emissão de gases de efeito estufa do processo de carbonização. Utilizou-se madeira de *Eucalyptus* spp.com aproximadamente sete anos de idade, provenientes de testes clonais da Fazenda Guaxupé, situada no município de Divinésia – MG. Foram determinadas a densidade básica, análise química estrutural e elementar e análise termogravimétrica da madeira (TG/ DTG). Foram realizadas carbonizações com secções de madeira contendo 0%, 20%, 40% e 60% de umidade, base seca, em mufla de laboratório sob aquecimento elétrico, com tempo total de 5,0

horas e taxa de aquecimento médio de $1,67^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, analisando-se, por meio de um sistema de análise de gases (*Gasboard 3100 Wuhan CUBIC Optoelectronics Co. LTDA*) o conteúdo do gás liberado durante todo o processo até a temperatura de 450°C . Foram determinados os rendimentos gravimétricos em carvão vegetal, gases condensáveis, gases não condensáveis, teores de materiais voláteis, cinzas, carbono fixo, poder calorífico superior, densidade aparente e friabilidade. Os dados do delineamento inteiramente casualizado com quatro tratamentos (umidades) e três repetições (carbonizações) foi submetido à análise de variância (ANOVA) a 5% de significância. Quando estabelecidas diferenças significativas, aplicou-se o teste Tukey em nível de 95% de probabilidade. Para se relacionar o teor de umidade da madeira e o fator de emissão dos gases da carbonização (kg gás /tonelada de madeira), foram avaliados modelos de regressão e considerados os seus resíduos e coeficiente de determinação (R^2). Conclui-se que o fator de emissão de dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio e metano possui correlação significativa com o teor de umidade da madeira.

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, a área ocupada por florestas plantadas no ano de 2012 totalizou 6.664.812ha (ABRAF, 2013). A destinação de grande parte desses produtos madeireiros vem se difundindo lentamente para a produção de carvão vegetal, que se caracteriza como sendo de baixa eficiência e impactante ao meio ambiente. Ainda assim, as atuais tecnologias empregadas ao processo visam promover sustentabilidade à carbonização, recebendo apoio de pesquisas científicas e fomento de empresas siderúrgicas, visto que este setor é o maior consumidor deste produto (EPE, 2011).

Ao contrário dos combustíveis fósseis, o estado da arte das tecnologias de conversão de biomassa em carvão ainda é primitivo e com grande potencial de ganhos de eficiência, além da principal redução dos custos operacionais, as quais podem chegar até a 56 % dos valores médios atualmente praticados (CGEE, 2008b). Além disso, a produção de ferro gusa com o emprego de carvão vegetal vem tendo um grande crescimento, impulsionado principalmente pelo menor impacto ao ambiente, devido à utilização crescente de fontes madeireiras renováveis (SALIerno, 2007).

No centro dessas questões relativas à produção de carvão vegetal, Soares (2011) considera a madeira de extrema importância nesse processo, sendo que o manejo de

suas condições de campo e o apropriado controle do processo de carbonização incorpora à produção de carvão vegetal retornos financeiros consideráveis. No entanto, estudos que relacionem o teor de água na madeira e a emissão de gases de efeito estufa durante a carbonização ainda são escassos, constatando-se somente que existem perdas de frações na forma de vapor e gás, as quais podem provocar sérios problemas ambientais (ANDRADE e CARVALHO, 1998). Em termos práticos, cita-se que com o elevado teor de umidade da lenha a taxa de aquecimento torna-se muito lenta, a temperatura máxima média do processo passa a ser inconstante, os tempos de ignição e de carbonização aumentam – uma vez que se utiliza a energia da própria madeira –, o rendimento gravimétrico em carvão vegetal diminui, o tempo de carbonização amplia-se e, por fim, maior é a emissão de gases poluentes para uma mesma produção de carvão vegetal (ARRUDA et al., 2011).

Portanto, torna-se clara a importância de novos estudos que relacionem o efeito da umidade e da degradação térmica da madeira na emissão de gases de efeito estufa no processo de carbonização. Deste modo, e considerando as aspirações mundiais por um desenvolvimento cada vez mais consciente e sustentável, a propagação de novas tecnologias abre oportunidades de progresso social e econômico sustentável, a fim de se mitigar os efeitos adversos do clima observados desde a Convenção do Clima e, em seu âmbito, o Protocolo de Quioto (CGEE, 2010). Em vista disso, uma visão mais crítica sobre a carbonização da madeira em diferentes teores de umidade para a produção de carvão vegetal será esplanada neste trabalho para melhor compreensão dos fenômenos da carbonização.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da umidade da madeira na emissão de gases de efeito estufa no processo de carbonização.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar as propriedades físicas e químicas da madeira;

- Avaliar a degradação térmica da madeira e de seus componentes por meio de análises termogravimétricas, estabelecendo suas relações com as suas respectivas resistências e faixas de degradação;
- Obter a massa de licor pirolenhoso por faixa de temperatura de carbonização;
- Avaliar o efeito do teor de umidade da madeira nas propriedades do carvão vegetal e em seus rendimentos;
- Obter o percentual de dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4) e hidrogênio (H_2) da fração não condensável da carbonização em função do teor de umidade da madeira;
- Conseguir as estimativas de emissões dos gases da carbonização por meio do uso de equações utilizando como variável independente o teor de umidade da madeira;
- Encontrar o teor de umidade da madeira adequado (econômico, técnico e ambiental) para que se minimizem os efeitos emissivos de gases de efeito estufa durante o processo de carbonização.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Carbonização da madeira

A madeira é considerada a matéria-prima mais utilizada para a produção de carvão vegetal, uma vez que, frente à temperatura de carbonização, seus constituintes químicos determinam resistência térmica e conseqüente pureza em carbono ao adequado emprego na siderurgia (SOARES, 2011; CGEE, 2008b).

A ação do calor sobre ela – que é um material predominantemente orgânico –, implica na sua total ou parcial degradação. Assim, em condições controladas de oxigênio, o calor aplicado promove a sua destilação e desdobramento, gerando carvão vegetal com rendimentos aproximados de 30 a 35%, sendo o restante lançado na atmosfera de acordo com incrementos em temperatura, a qual determina certa complexidade ao processo, tornando essa produção impactante ao meio ambiente (REZENDE, 2006; KLOSE et al., 2000; DUBOC et al., 2007).

A função da carbonização é exercer unicamente a concentração de energia no volume disponível à madeira (CGEE, 2008a). Além disso, de acordo com Brito (1990), Duboc et al. (2007) e Neiva (1987), pode-se realizar esse processo de fixação de carbono ao material resultante por meio de dois processos básicos:

a) Sistemas com fonte interna de calor ou alotérmicos: ele é fornecido mediante a combustão de parte da carga destinada para a carbonização, ou seja, a carga de madeira é colocada no interior de um invólucro de alvenaria ou de chapa metálica. Com a ignição, parte da madeira enfiada é queimada para que ocorram as reações de carbonização;

b) Sistemas com fonte externa de calor ou autotérmicos: fornecido a partir de uma fonte externa – que em caso laboratorial, ocorre por aquecimento elétrico. Outra forma de condução desse processo também pode ser realizada mediante controle da combustão em câmara externa, não havendo necessidade de orifícios no “corpo” do forno para a entrada de ar. Nesse tipo de aquecimento, são empregados resíduos florestais, como galhos e cascas, que não são usados para serem carbonizados.

A degradação térmica da madeira gera subprodutos em concentrações semelhantes à sua composição química, sendo que a maioria deles, apesar de serem altamente energéticos, são perdidos para a atmosfera.

Por conta dessa expulsão dos produtos voláteis, esta biomassa praticamente dobra o conteúdo de energia em termos de massa de madeira seca, saindo de um poder calorífico inicial de 3600 kcal / kg e chegando a um combustível com aproximadamente 75% de carbono fixo e um poder calorífico superior de 7000 kcal / kg (CGEE, 2008a). Para melhor compreensão desse processo de liberação dos produtos gasosos voláteis presentes na madeira, o esquema adiante foi proposto:

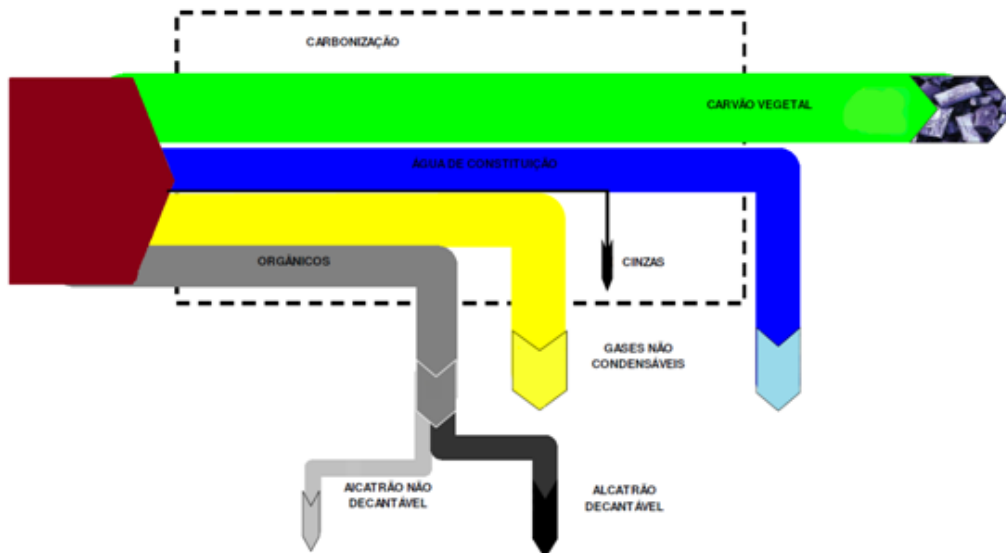


Figura 1: Distribuição dos produtos da carbonização da madeira.

Fonte: CGEE (2008a), adaptado

A carbonização possui o objetivo de “purificar” a biomassa, eliminando os elementos enxofre (S), hidrogênio (H), oxigênio (O) e nitrogênio (N), visando não somente transformar a matéria lenhosa em carvão, mas também obter alto desempenho e eficiência energética em sua utilização.

Santos et al. (2012) definem que, neste processo, as temperaturas de aquecimento devem ser acima de 200°C, na presença controlada de oxigênio, promovendo modificações dos seus constituintes químicos. Durante esse encadeamento, ocorre uma sequência de reações químicas e físicas dependentes de tempo e temperatura, tendo como resultado o desprendimento de vapor d’água, líquidos orgânicos, gases condensáveis e não condensáveis, restando como produto o carvão vegetal. Além disso, estes mesmos autores relatam que a sua exposição térmica gera como resultado a de composição dos seus componentes químicos, passando por um processo de carbonização. Mais recentemente, Carneiro et al. (2013) definiram que o processo de carbonização consiste no aquecimento da madeira a temperaturas acima de 350°C e inferior a 500°C, na presença controlada de oxigênio, promovendo modificações em seus componentes, cujo objetivo é aumentar o teor de carbono na massa de carvão vegetal.

A ocorrência da carbonização está intimamente relacionada à composição química dos três principais componentes da madeira: a celulose, as hemiceluloses e a lignina, além de sofrer influência das características físicas e anatômicas da madeira. De acordo com essa constituição química, podem-se obter diferentes faixas de degradação ao processo, uma vez que os seus elementos possuem diversas ligações e inúmeros grupamentos funcionais, resultando, conseqüentemente, em distintos comportamentos térmicos de acordo com os incrementos em temperatura. Nesse processo de produção de carvão vegetal, além de fatores inerentes a constituição da madeira, que considera a resistividade térmica de cada constituinte, também se observa que para uma boa produtividade, caracterizada pelo alto rendimento, critérios relacionados à densidade básica da madeira, poder calorífico e umidade estão entre os principais requisitos de seleção da madeira para esta atividade (OLIVEIRA et al., 2010).

De acordo com Pereira et al. (2013), as hemiceluloses são constituídas de vários sacarídeos (xilose, manose, glicose, galactose, etc.) e apresentam uma estrutura amorfa e cheia de ramificações. Considera-se que elas são mais suscetíveis às reações químicas de degradação e menos tolerantes à ação do calor, por causa da presença de hidroxilas expostas, conectadas à sua cadeia principal. Assim, esses constituintes químicos possuem um declínio constante de perda de massa entre 190 e 360°C (SHEN et al., 2010). Já autores como Carneiro et al. (2013) afirmam que a sua faixa de maior degradação térmica ocorre entre 200 e 260°C. Castro (2011) também atribuiu a degradação das hemiceluloses como sendo a responsável por esse primeiro grande pico térmico de perda de massa da madeira, verificando uma queda de 19,75% na faixa de temperatura entre 200 e 300°C.

Diferentemente das hemiceluloses, a celulose é constituída de um longo polímero de glicose sem ramificações, possuindo alta estabilidade térmica. Assim, a sua degradação ocorre em temperaturas acima das temperaturas de lise das hemiceluloses, em uma faixa de temperatura que compreende desde 240 até 350°C (CARNEIRO et al., 2013; YANG et al., 2007). Pereira et al. (2013) observaram para a degradação térmica da madeira de seis clones de eucalipto, que a celulose foi, quase em sua totalidade, degradada nessa faixa de temperatura, totalizando 47,93% de perda em massa, mesmo considerando que há degradação, em menores proporções, dos demais constituintes químicos da madeira, como a lignina e hemiceluloses. Já Castro (2011) obteve valores

médios de perda de massa nessa faixa de temperatura variando entre 45,9% a 48,9% para os clones de eucalipto GG100, GG157 e GG680.

Por fim, a faixa de degradação da lignina não segue padrões definidos de perda de massa, iniciando-se a temperaturas próximas de 150°C e tendo maior degradação em temperaturas acima de 450°C (CARNEIRO et al., 2013). Autores como Yang et al. (2007) confirmam que a resistência térmica a degradação da lignina deve-se a sua conformação aromática, não se observando uma faixa específica de temperatura para a sua degradação, uma vez que ela cobre uma gama de temperatura entre 150 e 900°C.

Assim, quanto mais complexa, mais rígida, mais inacessível e mais fechada for a estrutura do constituinte químico da madeira, mais estável do ponto de vista térmico será o correspondente componente químico (ANDRADE e CARVALHO, 1998).

Em função desses comportamentos citados e observando o desempenho da madeira frente à carbonização, pode-se dizer que ela consiste, basicamente, em concentrar carbono e expulsar oxigênio, o qual se encontra nas ligações químicas de seus constituintes. Em vista disso, os teores de carbono e oxigênio passam de 49% e 44% para 82% e 13,7%, respectivamente. Portanto, com incrementos em temperatura a carbonização possui a capacidade de reter 57% do carbono da madeira, enquanto 89% do oxigênio são volatilizados (CARNEIRO et al., 2013).

3.2 Subprodutos da carbonização

O carvão vegetal continua sendo produzido, em sua maioria, da mesma forma como era há um século: sua tecnologia é primitiva, o controle operacional dos fornos de carbonização é pequeno, não se praticando o controle qualitativo e quantitativo da produção – o que tem resultado na baixa eficiência do processo. Além disso, o aspecto relativo à tecnologia empregada descarta milhares de toneladas de componentes químicos pela emissão de gases, sendo, muitas das vezes, denominados como passivos ambientais.

Nesse fenômeno estão envolvidas etapas físico-químicas extremamente complexas de transformação da madeira *in natura* até um de seus principais e mais utilizados produtos: o carvão vegetal. Esse processo, apesar de ser extremamente vantajoso do ponto de vista energético, envolve a produção de subprodutos gasosos condensáveis, considerados danosos à saúde humana, como ácidos orgânicos, alcoóis, derivados fenólicos e gases não condensáveis, como o metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂) e compostos carbônicos de cadeia curta (C_nH_m), em concentrações semelhantes à composição química da madeira. Esses subprodutos altamente energéticos são perdidos durante o processo, ou seja, a produção de carvão faz com que o seu balanço energético seja inferior ao da madeira em sua forma natural, devido à emissão de elementos altamente energéticos. Além disso, essa produção possui um potencial poluidor alto, havendo, portanto, a emissão de gases não condensáveis e compostos orgânicos nocivos ao meio ambiente que causam poluição ambiental e prejuízos à saúde humana.

No processo uma pequena fração da madeira é transformada em carvão vegetal, enquanto que subprodutos como CO₂, H₂, CH₄, CO, C_nH_m, alcatrões e água fecham essa conta termodegradativa (KLOSE et al., 2000). Isto é, a ação do calor elimina a maior parte dos componentes voláteis da madeira.

Cabe ainda mencionar que no processo de carbonização, de acordo com o aumento da temperatura, há um aumento da emissão destes compostos gasosos e uma diminuição da produção de compostos orgânicos condensáveis na forma de licor pirolenhoso (SHEN et al., 2010). Essa competição na produção desses subprodutos é devida, em grande parte, à constituição dos compostos químicos da madeira, conferindo diferentes resistências à degradação térmica, o que faz com que a liberação de produtos gasosos, como um todo, ocorra de acordo com os incrementos em temperatura e em faixas específicas, determinando complexidade ao processo.

Portanto, através de observações e experimentações, autores como Pereira et al. (2013), Yang et al. (2007), Oliveira (2012), Cenbio (2008), Doat, J. e Petrof, G. (1975) citados por Brito (1990) e Oliveira et al. (1982) discutiram sobre a produção de compostos gasosos de acordo com os incrementos em temperatura, a constar:

- Até 200°C: até essa faixa de temperatura acontece o primeiro pico de degradação da madeira, sendo atribuído principalmente à sua secagem. As reações que ocorrem acima de 100°C e com picos próximos de 200°C são todas endotérmicas, principalmente quando se atribui a remoção de umidade do material de estudo na forma de vapor, originário da liberação de água livre, higroscópica ou de constituição. Além disso, observa-se intensa liberação de H₂O, traços de CO₂, HCOOH, CH₃COOH, glioxal e gases hidrogenados, caracterizando-se por ser uma fase onde ocorrem poucas reações importantes;
- 200°C até 280°C: nessa faixa de temperatura é observado o início da liberação de calor no processo de carbonização, caracterizado por ser um processo exotérmico. Evidencia-se que os componentes químicos da madeira começam a se decompor mais especificamente a partir da temperatura de 275°C. Também se observa o primeiro pico máximo de degradação da madeira, atribuído em grande parte à quebra dos grupos funcionais carboxila (C=O) das hemiceluloses, sendo que o principal produto gasoso desse lançamento é o gás CO₂. Ainda nessa etapa, destaca-se o início da liberação de produtos com alto poder calorífico;
- 280°C até 500°C: nessa ampla faixa observa-se uma taxa máxima de perda de massa do material em temperaturas próximas de 350°C. A partir de 400°C verifica-se que a degradação térmica da madeira se torna menor, correspondendo, principalmente, à fixação de carbono. Nessa temperatura, a celulose e as hemiceluloses, componentes químicos em maior proporção na madeira, já foram degradadas. O processo caracteriza-se como sendo exotérmico e auto-sustentável. Ocorrem reações secundárias com os produtos da pirólise primária, sendo verificada a liberação de CO, CH₄, HCHO, CH₃COOH, CH₃OH, H₂ e alcatrões. Forma-se, pela termodegradação da celulose, o carvão vegetal, apresentando teor de carbono fixo em torno de 70%, garantindo características desejadas à siderurgia.

- Acima de 500°C: Processo indesejado, pois ocorrem reações secundárias com as moléculas de H₂O e CO₂, as quais reagem com o carvão, produzindo CO, H₂ e HCHO, além de se aumentar a degradação térmica da madeira e diminuir o rendimento em carvão vegetal. Ocorrem também reações de pirólise dos gases efluentes da etapa anterior. Nesta etapa, observa-se a redução da emissão de gases oxigenados e aumento paulatino da emissão de gases hidrogenados, em decorrência do aumento da concentração de carbono no carvão vegetal pelo rearranjo / purificação dos anéis aromáticos que compõe a estrutura da lignina – caracterizando a sua gaseificação.

Por outro lado, Oliveira et al. (1982) e Shen et al. (2010) observaram a formação de alcatrão insolúvel como aquela iniciada na faixa de 150°C até 200°C, passando por um máximo de emissão a aproximadamente 475°C. Nessa faixa de temperatura, a produção de alcatrão para os dois polissacarídeos celulose e hemiceluloses é notavelmente aumentada em relação ao carvão, sendo produzidos praticamente 90% desse subproduto durante o processo.

A composição de parte do líquido condensável gerado pelas fases do processo de degradação térmica da madeira é mostrada na Tabela 1, sendo que esses compostos são gerados em larga escala pela degradação complexa de seus constituintes.

Tabela 1: Principais componentes do alcatrão.

Fonte: Shen et al. (2010)

COMPONENTE	FÓRMULA
Acetona	C_3H_6O
Hidroxiacetona	$C_3H_6O_2$
Hidroxiacetaldeído	$C_2H_4O_2$
Furfural	$C_5H_4O_2$
Anidro- D –manose	$C_6H_{10}O_5$
5- hidroximetil-furfural	$C_6H_6O_3$
Levoglucosan	$C_6H_{10}O_5$
Metanol	CH_4O
Ácido acético	$C_2H_4O_2$
Acetona	C_3H_6O
Furfural	$C_5H_4O_2$

A lignina, no entanto, em pouco influencia nas emissões de gases condensáveis, uma vez que ela é formada por anéis aromáticos, conferindo alta resistência à degradação térmica, guiando-a para uma degradação em uma ampla faixa de temperatura (de 100°C até 900°C). Carneiro et al. (2013) enfatiza esse comportamento descrevendo que a temperatura de carbonização exerce influência significativa na recuperação de alcatrão insolúvel, verificando que aumentos em temperatura contribuem para seu incremento em massa. Brito (1990), citando os autores Briane, D. & Doat, J. (1985), destacou que dessa fração gasosa que é lançada para a atmosfera, cerca de 50% é advinda do processo de secagem da madeira e liberada na forma de vapor de água e o restante das emissões se divide em ácido acético, metanol, compostos aromáticos, fenóis, aldeídos e breu, com valores respectivos de 12%, 5%, 7%, 6%, 2% e 12%. Para considerar o comportamento global destes constituintes químicos, Yang et al. (2007) observaram também que na condução do forno até a temperaturas próximas de 900°C existe presente na matriz de carvão vegetal cerca de 20% de resíduo sólido de hemiceluloses, 6,5% de celulose e uma taxa de perda de massa muito baixa encontrada para a lignina.

Assim, após toda a produção de gases não condensáveis e condensáveis ao longo de incrementos em temperatura no processo de carbonização da madeira, diferentes concentrações em massa de seus componentes químicos são encontradas compondo o carvão vegetal. Isso se deve ao diferenciado comportamento térmico desses compostos, sendo que suas estruturas químicas conferem diversos tipos de resistência a diferentes temperaturas, como ilustrado na Figura 2.

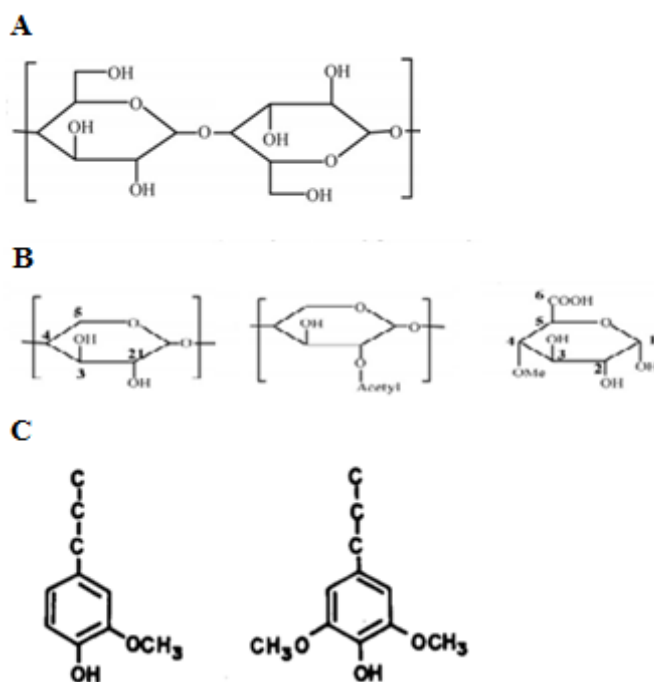


Figura 2: Estruturas propostas para celulose (A), hemiceluloses (B) e lignina (C).

Fonte: Shen et al. (2010) e Magaton et al. (2008)

De modo geral, existe uma relação inversa entre a produção de licor pirolenhoso e de gases não condensáveis, como o CO e CO₂, o que quer dizer que, da degradação térmica advinda da celulose e das hemiceluloses, os gases monóxido e dióxido de carbono são produzidos a elevadas temperaturas, enquanto que a produção de alcatrão ocorre em temperaturas mais baixas (SHEN et al., 2010).

Carneiro et al. (2013) afirmam que não somente se produz gases como CO₂ e CO, uma vez que também se observa incrementos de substâncias combustíveis ricas em carbono e hidrogênio, que, em condições adequadas de temperatura e pressão, são capazes de sofrer reações químicas na presença de oxigênio, liberando energia na forma

de luz e calor. Ou seja, a liberação destes gases advindos da carbonização da madeira pode servir para a produção de energia.

3.3 Emissões de gases de efeito estufa e Mecanismos de Desenvolvimento Limpo

O efeito estufa é um processo natural e de grande importância para a manutenção da vida na Terra. Os gases contidos na atmosfera funcionam como retentores da luz infravermelha refletida pela incidência dos raios solares, favorecendo a manutenção de temperaturas e climas agradáveis ao planeta.

Em prazos mais longos, esse comportamento de retenção de calor advindo da energia luminosa também é determinado pela interação da atmosfera com a biosfera. Essa interação tem como componente principal os fatos de a fotossíntese transferir dióxido de carbono da atmosfera para a biosfera e de a decomposição da matéria orgânica transferir o carbono da biosfera para a atmosfera, na forma de dióxido de carbono (CO₂) ou monóxido de carbono (CO) ou, ainda, metano (CH₄) (CGEE, 2010).

No entanto, a partir principalmente da década de 1980, esse fenômeno natural tem sido relacionado às ameaças ambientais que mais colocam em risco a integridade do planeta. Evidências científicas vêm indicando que as ações antrópicas, praticadas pelos seres humanos e decorrentes do modelo de produção em vigor, são um dos fatores mais decisivos para o agravamento dessas ameaças (CEBDS, 2002).

Segundo Marengo (2006), desde 1750, nos primórdios da Revolução Industrial, a concentração atmosférica de carbono aumentou 31% e mais da metade desse crescimento ocorreu de cinquenta anos para cá. Desse modo, as emissões acumuladas após a Revolução Industrial até os anos 2000 aumentaram de uma estimativa de 277 partes por milhão (ppm) para 371 ppm.

Diante desse cenário, que já vinha sendo observado desde o final do século XX, os países desenvolvidos, principais responsáveis pela desenfreada emissão de gases de efeito estufa (GEE), assinaram o Protocolo de Quioto. Segundo esse documento, esses

países reduziram suas emissões combinadas de GEE em pelo menos 5% em relação aos níveis de 1990 até o período entre 2008 e 2012. Além disso, esse encontro marcou o início das transações que envolviam o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo entre países desenvolvidos e emergentes, beneficiando atividades que resultem em reduções certificadas de emissões desenvolvidas (MCT, 1999). Desse modo, foi inserido nesse mercado de carbono o conceito de adicionalidade, estipulado no item 5, do Artigo 12 do Protocolo de Quioto, que cita que a comprovação ou demonstração da redução das emissões antrópicas de gases de efeito estufa para níveis inferiores aos que teriam ocorrido na ausência da atividade piloto é uma ação passível de se obter certificados de emissões reduzidas (CER) e de se angariar créditos de carbono (CGEE, 2010). Como exemplo, tem-se na Figura 3 a ilustração de um processo inserido nesse conceito:

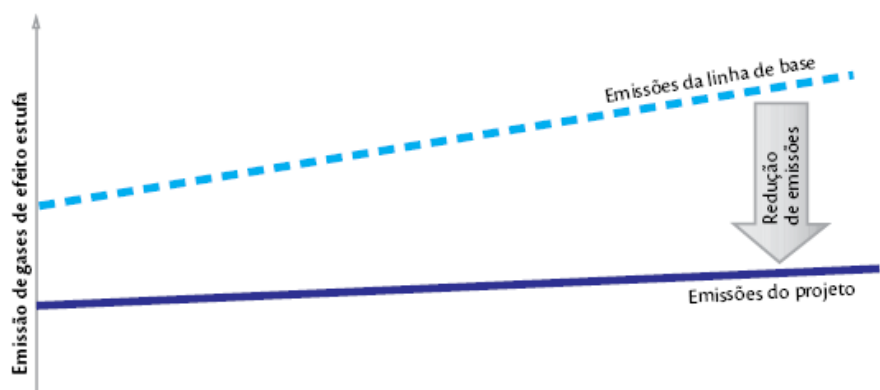


Figura 3: Conceito de adicionalidade

Fonte: CGEE, 2010

Trazendo essa terminologia para o processo de carbonização empregado atualmente, pode-se simplesmente adotar métodos que envolvam o aumento da eficiência na produção de carvão vegetal, a qual garante uma diminuição das emissões gasosas referentes à intensificação do processo de efeito estufa. Desse modo, ações como essas contribuem para um desenvolvimento sustentável da produção em níveis de médio a grande porte, por atuar em grande parte nas esferas sociais e de saúde (baixa emissão de fumaça, materiais particulados e outros poluentes gasosos), ambiental

(mitigação da emissão de GEE) e econômica (agrega valor à produção de carvão vegetal) (UNFCCC, 2006).

3.4 Aspectos ambientais na produção de carvão vegetal

No que tange o setor de produção de energia da biomassa, pode-se observar que há muito tempo o homem produz carvão vegetal, tornando essa prática popular, em grande escala e muito proveitosa economicamente para o setor energético. No entanto, tal processo não conseguiu crescer aos mesmos passos que vem acontecendo com a recente demanda por esse combustível. Em termos práticos, pode-se afirmar que a quase totalidade do carvão vegetal é obtida em fornos construídos artesanalmente e que possuem baixo rendimento. Porém, existe uma carência de alternativas viáveis economicamente para o desenvolvimento de protótipos que possuem sistemas de carbonização que proporcionem tanto o aumento da produtividade, como na melhoria das condições de trabalho (ASIS et al., 2008).

Apesar dos pontos citados, ainda se tem considerado que a produção de carvão representa uma realidade que emite menos GEE, além de ser um combustível redutor com grandes potenciais passíveis de novos estudos e descobertas frente à utilização do coque siderúrgico (CGEE, 2008b; MELLO et al., 2009). Além disso, a maioria da produção de carvão vem de florestas plantadas, que possuem o papel fundamental de minimizar os danos ambientais causados pelo uso desse combustível fóssil.

Mesmo assim, muitas vezes essa produção é realizada sem a preocupação com a geração, mesmo que mínima, de gases de efeito estufa, materiais particulados e compostos orgânicos gasosos, apesar de as emissões atmosféricas resultantes da carbonização serem consideradas de impacto ambiental gravíssimo, causando uma substancial poluição do ambiente circundante, afetando o ar, a água, o solo, a vegetação e as populações vizinhas (CARNEIRO et al., 2013). Desse modo, a não isenção na geração de passivos ambientais no processo de carbonização da madeira é observada na

emissão de três importantes poluentes, como os materiais particulados (MP), gases não condensáveis (GNC) e compostos orgânicos condensáveis (GC) (BARCELLOS, 2002).

Em decorrência da carbonização desse material lenhoso, uma sequência de reações químicas e físicas dependentes do tempo e da temperatura é observada, tendo como resultado a liberação de vapor d'água, líquidos orgânicos, gases condensáveis e não condensáveis, tendo sido observados mais ou menos 213 compostos diferentes que são liberados no processo, restando como produto final sólido o carvão vegetal. Esses produtos gerados são extremamente influenciados pela constituição química da madeira, que se encontra naturalmente com cerca de 50% de carbono, 6% de hidrogênio, 44% de oxigênio e quantidades mínimas de nitrogênio e outros elementos (DUBOC et al., 2007; OLIVEIRA, 2012; OLIVEIRA et al., 1982). Essa relação com a geração de produtos gasosos nocivos à saúde humana proporciona grandes desafios tecnológicos que deverão ser traçados para aliviar os efeitos poluentes desse processo. Um desses desafios é a queima dos gases oriundos da carbonização, que possuem alto potencial gerador de danos à biota em longo prazo, como por exemplo, o metano – CH₄.

Nessa linha de raciocínio, além de o balanço de emissões gasosas ser positivo, pode-se aproveitar o poder calorífico oriundo da queima desses gases da carbonização para se gerar energia elétrica, secar grãos, aquecer caldeiras de vapor e promover a secagem da lenha para a referida carbonização, dando ao processo atributos sustentáveis.

Em vista desse conceito, portanto, questões que envolvam a queima dos resíduos atmosféricos da carbonização ajudam a retroalimentar a busca economia circular, caracterizada como ambientalmente adequada, economicamente viável e socialmente justa, tornando-se, assim, cíclica a produção de carvão vegetal. No entanto, a inexistência de políticas nacionais ou de regulamentação ambiental que estimulem o emprego de tecnologias voltadas à redução de gases de efeito estufa na produção de carvão vegetal, a resistência do setor produtivo no sentido do aperfeiçoamento das tecnologias adotadas na produção e os custos associados às mudanças na infra-estrutura das unidades de carbonização limitam fortemente a modernização da indústria de carvão vegetal no Brasil (DUBOC et al., 2007).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi conduzido no Laboratório de Painéis e Energia da Madeira – LAPEM – e no Laboratório de Propriedades da Madeira – LPM – do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, situada no município de Viçosa, Minas Gerais.

4.1 Material biológico

Utilizou-se madeira de uma única árvore de *Eucalyptus* spp. com aproximadamente 7 anos de idade, proveniente de um teste clonal localizado na Fazenda Guaxupé, situada no município de Divinésia, MG, com latitude 20,974° Sul e longitude 43,088° Leste.

4.2 Densidade básica da madeira

Retiraram-se corpos de prova de diferentes partes do fuste para se determinar a densidade básica da madeira. Com a imersão em água de acordo com a norma ABNT NBR 11941, o seu valor médio foi obtido a fim de representar toda a amostra utilizada (ABNT, 2003).

4.3 Poder calorífico superior da madeira (PCS)

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

4.4 Composição química estrutural

Os teores de extrativos da madeira foram determinados em duplicatas, de acordo com a norma TAPPI 204 om-88 (TAPPI, 1996), utilizando-se o método de determinação de extrativos totais, apenas substituindo o etanol / benzeno, pelo etanol / tolueno.

Os teores de lignina insolúvel foram determinados em duplicatas pelo método Klason, modificado de acordo com o procedimento proposto por Gomide & Demuner (1986). A lignina solúvel foi determinada por espectrometria, conforme Goldschimid (1971), a partir da diluição do filtrado proveniente do procedimento para obtenção da lignina insolúvel. O teor de lignina total foi obtido por meio da soma dos valores de lignina solúvel e insolúvel.

Já a determinação do teor de holoceluloses foi feita por diferença, subtraindo-se de 100 os teores de lignina total e extrativos.

4.5 Composição química elementar

A determinação da composição elementar da madeira foi realizada em duplicatas, conforme metodologia descrita por Paula et al. (2011). Utilizou-se uma massa equivalente a 2,0 mg ($\pm 0,5$) de serragem seca à temperatura de $105 \pm 2^\circ\text{C}$, previamente selecionada em peneiras sobrepostas com malhas de 200 e 270 mesh, sendo utilizada a fração retida nessa última, em um porta-amostra de estanho.

Em seguida, as amostras foram depositadas no carrossel do equipamento da marca *Elementar*, modelo *Vario Micro Cube CHNS-O*, sendo realizada a análise de uma amostra por vez. Os gases necessários para a operação foram o hélio, que é o gás de arraste, e o oxigênio, gás de ignição. A temperatura do tubo de combustão, localizado no interior do equipamento no momento da queda da amostra do carrossel, foi de 1.150°C .

Após a combustão, os gases foram transportados por arraste para o tubo de redução e seguiram para a coluna de detecção. Os elementos químicos (carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre) foram identificados por meio de um detector de termcondutividade, onde cada elemento tem interação e pico específico. O valor de oxigênio foi determinado pelo somatório do C, N, H e S decrescido de 100.

4.6 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Para análise termogravimétrica da madeira, utilizou-se o aparelho *DTG-60H*, *Shimadzu*. As análises foram realizadas sob atmosfera de gás nitrogênio a uma vazão

constante de $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando-se aproximadamente 2 mg de serragem selecionada em peneiras sobrepostas de malha de 200 e 270 mesh, sendo a fração utilizada aquela retida nesta última em cápsula de alumina aberta. As curvas termogravimétricas foram obtidas a partir de 50°C até a temperatura máxima de 450°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A curva termogravimétrica (TG) foi obtida para avaliar a perda de massa em função da temperatura e a curva da derivada primeira (DTG) relacionou a da perda de massa com o tempo decorrido.

A partir das curvas TG, procederam-se os cálculos de perda de massa nos seguintes intervalos de temperatura: $100\text{-}150^\circ\text{C}$, $150\text{-}200^\circ\text{C}$, $200\text{-}250^\circ\text{C}$, $250\text{-}300^\circ\text{C}$, $300\text{-}350^\circ\text{C}$, $350\text{-}400^\circ\text{C}$, $400\text{-}450^\circ\text{C}$. Por fim, calculou-se a massa residual na temperatura de 450°C .

4.7 Carbonização da madeira

Para as carbonizações, a madeira foi seccionada em dimensões de $2 \times 2 \times 5 \text{ cm}$ e controladas suas condições de umidade. Para tanto, utilizou-se o cálculo do teor de umidade da madeira em base seca (UBS), para que as suas frações chegassem até níveis de 0%, 20% ($\pm 5\%$), 40% ($\pm 5\%$) e 60% ($\pm 5\%$). A obtenção dessas umidades foi feita pela exposição dos corpos de prova ao ar livre, cabendo somente o uso de uma estufa de circulação forçada de ar ($103 \pm 2^\circ\text{C}$) para se conseguir os corpos de prova com 0% de UBS antes da carbonização.

As carbonizações foram realizadas em mufla de laboratório, analisando-se o conteúdo do gás liberado durante todo o processo até a temperatura de 450°C . Utilizou-se uma massa média 290 g de madeira por carbonização, sob uma taxa média de aquecimento de $1,67^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, representando os incrementos de 50°C a cada 30 minutos. A temperatura inicial foi de 100°C e a temperatura final de 450°C , permanecendo estabilizada nesta última por um período de 90 minutos, totalizando, portanto, o tempo de carbonização de 5,0 horas.

4.7.1 Sistema de coleta de gases não condensáveis

Na saída da mufla foi conectado um sistema de recuperação dos gases condensáveis, utilizando um condensador tubular resfriado à água acoplado a um recipiente de coleta (kitassato), conforme representado na Figura 4.

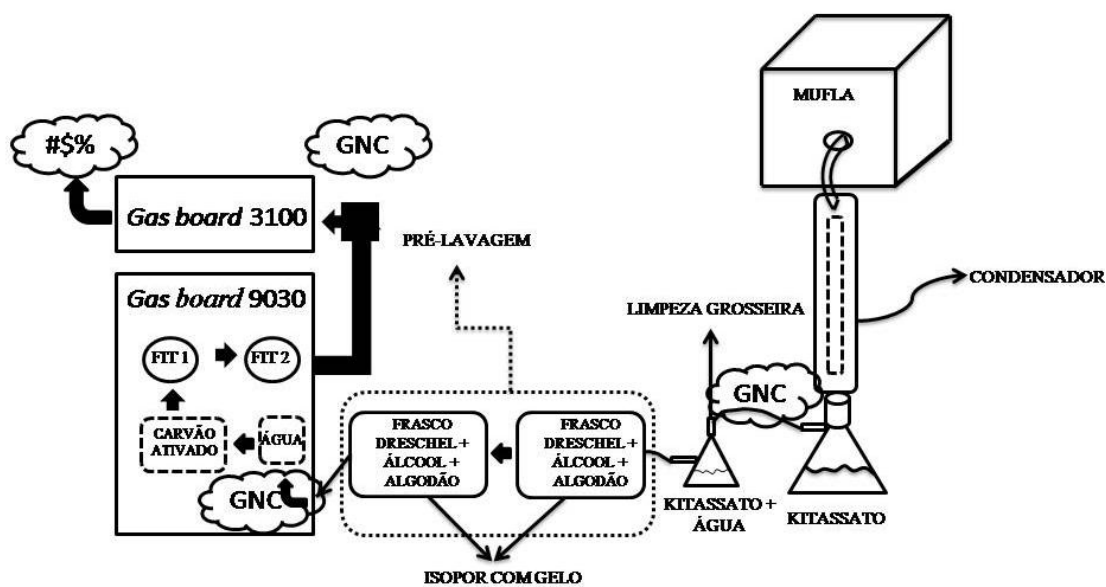


Figura 4: Caracterização do sistema de tratamento e análise dos gases não condensáveis.

Fonte: Costa (2012), adaptado

Os gases não condensáveis foram succionados por uma bomba por meio de uma mangueira acoplada na saída do kitassato, sendo conduzidos até o sistema de condicionamento de gases *Gasboard 9030 Wuhan CUBIC Optoelectronics Co, LTDA*. Previamente à chegada ao equipamento, os gases passaram por um processo de pré-lavagem, que consistiu em um kitassato contendo água para limpeza grosseira dos gases e mais outros dois frascos lavadores de gás do tipo Dreschel contendo álcool anidro e algodão, conforme Figura 4, ambos envolvidos com gelo armazenado em isopor. Esse sistema foi desenvolvido a fim de evitar que possíveis gotículas de alcatrão que, porventura não tivessem condensado no kitassato, viessem a fazê-lo na tubulação do *Gasboard*, saturando o aparelho.

Após a pré-lavagem, os gases não condensáveis seguiram para o *Gasboard 9030*, onde passaram por outra lavagem em água, por resfriamento a 4°C num desumidificador (chiller), e, posteriormente, por um cilindro contendo carvão ativado e algodão. Em seguida, procedeu-se à última limpeza dos gases – mais refinada –, por meio de filtros de precisão, denominados FIT1 e FIT2, os quais retêm impurezas menores que 3 µm e 1 µm, respectivamente.

Amostras dos gases não condensáveis foram admitidas a cada 50°C, sendo realizadas duas leituras durante os 30 minutos de cada temperatura ajustada na mufla. Essas leituras foram realizadas por um sistema online de análise de gás (*Gasboard 3100 Wuhan CUBIC Optoelectronics Co, LTDA*) com vazão de 1L/min. Esse *software* forneceu leituras da composição percentual base volume de CH₄, CO₂, CO, H₂, O₂ e hidrocarbonetos de cadeia pequena (C_nH_m), correspondendo a um total de 20 registros até a temperatura de 450°C.

A média dos dados de concentração dos principais gases não condensáveis, como o metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂), foram obtidos a partir das três repetições até a temperatura final de 450°C. Para isso, confeccionaram-se curvas percentuais de liberação de cada componente gasoso mediante a evolução da carbonização, caracterizando todo o processo em termos de emissão.

A partir da concentração de cada gás e da massa dos gases não condensáveis mensurou-se a massa total, em gramas, de cada componente do gás não condensável, utilizando o balanço de massa descrito na Tabela 2.

Tabela 2: Balanço de massa dos gases não condensáveis.

Fonte: Taccini (2010), adaptado da metodologia AMSIIIK.

Massa Específica dos Gases Não Condensáveis (ρ_{gas}, em kg gás / m³ gás)
$\rho_{\text{gas}} = [(44/0,224) * X_{\text{CO}_2}(1)] + [(28/0,224) * X_{\text{CO}}(1)] + [(2/0,224) * X_{\text{H}_2}(1)] + [(16/0,224) * X_{\text{CH}_4}]$
Massa Específica de Cada Gás Não Condensável (M_γ, em gramas)
$M_{\text{CO}_2} = [(44/0,224) * X_{\text{CO}_2} / \rho_{\text{gas}}] * M_{\text{GNC}}$
$M_{\text{CO}} = [(28/0,224) * X_{\text{CO}} / \rho_{\text{gas}}] * M_{\text{GNC}}$
$M_{\text{H}_2} = [(2/0,224) * X_{\text{H}_2} / \rho_{\text{gas}}] * M_{\text{GNC}}$
$M_{\text{CH}_4} = [(16/0,224) * X_{\text{CH}_4} / \rho_{\text{gas}}] * M_{\text{GNC}}$
$X_{\text{CO}_2}, X_{\text{CO}}, X_{\text{H}_2}, X_{\text{CH}_4}$ (%) de cada gás;
$M_{\text{CO}_2}; M_{\text{CO}}; M_{\text{H}_2}; M_{\text{CH}_4}$ (massa de cada gás, em gramas);
M_{GNC} (massa dos gases não condensáveis).

Para verificar a influência da umidade no comportamento emissivo de cada gás não condensável, utilizou-se para a base de cálculo a massa úmida de madeira relativa a sua respectiva umidade, descontando-se a massa de carvão vegetal e de licor pirolenhoso gerados. Como resultado dessa diferença para os quatro gases estudados, obteve-se a massa de cada gás não condensável em separado (M_{GNC}).

Posteriormente, os valores obtidos de M_{CO_2} , M_{CO} , M_{H_2} e M_{CH_4} foram transformados em fator de emissão (Kg gás / ton. madeira) com base na massa de madeira seca utilizada em cada carbonização, extrapolada para 1.000 (mil) quilos, sendo descrito na Equação 1.

Equação 1: Fator de emissão de cada gás não condensável

$$f = M_{\gamma} * \frac{1.000}{M_{mads. i}}$$

em que:

M_{γ} = massa de cada gás, em gramas;

$M_{mads. i}$ = massa de madeira seca correspondente a cada tratamento i , em gramas.

4.7.2 Sistema de coleta de gases condensáveis

Para a quantificação dos gases condensáveis resultantes do processo de carbonização de madeira a 0% UBS em função do incremento da temperatura, utilizou-se uma mufla conectada a um sistema de recuperação dos gases condensáveis, composto somente por um condensador tubular resfriado, trocador de calor gás / água, acoplado a um recipiente de coleta (kitassato).

Para essa quantificação, dois kitassatos foram empregados, alternando-se suas medidas de peso a cada incremento de 50°C em temperatura.

4.8 Rendimentos e propriedades do carvão vegetal

Após as carbonizações, foram determinadas a massa de carvão, gases condensáveis e gases não condensáveis, sendo este último obtido por diferença com base na massa seca da madeira. Os valores dos seus respectivos rendimentos seguem descritos nas Equações 2, 3 e 4.

Equação 2: Rendimento gravimétrico em carvão vegetal (%)

$$RGCV = 100 * \frac{MCV}{Mmads.i}$$

Equação 3: Rendimento gravimétrico em gases condensáveis (%)

$$RGC = 100 * \frac{MGC}{Mmads.i}$$

Equação 4: Rendimento gravimétrico em gases não condensáveis (%)

$$RGNC = 100 * \frac{MGNC}{Mmads.i}$$

em que:

MCV = massa de carvão vegetal, em gramas;

MGC = massa de gás condensável, em gramas;

MGNC = massa de gás não condensável, em gramas; e

Mmads. i = massa de madeira seca correspondente a cada tratamento i, em gramas.

Uma parte das amostras carbonizadas foi destinada à determinação da densidade relativa aparente e friabilidade. O restante foi moído e peneirado para avaliação da composição química imediata e poder calorífico superior (PCS).

A densidade relativa aparente do carvão foi determinada pelo método hidrostático, por meio da imersão em mercúrio, conforme descrito por Vital (1984). Foram realizadas doze determinações de densidade por tratamento e a densidade aparente média foi obtida pela média aritmética. A determinação da friabilidade do carvão foi realizada segundo a metodologia sugerida pelo Centro Tecnológico de Minas

Gerais (CETEC) para carvão vegetal, citado por Oliveira et al. (1982), adaptada, utilizando uma amostra de 19 g de carvão vegetal, com granulometria inferior a 60mm e superior a 20mm, utilizando friabilômetro modelo *MA-791*.

Para a análise química imediata do carvão vegetal, determinaram-se os teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo, seguindo os procedimentos preconizados na norma NBR 8112 (ABNT, 1986). Para determinação do poder calorífico superior e composição química imediata, as amostras de carvão vegetal foram moídas e peneiradas, classificadas em peneira de 60 mesh e posteriormente secas em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$, até massa constante, conforme a norma NBR 6923 (ABNT, 1981).

4.9 Análise estatística

Os dados do delineamento inteiramente casualizado com quatro tratamentos (umidades) e três repetições (carbonizações) foi submetido à análise de variância (ANOVA) a 5% de significância. Quando estabelecidas diferenças significativas, aplicou-se o teste Tukey em nível de 95% de probabilidade.

Já quando essas diferenças não foram significativas, calculou-se a média do valor de cada variável e o seu desvio-padrão.

Para determinar as relações existentes entre o teor de umidade da madeira e o fator de emissão de dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4) e hidrogênio (H_2) – kg gás / tonelada de madeira –, realizaram-se análises de regressões, considerando seus resíduos e o seu coeficiente de determinação (R^2).

As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio dos softwares STATISTICA 8.0, CurveExpert e Microsoft Office Excel 2007.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Propriedades da madeira

A madeira obteve valores médios de densidade básica de 0,480g/cm³. Tal valor foi inferior ao citado por Trugilho et al. (2001), que encontraram valores próximos de 0,567g/cm³ como sendo potencial para a produção de carvão. Encontrou-se também um poder calorífico superior médio de 4.485,5kcal/kg, sendo próximo ao encontrado por Costa (2012) e compreendido entre as faixas encontradas na literatura para clones de eucalipto.

A composição química da madeira de eucalipto estudada foi de 70,47% de holoceluloses, 26,47% de lignina e 3,06% de extrativos, e sua composição elementar foi de 48,17% de C, 44,06% de O, 6,28% de H, 1,49% de N e 0,002% de S, observados nesta pesquisa.

5.2. Degradação térmica da madeira

Na Figura 5 é apresentada a curva termogravimétrica da madeira e sua derivada.

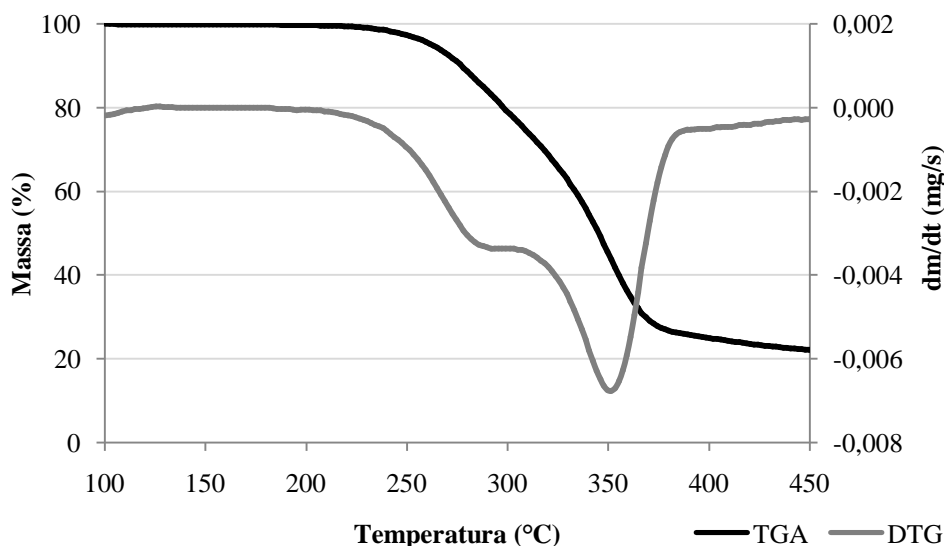


Figura 5: Curvas TG e DTG de degradação térmica da madeira.

Fonte: elaborado pelo autor

Por se tratar de um material completamente seco em estufa, não se observa claramente o primeiro pico de perda de massa da madeira com relação ao incremento em temperatura, a qual se deve única e exclusivamente à fase de secagem da madeira, que ocorre até 200°C.

Observa-se o primeiro pico de perda de massa, a qual se deve, principalmente, à degradação das hemiceluloses, entre as temperaturas de aproximadamente 200°C e 290°C, sendo evidenciado um decréscimo de 16,43%, em massa, na curva TGA. Entre os intervalos de 310°C e 400°C observa-se uma queda de 48,72% na curva TGA, ocorrendo principalmente a degradação térmica da celulose, que segue até temperaturas próximas de 500°C. Acima de 400°C uma estabilização quanto à perda de massa do material é evidenciada, enfatizando-se que nessa etapa só acontece fixação de carbono no produto formado.

Todos esses fenômenos são explicados por meio de discussões já explanadas por autores como Yang et al. (2007), Carneiro et al. (2013) e Pereira et al. (2013) acerca da resistência térmica da lignina.

Nota-se no gráfico que essa degradação segue uma pequena estabilização entre as temperaturas de 290°C e 310°C. Esse comportamento se deve em grande parte ao teor de extrativos da madeira, que em pequena ou grande quantidade atua de forma a aumentar ou reduzir a estabilidade térmica da madeira (POLETO et al., 2013).

5.3. Emissão percentual de gases condensáveis

Na Figura 6 é apresentada a curva percentual de emissão de licor pirolenhoso em função da temperatura de carbonização.

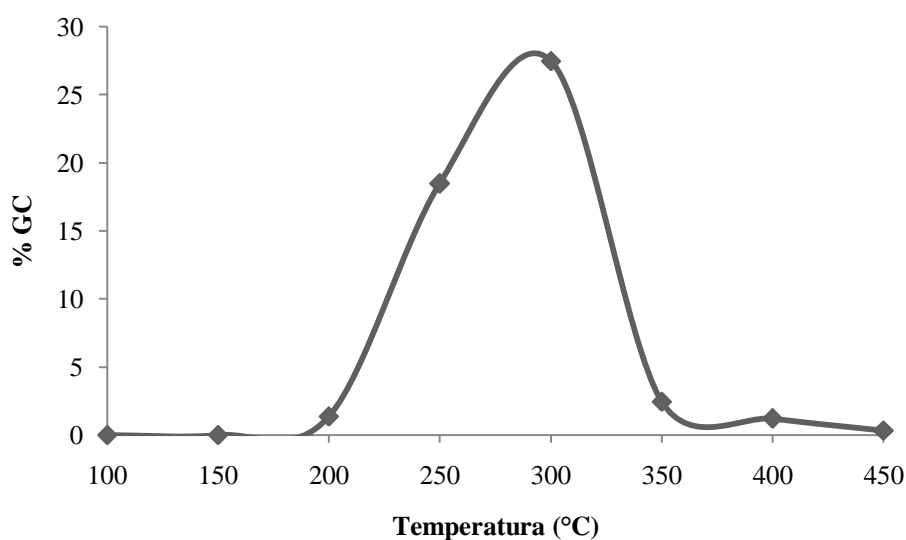


Figura 6: Curva percentual de emissão de gases condensáveis (GC).

Fonte: elaborado pelo autor

Observa-se que a obtenção máxima de licor pirolenhoso ocorre na faixa de temperatura de 200°C a 350°C, com pico de produção a 300°C. Nessa faixa de temperatura ocorre a intensificação da quebra das moléculas dos constituintes químicos da madeira, levando à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alquenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido, dióxido de carbono e água. Também é

possível descrever que o grau e a complexidade do composto orgânico constituinte nos gases condensáveis dependem do esqueleto de carbono reagente e de reações consecutivas dos produtos formados (SUAREZ et al., 2007).

5.4. Propriedades do carvão vegetal

Os valores médios das propriedades do carvão vegetal estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades do carvão vegetal.

Fonte: elaborado pelo autor

UMIDADE (%)	MATERIAIS VOLÁTEIS (%)	TEOR CINZAS (%)	CARBONO FIXO (%)	PODER CALORÍFICO (kcal/kg)	TEOR DE FINOS (%)	DENSIDADE APARENTE (g/cm³)
0	31,24a	0,30a	68,46a	5929,11a	6,66a	0,29a
20	29,90a	0,33a	69,77a	6109,64a	8,13a	0,28a
40	30,57a	0,23a	69,20a	6161,56a	8,25a	0,27a
60	29,78a	0,30a	69,92a	6247,79a	8,52a	0,27a
Média	30,37	0,29	69,34	6112,02	7,89	0,28
Desvio-padrão	2,03	0,07	2,04	134,60	1,91	0,03

Médias, na coluna, com mesma letra não diferem entre si a 95% de probabilidade, pelo teste Tukey.

O teor de umidade da madeira não influenciou nas propriedades químicas do carvão vegetal, como os teores de materiais voláteis, cinzas, carbono fixo e, conseqüentemente, no seu poder calorífico superior, que apresentaram valores médios iguais a 30,37%, 0,29%, 69,34% e 6112,02kcal/Kg, respectivamente. Segundo Oliveira et al. (2013), os teores de materiais voláteis e carbono fixo, assim como o poder calorífico do carvão vegetal são principalmente influenciados pela temperatura final de carbonização e o tempo de exposição da madeira à esta condição. Pode-se considerar

somente que pequenas variações entre os tratamentos se devem a variabilidade natural da madeira e a precisão da taxa de aquecimento da mufla (SOARES, 2011).

De modo geral, sabe-se que um maior teor de umidade da madeira modifica algumas propriedades físicas do carvão. Isso se deve a elevada pressão de vapor gerada no interior da madeira durante o processo de secagem, originando fissuras e trincas internas ao longo do carvão formado, tornando-o friável, com baixa densidade e resistência (OLIVEIRA et al., 1982). Porém, ressalva-se que as peças carbonizadas possuem pequenas dimensões; logo, não foram observadas diferenças significativas nos valores de friabilidade e densidade. Como citado pelos autores acima, provavelmente houve um aumento da pressão de vapor ao longo dos espaços intercelulares da madeira, porém o caminho percorrido pela água até a sua saída foi reduzido, por conta das dimensões dos corpos de prova. Os valores de teor de finos e de densidade aparente do carvão vegetal não diferiram estatisticamente e variaram, respectivamente, de 6,66% a 8,52% e de 0,29g/cm³ a 0,27g/cm³.

5.5. Efeito da umidade nos rendimentos gravimétricos

Os valores médios dos rendimentos gravimétricos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Rendimentos do carvão vegetal.

Fonte: elaborado pelo autor

Umidade (%)	RGCV (%)	RGGC (%)	RGGC (%)
0	32,43 a	49,10 a	18,47 a
20	26,05 b	57,20 b	16,74 ab
40	21,00 c	63,58c	15,42 ab
60	18,99 d	68,03 d	12,97 b

RGCV, RGLP, RGGNC = Rendimentos gravimétricos em carvão vegetal, licor pirolenhoso e gases não condensáveis. Médias, na coluna, com mesma letra não diferem entre si a 95% de probabilidade, pelo teste Tukey.

Para um mesmo volume, a massa de água contida na madeira é inversamente proporcional a sua massa seca. Assim, observou-se que para as umidades de 0 %, 20 %, 40 % e 60% a massa de madeira seca diminuiu para valores respectivos a 281g, 230g, 178g e 116g. Desse modo, a umidade na madeira influenciou nos valores dos rendimentos gravimétricos em carvão vegetal, variando de 32,43% a 0% UBS até 18,99% a 60% UBS.

O rendimento em gases condensáveis aumentou proporcionalmente ao aumento da umidade da madeira, observando-se valores de 49,10% a 0% UBS e 68,03% a 60% UBS – cerca de 20% maior. Esse comportamento já era esperado, visto que a água presente na madeira durante a carbonização transforma-se em vapor, sendo posteriormente incorporada à fase condensável dos produtos da carbonização.

Assim como verificado para o rendimento em carvão vegetal, o rendimento em gases não condensáveis também se comportou inversamente proporcional à umidade da madeira, ou seja, quanto maior o teor de água na madeira menor foi o rendimento em gases não condensáveis. Os valores variaram de 18,47% a 0% UBS até 12,97% a 60% UBS, conforme observado na Tabela 4.

5.6. Efeito da umidade nas emissões percentuais dos gases não condensáveis

Na Figura 7 é apresentada a curva percentual de emissão de dióxido de carbono (CO_2) e monóxido de carbono (CO) em função da temperatura de carbonização em diferentes umidades.

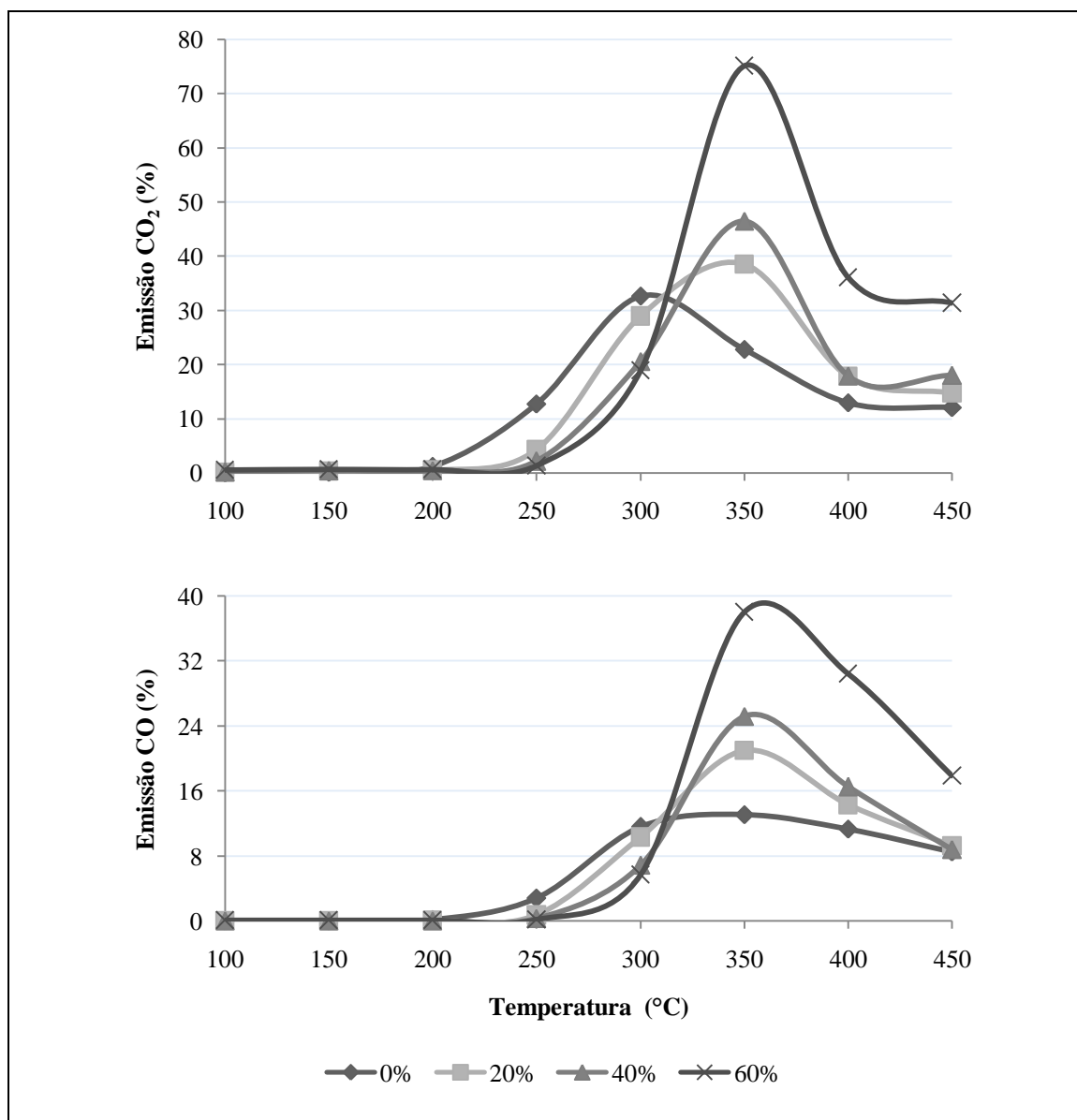


Figura 7: Curvas percentuais de emissão dos gases CO_2 e CO para teores de umidade de 0%, 20%, 40% e 60%, em base seca.

Fonte: elaborado pelo autor

Entre as temperaturas de 100°C e 200°C os constituintes químicos da madeira que possuem baixa resistência térmica começam a se degradar, percebendo-se picos emissivos muito baixos, com valores da ordem de 1,3% e 0,20%, para os gases CO₂ e CO, respectivamente, para um teor de 0% de água. Esse comportamento é devido, principalmente, à degradação térmica das hemiceluloses, além da degradação da lignina em menores proporções e frações residuais de celulose (YANG et al, 2007). Posteriormente, observou-se que entre 200°C e 350°C o maior pico desses gases foi evidenciado, com perda de 32,7% e 13,11% de CO₂ e CO a 300°C e 350°C, respectivamente. Por fim, nesse mesmo comportamento os picos de emissão desses gases seguiram para o seu mínimo, sendo evidenciados valores de 32,69% e 13,10% para as temperaturas de 300°C e 350°C para, respectivamente, os gases CO₂ e CO. Esses comportamentos emissivos tendem a picos de mínimos até as temperaturas de 900°C, dita gaseificação da biomassa, uma vez que quanto maior a temperatura de carbonização da biomassa, menor será a massa resultante das hemiceluloses e da celulose, os principais constituintes químicos responsáveis pela formação dos gases dióxido e monóxido de carbono (YANG et al., 2007).

Na Figura 8 é apresentada a curva percentual de emissão de metano (CH₄) e hidrogênio (H₂) em função da temperatura de carbonização em diferentes teores de umidade.

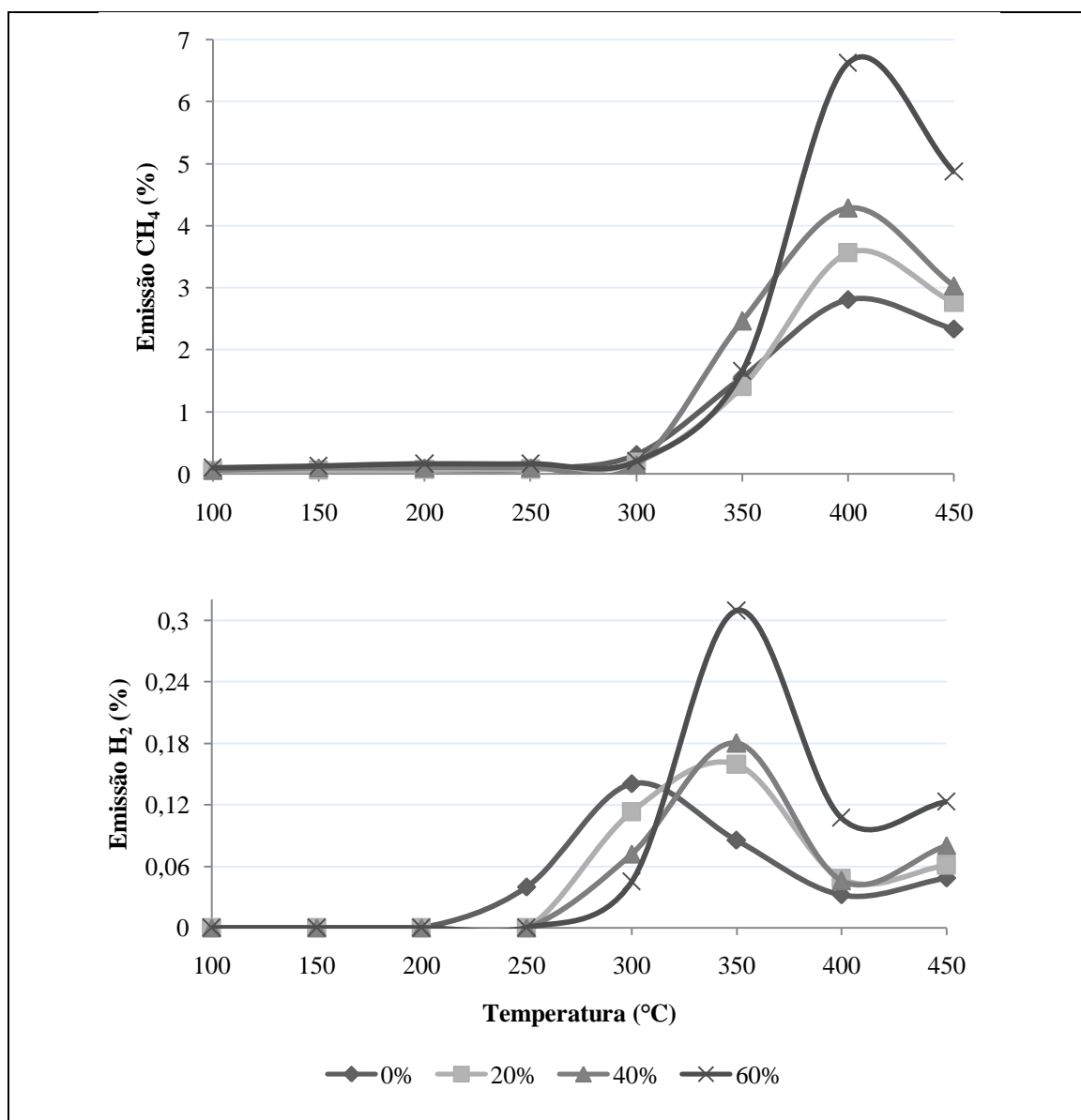


Figura 8: Curvas percentuais de emissão dos gases CH₄ e H₂.

Fonte: elaborado pelo autor

Também para a biomassa completamente seca, observam-se picos de emissão de 0,077% e 0,0% para os gases CH₄ e H₂ nas temperaturas de 100°C e 200°C, respectivamente. Esse comportamento é devido, principalmente, a degradação da lignina em menores proporções e frações residuais de celulose (YANG et al, 2007). Na temperatura de 250°C, observa-se o início do lançamento de H₂, com valor de 0,04% em massa, com pico máximo encontrado na temperatura de 300°C, com 0,14%. Já na

temperatura de 400°C foi visto o pico máximo de formação de CH₄, com 2,81% de lançamento. Em temperaturas superiores a esse processo constata-se o crescimento progressivo das emissões de gases hidrogenados como o metano e o hidrogênio (YANG et al., 2007). Esse comportamento emissivo segue uma tendência de picos máximos até aproximadamente 900°C. Assim, quanto maior a temperatura do processo, maior será a quebra de grupos metoxila (-O-CH₃) e metileno (-CH₂), além da promoção da ruptura dos anéis aromáticos da lignina (YANG et al., 2007; FU et al., 2009).

Visualmente, o início da formação de alcatrão foi bem caracterizado pelo aspecto amarelado da fumaça, fato devido, em grande parte, à complexação dos produtos hidrogenados originados no processo (OLIVEIRA et al., 1982).

O fator umidade exerce influência significativa no andamento das reações de degradação e consequente emissão desses gases. Tais gráficos de emissão de gases não condensáveis mostram que o aumento do teor de água livre presente na madeira influi para que haja um significativo atraso no processo de degradação térmica da madeira e emissão gasosa, além de intensificar a produção desses gases. Ou seja, em carbonizações levadas a teores de umidade altos existe um comprometimento significativo do ambiente circundante, uma vez que a alta emissão de gases de efeito estufa proporciona um ambiente insalubre sob os pontos de vista ambiental e operacional, aumentando sobremaneira os fenômenos relacionados ao aquecimento global.

5.7. Efeito da umidade na emissão de gases não condensáveis

Na Figura 9 é apresentado o comportamento de emissão de cada gás não condensável em função do teor de umidade da madeira.

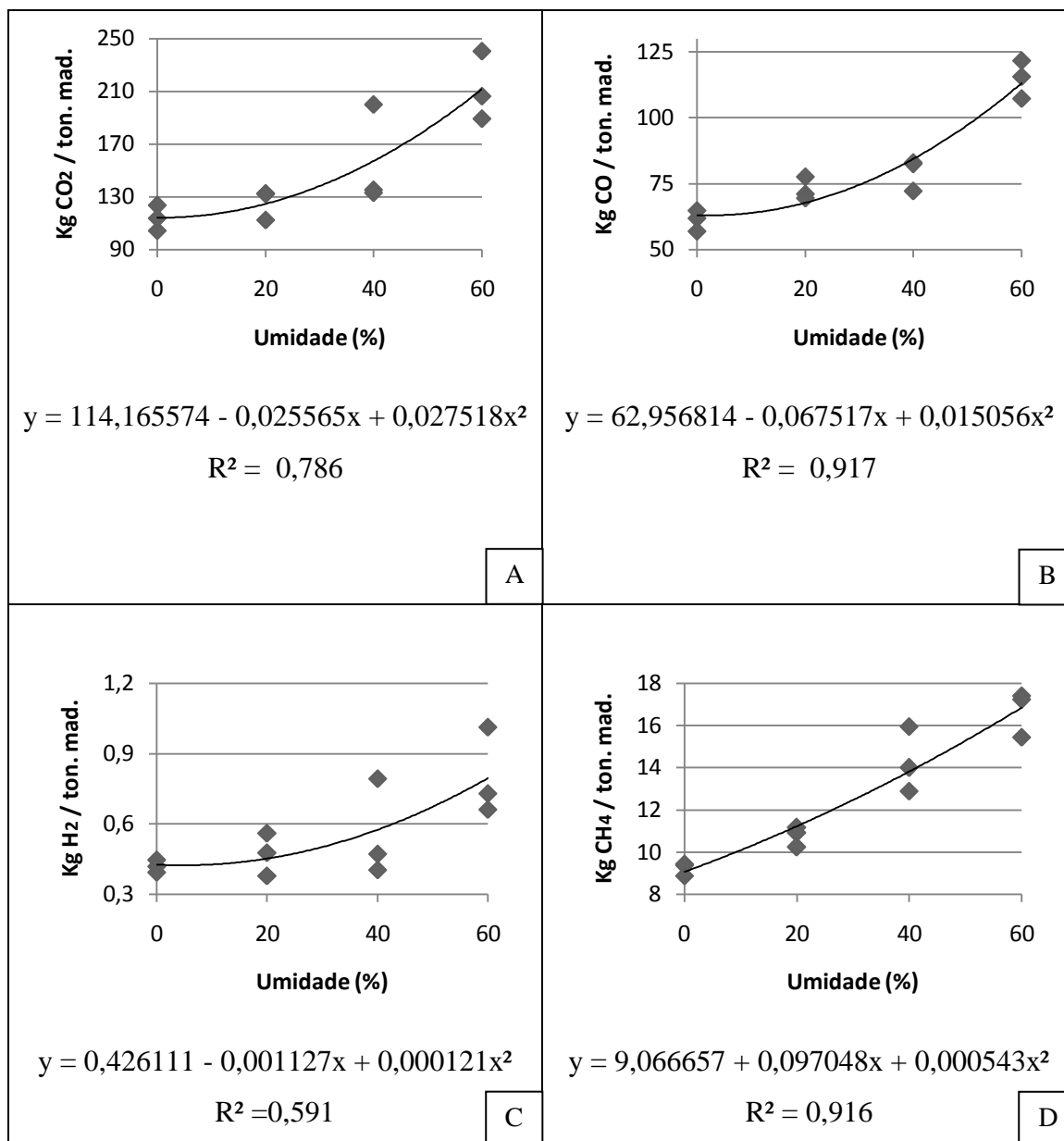


Figura 9: Comportamento emissivo de GNCem função da umidade, sendo: CO₂ (A), CO (B), H₂ (C) e CH₄ (D).

Fonte: elaborado pelo autor

Observa-se que um aumento no teor de umidade da madeira até níveis de 60%, em base seca, ocasiona incrementos na emissão dos gases monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio e metano na fração gasosa não condensável.

As emissões dos gases CH₄, CO e H₂ no processo de carbonização da madeira promovem impacto negativo ao meio ambiente, uma vez que eles possuem potenciais de aquecimento global (GWP) respectivos a 25, 1,9 e 5,8 vezes maiores que o dióxido de carbono, considerado como gás de efeito estufa referencial – CO_{2e}. Em virtude disso, deseja-se uma maximização na produção do gás CO₂, já que ele pode ser reabsorvido pelas florestas, não interferindo na intensificação do efeito estufa (FORSTER et al., 2007). Dessa forma, o total de carbono equivalente a CO₂ oriundo desse processo o qual se relaciona aos gases CH₄, CO e H₂ para uma massa de 1.000Kg de madeira carbonizada, é de 465,78, 547,45, 661,77 e 858,65 kg CO_{2e} para 0%, 20%, 40% e 60% de umidade, respectivamente.

Isso se deve à saturação do ambiente por água na primeira fase de carbonização – secagem –, intensificando a formação de subprodutos gasosos, dado que a molécula de H₂O exerce papel de reagente secundário, fazendo com que haja um aumento na quantidade dos gases CH₄, CO, H₂ e CO₂, além de se reduzir o rendimento em carvão vegetal (SUAREZ et al., 2007).

Em condições de campo, por exemplo, onde os valores de umidade das peças de madeira a serem carbonizadas variam entre 35% e 40%, encontram-se valores aproximados de emissão de 152,08 Kg de CO₂, 81,69 Kg de CO, 0,56 Kg de H₂ e 13,47 Kg de CH₄ por tonelada de madeira. Ao se buscar a redução da umidade da madeira para valores entre 25% e 30% por meio do processo de secagem, tem-se uma queda dessas emissões para 114,17 Kg de CO₂, 72,58 Kg de CO, 0,49 Kg de H₂ e 9,07Kg de CH₄ por tonelada de madeira.

Logo, os potenciais de aquecimento global de cada gás originados no processo de carbonização são mitigados com a secagem da madeira até o seu ponto de saturação de fibras, garantindo atributos adicionais em qualquer ação dessa ordem, visto que ela busca aumentos em rendimento gravimétrico em carvão vegetal, redução das emissões dos gases de efeito estufa e aumento da eficiência energética do processo (CGEE, 2008).

6. CONCLUSÕES

Neste estudo, foi possível concluir que:

- A utilização de faixas teóricas de degradação da madeira na condução da carbonização, mesclando as curvas TG/DTG com a evolução de emissão de GNC até temperaturas finais do processo, pode contribuir para redução da emissão de metano, por promover o controle da temperatura e buscar o aumento do rendimento gravimétrico em carvão vegetal;
- Incrementos em temperatura favorecem aumentos na produção de licor pirolenhoso, com produção máxima na temperatura de carbonização de 300°C;
- O fator de emissão de dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio e metano (Kg gás / ton. madeira) possui correlação significativa com o teor de umidade da madeira enforada;
- Teores de umidade acima de 30%, base seca não são recomendáveis para o processo de carbonização sob a ótica de emissão de gases de efeito estufa e também do aspecto técnico, pois se tem um aumento expressivo de metano, além de reduzir o rendimento gravimétrico em carvão vegetal.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.ASTM. **Standard methods of evaluating properties of wood-base fiber and particlesmaterials.** Philladelphia: 1982.

ANDRADE, A.M.; CARVALHO, L.M. Potencialidades energéticas de oito espécies florestais do Estado do Rio de Janeiro. **Floresta e Ambiente**, v.5, n.1, p. 24-42, 1998.

ARRUDA, T. P. M. de; PIMENTA, A. S.; VITAL, B. R.; LUCIA, R. M. D.; ACOSTA, F. C. Avaliação de duas rotinas de carbonização em fornos retangulares. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.35, n.4, p.949-955, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS - ABRAF. 2013. **Anuário estatístico da ABRAF: ano base 2012.** Brasília, 2013. 146p.

ASSIS, C. O. de.; TRUGILHO, P. F.; MENDES, L. M.; SILVA, J. R. M.; LIMA, J. T. **Sistema alternativo para carbonização de madeira**, Sci. For., Piracicaba, v. 36, n. 78, p. 133-140, jun. 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS-ABNT. **NBR6923** Carvão vegetal: amostragem e preparação da amostra. Rio de Janeiro, 1981. 15p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8633**: Carvão vegetal: determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro, 1984. 13 p.

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

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

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

BIANCHI, O.; CASTEL, C. D.; OLIVEIRA, R. V. B. de. Avaliação da degradação não-isotérmica da madeira através de termogravimetria - TGA. **Polímeros**, Porto Alegre-RS, v. 20, n. especial, p. 395-400, 2010.

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

CARNEIRO, A. C. O. ; VITAL, B. R.; OLIVEIRA, A. C.; PEREIRA, B. L. C. **Pirólise lenta da madeira para produção de carvão vegetal**. In: Fernando Santos, Jorge Colodette, José Humberto de Queiroz. (Org.). Bioenergia & Biorrefinaria - Cana de açúcar & Espécies florestais. 1ed. Visconde do Rio Branco: Suprema, 2013, v. 1, p. 429-458.

CASTRO, A. F. N. M. **EFEITO DA UMIDADE E DE MATERIAIS GENÉTICOS DE *Eucalyptus* sp. NA MADEIRA E CARVÃO VEGETAL**. 2011. 98p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG - 2011.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS - CGEE. **Conversão da biomassa em carvão vegetal**. Brasília, 2008a. 17p. Disponível em: <www.cgee.org.br/atividades/redirect/4842>. Acesso em: 15 set. 2013.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS - CGEE. **Uso de carvão vegetal em mini altos-fornos**. Brasília, 2008b. 15p. Disponível em: <http://www.abmbrasil.com.br/epss/arquivos/documentos/2011_4_18_17_3_5_21931.pdf>. Acesso em: 30 nov. 2014.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS - CGEE. **Mudança climática e projetos de mecanismo de desenvolvimento limpo**. Brasília, 2010. 271p. Disponível em: <www.cgee.org.br/atividades/redirect.php?idProduto=6827>. Acesso em: 28 nov. 2014.

CENTRO NACIONAL DE REFERÊNCIA EM BIOMASSA - CENBIO. **CARVÃO VEGETAL Aspectos Técnicos, Sociais, Ambientais e Econômicos**. São Paulo, 2008. 48p. Disponível em: <http://cenbio.iee.usp.br/download/documentos/notatecnica_x.pdf>. Acesso em: 3 nov. 2013.

CONSELHO EMPRESARIAL BRASILEIRO PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL - CEBDS. **Mecanismo de Desenvolvimento Limpo**. Rio de Janeiro, 2002. 35p. Disponível em: <<http://www.cebds.com/mudancasclimaticas/roteiro-mdl.pdf>>. Acesso em: 3 jul. 2013.

COSTA, J. M. F. N. **TEMPERATURA FINAL DE CARBONIZAÇÃO E QUEIMA DOS GASES NA REDUÇÃO DE METANO, COMO BASE À GERAÇÃO DE CRÉDITOS DE CARBONO**. 2012. 71p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG - 2012.

DUBOC, E.; COSTA, C. J.; VELOSO, R. F.; OLIVEIRA, L. dos S.; PALUDO, A. Panorama atual da produção de carvão vegetal no Brasil e no Cerrado. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2007. 37p., ISSN 1517 – 5111. (Documentos, 197).

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. 2011. **Balanco Energético Nacional 2011**: Ano Base 2010. Rio de Janeiro, 2011. 266p.

Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz and R. VanDorland, 2007: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: **Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change** [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

FU, P.; HU, S.; XIANG, J.; SUN, L.; YANG, T.; ZHANG, A.; ZHANG, J. Mechanism study of rice straw pyrolysis by fourier transform infrared technique. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 3, n. 17, p. 522-529, 2009.

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWING, C. H. (Eds) **Lignins**. New York: Wiley Interscience, 1971. p. 241-266.

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

INSTITUTO ACENDE BRASIL - IAB 2010. **Observatório do setor elétrico brasileiro**: ano base 2009. Brasília, 2009. 16p.

KLOSE, W.; DAMM, S.; WIEST, W. Pyrolysis and activation of different woods Thermal analysis (TG/EGA) and formal kinetics. **IV International Symposium of Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers**, Krasnoyarsk, 2000.

MAGATON, A. S.; COLODETTE, J. L. CARACTERIZAÇÃO DAS O-ACETIL-(4-O-METILGLICURONO)XILANAS ISOLADAS DA MADEIRA DE *Eucalyptus urograndis*. **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 5, 1085-1088, 2008.

Marengo, José A. **Mudanças climáticas globais e seus efeitos sobre a biodiversidade: caracterização do clima atual e definição das alterações climáticas para o território brasileiro ao longo do século XXI**. Brasília: MMA, 2006. Disponível em:<http://www.mma.gov.br/estruturas/imprensa/_arquivos/livro%20completo.pdf>

MINISTÉRIO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA – MCT. 1999. **Efeito estufa e a convenção sobre mudança do clima**. [S.I.]: [s.n.]. 40p. Disponível em:<http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/especial/clima.pdf>

MELLO, A. A. A.; RAELE, R.; VAZ, S. L.; CAIGAWA, S. M. **Competitividade e sustentabilidade ambiental da siderurgia brasileira**. [S.I.]: [s.n.], [201-]. 21p. Disponível em: < http://www.usp.br/mudarfuturo/2009/pdf/09_05_22_cap2.pdf>. Acesso em: 8 de jul. de 2013.

MÜLLER, M. D.; FILHO, A. A. T.; VALE, R. S.; COUTO, L. Produção de biomassa e conteúdo energético em sistemas agroflorestais com eucalipto, no município de Vazante-MG. **Biomassa & Energia**, Viçosa, v. 2, n. 2, p. 125-132, 2005.

NEIVA, J. Biomassa. In: NEIVA, J. **Fontes alternativas de energia**. Rio de Janeiro: Maity, 1987. p. 46-99.

OLIVEIRA, A. C.; CARNEIRO, A. C. O.; PEREIRA, B. L. C.; VITAL, B. R.; CARVALHO, A. M. M. L.; TRUGILHO, P. F.; DAMÁSIO, R. A. P. Otimização da produção do carvão vegetal por meio do controle de temperaturas de carbonização. 2013. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.37, n.3, p.557-566, 2013.

OLIVEIRA, J.B.; GOMES, P.A.; ALMEIDA, M.R. Caracterização e otimização do processo de fabricação de carvão vegetal em fornos de alvenaria. In: FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS. **Carvão vegetal: destilação, carvoejamento, propriedades, controle de qualidade**. Belo Horizonte, 1982. p.62-102.

OLIVEIRA, J. B. de.; VIVACQUA FILHO, A.; GOMES, P. A. Produção de carvão vegetal - aspectos técnicos. In: **Produção e utilização de carvão vegetal**. 1982. Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC. p.60-73. 1982.

OLIVEIRA, R. L. M. **Instrumentação e análise térmica do processo de produção de carvão vegetal**. 2009. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)- Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2009.

OLIVEIRA, A. C.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; ALMEIDA, W.; PEREIRA, B. L. C.; CARDOSO, M. T. Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 431-439, 2010.

OLIVEIRA, A. C. **SISTEMA FORNO-FORNALHA PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL** 2012. 73p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG - 2012.

PAULA, L. R.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; BIANCHI, M. L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Revista Cerne**, v. 17, n. 2, p.237-246, 2011.

PEREIRA, B. L. C. **QUALIDADE DA MADEIRA DE *EUCALYPTUS* PARA A PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL**. 2012. 103p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG - 2012.

PEREIRA, B. L. C.; CARNEIRO, A. 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, p. 567-576, 2013.

POLLETO, M.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Influência do teor de extrativos na estabilidade térmica de duas espécies de madeira. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 12., 2013, Florianópolis. **Anais**. Florianópolis: CBPol, 2013. 4p.

PROTÁSIO, T. P.; TOLONI, G. H. D.; GUIMARÃES JÚNIOR, M.; BUFALINO, L.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F. Canonical correlations between chemical and energetic characteristics of lignocellulosic wastes. *Revista Cerne*, Lavras-MG, v. 18, n. 3, p. 433-439, 2012.

REZENDE, M. E. **Produção de carvão vegetal – importância do conhecimento fundamental**. 2006. Belo Horizonte - MG. 2006.

SALIERNO, G. F. **SISTEMA DE MONITORAMENTO DO DESEMPENHO DOS ALTOS-FORNOS A CARVÃO VEGETAL**. 2007. 55p. Monografia (Engenharia de controle e automação) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG - 2007.

SAMPAIO, R. S. CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, Ciência, Tecnologia e Inovação. **Panorama do setor siderúrgico**. 2008. 16p., Disponível em: <http://www.abmbrasil.com.br/epss/arquivos/documentos/2011_4_18_16_42_43_32042.pdf>. Acesso em: 22 dez. 2013.

SANTOS, R. C. dos; CARNEIRO, A. C. O.; CASTRO, A. F. M. C.; CASTRO, R. V. O.; BIANCHE, J. J.; SOUZA, M. M.; CARDOSO, M. T. Correlações entre parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto. **ScientiaForestalis**, Piracicaba, v. 39, n. 90, p. 221-230, jun. 2011.

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

SHEN, R.; GU, S.; BRIDGWATER, A.V. The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v.82, p. 39-45, 2010.

SOARES, V. C. **COMPORTAMENTO TÉRMICO, QUÍMICO E FÍSICO DA MADEIRA E DO CARVÃO DE *Eucalyptus urophylla* X *Eucalyptus grandis* em diferentes idades**. 2011. 108p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG - 2011.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, Canoas, v. 30, n. 3, 667-676, 2007.

TACCINI, M. M. **ESTUDO DAS METODOLOGIAS DA CONVENÇÃO-QUADRO DAS NAÇÕES UNIDAS SOBRE MUDANÇAS CLIMÁTICAS, REFERENTES À AVALIAÇÃO DE EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA NA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL**. 2010. 87p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Escola superior de agricultura “Luiz Queiroz”, SP - 2010.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **TAPPI test methods T 204 om-88: solvent extractives of wood and pulp**. In: TAPPI Standard Method. Atlanta, USA. Cd-Rom, 2001.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MORI, F. A.; LINO, A. L. Avaliação de clones de *Eucalyptus* para produção de carvão vegetal. **Cerne**, Lavras, V.7, N.2, P.104-114, 2001.

UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE. Approved baseline and monitoring methodology AM0041 “Mitigation of methane emissions in the wood carbonization activity for charcoal production”: version 01. 2006. 63 p. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/upd_blob/0014/14282.pdf>. Acesso em: 28 nov. 2014.

VITAL, B. R. **Métodos de determinação de densidade da madeira**. Viçosa: SIF, 1984. 21p. (Boletim técnico, 1).

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